講演要旨集

電気化学協会

1989年 電気化学秋季大会

1989. 東京

1989年電気化学秋季大会

講　演　要　旨　集

平成元年10月21日(土)・22日(日)

青山学院大学青山キャンパス

東京都渋谷区渋谷４－４－25

社団法人 電 気 化 学 協 会

東京都千代田区有楽町１－12－１　新有楽町ビル

'89年　電気化学秋季大会プログラム

1989年10月21日(土), 22日(日)　青山学院大学青山キャンパス(東京都渋谷区渋谷4-4-25)

	第1日・10月21日(土)	第2日・10月22日(日)
A会場	「電気化学反応，測定法」 1A03～1A22 (9:30～14:30) 「溶液化学」 1A23～1A25 (14:30～15:15) 「溶融塩」 1A26～1A28 (15:15～16:00) 「電気化学基礎一般」 1A29～1A34 (16:00～17:30)	「光電気化学・分光電気化学」 2A01～2A31 (9:00～16:45)
B会場	「電子デバイス・材料一般」 1B03～1B13 (9:30～12:15) 「シンポジウム・電子材料」 1B19～1B29 (13:30～16:15)	「有機電気化学」 2B01～2B20 (9:00～14:00) 「シンポジウム・第2回固体化学の新しい指針を探る」 2B22～2B29 (14:15～16:15)
C会場	「シンポジウム・高温超電導セラミックス」 1C03～1C21 (9:30～14:15) 「シンポジウム・バイオサイエンステクノロジーと電気化学」 1C23～1C31 (14:30～16:45)	「シンポジウム・バイオサイエンステクノロジーと電気化学」 2C01～2C31 (9:00～16:45)
D会場	「シンポジウム・分子機能電極に関する新展開」 1D03～1D30 (9:30～16:45)	「シンポジウム・分子機能電極に関する新展開」 2D01～2D11 (9:00～12:00) 「機能性膜」 2D17～2D20 (13:00～14:00) 「工業電解」 2D23～2D30 (14:30～16:30)
E会場	「エネルギー化学」 1E03～1E08 (9:30～11:00) 「腐食，防食，電析，表面処理」 1E09～1E24 (11:00～15:00) 「電　池」 1E25～1E32 (15:00～17:00)	「電　池」 2E01～2E25 (9:00～15:15)
F会場	「シンポジウム・気体の電気化学としてのプラズマ化学」 1F03～1F14 (9:30～12:30) 「シンポジウム・CVDの現状と応用」 1F20～1F23 (13:45～15:15) 「シンポジウム・表示材料の開発と電気化学的手法」 1F26～1F30 (15:15～16:45) 「電気化学応用」 1F32～1F35 (16:45～17:45)	「シンポジウム・STMの電気化学への応用」 2F03～2F23 (9:30～15:15)
G会場	「第9回化学センサ研究発表会」 1～24 (9:30～16:30)	「第9回化学センサ研究発表会」 25～40, S1, 2 (9:00～16:00)
H会場	「おもしろ電気化学講座」 (14:00～17:00)	「シンポジウム」 "電解による中性子放出現象" ―常温核融合は起るのか― (13:00～16:00)
懇親会	青学会館 (18:00～20:00)	

A 会 場

第1日・10月21日(土)

【電気化学反応，測定法】

（9:30～10:15） **座長 美浦 隆**

1A03. 二周波交流法による液体状態でのホール効果測定の問題点（静岡大工短，静岡大工）°荻田正巳，藤波達雄

1A04. 交流法によるテトラアルキルアンモニウムイオンの油水界面イオン移動速度の測定（京大農）°垣内 隆，野口 淳，小谷充慶，千田 貢

1A05. 微小孔配列電極を用いる液体クロマトグラフィー用検出器（東工大総合理工，桐蔭横浜大，東レ基礎研）°岡本哲哉，徳田耕一，森田健一，清水義浩

（10:15～11:00） **座長 垣内 隆**

1A06. GRC（シャープペンシル芯）電極の原料と最終工程（油含浸）（電総研，三菱鉛筆）°金子浩子，根岸 明，野崎 健，川窪隆昌，須田吉久

1A07. 薄層セルを用いた低温電気化学測定（東大工，横浜国大環境研）°大川きよみ，伊藤公紀，藤嶋 昭

1A08. 過塩素酸とリン酸溶液中における白金電極の二重層インピーダンス（徳島大工）松井 弘，°成松宏記，椚 章

（11:00～11:45） **座長 金子 浩子**

1A09. 水素電極反応に及ぼす磁場効果（九工大工，東陶機器）°永山 励，松永守央，細川邦典，永田英樹

1A10. 黒鉛におけるアニオンの電気化学的インターカレーション電極電位の温度係数－（豊橋技科大）°前田康久，原田 淳，稲垣道夫

1A11. 複合ニッケルマンガナイトのアノード挙動（慶大理工）°新井俊一，村主欣久，美浦 隆，岸 富也

（12:45～13:30） **座長 柴田 正実**

1A16. 炭酸ガスの電気化学還元におけるNi電極の挙動（名工大）°野田英智，池田章一郎，前田益伸，伊藤 要

1A17. 白金電極上における吸着COの電極反応に対する阻害作用（北大理）喜多英明

1A18. Mn含有白金合金-SPE電極上のメタノール酸化反応（北大触研）荒又明子

（13:30～14:30） **座長 徳田 耕一**

1A19. Ad-atomによるCO_2還元触媒設計－Cu-Pt(subs)電極の還元生成物（山梨大工，東工大）°土屋 浩，加藤明博，坂田忠良，渡辺政廣

1A20. 白金単結晶面上のCd ad-atomの吸着状態（山梨大工）°荒川克治，古屋長一

1A21. 官能基に対するad-atomの触媒作用の違い－エチレングリコール酸化誘導体について－（山梨大工）°柴田正実，古屋長一，渡辺政広

1A22. ガス拡散電極を用いる塩酸合成燃料電池（山梨大工）°鈴木祐治，古屋長一

【溶液化学】

（14:30～15:15） **座長 岡崎 進**

1A23. 水－ホルムアミド混合溶液における酸化亜鉛の溶解挙動（山梨大工）初鹿敏明

1A24. 電気化学的測定法による鉄錯体配位子置換反応の速度論的研究（千葉大工）小林裕幸，°藤岡昌也，大川祐輔，大野隆司，水澤伸也

1A25. カリックス[4]キノン還元体の陽イオン取り込み能（東工大工，京阪セロファン）°古賀康介，菅 耕作，藤平正道，森田 豊

【溶融塩】

（15:15～16:00） **座長 初鹿 敏明**

1A26. 溶融塩の内部輸率測定手段としての向流電気泳動法の優位性（東工大総合理工）岡田 勲

1A27. 溶融(Li-Cs)Cl系の内部移動度（東工大総合理工）°堀ノ内洋，岡田 勲

1A28. 中性子散乱による溶融Li_2CO_3の構造（東工大総合理工，高エネ研，名大工）°岡崎 進，大鳥範和，小田原修，岡田 勲，三沢正勝，福永俊晴

【電気化学基礎－一般】

（16:00～16:45） **座長 荒又 明子**

1A29. フタロシアニン修飾ガス拡散電極によるCO_2の還元（山梨大工）°古屋長一，松井邦容

1A30. フタロシアニン修飾ガス拡散電極によるアンモニア合成（山梨大工）°吉羽 洋，古屋長一

1A31. NaCl溶液電解時の酸素発生効率におよぼす強磁場（5T）の影響（神戸商船大，大阪電通大，阪大基礎工）°広井正男，竹本保幸，室谷正彰，多田栄一

（16:45～17:30） **座長 岡田 勲**

1A32. 溶融塩におけるイオン輸送の非平衡熱力学（長崎大教養）君塚英夫

1A33. 電気伝導度データベースの全国オンライン・サービス（横浜国大工，名市大計算センター）°石田卓也，仁木克己，磯本征雄

1A34. 含タリウム廃液の処理（東大工，横浜国大環境研，同和鉱業）°菊地英治，伊藤公紀，藤嶋 昭，米沢孝司，木村利宗

第2日・10月22日(日)

【光電気化学・分光電気化学】

（9:00～9:45） **座長 橋本 和仁**

2A01. 超微細な白金コロイド溶液を用いることによるn-Si湿式太陽電池の高効率化（阪大基礎工）°八重真治，中戸義禮，坪村 宏

2A02. n-Si/メタノール湿式太陽電池の開放起電力の温度依存性（阪大基礎工）°小林 光，千神昭彦，坪村 宏

2A03. 電気化学的手法による半導体電極へのイオンドープ（阪大基礎工）°武田宣輝，菅原 宏，小林 光，坪村宏

（9:45～10:30） **座長 森崎 弘**

2A04. CdS単結晶電極表面の電子移動活性のあるバンド内準位（理研）°中林誠一郎，吉良 爽

2A05. CdSの光電気化学挙動に関する再検討（岐阜大工）箕浦秀樹，°市橋由成，杉浦 隆，上野康定

2A06. カドミウムカルコゲナイド半導体電極の光電気化学エッチングパターンの解析（岐阜大工）°肥田正信，杉浦隆，箕浦秀樹，上野康定

（10:30～11:15） **座長 坪村 宏**

特2A07. Luminescent Properties of Semiconductor-Derived Interfaces (Univ. of Wisconsin) A.B. Ellis

（11:15～12:00） **座長 佐藤 真理**

2A10. CdS/電解質界面でのエレクトロルミネッセンス（北大理）魚崎浩平，°村越 敬，喜多英明

2A11. OBSERVATION OF ELECTROLUMINESCEN-

CE(EL) RISE TIME AT n-SiC BY APPLYING POTENTIALS HAVING FAST RISE TIME (ns) (Institute for Molecular Science, Univ. of Tokyo) °A. Manivannan, K. Hashimoto, T. Sakata and A. Fujishima

2A12. 二酸化炭素の電極還元または光電極還元のための銅電極の反応選択性におよぼす表面状態の影響の検討（千葉大工）°古賀　修，堀　善夫

（13:00～14:00）　**座長　中戸　義禮**

2A17. 金属粉末を添加して重合したチタン酸ポリマーの光触媒活性（化技研）上田　寿

2A18. 常温における固相ニッケル系触媒によるCO_2のメタンへの選択的光水素還元（山口大工）°小倉興太郎，右田たい子，安達大三郎，多胡俊二

2A19. 粘土層間に取り込んだTiO_2超微粒子を用いた光コルベ反応（阪大工）°新葉　智，内田裕之，米山　宏

2A20. 光触媒反応によるMoO_3コロイドの作成とそのフォトクロミック特性（東大工，日本ペイント）°馬場　涼，田中利幸，石田　裕，藤嶋　昭

（14:00～15:00）　**座長　箕浦　秀樹**

2A21. 銅担持粉末光触媒の調製と反応性（明星大理工）原田久志

2A22. ピコ秒過渡吸収測定による光触媒反応ダイナミクスの研究(Ⅱ)（分子研）°橋本和仁，坂田忠良

2A23. 包接化合物をスペーサーとする分子内電子移動反応(1) パルスラジオリシスによる分子内電荷シフト反応（京大工，アルゴンヌ国立研）°彌田智一，W. Mulac，J. Miller

2A24. 酸化チタンによる水蒸気と酸素との間の酸素同位体交換反応（分子研，北大触研）°佐藤真理，門脇　通

（15:00～16:00）　**座長　中村誠一郎**

2A25. 半導体表面光誘起反応の光音響スペクトル（長岡技大工）°新居哲郎，松井　晋，野坂芳雄，藤井信行

2A26. 電気化学的トンネル分光用酸化膜のエリプソメトリーによる評価（電通大）°平沼　健，森崎　弘，矢澤一彦

2A27. $[Ru(bpz)_3]^{2+}$の直流電気化学発光（広島大総合科）山崎鈴子，播磨　裕，°瀬川明宏，山下和男

2A28. 半導体／水溶液界面の in-situ STM（東北大工）°松田直樹，板谷謹悟

（16:00～16:45）　**座長　彌田　智一**

2A29. Pt電極上に吸着したCOの赤外スペクトル(2) 吸着COの選択的酸化（立教大理）°池澤泰成，柴崎真弓

2A30. CO伸縮振動数をプローブとする半導体／溶液界面の電位分布推定の試み（北大理，エコスリサーチ）重松保行，°魚崎浩平，国松敬二，喜多英明

2A31. 3価カチオン存在下での金属シアノ錯体の電気化学とSNIFTIRスペクトル（熊本大工）°谷口　功，岡本　守，安河内一夫

B 会 場

第1日・10月21日(土)

【電子デバイス・材料一般】

（9:30～10:45）　**座長　馬場　宣良**

1B03. ペロキソポリタングステン酸薄膜中のイオンの拡散挙動とEC特性について（東大生研）°高野早苗，南　直樹，工藤徹一

1B04. ポリピロールを用いたアルミニウム固体電解コンデンサ（日本カーリット，マルコン電子）°福田　実，山本秀雄，伊佐　功，坂本清志，島田　博

1B05. ポリピロールを用いたタンタル固体電解コンデンサ（日本カーリット，マルコン電子）°山本秀雄，福田　実，伊佐　功，坂本清志，島田　博

1B06. Al_2O_3成形体および焼成体へのCrO_3水溶液の含浸ー焼成（埼玉大工）三田村孝，°林　伸彦，小林秀彦

1B07. 電気泳動電着法を用いたZrN微粉末のチタン基体へのセラミックコーティング（埼玉大工）小林秀彦，°加藤巳幸，三田村孝

（11:00～12:15）　**座長　三田村　孝**

1B09. 泳動電着法による各種形状の酸化物超伝導体の作製ー電着機構と溶液構造ー（東理大理工，日新製鋼）小浦延幸，出口武典，°南　直孝

1B10. 直接フッ素化による高分子材料の表面改質(Ⅱ)（応用科研）°鄭　容宝，渡辺信淳

1B11. IR加熱方式によるAl陽極酸化多孔質皮膜のCVD処理（都立大工）°益田秀樹，成沢数貴，馬場宣良

1B12. Al陽極酸化皮膜多孔質構造をベースとするサブミクロン微細構造の作成(Ⅳ)（都立大工）°田中秀樹，益田秀樹，馬場宣良

1B13. RFマグネトロンスパッタリングによるITO薄膜の作製とその特性評価（日本製鋼中研）°附田之欣，坂本隆一，吉野勇一

【シンポジウム・電子材料】

（13:30～15:00）　**座長　小田　俊理**

特1B19. Si結晶中の不純物と格子欠陥制御（信越半導体）阿部孝夫

特1B22. LSI配線技術（NTT LSI研）有田睦信

（15:15～16:15）　**座長　東迎　良育**

特1B26. エキシマレーザー・リソグラフィ（松下電器）°小川一文，笹子　勝

1B29. 二段階重合LB膜法による$Hg_{1-x}Cd_xTe$のパッシベーションとリソグラフィー（新日鐵第一技研）島ノ江憲剛，°鈴木哲哉，坂下雅雄

第2日・10月22日(日)

【有機電気化学】

（9:00～10:00）　**座長　渕上　寿雄**

2B01. 銀電極上でのフラビン類のSERS挙動（熊本大工）°谷口　功，屋宜和成，冨村真武，安河内一夫

2B02. カラー写真の色素形成の電気化学的モデル実験（千葉大工）小林裕幸，°中尾和久，大川祐輔，大野隆司，水澤伸也

2B03. p-ベンゾキノンとアミノ化合物との反応の研究(Ⅱ)（千葉大工）小林裕幸，°川島義晴，大川祐輔，大野隆司，水澤伸也

2B04. アスコルビン酸の電極反応の研究(Ⅱ)（千葉大工）小林裕幸，°赤嶺　寛，大川祐輔，大野隆司，水澤伸也

（10:00～11:00）　**座長　小林　裕幸**

2B05. 円筒回転電極を用いる有機電解（東工大総合理工）°鄭　博中，渕上寿雄，野中　勉

2B06. ニトリル類の電解反応によるシアン化水素の生成機構（横浜国大工）°永里賢治，相原　茂，神谷信行，太田健一郎

2B07. FAD修飾電極を用いたNADHの電解酸化（神奈川

大工）°不破芳子，新井五郎，安盛岩雄

2B08. 導電性高分子を利用するスルフィド類の不斉電解酸化反応（室蘭工大）高野信弘，°鈴木康正，武田新一，竹野昇

（11:00～12:00）　**座長　高野　信弘**

2B09. 芳香族ジアミンの電解酸化によるラジカル塩の膜形成（山形大工）°粟野　宏，村上英俊，山下富生，大東弘二

2B10. 新規ピロロピロール誘導体の電解重合（東京農工大工，東北大理）°宮本浩久，大坂武男，小山　昇，田中彰治，清峰　章，熊谷　勉，宮仕　勉

2B11. 溶存被酸化性物質によるレドックス電解重合膜の安定化（東工大総合理工）°原田博史，昆野昭則，渕上寿雄，野中　勉

2B12. 電極還元法を用いる活性ハライドと酸無水物との結合反応（阪市工研，近畿大理工）°西口郁三，平嶋恒亮，沖雅也，塩川二朗

（13:00～14:00）　**座長　西口　郁三**

2B17. マンガンポルフィリンとハロゲンイオンからなる複合メディエーター系の構築とオレフィンのエポキシ化（京大工）庄野達哉，松村功啓，°藤田哲弘

2B18. ポリハライド種の電解発生と有機反応への利用（東工大総合理工）°福井康太，昆野昭則，渕上寿雄，野中　勉

2B19. 二酸化マンガンをメディエーターとするSPE法電解によるアリルアルコールの酸化（京大工）小久見善八，°陳震，稲富　敬，竹原善一郎

2B20. クロロフルオロカーボン類の電解還元反応（埼玉工大工）°手塚　還，矢島龍彦

【シンポジウム・第2回固体化学の新しい指針を探る】

（14:15～15:15）　**座長　水田　進**

2B22. 新規複合層状カルコゲナイドの合成，構造，電導度（化技研，無機材研）°大沢吉直，後藤義人，小野田みつ子

2B23. 新規三元系層状サルファイド$PbVS_3$の構造（化技研，無機材研）°後藤義人，小野田みつ子，大沢吉直，後藤みどり

2B24. 複塩化物Na_2MCl_4（M=Mg，Cr，Mn，Cd）の構造とイオン導電性（三重大工）°菅野了次，武田保雄，村田顕之，山本　治

2B25. $Li_{1+x}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$－ハロゲン化リチウム混合体の導電特性（東工大工）°内田　隆，脇原將孝

（15:15～16:15）　**座長　菅野　了次**

2B26. 塗布熱分解法によるBYCO超電導膜の合成における膜と基板との反応（化技研，日本化学産業）°真部高明，熊谷俊弥，南上英博，中村　進，水田　進

2B27. リチウムチタンリン酸複合塩のリチウム塩添加効果（新居浜高専，愛媛大工，阪大工）°青野宏通，杉本榮佑，定岡芳彦，今中信人，足立吟也

2B28. リチウムチタンリン酸複合塩の非晶質化（新居浜高専，愛媛大工，阪大工）°青野宏通，杉本榮佑，定岡芳彦，今中信人，足立吟也

2B29. Ce系ペロブスカイト型酸化物におけるガス収脱着挙動（九大総合理工）°津田若徳，玉置　純，三浦則雄，山添昇

C　会　場

第1日・10月21日(土)

【シンポジウム・高温超電導セラミックス】

（9:30～10:15）　**座長　一ノ瀬　昇**

特1C03. 新しい酸化物超伝導体（青山学院大理工）秋光純

（10:15～11:00）　**座長　小浦　延幸**

特1C06. Bi系超伝導体の熱処理効果（長岡技大）高田雅介

（11:00～11:45）　**座長　長田　功**

特1C09. 酸化物超伝導体の溶融法による高Jc化（国際超電導産業技研）村上雅人

（12:30～13:15）　**座長　佐藤　祐一**

特1C15. Bi系超伝導体の構造と特性（東芝総研）安藤健

（13:15～14:15）　**座長　丸山　俊夫**

1C18. Bi-Sr-Ca-Cu-O系の固体物理化学的考察(1)（東理大理工）°井手本康，笛木和雄

1C19. Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系に種々の金属を添加したコンポジットの超伝導特性（阪大工）°今中信人，今井寿雄，足立吟也

1C20. CVD法によるYBCO系超電導薄膜の合成（中部大工）岡田　勝，°富永浩二

1C21. ミスト分解法による超伝導薄膜の作製（東京農工大工，東洋酸素）°額縁明伯，荒川美智也，長谷川禎告，関寿，上岡泰晴

【シンポジウム・バイオサイエンステクノロジーと電気化学】

（14:30～15:15）　**座長　松永　是**

特1C23. マイクロマシンニングの開く新しい医療の世界（東大先端研）藤正　巌

（15:15～16:00）　**座長　池田章一郎**

1C26. カーボンファイバーによる水の殺菌（東京農工大工）°北島洋二，中村徳幸，松永　是

1C27. 白血球の電極反応（東京農工大工）°井上一郎，北島洋二，中村徳幸，松永　是

1C28. 導電性細菌膜におけるグルタミン酸産生の電気効果（東工大工）碇山義人，°山越　勝，篠原寛明，相澤益男

（16:00～16:45）　**座長　末永　智一**

1C29. 動物細胞の電気制御培養によるタンパク質産生制御（東工大工）°小島淳一郎，篠原寛明，碇山義人，相澤益男

1C30. PC12細胞の成長に対する細胞濃度とNGF濃度の影響（東京農工大応用生物工学，オリンパス光学）°数野康，住野貴文，松岡英明，宮川厚夫

1C31. 448チャンネル光学多点同時測定装置の試作とアメフラシ神経系への適用（三菱電機中研）°塩野　悟，中島道夫，山田　訓，柳浦真美子，前田満雄

第2日・10月22日(日)

【シンポジウム・バイオサイエンステクノロジーと電気化学】

（9:00～10:00）　**座長　碇山　義人**

2C01. Alcaligenes faecalis由来のブルー銅タンパク質の電気化学的特性（東大先端研，東大農）°岩崎　弦，民谷栄一，別府輝彦，軽部征夫

2C02. カーボンファイバー電極を用いたグルコースセンサーの特性（東大先端研，東工大総合理工）°杉浦陽子，民谷栄一，秋山明胤，軽部征夫

2C03. メディエータ固定化酵素を用いたグルコースセンサ（埼玉大工，テルモ）石塚知生，佐久間信三，原　正史，°勝部昭明，山口秀一郎，内田直人，下村　猛

2C04. PCP電極の電気化学特性とGOD固定化PCP電極のグルコースセンサ特性（熊本大工）°谷口　功，吉丸正哲，冨村真武，安河内一夫

（10:00～11:00）　**座長　勝部　昭明**

2C05. グルコース／スクロース同時測定用センサー（繊高研）°水谷文雄，浅井道彦

2C06. グルコース／ラクトース同時測定用センサー（繊高研）°水谷文雄，浅井道彦

2C07. コリンオキシダーゼ吸着電極の作製とコリン応答特性（繊高研）°矢吹聡一，水谷文雄，浅井道彦

2C08. アルコールデヒドロゲナーゼを用いたアルコールセンサーの開発（セイコー電子，アサヒビール，キューピー，東大先端研）°須田正之，村松　宏，安宅龍明，北川　泰，北畠克顕，森　明彦，軽部征夫

（11:00～12:00）　**座長　水谷　文雄**

2C09. 免疫反応を用いたTNT検出装置（松下電器中研）°上町裕史，杉原宏和，宮崎仁誠，光亦忠泰

2C10. 表面光電位測定を用いた新しいIgGセンサ（埼玉大工）内田秀和，原　正史，勝部昭明

2C11. 固定化抗体を用いる蛍光偏光免疫測定法（東大先端研，東洋紡総研）°鶴岡　誠，民谷栄一，軽部征夫

2C12. SAWデバイスを用いた匂いセンサの開発（東大先端研，東工大総合理工）°張　尚睦，民谷栄一，軽部征夫

（13:00～13:45）　**座長　国松　敬二**

特2C17. 海生生物汚損対策からみたバイオとの接点（栗田工業）川辺允志

（13:45～14:45）　**座長　篠原　寛明**

2C20. 食品用の味センサーの開発（ニチレイ，電気化学計器）°林　研司，金谷昌敏，船崎菜穂美，要藤　健，浅野泰一

2C21. 層状無機化合物中へのリン脂質2分子膜のインターカレーション（東工大理）°神崎　愷，阿部光雄

2C22. チトクロムcの電極反応に及ぼす表面修飾物質の濃度の効果（横浜国大工）°相樂隆正，村上　光，仁木克己

2C23. （チトクロムc－ジアホラーゼ）固定化電極によるNADH酸化反応（東京農工大工）°鈴木達明，山元宏一，中嶋真嗣，赤池敏宏

（14:45～15:45）　**座長　民谷　栄一**

2C24. 磁性細菌粒子をモデルとしたリポソームによるマグネタイト微粒子の生成（東京農工大工）°田所文彦，中村徳幸，松永　是

2C25. DNAに対する抗腫瘍剤の作用機構に関する電気化学的研究（東工大工）°碇山義人，酒井伸晃，篠原寛明，相澤益男

2C26. マルチチャンネル電気化学検出器を用いた生体サンプルの測定（東北大工）°青木　純，末永智一，内田　勇

2C27. 光合成系Ⅱ膜固定化－メディエータ保持電極・光酸化電流応答挙動の解析（京大農，京大食研）°池田篤治，尼子克己，白石卓夫，浅田浩二，千田　貢

（15:45～16:30）　**座長　塩野　悟**

2C28. 植物ガスセンサー用蛍光測定システムの開発（東京農工大応用生物工学，浜松ホトニクス）°斉藤美佳子，武川征弘，松岡英明，伊藤博康

2C29. 単一細胞（プロトプラスト）中での電気化学測定（東北大工）°板橋武之，阿部孝之，末永智一，内田　勇

2C30. 固定化タバコプロトプラストの表面電位測定（東京農工大応用生物工学，岡崎国立共同研）°谷　洋之，松岡英明，長田敏行

D 会 場

第1日・10月21日（土）

【シンポジウム・分子機能電極に関する新展開】

（9:30～10:30）　**座長　大坂　武男**

1D03. 種々の金属で修飾したCu電極上でのCO_2の電気化学還元(Ⅱ)（千葉大工）°村田　暁，堀　善夫

1D04. 同時電析法で修飾したPt電極上でのCO_2の電気化学還元（千葉大工）°村田　暁，堀　善夫

1D05. 電極表面上へのシランカップリング剤を用いたCo(Ⅱ)TPPの固定化とCO_2還元反応（北大触研，北大獣医）°後口　隆，荒又明子，数坂昭夫，延与三知夫

1D06. マクロサイクル錯体－粘土修飾電極の挙動（北大触研，東大教養，分子研）°荒又明子，金吉正実，山岸皓彦，木村栄一

（10:30～11:30）　**座長　谷口　功**

1D07. 長鎖ニッケルサイクラムLB膜修飾電極を用いたCO_2の電気化学的還元(2)（東工大工）°中村康朗，秋葉宇一，平田芳樹，菅　耕作，藤平正道

1D08. 複合めっき電極による有機電解反応（第1報）（東工大総合理工，日本カーボン）°刃刀義人，渕上寿雄，野中勉，市川　宏

1D09. 微小くし形電極(5)－積層段差くし形電極による高感度ボルタンメトリ（NTT基礎研）°丹羽　修，森田雅夫，田部井久男

1D10. PQQ酵素と電極との電子移動制御（東工大工）°篠原寛明，G.F.Khan，相澤益男，碇山義人

（11:30～12:00）　**座長　下村　猛**

1D11. GO_x固定高分子修飾電極のFIA検出素子としての特性評価（東京農工大工）°池田　信，大坂武男，小山　昇

1D12. 機能性修飾電極を用いたチトクロムcのin-situ分光電気化学測定（熊本大工）°谷口　功，吉田健二，安河内一夫

（13:00～13:45）　**座長　西原　寛**

1D17. 分極性油水界面のリン脂質単分子膜による修飾（京大農）°垣内　隆，近藤徹弥，小谷充慶，千田　貢

1D18. 細胞膜酵素修飾電極における関接および直接バイオエレクトロカタリシス（京大農）°池田篤治，宮岡修二，三原達也，千田　貢

1D19. 固体型基準電極(Ⅱ). 固体膜及び電気化学的性質の検討（テルモ，埼玉大工）山口秀一郎，内田直人，下村　猛，石塚知生，勝部昭明

（13:45～14:15）　**座長　千田　貢**

特1D20. 白金電極上の吸着水素原子（北大理）喜多英明

（14:15～15:15）　**座長　池田　篤治**

1D22. 光電応答機能性ビオロゲンポリシロキサン／フタロシアニン二層膜電極（早大理工，理研）°山田和伸，上野幸彦，池田幸治，高宮信夫，金子正夫

1D23. 微小櫛型電極を用いる高分子固体電解質中のレドックス種の電荷輸送の研究（慶大理工，ノースカロライナ大）°西原　寛，Royce W. Murray

1D24. シアノ基による環修飾ビオロゲンの分光電気化学（京大工）°雑賀哲行，彌田智一，清水剛夫

1D25. ガラス質炭素への窒素イオン注入による構造改質と電極特性（理研，東邦大理）°高橋勝緒，関口　敦，岩本正哉

（15:15～16:30）　**座長　堀　善夫**

1D26. 水晶発振子マイクロバランス法によるオスミウム高分子錯体薄膜内での電荷移動反応の評価（東京農工大工）°A.J. Kelly，大坂武男，小山　昇

1D27. 水晶発振子マイクロバランス法によるパラジウム薄膜電極の酸化還元応答の検討（東京農工大工）°山本信重，大坂武男，小山　昇

1D28. アントラキノン部位を含むポリイミドＬＢ膜の電気化学的挙動（日産自動車中研）°青木克徳，大澤康彦

1D29. フェロセンとイオン性界面活性剤をブレンドしたポリスチレン修飾電極の酸化還元反応速度に及ぼす支持電解質の影響（阪大工）°浜本貴洋，桑畑　進，米山　宏

1D30. 表面結合脂質を用いる電極反応の機能化（東北大工）°末永智一，沢口隆博，西沢松彦　内田　勇

（16:30～17:00）　座長　小山　昇

特1D31. マクロ電解用修飾電極の製作と利用（東北大薬）長哲郎

第2日・10月22日(日)

【シンポジウム・分子機能電極に関する新展開】

（9:00～10:00）　座長　山口秀一郎

2D01. ポリピロール被覆膜電極の定電位酸化過程（福井大工，東理大理）°青木幸一，手塚美彦，石井忠浩

2D02. 電解重合膜の可逆なドーピング過程を利用した電気的可塑性素子（三洋電機筑波研）°井関正博，久原孝一，水上敦夫

2D03. ポリピロール／ｐ－トルエンスルホン酸のドーパント置換における電気化学的挙動（三洋電機筑波研）°斉藤浩二，井関正博，久原孝一，水上敦夫

2D04. 白金・パラジウムの超微粒子を固定した導電性ポリマー修飾電極（神奈川大工）°門松直哉，新井五郎，安盛岩雄

（10:00～10:45）　座長　青木　幸一

2D05. 電解重合ポリ-N-メチルピロールを用いたMIM素子（早大理工）逢坂哲彌，°大内　潔，福田俊広

2D06. 1－アミノ－5－ナフトールの電解重合による薄膜電極の作製および電気化学的挙動（東京農工大工，日本女子大）°佐藤真紀子，田中智子，大坂武男，中村節子，小山　昇

2D07. 酸化タングステン粉末粒子を取り込ませたポリピロール膜の光応答特性（阪大工）°小路良浩，米山　宏

（10:45～11:30）　座長　今住　稔彦

2D08. 導電性を有するLangmuir-Blodgettフィルム（XV）両親媒性ポリチオフェン誘導体の合成とＬＢ膜の調製（京大工）安藤昌儀，°匂坂重仁，吉田智之，彌田智一，清水剛夫

2D09. 電解合成薄膜の膜厚方向組成制御(6) 100Åオーダーの積層構造をもつ導電性高分子複合薄膜（京大工）°彌田智一，豊田英雄，本多健一，清水剛夫

2D10. 電解合成薄膜の膜厚方向組成制御(7) Siウエハー電極を用いた高品位積層導電性高分子薄膜（京大工）彌田智一，°藤塚　守，清水剛夫

（11:30～12:00）　座長　藤平　正道

特2D11. 光機能化電極の分子設計（理研）金子正夫

【機能性膜】

（13:00～14:00）　座長　高橋　勝緒

2D17. 金属ナフタロシアニン薄膜へのインターカレーション挙動（都立大工，関東学院大工）°志村美知子，上久保敬，大谷繁樹，志村幸雄

2D18. 中性ビームスパッタ法によって作成したテフロン薄膜の特性（埼玉大工，テルモ）石塚知生，門井義治，原　正史，°勝部昭明，山口秀一郎，内田直人，下村　猛

2D19. 分子集合系での光誘起電子移動消光に及ぼす界面電場の影響（東工大工）°柳沢匡浩，近藤敏啓，藤平正道

2D20. 高感度BF_4^-電極の試作とホウ酸のフローインジェクション－電位差分析（九大工）°吉塚武司，今住稔彦，石橋信彦

【工業電解】

（14:30～15:15）　座長　太田健一郎

2D23. フッ素電解用低分極性電極について（応用科研）°東城哲朗，鄭　容宝，渡辺信淳

2D24. フッ素系カチオン交換膜の選択透過性の検討（東ソー化研）毛利　隆，吉田節夫，土井正治，°坂本健二

2D25. イオン交換膜における有機物の透過（京大工）小久見善八，°砥山浩司，竹原善一郎

（15:15～16:00）　座長　野口　文雄

2D26. 炭素繊維を基体に用いた白金被覆電極の性能（横浜国大工）°大村有功，広末康一，神谷信行，太田健一郎

2D27. 厚膜により硫酸耐久性の改善を図ったチタン基不溶性電極の試作（東大生研）°虫明克彦，増子　昇

2D28. 中性ナトリウム塩水溶液におけるオゾンの電解生成（横浜国大工）°鈴木　匠，尾形賢宏，神谷信行，太田健一郎

（16:00～16:30）　座長　古屋　長一

2D29. 軽水溶液中でのパラジウム電極の水素過電圧（横浜国大工）°苅込時夫，神谷信行，太田健一郎

2D30. 重水中におけるパラジウムカソードの特性（横浜国大工）°末次益実，神谷信行，太田健一郎

E 会 場

第1日・10月21日(土)

【エネルギー化学】

（9:30～10:15）　座長　足立　吟也

1E03. Pt/ZrO_2系高温空気極の性能に与える添加酸化物の影響（室蘭工大）°村端秀峰，見城忠男

1E04. MCFCアノード電解質含有量の検討(2)（東芝総研）°山下慶次郎，村田謙二

1E05. 燃料電池の電流－電圧特性に関する一考察（大工試）°宮崎義憲，柳田昌宏，棚瀬繁雄，谷本一美，小島敏勝，児玉皓雄

（10:15～11:00）　座長　水流　徹

1E06. イオン交換体による局所的電子交換加速効果－酸化還元とイオン交換系の複合反応の研究(1)－（旭化成ウラン濃縮研）°武田邦彦，鬼塚初喜，小花和平一郎

1E07. 金属イオンによる電子交換加速効果－酸化還元とイオン交換系の複合反応の研究(2)－（旭化成ウラン濃縮研）武田邦彦，鬼塚初喜，°小花和平一郎

1E08. リン酸ガラスを電解質とする酸素－水素燃料電池（室蘭工大）°稲葉公男，見城忠男

【腐食，防食，電析，表面処理】

（11:00～12:00）　座長　青柿　良一

1E09. 無電解めっきにおける水素の挙動（阪府大工）°福本幸男，永井陽一，松岡政夫，岩倉千秋

1E10. ホウフッ化物浴からのPb-Sn-Si_3N_4系複合めっき（室蘭工大工）°佐藤忠夫，戸田茂雄，嶋影和宜

1E11. ジンケート浴からのZn-Co合金電析（名市工研）久

米道之
1E12. 常温型溶融塩浴からのNb合金の電析 （東理大理工）小浦延幸，°岩井正行
（13:00～14:00） 座長 西原千鶴子
1E17. 微小白金極上での白金析出形態の検討（職訓大，東洋大工，国立リハ研）°青柿良一，片山明秀，吉田泰彦，矢尾板仁，山内 繁
1E18. 光音響的手法を用いた金めっき過程のin situ観測（宇都宮大工，東大工）°高橋亮二，小高将広，三浦育子，吉原佐知雄，佐藤栄一，藤嶋 昭
1E19. 水溶液中における銅の腐食に対する光の影響（神奈川大工，東大工）°小早川紘一，渡辺幸雄，佐藤祐一，藤嶋 昭
1E20. 電気化学的手法による低合金鋼の焼戻脆化検出法の検討（神奈川大工，東芝電技研）佐藤祐一，°大和丈浩，小早川紘一，斎藤 潔
（14:00～15:00） 座長 奥山 優
1E21. 硫酸塩水溶液中におけるSUS 304ステンレス鋼のインピーダンス軌跡とSCC挙動（岩手大工）八代 仁，°梅谷勝義，丹野和夫
1E22. 鉄の不働態皮膜に及ぼすアニオン吸着の影響とHSAB則（慶大理工）溝口 真，西原 寛，荒牧国次
1E23. 非水系におけるニッケルのアノード溶解・不動態化挙動（旭化成，東工大工）°中島孝之，松坂英二郎，水流 徹
1E24. 食品による包装材料の腐食(Ⅱ) （昭和女子大家政）福島正子，早川保昌
【電 池】
（15:00～16:00） 座長 森田 昌行
1E25. WO_2Cl_2へのリチウム挿入反応（慶大理工）°河本桂一，村主欣久，美浦 隆，岸 富也
1E26. 有機電解液中におけるLi-Al合金系電極の電気化学的研究（岩手大工）熊谷直昭，°菊地良弘，藤田 智，丹野和夫
1E27. リチウム二次電池用正極材としての二酸化マンガン系複合酸化物の充放電特性（岩手大工）熊谷直昭，°谷藤修子，丹野和夫
1E28. 固定ドーパント型導電性ポリマー正極の検討（東ソー化研）°岡田昌樹，毛利 隆
（16:00～17:00） 座長 熊谷 直昭
1E29. リチウム2次電池用電解液としてのプロピレンカーボネート/$LiPF_6$系の検討 （ソニー中研）°藤田 茂，安田章夫，西 美緒
1E30. ポリアニリンの電気化学的劣化の検討（古河電工横浜研，東電技研）°篠崎研二，株本 昭，西川信行，梅村文夫，渡辺恭史
1E31. EC/2MeTHF電解液におけるリチウムの折出形態の研究(I)，温度依存性 （NTT電子応用研）°根本康恵，吉松 勇，荒川正泰，山木準一
1E32. 電解重合ポリパラフェニレン膜の電気化学的酸化還元（山口大工）°駒口健治，森田昌行，松田好晴
第2日・10月22日(日)
【電 池】
（9:00～10:00） 座長 渡辺 政廣
2E01. 溶融炭酸塩－金属系の化学ポテンシャル図の構築と応用（化技研，横浜国大工）°横川晴美，酒井夏子，川田達也，土器屋正之，加藤茂実，太田健一郎
2E02. 溶融炭酸塩中における酸化ニッケルの挙動（横浜国大工）°加藤茂実，神谷信行，太田健一郎
2E03. Na/Se(Ⅳ)二次電池の正極集電子に関する研究 （九工大工）°盛満正嗣，松永守央，細川邦典
2E04. 溶融炭酸塩型燃料電池の開発(12)スタック内におけるSUS310SとSUS310S材の腐食挙動（三菱電機中研）°藤田洋司，漆畑広明，佐藤一直，村橋俊明
（10:00～11:00） 座長 菅原 陸郎
2E05. 溶融炭酸塩型燃料電池新規電解質板の開発（川崎重工）°永井千秋，森本勝哉，寺田誠二，伊東速水
2E06. 溶融炭酸塩型燃料電池用アノードの細孔分布制御と電極特性（山梨大工）°並川芳明，渡辺政廣
2E07. 共焼結法による固体電解質燃料電池の製作（化技研，富士電機総研）土器屋正之，°川田達也，酒井夏子，横川晴美，岩田友夫
2E08. 平型固体電解質燃料電池の単セル特性（富士電機総研，化技研）°岩田友夫，酒井夏子，川田達也，横川晴美，土器屋正之
（11:00～12:00） 座長 横川 晴美
2E09. ペロブスカイト型酸化物触媒を用いた二元機能酸素電極の検討（九大総合理工）°松田晴行，清水陽一，三浦則雄，山添 昇
2E10. クエン酸錯体法によるMn_5O_8の合成と酸素還元電極触媒への応用（山形大工）菅原陸郎，°大野正道，松木健三
2E11. 電解二酸化マンガン（EMD）の表面構造と電気化学的特性（V）波形解析に及ぼす微粉化の影響（同志社大工，東北大）山下正通，竹村英昭，°樫尾 剛，正津秀明，八幡聡一，長縄俊樹，小沢昭弥
2E12. 混合有機溶媒を用いた電気二重層型コンデンサー用電解液の特性（山口大工）°後藤昌利，森田昌行，松田好晴
（13:00～14:00） 座長 松永 守央
2E17. SOFC用酸素，白金/YSZ極における電極反応特性（東工大資源研）°中川紳好，黒田千秋，石田 愈
2E18. Au焼結モデル電極によるMCFCカソード極のインピーダンス特性（東北大工）°韮澤貴夫，仁科辰夫，J.R. Selman，内田 勇
2E19. 鉛蓄電池における正極格子合金に関する研究（東理大理工）小浦延幸，°山岡充典
2E20. ニッケル/水素化物電池の負極結着材の種類と急速放電特性（大工試，豊田織機）境 哲男，°高木 淳，栗山信宏，宮村 弘，石川 博
（14:00～15:15） 座長 黒田 千秋
2E21. 参照電極付単セルによるガス拡散電極のCV解析（三菱電機中研）°荒金 淳，村橋俊明
2E22. 架橋化SBRゴムベースイオン交換膜のイオン交換特性，メタノール透過性（山梨大工）渡辺政廣，°笹本真司，田中謙一
2E23. 被覆ポリエチレンのフッ素化によるカーボンペーパーの撥水化処理と撥水特性（山梨大工，TKK）°渡辺政廣，志村千代香，原 範明，鶴見和則
2E24. フッ素化ポリエチレン撥水化カーボンペーパーのガス透過能とそのリン酸型燃料電池カソード特性 （山梨大工，TKK）渡辺政廣，志村千代香，°原 範明，鶴見和則
2E25. カーボンペーパーを利用した硫酸液型メタノール燃料電池用空気極（埼玉大工，石福金属）°高 云智，南 正良，村瀬拓也，野口文雄，三田村孝

F 会 場

第1日・10月21日(土)

【シンポジウム・気体の電気化学としてのプラズマ化学】

（9:30～10:30） **座長 手塚 還**

1F03. マイクロ波放電によるアンモニアの生成過程（青山学院大理工）°宇山晴夫，松本 修

1F04. マイクロ波放電によるダイヤモンド析出におけるメタンの希釈気体としての希ガスの効果（青山学院大理工）°林 郁孝，宇山晴夫，松本 修

1F05. プラズマ中電極の解析とプラズマ酸化への応用（新日鐵第一技研）島田春男，伊藤 渉，°伊藤 叡

1F06. プラズマ重合膜を用いたセンシングシステムの開発（北大薬）°黒澤 茂，田原恵美子，加茂直樹，小畠陽之助

（10:30～11:30） **座長 伊藤 叡**

1F07. プラズマ気相電解法による安定化ジルコニア薄膜の作製（京大工）小久見善八，内本喜晴，°辻庸一郎，竹原善一郎

1F08. プラズマプロセスを用いたイオン交換膜の表面改質（京大工）小久見善八，°内本喜晴，辻川昌徳，竹原善一郎

1F09. 高周波プラズマ中での環状ジエン類の反応（埼玉工大工）°手塚 還，矢島龍彦

1F10. アーク放電における反応性ガスの電極への影響（東工大工）°奥山久雄，本多卓也，神沢 淳

（11:30～12:15） **座長 小久見善八**

特1F11. 放電反応における平衡（理研）田中一範

（12:15～13:00） **座長 本多 卓也**

特1F14. 大気圧放電によるオゾン生成反応と材料表面処理（上智大理工）岡崎幸子

【シンポジウム・CVDの現状と応用】

（13:45～14:30） **座長 関 寿**

特1F20. ECR-MBE法によるGaAsの結晶成長ー低温成長・選択成長・ヘテロ成長ー（NTT光エレクトロニクス研）°名西憓之，近藤直人，柴田知尋，山本知生，藤本正友

（14:30～15:15） **座長 松本 修**

特1F23. プラズマCVDによるダイヤモンド薄膜の成長（青山学院大理工）犬塚直夫

【シンポジウム・表示材料の開発と電気化学的手法】

（15:15～16:15） **座長 益田 秀樹**

1F26. EL用硫化亜鉛蛍光体の劣化（青山学院大理工，根本特殊化学）小寺嘉秀，竹内信義，佐戸武史

1F27. 色素をドープした有機薄膜EL素子の発光特性（日電光エレクトロニクス研）°宇津木功二，石子雅康，布村恵史，高野繁正

1F28. 高分子固体電解質を用いたエレクトロクロミック表示素子（東京農工大工）°免田芳生，大坂武男，大野弘幸，小山 昇

1F29. 希土類ジフタロシアニンを用いた全固体型ECD（名大工）°野溝文夫，桑原勝美，杉山幸三

（16:15～16:45） **座長 志村美知子**

特1F30. 希土類ジフタロシアニン系ECDの最近の進歩（東京電機大）山名昌男

【電気化学応用】

（16:45～17:45） **座長 山名 昌男**

1F32. 高分子電極対を用いたハイドロゲルの膨潤度制御（キャノン中研）°湯浅 聡，富田佳紀

1F33. プロトン導電性セラミックスを用いた硫化水素熱分解ガスからの水素分離（名大工，阪大工，鳥取大工）岩原弘育，内田裕之，°安本栄一，江坂享男

1F34. 強磁場作用下における海水のMHD効果（神船大，阪大基礎工，阪電通大）°竹本保幸，広井正男，山崎直樹，多田栄一，室谷正彰

1F35. 超電導電磁推進船へのガス拡散電極の適用(2)（山梨大工）°武田智裕，古屋長一

第2日・10月22日(日)

【シンポジウム・STMの電気化学への応用】

（9:30～10:15） **座長 板谷 謹悟**

2F03. 電極界面物性に着目したSTMの応用(X)－SERS現象に相関させたAg電極表面観察－（東大工）°酒巻健司，B.H.Loo，伊藤公紀，藤嶋 昭

2F04. 電位制御下in situ STMによる層状化合物半導体電極の観察(I)（東大工）°日隈弘一郎，酒巻健司，伊藤公紀，藤嶋 昭

2F05. 電気化学用STMシステムの開発と電極表面のin-situ連続観察（北大理）°魚崎浩平，福田雅史，喜多英明

（10:15～11:15） **座長 藤嶋 昭**

2F06. 原子レベルでの白金電極表面のin-situ STM（東北大工，山梨大工）°板谷謹悟，指方研二，菅原静郎，古屋長一

2F07. 白金表面への原子・分子吸着（東北大工，山梨大工）°指方研二，古屋長一，菅原静郎，板谷謹悟

2F08. 単結晶Au電極表面のin-situ STM（東北大工）°菅原静郎，板谷謹悟

2F09. 新規な電気化学用in-situ STM装置開発（セイコー電子，東北大工）°冨田英介，宮田千加良，石原健一郎，山本浩令，鹿倉良晃，板谷謹悟

（11:15～12:00） **座長 國岡 昭夫**

特2F10. STMおよび超音波探針顕微鏡（青山学院大理工）魚住清彦

（13:00～13:45） **座長 神崎 愷**

特2F17. 超高真空下での清浄表面のSTM測定（電総研）徳本洋志

（13:45～14:30） **座長 伴 保隆**

特2F21. STM装置の開発の現状と展望（セイコー電子）井上 明

（14:30～15:15） **座長 魚崎 浩平**

特2F23. STMの電気化学への応用－現状と展望（東北大工）板谷謹悟

第9回化学センサ研究発表会

電気化学協会化学センサ研究会，触媒学会センサ研究会主催
日本化学会，日本分析化学会，日本セラミックス協会協賛

G 会 場

第1日・10月21日(土)

(9:30～10:15) **座長 佐藤 生男**

1. 導電性ADH膜で被覆した白金黒電極によるアルコールセンシング（オリエンタル電気，東工大工）°石塚俊博，篠原寛明，碇山義人，相澤益男
2. アルコールデヒドロゲナーゼとNADを同時固定化したアルコールセンサ（日電中研）°宮本重幸，村上 徹，斉藤 敦，木村 純
3. ポリ（N－メチルピロール）に固定化したグルコースオキシターゼの直接電子移動（日電中研，東大先端研）フィリップ・デュ・タクシー・デュ・ポエット，宮本重幸，°木村純，軽部征夫

(10:15～11:00) **座長 渡辺 正**

4. 電極型アレルギーセンサの開発（東京農工大工）°福田邦昭，高野 亮，北島洋二，中村徳幸，松永 是
5. EEE型高性能コレステロールセンサの作製（東洋大工，東工大工，国立リハ研）°長井律子，矢尾板仁，吉田泰彦，碇山義人，山内 繁
6. 電極表面処理によるEEEセンサの非特異応答の抑制（国立リハ研，東工大工）°矢尾板仁，碇山義人，山内 繁

(11:00～12:00) **座長 中村 徳幸**

7. メディエータを用いるアンペロメトリックフラクトースセンサ（京大農）°池田篤治，千田 貢
8. 酵素単分子層化学修飾型バイオセンサ（千葉大工，東大生研）°大川祐輔，立間 徹，渡辺 正，小林裕幸，大野隆司，水澤伸也
9. タバコの葉の匂い応答における定量性の検討（東京農工大工）°松岡英明，川鍋健志，武川征弘
10. アポ酵素サーミスター微量亜鉛(II)イオンのバイオセンシング－（神奈川工大）°佐藤生男，長瀬 誠，渡辺尚哉

(13:00～13:45) **座長 三浦 則雄**

11. オプティカルイオンセンサと電気化学イオンセンサの応答特性の比較（慶大理工）°鈴木孝治，遠田浩司，大空弘幸，渡辺一彦，宮崎京太，岡 等，白井恒雄
12. 強酸性電解液中溶存塩素ガスセンサの開発（古河電工，東北電力）°佐藤秀行，三沢義男，墨井 勉
13. 電極法による高分子膜の酸素透過係数の測定法に関する研究（千葉大工）小林裕幸，大川祐輔，大野隆司，水澤伸也

(13:45～14:30) **座長 江刺 正喜**

14. ISFET型グルコースセンサによる血清の無希釈測定（日電中研）°斉藤 敦，宮本重幸，木村 純，栗山敏秀
15. ISFETを用いた酵素標識IgG免疫センサの特性（室蘭工大）°坂井宏光，金木則明，原 弘
16. プレーナ型pHセンサの製作と微小酵素電極への応用（立石ライフサイエンス研）荒井真人，遠藤英樹，中嶋 聡，滝沢耕一，楓 邦男

(14:30～15:30) **座長 武内 隆**

17. リチウムイオン伝導体を用いたCO_2センサ（阪大工）°河里 健，今中信人，足立吟也
18. 固体基準物質を用いた起電力式高温湿度センサの試作とその特性（TYK研，名大工）°矢嶋 保，小出邦博，岩原弘育
19. プロトン導電体厚膜を用いた常温作動型酸素センサ（九大総合理工，新居浜高専）°吉田宣昭，清水陽一，桑田茂樹，三浦則雄，山添 昇
20. NAFION膜を用いた表面型酸素センサ（新居浜高専，九大総合理工）°桑田茂樹，三浦則雄，山添 昇

(15:30～16:30) **座長 栗山 敏秀**

21. 常温で作動する半導体マイクロガスセンサ（埼玉大工，オーク，九大総合理工）°南 海玉，原 正史，勝部昭明，芹沢和泉，石橋紀雄，安達伸雄，三浦則雄，山添 昇
22. MOSFETによるポテンシオメトリックセンサ（新電元工業）°伊藤善孝，堤 和夫，平井 実
23. インラインマイクロフローセンサによる磁気式酸素センサ（東北大流体科研，東北大工）°山田 誠，江刺正喜，庄子習一，大場利三郎
24. シリコン基板上へ集積化した微量化学分析システム（東北大工）°中川 茂，庄子習一，江刺正喜

第2日・10月22日(日)

(9:00～10:00) **座長 今中 信人**

25. 煙道用NO_Xセンサ（徳山曹達）°佐竹和子，小林 愛，中原 毅，武内 隆
26. In_2O_3系NO_Xセンサ（根本特殊化学）°菅井 孝，松沢隆嗣，村山義彦
27. SnO_2系ガスセンサにおけるNO_Xの吸着と素子抵抗への影響（九大総合理工）°秋山守人，玉置 純，三浦則雄，山添 昇
28. $YBa_2Cu_3O_6$系化合物のガス感応特性（製品科研，横浜ゴム）°越崎直人，菅 和生，安本勝哉

(10:00～11:00) **座長 山添 昇**

特別講演1. Tandem Chemical Sensor (Delft University of Technology) S. Middelhoek

(11:00～12:00) **座長 山内 繁**

特別講演2. Microfabricated Chemical Sensor (University of Neuchatel) N. F. de Rooij

(13:00～14:00) **座長 定岡 義彦**

29. 半導体ガスセンサにおけるイカの鮮度判定（長崎大工）°高尾雄二，清水康博，江頭 誠
30. 接触燃焼式COセンサ（矢崎計器）°荻野 薫，安形和俊，二田穂積
31. Pt/TiO_2粒状金属膜の酸素応答特性(IV)（電通大）°小野 洋，堀池彰夫，森崎 弘，矢澤一彦
32. 薄膜空燃比センサ（豊田中研）°近藤春義，佐治啓市，高橋英昭，五十嵐伊勢美

(14:00～15:00) **座長 江頭 誠**

33. 水晶振動子を用いたマイクロバランスの応用（九大総合理工）°吉開正彰，町田正人，江口浩一，荒井弘通
34. ピエゾ素子の温度特性を利用した新しいガスセンサ（九大総合理工）°湊本裕彦，三浦則雄，山添 昇

35. 酸化物薄膜のCata-Chromismとオプティカルガスセンサの可能性（大工試）°小林哲彦，春田正毅，佐野　寛
36. マイクロブリッジ型絶対湿度センサ（シャープ）宇田和孝
（15：00～16：00）　　**座長　小林　哲彦**
37. ポリメタクリル酸メチルを用いた容量型湿度センサ（愛媛大工，山武ハネウエル）°松口正信，酒井義郎，定岡芳彦，黒岩孝朗，伊藤昭彦
38. 四級化ビニルピリジンをグラフト重合したポリエチレン多孔膜を用いた湿度センサ（愛媛大工）°酒井義郎，松口正信，須本勇治，定岡芳彦
39. $PbCrO_4-CuO$系厚膜素子の感湿特性と微細構造　（相模工大，関東学院大）°金子文隆，難波典之
40. 希土類金属酸化物焼結体の電気的特性に及ぼす湿度の影響（阪工大工）°小川充茂，林　太郎，前河内修治，東　正志，南　晋一

H 会 場

第1日・10月21日（土）（14：00～17：00）

"おもしろ電気化学講座"

第1部．　プロローグ　"電気化学はむずかしい？"（青山学院大理工）古橋昭子

第2部．　"のぞいてみよう電池の世界"（立教大理）高村　勉

第3部．　電気化学何でも質問コーナー

第2日・10月22日（日）（13：00～17：00）

【シンポジウム・電解による中性子放出現象
ー常温核融合は起こるのか】

特1. 常温核融合は可能か？（東工大原子炉研）岡本真実

特2. 粒子トラック法による中性子の検出（青山学院大理工）木村　幹

特3. 水素電極反応と金属の水素吸蔵（東京高専）春山志郎

2H1. Pd陰極上での水素発生の際の放射線計測（東工大工，東工大原子炉，東京高専）沼田博雄，高木隆三，大野　潔，春山志郎，河村和孝

2H2. 常温核融合と中性子測定ー中性子発生の電解条件ー（東北大核理研，東北大理，阪大理，東北大工，東北大金研）新村信雄，今野　収，武藤正勝，渡辺　浩，吉田　博，徳永史生，板谷謹悟，梶谷　剛

2H3. 重水電解におけるパラジウムカソードの挙動（その2）（横浜国大工，立教大原研，横浜国大教育）太田健一郎，神谷信行，白石文夫，石塚安廣，山口益弘，松井　博，渡辺慎介，田中　裕

2H4. $T_2O/D_2O/H_2O$系におけるPd電極中での核融合反応の可能性について（その2）（横浜国大環境研，東大RIセンター，東大工，東大生研）伊藤公紀，菊池英治，斉藤秀雄，野川憲夫，野村貴美，藤嶋　昭，村林眞行

2H5. 常温核融合の確証実験（東京農工大工，東大原子核研，原研東海，松下電器研究センター）小山　昇，大坂武男，波戸崎修，山本信重，倉沢祐子，笠原誠司，柴田徳思，今村峰雄，上蓑義明，柴田誠一，大山幸夫，中村知夫，蒲生孝治

講 演 座 長

		A 会 場	B 会 場	C 会 場	D 会 場	E 会 場	F 会 場			G 会 場
第一日目（十月二十一日）	03	美浦 隆 (9:30~10:15)	馬場宣良 (9:30~10:45)	一ノ瀬昇 (9:30~10:15)	大坂武男 (9:30~10:30)	足立吟也 (9:30~10:15)	手塚 還 (9:30~10:30)	第一日目（十月二十一日）	1	佐藤生男 (9:30~10:15)
	04								2	
	05								3	
	06	垣内 隆 (10:15~11:00)		小浦延幸 (10:15~11:00)	谷口 功 (10:30~11:30)	水流 徹 (10:15~11:00)	伊藤 叡 (10:30~11:30)		4	渡辺 正 (10:15~11:00)
	07								5	
	08								6	
	09	金子浩子 (11:00~11:45)	三田村 孝 (11:00~12:15)	長田 功 (11:00~11:45)		青柿良一 (11:00~12:00)			7	中村徳幸 (11:00~12:00)
	10								8	
	11				下村 猛 (11:30~12:00)		小久見善八 (11:30~12:15)		9	
	12								10	
	13									
	14						本多卓也 (12:15~13:00)			
	15									
	16	柴田正実 (12:45~13:30)		佐藤祐一 (12:30~13:15)	西原 寛 (13:00~13:45)	西原千鶴子 (13:00~14:00)			11	三浦則雄 (13:00~13:45)
	17								12	
	18								13	
	19	徳田耕一 (13:30~14:30)	小田俊理 (13:30~15:00)	丸山俊夫 (13:15~14:15)	千田 貢 (13:45~14:15)	奥山 優 (14:00~15:00)	関 寿 (13:45~14:30)		14	江刺正喜 (13:45~14:30)
	20								15	
	21								16	
	22				池田篤治 (14:15~15:15)		松本 修 (14:30~15:15)		17	武内 隆 (14:30~15:30)
	23	岡崎 進 (14:30~15:15)		松永 是 (14:30~15:15)		森田昌行 (15:00~16:00)			18	
	24								19	
	25						益田秀樹 (15:15~16:15)		20	
	26	初鹿敏明 (15:15~16:00)	東迎良育 (15:15~16:15)	池田章一郎 (15:15~16:00)	堀 善夫 (15:15~16:30)				21	栗山敏秀 (15:30~16:30)
	27								22	
	28								23	
	29	荒又明子 (16:00~16:45)		末永智一 (16:00~16:45)		熊谷直昭 (16:00~17:00)	志村美知子 (16:15~16:45)		24	
	30									
	31				小山 昇 (16:30~17:00)					
	32	岡田 勲 (16:45~17:30)					山名昌男 (16:45~17:45)			
	33									
	34									
	35									
第二日目（十月二十二日）	01	橋本和仁 (9:00~9:45)	渕上寿雄 (9:00~10:00)	碇山義人 (9:00~10:00)	山口秀一郎 (9:00~10:00)	渡辺政廣 (9:00~10:00)		第二日目（十月二十二日）	25	今中信人 (9:00~10:00)
	02								26	
	03						板谷謹悟 (9:30~10:15)		27	
	04	森崎 弘 (9:45~10:30)	小林裕幸 (10:00~11:00)	勝部昭明 (10:00~11:00)	青木幸一 (10:00~10:45)	菅原陸郎 (10:00~11:00)			28	
	05								特1	山添 昇 (10:00~11:00)
	06						藤嶋 昭 (10:15~11:15)			
	07	坪村 宏 (10:30~11:15)			今任稔彦 (10:45~11:30)					
	08									
	09		高野信弘 (11:00~12:00)	水谷文雄 (11:00~12:00)		横川晴美 (11:00~12:00)			特2	山内 繁 (11:00~12:00)
	10				藤平正道 (11:30~12:00)		國岡昭夫 (11:15~12:00)			
	11	佐藤真理 (11:15~12:00)								
	12									
	13									
	14									
	15									
	16									
	17	中戸義禮 (13:00~14:00)	西口郁三 (13:00~14:00)	国松敬二 (13:00~13:45)	高橋勝緒 (13:00~14:00)	松永守央 (13:00~14:00)	神崎 愷 (13:00~13:45)		29	定岡義彦 (13:00~14:00)
	18								30	
	19								31	
	20			篠原寛明 (13:45~14:45)			伴 保隆 (13:45~14:30)		32	
	21	箕浦秀樹 (14:00~15:00)	水田 進 (14:15~15:15)			黒田千秋 (14:00~15:15)			33	江頭 誠 (14:00~15:00)
	22				太田健一郎 (14:30~15:15)		魚崎浩平 (14:30~15:15)		34	
	23								35	
	24			民谷栄一 (14:45~15:45)					36	
	25	中林誠一郎 (15:00~16:00)	菅野了次 (15:15~16:15)		野口文雄 (15:15~16:00)				37	小林哲彦 (15:00~16:00)
	26								38	
	27								39	
	28			塩野 悟 (15:45~16:30)					40	
	29	彌田智一 (16:00~16:45)			古屋長一 (16:00~16:30)					
	30									
	31									

89年電気化学秋季大会実行委員会

○ 委員長　松本　修（青山学院大学理工学部）

委員　伊藤公紀（横浜国立大学環境科学研究センター）
一ノ瀬　昇（早稲田大学理工学部）
宇山晴夫（青山学院大学理工学部）
小野　勲（青山学院大学理工学部）
小山　昇（東京農工大学工学部）
逢坂哲彌（早稲田大学理工学部）
大坂武男（東京農工大学工学部）
岡田　勲（東京工業大学総合理工学研究科）
神崎　愷（東京工業大学理学部）
國岡昭夫（青山学院大学理工学部）
関　寿（東京農工大学工学部）
高橋勝緒（理化学研究所）
民谷栄一（東京大学先端技術研究所）
水流　徹（東京工業大学工学部）
東迎良育（富士通）
橋本和仁（分子科学研究所）
馬場宣良（東京都立大学工学部）
藤嶋　昭（東京大学工学部）
淵上寿雄（東京工業大学総合理工学研究科）
古橋昭子（青山学院大学化学教室）
益田秀樹（東京都立大学工学部）
松永　是（東京農工大学工学部）
三浦則雄（九州大学総合理工学研究科）
美浦　隆（慶応義塾大学理工学部）
水田　進（化学技術研究所）
虫明克彦（東京大学生産技術研究所）
山内　繁（国立リハビリセンター）
山添　昇（九州大学総合理工学研究科）

A 会 場

電気化学反応，測定法

1A03～1A22

溶 液 化 学

1A23～1A25

溶 融 塩

1A26～1A28

電気化学基礎一般

1A29～1A34

光電気化学・分光電気化学

2A01～2A31

1A03 二周波交流法による液体状態でのホール効果測定の問題点

静岡大学工業短期大学部、　静岡大学工学部*　　荻田正巳、　藤波達雄*

Some problems in Hall effect of liquid states through the two-frequency ac method

Masami Ogita and Tatsuo Fujinami*, College of Engineering and Faculty of Engineering*, Shizuoka University

《目的》　液体の電気伝導の研究にもホール効果が用いられるが、液体状態では、電極での化学反応を避けるために、一般に相互変調を利用した二周波交流法が用いられてきた。この二周波交流法は感度が良く、選択性も良く広くホール効果の測定には用いられてきたのであるが、私達は、電極と界面との間に非線形性があれば擬似信号として現れる事を指摘してきた。またこの電極と界面との間の非線形性だけでなく、磁界の強さによる抵抗変化の影響がある事も指摘してきた。今回は、この磁界による抵抗変化が、二周波交流法によるホール電圧端子での、擬似信号と成り得る事を実験的に示した。

《実験》　液体として接触抵抗の低い水銀、ガリウムを先ず用いた。0.1 M KClの電解質水溶液も実験を試みた。固体試料としてInSbを使用した。初めに四端子法、ブリッジ法により磁界による抵抗変化を観察した。次に、二周波交流法による測定と同じように、試料電流71Hz、交流磁界60Hzを与え、四端子法の電圧端子で信号をスペクトラムアナライザーで観測した。

《実験結果》　図1は0.1 M KCl水溶液の二周波交流法におけるホール効果測定の際の電圧端子でのスペクトラムである。高調波が多く、主として電極端子での非線形性を表している。図2はHgの電極端子でのスペクトラムである。接触抵抗が非常に低くオーム性である。このように電極、測定試料に問題がない事を確認して、四端子法により電圧端子におけるスペクトラムを観測した。図3に示す様に相互変調の様子が伺える。この事は131Hzのホール電圧と同じ周波数の信号が電極端子における非線形性によるものではなく、試料自体の磁界による抵抗変化として現れる非線形性である事を示す。そこで二周波交流法によるホール電圧の測定と同じ条件下で、四端子法の電圧端子の信号を、ホール電圧測定と同じ131Hzで信号を検出したものが図4である。即ち、磁界による抵抗変化の影響がホール効果測定の際の擬似信号となっている事が説明される。

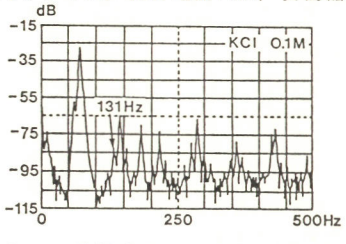


図1 ホール電極端子での信号スペクトラム

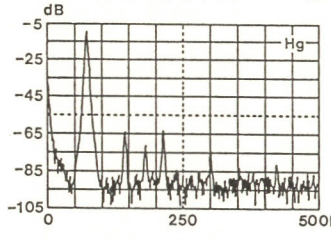


図2 電流による電極チェック

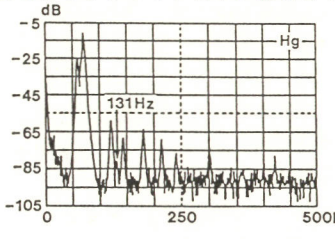


図3 V_R端子でのスペクトラム

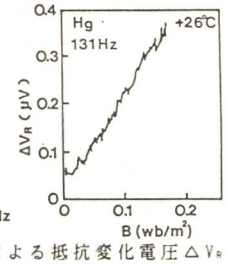


図4 磁界による抵抗変化電圧 ΔV_R

M.Ogita and T.Fujinami

1A04 交流法によるテトラアルキルアンモニウムイオンの油水界面イオン移動速度の測定

京都大学　農学部　　○垣内隆　野口淳　小谷充慶　千田貢

A.c. voltammetric measurement of ion-transfer rate of alkylammonium ions across the oil-water interface

Takashi KAKIUCHI, Jun NOGUCHI, Mitsuyoshi KOTANI, and Mitsugi SENDA, Department of Agricultural Chemistry, Kyoto University

［目的］ 油水界面を横切るイオン移動の速度は、イオン移動過程を理解するための基本的パラメータである。これまで、交流法、ＣＶ法、ガルバノスタット法等で測定された例が報告されているが、一致は必ずしもよくなく、また、一連のイオン種についての系統的な測定は少ない。測定が容易でないのはこれまでに測定されたイオン種では移動速度が比較的速く、（標準速度定数　$k_s > 10^{-2}$ cm^2 s^{-1} ）一方、油相中の電気伝導度が低いためにｉＲ電位降下が大きいことが主な原因である。本研究では、比較的速い反応の測定に適した交流法にさらに検討を加え、一連のテトラアルキルアンモニウムイオンのニトロベンゼン（ＮＢ）／水（Ｗ）界面でのイオン移動速度を測定することを目的とした。

［実験］ 0.1 mol dm^{-3} テトラペンチルアンモニウムテトラフェニルボレート（ＴＰｎＡＴＰＢ）を溶かしたＮＢ溶液と 0.1 mol dm^{-3} LiCl 水溶液を接触させて分極性ＮＢ／Ｗ界面とした。二電極式のセルを使用した。このセルの二つのＮＢ／Ｗ界面の面積は、それぞれ0.12 cm^2, 4.68 cm^2 であり、面積が大きいほうの非分極性ＮＢ／Ｗ界面のインピーダンスは小さいほうの分極性ＮＢ／Ｗ界面のそれに対して無視できるようになっている。また十分に表面積の大きい銀-塩化銀電極をもちいた。溶液抵抗は約 3.5 kΩであった。セルの気密性を良くすると溶液抵抗の時間変動はきわめてわずかになる。溶液抵抗は二電極式ポテンショスタットをもちいてポジティブフィードバック（ＰＦ）法により補償した。溶液抵抗はＰＦを加えたときの発振点から推定し、発振直前までＰＦをかけて測定した。ダミーセルをもちいてこの方法による未補償抵抗が２０Ω以内であることを確かめた。　ポテンシオスタットの周波数応答をダミーセルを用いて検討し、100Hzまで誤差１０％以内で測定できることを確かめた。　セルに　５ｍＶ$^{p-p}$の交流電圧を重畳して、掃引速度0.5 mV/sでアドミッタンスを記録し、その実成分と虚成分，Ｙ’，Ｙ’’をもとめた。アドミッタンス測定にはコンピュータ制御の周波数分析器（ＮＦ５０１０Ａ）を使用した。温度は25.0℃である。Me_3NH^+, Me_4N^+, Me_3EtN^+, Me_3PrN^+, Me_3BuN^+, $Me_3(EtOH)N^+$, $Me_2Et_2N^+$, $MeEt_3N^+$, Et_4N^+, Et_3PrN^+　の塩化物のうち市販品以外のものは合成した。

［結果］ 復極イオンを含む溶液と含まない溶液についてのＹ’，Ｙ’’の差をとってイオン移動アドミッタンスのＹ’，Ｙ’’をもとめ、これからcotϕ = Ｙ’/Ｙ’’をもとめた。まずEt_4N^+について詳しく検討した。cotϕは、120Hzまで角周波数の平方根に比例した。 0.1～1.5 mmol dm^{-3}でk_sは濃度に依存せず、見かけのk_s = (0.14±0.03) cm s^{-1} 。これは、従来報告されている値より、一桁大きい。log kはＥにほぼ直線的に変化し、見かけの移動係数αは0.55±0.1であった。

各イオンのk_sはいずれも0.1 cm/sのオーダーであり、直観的な予想とは逆にアルキル基が大きいほどk_sがわずかに大きくなる傾向を示した。したがって、この結果は、界面におけるイオン移動過程ではストークス則は成り立たず、界面イオン移動過程を単純にイオンの拡散過程とのアナロジーで考えることはできないことを示唆するものである。

1A05

微小孔配列電極を用いる液体クロマトグラフィー用検出器

（東工大総合理工，桐蔭横浜大，東レ基礎研）　°岡本哲哉・徳田耕一・森田健一・清水義浩

Application of Miclohole Array Electrodes to Detectors for HPLC

T. Okamoto*, T. Tokuda*, K. Morita**, Y. Shimizu*** (*Tokyo Inst. of Tech., **Toin Univ., ***Toray Industry)

1．目的　高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）における電気化学検出器は、酸化性または還元性物質について高感度での検出、定量を行えるので、その使用の比重が近年増大している。
本研究では、微小孔配列電極のＨＰＬＣ検出器としての応用を検討した。微小孔の内部では物質移動は拡散のみによるので、微小孔の深さに対応する定常拡散電流が得られることが期待される。本研究では、この電極を用いたフローセルにおける電流応答について報告する。

2．方法　図１に微小孔配列電極の模式図とセルを示す。電極は直径７μmのカーボンファイバー千本をエポキシ樹脂で固め、電解酸化でカーボンファイバーを一定の深さまでエッチングすることにより作製した。電極の裏面のカーボンファイバーに銀ペーストを塗り電気的に接続した。流路は幅２mm、厚さ２５μm等のスペイサーにより構成される。測定には、0.4 M K_2SO_4を支持電解質とするヘキサシアノ鉄（Ⅱ）カリウム溶液を用いた。

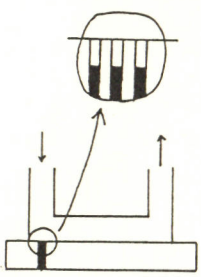


図１　微小孔配列電極とセル

3．結果　電極電位を ＋0.350Vに設定し、一定濃度（0.2-2mM）のヘキサシアノ鉄（Ⅱ）カリウム溶液をセルに流すと、濃度に比例した限界電流値が得られた。その値は流速にほとんど依存せず、下式に従う：　$i = nFADc/\delta$
ここで、　i：限界電流値、δ：孔の深さ、A：千本のカーボンファイバーの断面積であり、他の記号は通常の意味をもつ。
また、電位を ＋0.350Vに設定し、0.1-2.0 ml/min で支持電解質だけを流している状態で、0.5-3.0 mMのヘキサシアノ鉄（Ⅱ）カリウム溶液の一定量を注入すると、それらに対応した電流値が得られ、このピーク電流値は濃度に比例することが確かめられた（図２にその一例を示す）。以上のことは、微小孔配列電極が、微量成分の定量的な電気化学検出器として有効であることを示している。

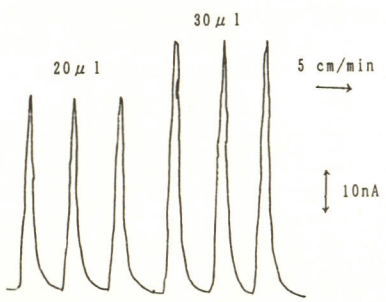


図２　試料注入に対する電流応答曲線
注入試料；　3mM $K_4Fe(CN)_6$　　流速；　1.0 ml/min
キャリヤ溶液；　0.4M K_2SO_4

1A06

GRC（シャープペンシル芯）電極の原料と最終工程（油含浸）の電極特性への影響

（電総研、三菱鉛筆(株)*）○ 金子浩子、川窪隆昌*、須田吉久*、根岸　明、野崎　健

Effect of graphite materials and silicon oil treatment on electrochemical behavior of GRC (graphite reinforcement carbon) electrode,

H. KANEKO, T. KAWAKUBO*, Y. SUDA*, A. NEGISHI, and K. NOZAKI (Electrotechnical Lab., Mitsubishi Pencil Co.Ltd*)

1）我々は、これまで、細くて電極反応の良好なボルタンメトリー用電極を探索する目的で、強化炭素複合材である市販のシャープペンシルの芯(GRC) を電極にして、その電極過程を検討した結果、GRC 電極は計測用電極としての必要条件[1]をかなり満足し、平盤電極の理論にも従うことが明かにされた[2,3]。
市販のシャープペンシルの芯は、電極用として作製されてないので電気化学的には未知の素材であるが、市販各社の芯を電極として比較評価した結果、いずれも、特性は多少異なるもののボルタンメトリー用電極としてこのままでも何とか使用できることが明かにされた[4]。この結果は市販の芯の一般的作製方法が電極特性に関連することを示唆しているものと考えて理想的な新 GRC電極作製の一助とする目的で市販の芯の原料および最終工程と電極特性との関連を検討した。計測用電極の評価項目としては、（ブランク電流が小さい），（再現性がよい），（電極反応活性），（前処理が容易）などがとくに重要であると考え、ブランク電流、フェロシアンイオンの電極反応につき検討した結果を比較した。

2）実験には，三菱鉛筆(株)社のシャープペンシル芯素材を使用した。グラファイト粒径の異なる芯およびシリコーン油含浸前後の芯にリード線を導電ペイントで接着し、長さ可変の円柱電極と、側面をシリコーン樹脂で絶縁し先端部を円盤状にした電極を作製した。これらの電極でCyclic Voltammetry(C.V.)を行い、ブランク電流の掃引速度依存性から各芯電極表面の電気容量C_{dl}を測定し、$Fe(CN)_6^{4-}$-KCl系の C.V.曲線からΔE_pとI_pを、各々測定、比較した。測定には、柳本製P1100 ポーラログラフ装置を使用した。

3）シャープペンシル芯には天然グラファイトが85%程度使用されている。電極の特性を決めているのはこのグラファイトの粒径と最終工程の油含浸であろうと考え以下の諸検討を行った。
(1) 大、中、小 3種の粒径の天然グラファイトから造られた芯（油無含浸）の電極特性の検討。
(2) 上記素材へシリコーン油を含浸させ、その影響を検討。
塩化カリウム溶液中で測定したブランク電流から見かけの単位面積当りに換算したC_{dl}と、$Fe(CN)_6^{4-}$のC.V.曲線から求めたI_pおよびΔE_pの結果の一部をTable 1に示した。
以上の結果から、素材のグファイト粒径および GRC製造最終工程である油含浸が電極特性のうちとくに C_{dl}に大きく影響することが明かになった。この知見は電極の S/N比向上のために重要である。

Table 1 Effect of oil treatment and polishing on C_{dl}, ΔE_p, and I_p

treat. of elec-trode	C_{dl}, ΔE_p*, I_p**			C_{dl}, ΔE_p*, I_p**			C_{dl},	ΔE_p*,	I_p**
	mF/cm^2	mV	mA/cm^2	mF/cm^2	mV	mA/cm^2	mF/cm^2	mV	mA/cm
virgin	0.9	300	1.4	2.2	60	2.5	1.8(2.3)	80(65)	2.4(2.6)
oil treat.	0.3	150	2.3	0.1	105	2.5	0.2(0.1)	125(100)	2.3(2.3)

*difference of catodic and anodic peak potential, **peak currents in 5 x 10^{-3}M $Fe(CN)_6^{4-}$ and 1M kCl system, v:0.5 V/s, ( ):repolish

文献、1) 金子，根岸，青木，Rev. Polarogr., 34, 66(1988), 2) K. Aoki, T. Okamoto, H. Kaneko, K. Nozaki, and A. Negishi, J. Electroanal. Chem., 263 (1989)323-331, 3) H. Kaneko, A. Negishi, and K. Aoki, 40th ISE Meeting, 21-11-18-p(1989), 4) 金子、根岸、第56回電気化学春季大会, F126(1989)

1A07

薄層セルを用いた低温電気化学測定

（東京大学工学部、*横浜国大環境研）　○大川きよみ、伊藤公紀*、藤嶋　昭

Electrochemical Measurement at Low Temperatures with a Thin Layer Cell

K. Ohkawa, K. Itoh*, A. Fujishima (The Univ. of Tokyo, *Yokohama National Univ.)

緒言　低温で電子移動反応を追うことは、反応メカニズムの解明のために重要な手段となる。近年、凍結した状態でも導電性のある溶媒系が発見され、これらの系や高分子固体電解質を用いた低温電気化学測定が行われている[1,2]。また酸化物高温超伝導体などの、低温測定への興味をそそるような物質も次々に発見されている。低温電気化学測定にはマイクロ電極やマイクロバンド電極が適しているが、酸化物高温超伝導体をこの様な電極に作成することはまだ困難であるので、本研究では薄層セルを用いた低温電気化学測定法を開発し、酸化物高温超伝導体を用いた低温電気化学測定を行うことを目的とした。

実験　薄層セルはネサガラス（ca. 1x2 cm²）上に金を蒸着したもの2枚を厚さ50μmのテフロンスペーサーをはさんでずらして向かい合わせ、毛管現象により溶液を吸い上げて作成した。コンタクトは溶液に接触していない金面上で銀ペーストを用いて作成した。固体電解質は金を蒸着したネサガラスにはさんで用いた。この薄層セルをクライオスタット中で室温から液体窒素温度まで温度を変えながら２極系によるインピーダンス測定をFrequency Response Analyzerを用いて行い、Cole-Coleプロットを描いて溶液抵抗などを求めた。酸化物高温超伝導体は溶融パラフィン中に浸して空孔内を満たした後、上述のような薄層セルに作成した。

結果　過塩素酸を用いた系では温度の低下に従い溶液抵抗Rᵨは増大し、$HClO_4$-5.5H_2Oの融点213Kより低い温度ではノイズが多く良いプロットが得られず測定限界となった。

図1に陽イオン交換膜セレミオン（Na^+型CMV:旭硝子社製）を用いた場合のCole-Coleプロットの、図2に膜抵抗の温度依存性を示す。膜抵抗の活性化エネルギーは小さく、162K以下では一定値になった。電子移動抵抗は温度の低下とともに非常に大きくなるようであり、162K以下ではコンデンサー類似の挙動を示し、その容量は7×10^{-10}Fとなり低温での導電性の有無は検討を要するところであるが、用いた膜はNa^+型でありしかもバイアス電圧をかけていなかったため、この点を改善すればより良い挙動が期待できると思われる。

酸化物超伝導体で作成した薄層セルはパラフィンの浸透が不十分とみられるためあまり良い挙動が得られず、現在のところ実験手法の改善を行っている。

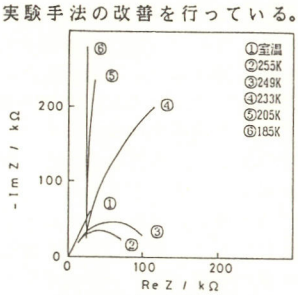


図1 セレミオンを用いたときのCole-Coleプロットの温度依存性

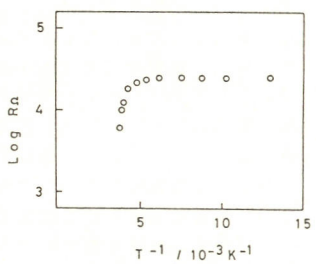


図2 膜抵抗の温度依存性

1)A. Matsunaga, K. Itoh and A. Fujishima, J. Electroanal. Chem., 205(1986), 343.
2)魚崎浩平、喜多英明、電気化学協会第54回大会要旨集、p188(1987).

1A08

過塩素酸とリン酸溶液中における白金電極の二重層インピーダンス

徳島大工　松井　弘、°成松宏記、椚　章

Double-Layer Impedance of a Platinum Electrode in Perchloric and Phosphoric Acids

H. Matsui, H. Narimatsu, and A. Kunugi (Tokushima University)

目的　二重層領域における固体電極のインピーダンスは、程度の差はあっても、いずれも非理想的である。前回の報告（電化56会大会）では，硫酸溶液中における白金電極の二重層インピーダンスは高周波容量（C_{HF}），微量の水素または酸素吸着の擬似容量（C_a），吸着抵抗(R_a)，および位相角が一定のインピーダンス成分(Z_{CPE})で表わすことが出来た。本研究では、過塩素酸とリン酸溶液中での二重層インピーダンスを調べ、硫酸溶液の結果と合せて、二重層インピーダンスに対する支持電解質の影響を検討した。

方法　電極表面の不均一性をできるだけ少なくするため、水素気流中で焼なました平滑白金電極を作用極とした。支持電解質として用いた過塩素酸とリン酸の濃度はそれぞれ1.0 mol dm^{-3}とした。電位パルスで電極表面を清浄化した後、電位を一定に保ち、約3 mV以下の振幅の白色雑音を重畳させ、電流と電位の信号を高速フーリエ変換することによって、二重層インピーダンスを求めた。R_{sol}とC_{HF}は周波数を無限大に外挿することによって求めた。

結果　過塩素酸、リン酸および硫酸溶液中の白金電極の二重層インピーダンスは、いずれも図１の等価回路で表わすことができた。この図のR_t/wはZ_{CPE}の近似的表示である。

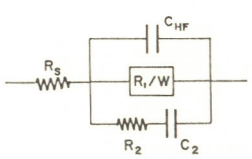


Fig. 1. Equivalent circuit

約0.8 V 近傍の電位において過塩素酸溶液中のC_{HF}は時間の増加とともに著しく減少した。過塩素酸の試薬中には微量の塩化物イオンが含まれており、塩化物イオンの吸着した白金電極のC_{HF}が小さいことから、C_{HF}の経時変化は塩化物イオンの吸着によるものと考えられる。酸素析出法による吸着した塩化物イオンの検出によってもこの考えは確かめられた。リン酸と硫酸の場合には、不純物として含まれている塩化物イオンの影響は小さかった。

保持時間が短いときのC_{HF}と電位の関係を図２に示す。過塩素酸溶液中でのC_{HF}は電位の増加とともに増加し、理想分極の場合と同じ電位依存性を示した。硫酸の場合のC_{HF}は、約0.4 V から電位の増加とともに減少し、約0.7 V での極小を経て増加した。リン酸の場合も硫酸の場合と同じような電位依存性であったが、C_{HF}の減少量は硫酸の場合よりも小さかった。硫酸とリン酸のイオンは白金電極に吸着することがトレーサー法で分かっているので、リン酸と硫酸の場合のC_{HF}はこれらのイオンの吸着の影響を受けているものと思われる。C_aとR_aおよびZ_{CPE}の位相角に対する支持電解質の影響はわずかであった。

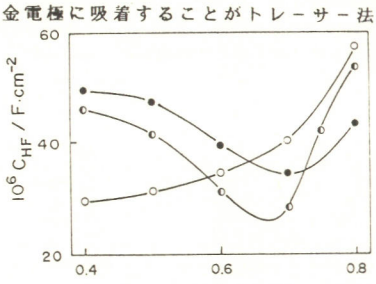


Fig. 2. C_{HF} - E plots.

1A09

水素電極反応に及ぼす磁場効果

（九州工大工，東陶機器*）○永山　励，松永守央，細川邦典，永田英樹*

Magnetic Field Effects on Hydrogen Electrode Reaction

R.Nagayama, M.Matsunaga, K.Hosokawa, H.Nagata*(Kyushu Inst. Tech., TOTO LTD*)

1．目的　電気化学反応に対する磁場効果について知見を得るため，種々の金属上での水素発生反応について，交流インピーダンス法やクロノポテンショメトリーなどにより検討した．

2．実験方法　電解液には 0.5M H_2SO_4 を用い，作用極には1cm²の金電極，白金黒電極もしくはパラジウム箔電極を用い，対極には10cm²の白金板，照合極には銀-塩化銀電極を使用した．磁場は2.9kGの永久磁石を用い，作用極部分に磁界の方向を変えて印加した．測定用セルはシールドボックス内に入れ，室温，窒素雰囲気で，周波数10kHz～0.1Hzの範囲で水素電極反応のインピーダンス特性を測定した．

3．結果　金および白金黒電極上での水素発生反応に対するインピーダンス法による測定結果からは，磁場の有無に関わらず，一つの容量性半円が認められた．このナイキスト線図から反応抵抗と二重層容量を求め，磁場の効果について検討した．その結果，金電極における水素発生反応については，磁場を電場に対して平行に印加した場合には，磁場の方向にかかわらず反応抵抗はFig.1(a)に示したように減少し，垂直に印加した場合にはFig.1(b)のように増加する傾向を示すことが判明した．一方，白金黒電極を用いた場合にも同様の傾向が認められたが，その変化量は金電極ほど顕著ではなかった．尚，いずれの電極においても二重層容量に対する磁場の影響は認められなかった．

以上の実験結果からは，このような現象はローレンツ力に基づく物質移動に起因するものではなく，磁場は電荷移動過程に関与する種や中間体のエネルギー状態，あるいは反応機構に影響した可能性が予想される．そこで，パラジウム箔電極を用いて過渡現象法により反応中間体である吸着水素原子の活量[1]に対する磁場効果について検討した．その結果，電流切断後の開回路での過電圧の測定からは，磁場の有無にかかわらず過電圧は一定の値を示し，磁場は反応中間体の活量に対して全く影響を及ぼしていないことが判明した．したがって，インピーダンス法による磁場効果の実験結果の原因を現在のところ明らかにするには至っていない．

しかし，電極の種類や電極面に対する磁界の方向により磁場効果に差異を生じていることから，さらに種々の電極における磁場の効果を検討するとともに，定電流法による陰分極時の過電圧の過度現象などの測定を行っている．本報告では，このような実験結果に基づく磁場効果の解析についても併せて報告したいと考えている．

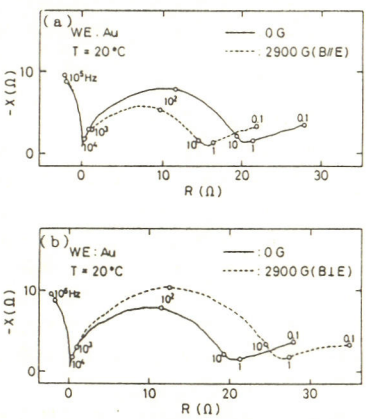


Fig.1 ナイキスト線図に及ぼす磁場効果

＜参考文献＞
1)T.Maoka and M.Enyo,Electrochim.Acta 26,607(1981)など

1A10

黒鉛におけるアニオンの電気化学的インターカレーション　－電極電位の温度係数－

（豊橋技科大）　○前田康久、原田　淳、稲垣道夫

Electrochemical Intercalation of Anions on Graphite -Thermal Temperature Coefficient of Electrode Potential-

Y. Maeda, S. Harada and M. Inagaki (Toyohashi University of Technology)

1．　黒鉛におけるアニオンのインターカレーション挙動を明らかにするために、本実験では電極電位の温度係数についての検討を中心に行なった。

2．　グラファイトシート（東洋炭素製、10x10x0.6 mm）にリードをとり作用極とした。対極に白金、参照極に飽和カロメル電極を用いた。各種アニオン（ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-）を含む有機溶媒（PC, NM, AN）中で、アノード酸化によりインターカレーション反応を行ない、黒鉛の電極電位の温度係数を測定した。

3．　図1は $LiClO_4$-PC (1 mol dm^{-3}) 溶液中にて黒鉛を15°C, +2.0 Vで1時間アノード酸化した(通電電気量: 10.7 C)後、作用極の温度を変えた（参照極は室温）時の電極電位と温度の関係を示したものである。直線関係が得られ、その傾き即ち温度係数は +1.30 mV/degであった。図2は同一溶液におけるアノード電解時の通電電気量と温度係数の関係を示したものである。電極電位の温度係数 $(dE/dT)_{th}$ は、

$(dE/dT)_{th} = \Delta S/nF + \Delta S^*/nF$　（ΔS: 電極反応のエントロピー変化、ΔS*: イオンの輸送のエントロピー変化）であるが、ΔS* 項を無視するとすれば、図1の結果から PC 中での ClO_4^- イオンのデインターカレーション反応即ち　$C_x ClO_4 + e \longrightarrow C_x + ClO_4^-$ (in PC) の ΔS は +125 J/mol K と見積もられる。また図2の結果は、デインター…カレーション過程の ΔS が注入された ClO_4^- イオン量にはほとんど依存しないことを示唆しているように思われる。現在、他のイオンと溶媒との組み合わせによる溶液にて温度係数の測定を行なっており、結果を比較検討中である。

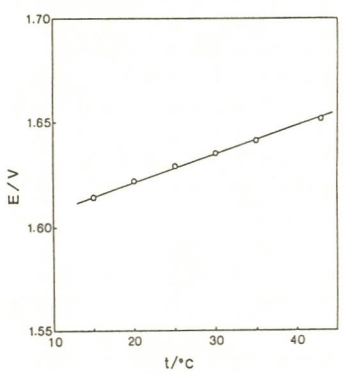


Fig.1　Dependence of electrode potential of graphite after anodic oxidation (at +2.0 V for 1 hour) in a $LiClO_4$-PC (1 mol dm^{-3}) solution upon temperature

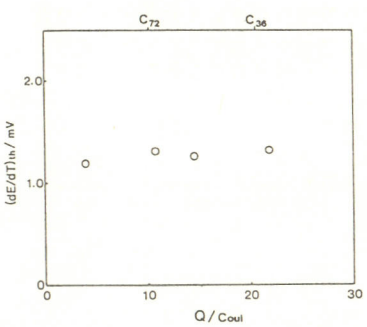


Fig.2　Relation between thermal temperature coefficient of electrode potential and charge number of anodic oxidation on graphite in a $LiClO_4$-PC (1 mol dm^{-3}) solution

1A11

複合ニッケルマンガナイトのアノード挙動

慶応義塾大学理工学部　○新井俊一，村主欣久，美浦　隆，岸　富也

Anodic Behaviour of Spinel-type Nickel Manganese Oxides

S. Arai, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi (Keio Univ.)

1．緒言　これまでは、複合マンガナイトの酸素発生反応に対する電極挙動について検討してきた。これによると、複合ニッケルマンガナイト $Ni_xZnMn_{2-x}O_4$ については電極の組成によって活性が約1桁の範囲で変化し、これを酸化物中の Mn(Ⅲ)／Mn(Ⅳ) と関連させて説明した[1]。今回の報告では、$Ni_xZnMn_{2-x}O_4$ を中心とするマンガン酸化物上でのメタノールの酸化反応について、同酸化物上での酸素発生反応の結果と対比させ、検討した。

2．方法　試料電極は、所定のモル比でニッケル、亜鉛、マンガンの各硝酸塩を混合した水溶液を、平滑白金板上に塗布して熱分解することにより、薄膜状のものを得た。電極組成は、$Ni_xZnMn_{2-x}O_4$ なる組成式中の $x=0\sim1.0$ の範囲とした。試料電極の結晶系は、その組成が $x\leqq0.5$ の領域で正方晶となり、$x\geqq0.6$ の領域で立方晶となることを確認した。電解液には、KOH 水溶液、およびそれにメタノールを混合したものを用いた。電気化学的測定には、主にカレントインタラプター法を用いた。

3．結果，検討　メタノールを含む電解液中での典型的なターフェルプロットを図1に示す。結晶系が変化する $x\simeq0.5$ を境として、メタノールの酸化に対応すると考えられる直線は、それぞれの組成域で異った形状を示した。

反応速度の電極組成依存性を、SHEに対し 0.7V における電流密度により表したものを、図2に示した。全体に、組成値 x の増加に伴い増加する傾向にあるが、結晶系の変化する前後で大きな変化がみとめられた。また、x 値が 0.25 と 0.3 の間に、不連続的な変化がみられた。

図2には、電解液を1N KOH とした場合の、酸素発生反応の速度に対応すると考えられる、SHEに対し 0.8V における電流密度を併せて示した。図2に示された二者を比較すると、両者ともその活性は類似した電極組成依存性を示すことが明らかとなった。

これらの結果をもとに、メタノールの酸化反応について、酸素発生反応と対比させながら、反応機構における電極の役割について検討した。

<参考文献>
1）世界孝二，土方孝敏，美浦　隆，岸　富也，電気化学 56(1988)639.

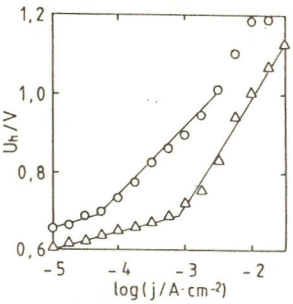


図1 電流－電位曲線
○：x = 0.25
△：x = 1.0

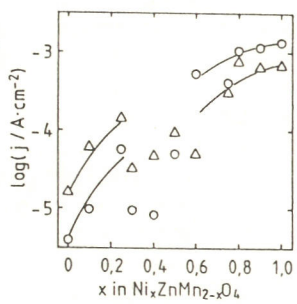


図2 組成による電流密度の変化
○：1N KOH(100ml)+CH₃OH(4ml)
△：1N KOH

1A16

炭酸ガスの電気化学還元におけるＮｉ電極の挙動

名古屋工業大学・○野田　英智，池田　章一郎，前田　益伸，伊藤　要

Electrochemical behavior of Ni electrode for electrochemical reduction of CO_2.

H. Noda, S. Ikeda, M. Maeda and K. Ito (Nagoya Institute of Technology)

1．炭酸ガスの電気化学還元により，有用な有機化合物を得ようとする試みは，エネルギー問題や，環境問題からみて，極めて重要なテーマである．特に近年多くの研究者により金属電極はもとより様々な修飾電極を用いて興味ある知見が得られている．しかし，その反応を制御する因子や反応機構についてはまだ十分には解明されてはいない．本報では，これまでに報告されている金属電極の中でも比較的挙動が複雑なＮｉ電極を用いて炭酸ガスの電解還元を行いその電極挙動をさらに詳細に検討し報告する．

2．電極は99.998％のＮｉ(0.8-4.0cm²)をリン酸系および硫酸系電解研磨液中で電解研磨を行った後使用した．電解液は主に0.1M $KHCO_3$および0.05M K_2SO_4 水溶液を用いた．測定はポテンシオスタットを用い，298 K で定電位電解を行い，生成物をガスクロおよびHPLCを用いて分析した．またあわせて定常状態での分極曲線および非定常状態でのボルタンメトリーによる検討も行った．

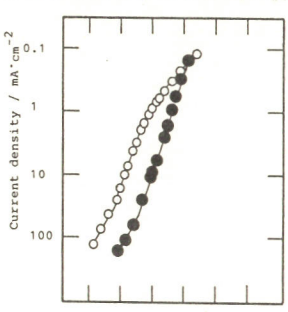


Fig. 1. Potential-current curves of Ni electrode in 0.1 M $KHCO_3$ aq. solution saturated with N_2 (●) and CO_2 (○) at 298 K.

3．先に報告されているようにＮｉ電極は，$KHCO_3$ 水溶液中では，少量の炭化水素を生成するが，水素が９０％以上のファラデー効率で生成する．このとき，Ｎｉ電極は本来水素発生反応の良い触媒であるが，炭酸ガス存在下では，主反応は水素生成であるけれども，図1に示すように，かなりその触媒活性は低下する．一方，0.05M K_2SO_4 水溶液中においては，条件により表1に示すように，比較的多くのギ酸や一酸化炭素も水素とあわせて生成することが明らかになった．以上のような結果を踏まえ，さらにＮｉ電極での炭酸ガスの還元反応を制御している因子を検討する．

Table 1 Faradaic efficiencies on electrochemical reduction products of CO_2 at a Ni electrode in 0.05M K_2SO_4 aqueous solution at 298 K.

Potential	Faradaic efficiency / %				
V vs NHE	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	CO	HCOOH
-1.41	1.40	0.40	0.45	3.3	21.2
-1.46	1.20	0.30	0.33	1.2	12.7
-1.51	0.50	0.10	0.07	n	2.55

n: not detected.

1A17

白金電極における吸着ＣＯの電極反応に対する阻害作用

（北海道大学理学部）　喜多英明

Inhibiting action of adsorbed CO for electrode reactions at platinum electrode

Hideaki KITA (Faculty of Science,Hokkaido University)

1．目的　吸着種をモニターとして電極反応を調べる方法を開発するため、吸着種としてＣＯを選び電極反応として水素電反応を選んだ。ＣＯ吸着種には、吸着条件によって従来のＩＲ活性種と明確に異なった吸着種の存在することがわかっている[1]。また水素電極反応についても水素発生と水素イオン化の律速段階が異なることを報告してきた[2]。今回は水素電極反応についてさらに知見をえるために、これら吸着ＣＯの影響を調べることとした。

2．方法　3極室型セルを使用、電極は平滑白金線でＣＶで表面状態をチェック。電解液は主に1ＭＨＣｌＯ$_4$、参照極は可逆水素電極、使用した気体は、市販の精製器によって精製された水素（5Ｎ）超高純度窒素（5Ｎ）、および市販のＣＯである。測定は通常の電気化学的測定法によった（室温）。

3．結果

3．1　Free Surface

N_2 雰囲気中で分極すると

i)φ（電位）＜ｃａ、0.5Ｖでｉ（電流密度）＜0、約0.1Ｖより負の電位で傾斜30ｍＶのTafel線が成立する。この傾斜の値は裸かの表面で期待される値。しかし表面にはfull coverageの吸着水素原子がある。

ii)φ＞ｃａ、0.5Ｖでｉ＞0。しかし1.5ＶまでμＡｃｍ$^{-2}$ 程度の電流しか観測されない。1.0Ｖ付近で僅かな異状がみられる。

H_2 雰囲気中で分極すると

i)φ＜0で直ちに水素イオン化が進行し（ｉ＞0）、約0.05Ｖで拡散限界電流となってしまう。拡散限界電流は、速度論的には裸かになった表面で期待される。ほぼ満員に存在する吸着水素原子の役割が問題となる。

3．2　CO covered surface

φ＝0.05 Ｖおよび 0.5Ｖで吸着させたＣＯの酸化脱離ピークは大きく異なる[1]。以下それぞれを50ｍＶＣＯ（ａ）、0.5ＶＣＯ（ａ）と表すことにする。

N_2 雰囲気中で分極すると

i)50ｍＶ、0.5ＶＣＯ（ａ）表面のいずれも、φ＜－0.01Ｖにおいて傾斜約60ｍＶのTafel線が成立する。φ＞－0.01Ｖの領域では前記と同様の挙動を示す。

H_2 雰囲気中で分極すると

i)50ｍＶＣＯ（ａ）の場合、H_2 雰囲気中でありながらφ＝約0.25Ｖまで水素のイオン化は全く進行せず、ＣＯ（ａ）は完全な阻害作用を示す。しかもｉ＜0となることに注目される。

ii)φ＞0.3Ｖで急激にイオン化電流が流れ、0.5Ｖで拡散限界電流に近づく。

iii)このとき50ｍＶＣＯ（ａ）は数％しか減少していなかった。

iv)0.5ＶＣＯ（ａ）の場合、上記i)と同様な結果を与えた。

v)φ＞0.3Ｖでｉ＞0となったが、水素イオン化は0.65Ｖより急激に増加する。0.5ＶＣＯ（ａ）の減少量は僅少。

上記の結果を吸着種の状態を考慮しながら検討する。

1)H.Kita etal.,J.Electroanal.Chem.,241,163-179(1988)
2)H.Kita and S.Ye,Denki Kagaku,in press

1A18

Ｍｎ含有白金合金－ＳＰＥ電極上のメタノール酸化反応

北海道大学触媒化学研究センター　荒又　明子

Methanol Electrooxidation on PtMn-, PtSnMn-, and PtRuMn-alloy SPE(Solid Polymer Electrolyte) Electrodes

A. Aramata (Catal. Res. Center, Hokkaido Univ.)

[緒言]　メタノール酸化反応$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$はメタノールを炭酸ガスにまで酸化して電気エネルギーを得ようとする直接型メタノール燃料電池のアノードで起こる反応である。この反応を熱力学的平衡電位E_0近傍で起こし得る高性能電極の開発目的でこの研究はなされている。PtRuやPtSn合金をSPEに埋め込むと上記反応の速度が増大するがさらにそれを高めることが要求されている。そこで、いろいろなイオン価の安定なイオンが存在するMnで活性をさらに高めることが可能であるかどうかを検証することにした。

[実験]　Mn含有Pt合金電極の作成法は図１に示すように塩化物からの既報の還元剤浸透法である。三極室型電解セルで電極反応の挙動は観測された。参照電極はH_2ガス飽和0.5MH_2SO_4中のpt-Pt、対極はPtであった。23と50℃で反応は観測された。以下の電極電位はRHEに参照している。

[結果と考察]　サイクリックボルタモグラム(CV)はPtMn、PtRuMn、PtSnMn-合金-SPE(以下ではPtMn,PtRuMn,PtSnMnと略記)それぞれ構成金属に特有な特徴を持っていた。したがってそれら構成金属はすべて電極表面に存在することがわかる。図２に23と50℃での定常電流の対数を電位に対してプロットしたTafel Plotsを示す。縦軸は表面白金に対する電流密度で表している。PtRuMnでは温度の変化によるTafel Plotsの勾配の変化は観測されなかったが、PtMnとPtSnMnでは温度によりその勾配が異なっていた。この温度による効果は既報のPtRu,PtSn,PtRuSnでは観測されなかったことであり、PtMnとPtSnMnでは温度により反応のメカニズムが変わることと理解される。本報告の3電極とも50℃では低電位領域でのTafelの勾配は～60mVであるが高電位領域ではその勾配は大きくなりPtSnMnでは明らかに～120mVに移行している。50℃のPtMnでは電流停滞領域(0.35～0.5V)があり、120mVの勾配になる。Tafelの勾配は反応メカニズムと密接に関係しているのでMn含有Pt合金は電極触媒の開発にいろいろな指針を与え得る系であろう。PtRuMnではPt当たりの活性は既報のSPE電極を含めて最大であった。

図１．白金合金-SPE電極
還元剤浸透法
MCl_x は それぞれの合金に対応した$MnCl_2$, $RuCl_3$, $SnCl_4$ の等量混合溶液

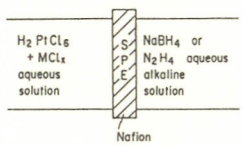
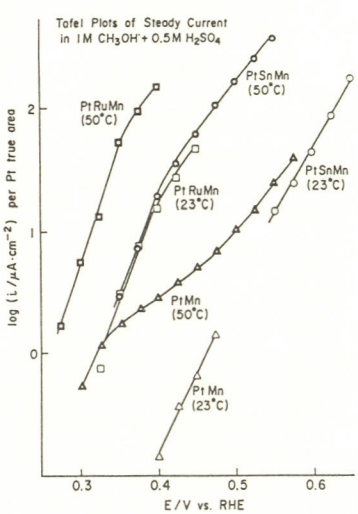


図２．



1A19

Ad-atomによるCO2還元触媒設計-Cu-Pt(subs)電極の還元生成物

（山梨大学工学部*、東京工業大学**） ○土屋浩*、渡辺政弘*、加藤昭博*、坂田忠良**

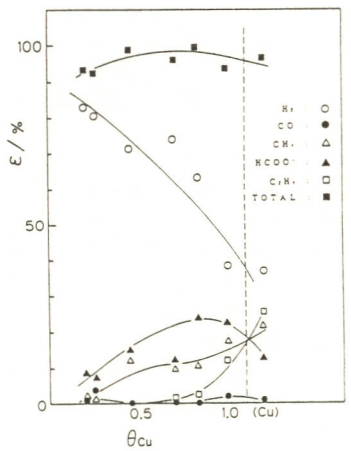
Design of Electrocatalysts for CO_2 reduction by ad-atoms — Reduction products on Cu-Pt(subs) electrodes

H.Tsuchiya*, M. Watanabe*, A. Kato*, T. Sakata** (Yamanashi Univ.*, Tokyo Institute of Technology**)

〈目的〉 近年、炭酸ガスによる環境破壊の問題は深刻化しており、その対策は緊急を要する問題となってきた。我々は、ａｄ－ａｔｏｍ電極による電解還元用電極触媒の設計に取り組んでいる。ａｄ－ａｔｏｍ電極で機能の異なる表面サイトを意図的に作ることができるので、炭酸ガス還元の触媒機構の解明と新触媒の設計につながると期待できる。今回は担体金属に水素過電圧の低い白金、ａｄ－ａｔｏｍ金属には従来からメタン生成など興味深い結果の出されている銅を用い、このａｄ－ａｔｏｍ電極を用いたときの銅被覆率と各種生成物との関係を調べた。

〈実験方法〉 ａｄ－ａｔｏｍ電極作製は、前電解精製により不純物を除去した０．０５Ｍ H_2SO_4水溶液中でCu^{2+}を電析させた後、貴な電位にシフトさせながらボルタモグラムをとり、その水素吸脱着波により任意の被覆率に制御した。このようにして作製したａｄ－ａｔｏｍ電極は水素雰囲気中で扱い、表面酸化等が起こらないように留意した。炭酸ガス還元は、約０℃に保った０．０５Ｍ ＫＨＣＯ$_3$水溶液中で行なった。電解液及び気相中を十分炭酸ガスで飽和、置換させたのち、密閉系のセル中でスターラーで強く撹拌しながら任意の電位で定電位電解を行った。還元成生物の分析はガスクロマトグラフィー、スチームクロマトグラフィー及びＨＰＬＣで行った。

〈結果〉 定電位－１．７５Ｖ（ｖｓ．ＲＨＥ）で電解還元したときの銅被覆率と各種生成物の電流効率との関係を図に示した。図の右隅には単味銅電極を用いたときの結果を示した。水素（○）に注目すると、白金サイトが増えるにしたがって水素の発生量が多くなり、ほぼ白金サイト数に比例していることがわかる。一酸化炭素（●）については銅被覆率全般に渡って電流効率は低く１～２％の範囲で変化している。メタン（△）は水素の場合とは逆に銅サイトが増加するに従い電流効率も増加することが認められる。蟻酸（▲）については銅サイトが増えると共に電流効率も増加し、銅被覆率約０．８付近で最大電流効率約２３％となり、それ以上の被覆率では電流効率は減少する。エチレン（□）もまたメタンと同じく銅サイトが増加するにしたがい電流効率も増加するがメタンは被覆率０．５以下でも生成されているのに対し、エチレンは被覆率０．５以下ではほとんど生成されていない。このことは炭酸ガスからメタン、エチレンへの反応機構を考える上で大変興味深い。また銅被覆率の低い領域と１に近い領域に５～６％の未定量物質の生成が観測された。各被覆率での還元生成物の電位依存性については現在検討中である。



1A20

白金単結晶面上のＣｄ－ａｄａｔｏｍの吸着状態

山梨大学工学部 ○荒川克治，古屋長一

Adsorption state of Cd-adatom on Pt monocrystal electrode surface

K. Arakawa, N. Furuya (Yamanashi Univ.)

［目的］前報[1]において、白金単結晶面電極面上でのCu-adatomの吸脱着挙動について調べ、ボルタムグラムと表面白金原子の配列状態を示す配位数との対応が取れることを報告した。今回は、原子サイズがPtより大きいCdをadatomとし、その吸脱着挙動について調べた。

［実験］表面ディッピング法により単結晶指数面でのボルタムグラム（ｽｲｰﾌﾟﾚｲﾄ 50mV/S）を測定する。このとき、前処理として単結晶電極を1500℃で5秒間加熱後、H_2ガス中で冷却し、指数面を原子的平滑面とした。 電解液は、1×10^{-3}M Cd^{2+} + 0.5M H_2SO_4aqを使用した。

［結果］吸着波、脱着波を示すボルタムグラムが、Fig.1、Fig.2である。それぞれ図中には、配位数(CN)との対応が示されている。図から、表面原子の配列の相違により、異なるボルタムグラムを与えていることが分かる。脱着波の0.9v以上の波形は酸素波であり、これは水素波測定時の標準的な酸素波とほとんど変化がなく、Cd-adatom吸脱着後も電極表面に変化が無いことが確認できる。(111)を中心とするピーク郡は(111)テラス原子（配位数９）への吸脱着を、(100)を中心とするピーク郡は(100)テラス原子(配位数８）への吸脱着を示している。(311)を中心とする0.35V付近と0.65V付近のピークは、それぞれ(100)ステップあるいは(111)ステップの配位数７、１０の白金原子への吸脱着に対応している。他のピークについても図のような対応を取ることができ、Cdについても配位数との対応が取れることが分かった。各々の配位数の対応する吸着波のピークと脱着波のピークがほぼ同電位領域でみられ、Cd-adatomが可逆的に吸脱着することが分かる。さらにピークの電位領域を比較すると、配位数が大きくなるほど、対応するピークの存在電位領域が貴側にシフトすることが分かる。このことから配位数が大きい表面原子ほど、Cd-adatomの対する吸着エネルギーが強いと言える。

1)荒川、古屋、電化第56回大会要旨集、P.1(1989)

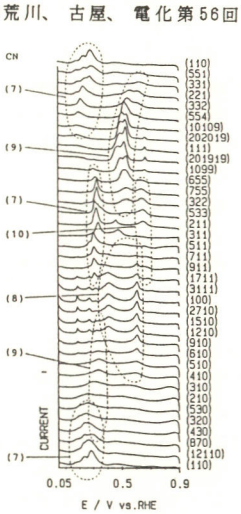


Fig.1

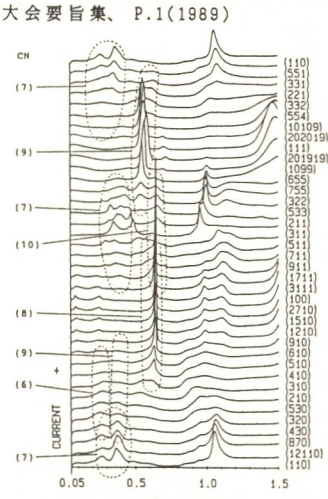


Fig.2

官能基に対するad－atomの触媒作用の違い

1A21

－エチレングリコール酸化誘導体について－

山梨大学工学部　○柴田正実，古屋長一，渡辺政広

Electrocatalytic effects of ad-atoms on functional group of ethylene derivatives

M. Shibata, N. Furuya and M. Watanabe　(Yamanashi Univ.)

［目的］ メタノール,エタノール等のアルコール化合物およびホルムアルデヒド,アセトアルデヒド,プロピオンアルデヒド等のアルデヒド化合物の酸化に対して 種々のad-atomの触媒効果を調べたところ、同種の化合物について 特徴的なad-atomの効果が見いだされた。即ちアルコール化合物に対してはSn, Ru以外は負の効果を示し、アルデヒド化合物に対してはGe, Sn, Sb, Biの賦活効果が大である。反応分子中の官能基の種類とこれらのad-atomの触媒作用に着目し、これらの関係を調べてきた。

今回は 分子が-CH_2OH, -CHO, -COOHの組合せであるエチレングリコール（ＥＧ）及びその酸化誘導体の酸化反応に対するad-atomの触媒効果を調べ、官能基と触媒作用の関係を 明らかにすることを目的とした。

［方法］ 種々の被覆率のad-atom(Cu,Ag,Hg,Ge,Sn,Pb,As,Sb,Bi,S,Se,Te等)修飾白金電極を用い、電位ステップ法で 酸化電流値を測定し、これを活性値とした。

［結果］ 表に各酸化反応に対するad-atomの触媒効果の一例を示す。＋は賦活効果，－は負の効果を表す。 -COOHのみで構成されるシュウ酸の酸化に対しては、すべての ad-atom種について触媒効果が観察されなかった。すなわちカルボキシル基は測定電位(0.6V以下)で不活性であることが分かった。-CH_2OHのみで構成されるＥＧ および-CH_2OHと-COOHから成るグリコール酸の酸化に対しては、Sn, Ruの効果が大であり、アルコール化合物に対する特有のad-atomの触媒作用が観察された。また -CHOのみで構成されるグリオキサール および-CHOと-COOHで構成されるグリオキシル酸の酸化についてはSnとともにSb, Biの効果も大であり、アルデヒド化合物に対する 特有のad-atomの触媒作用を示す。ここで -COOHは不活性であるので、グリコール酸の-CH_2OHとグリオキシル酸の-CHO基によって、各々,ad-atomの触媒作用は決定づけられると推察できる。

-CHOと-CH_2OHで構成されるグリコールアルデヒドの酸化では-CHO, -CH_2OHはともに酸化される可能性があるので、測定した酸化電流値がどの官能基の酸化に基因したものかを限定できない。そこで、単位時間当りの酸化生成物を液クロで定量分析し、生成物の種類とその生成速度から各々の官能基に対する種々のad-atomの効果を比較した。その結果、-CH_2OH の酸化に対してはアルコール化合物に対する特有のad-atomの触媒作用を示し、-CHOの酸化に対しては アルデヒド化合物に対する特有のad-atomの触媒作用を示すことが分かった。すなわち、ある官能基に対するad-atomの触媒作用は 他の官能基の影響を殆ど受けないことを意味する。

以上のように、ad-atomの触媒作用は官能基の種類によって特徴づけられ、その効果は各々の官能基に対して独立であることが分かった。

	ad-atom		
reactant	Sn	Sb	Bi
$(CH_2OH)_2$	+	-	-
$OHC-CH_2OH$	++	++	+
$(CHO)_2$	++	++	+
$HOOC-CH_2OH$	+	-	-
HOOC-CHO	++	++	+
$(COOH)_2$	-	-	-

ガス拡散電極を用いる塩酸合成燃料電池

1A22

○鈴木祐治、古屋長一（山梨大工）

Fuel cell for hydrochloric acid synthesis using a gas-diffusion electrode

Y.Suzuki, N.Furuya (Yamanashi Univ.)

［目的］現在塩酸は、食塩電解で製造した塩素と水素から塩化水素を合成し、水に吸収させてつくられており、塩素と水素が持つ化学エネルギーは熱エネルギーとして、ほとんど無駄に捨てられてしまう。そこで本研究ではガス拡散電極を両極に用い、塩素と水素を活物質とし、塩酸を合成しながら電気エネルギーを回収できる塩酸合成燃料電池を試作、その性能を評価した結果を報告する。

［実験方法］ガス拡散電極はカーボンブラックとＰＴＦＥから成る原料と集電体（水素極；銅エキスパンドメタル、塩素極；酸化ルテニウム被膜付きチタンメッシュ）をホットプレスする。触媒は水素極に0.56mg/cm^2の白金、塩素極に 0.5～2mg/cm^2 の白金－イリジウム(30%) を担持した。

作動面積12.56cm^2のガス拡散電極を極間 1mmで対向させ、その間隙に出来た電解液室にパルスポンプで塩酸を定流量供給した。活物質の水素、塩素は1atmで電極背面に供給した。作動温度は25℃前後、電解液の塩酸は1～10M、電解液の流量は 0.6～8mlとした。

［結果］塩素極の白金イリジウム量が 0.5mg/cm^2の場合、各塩酸濃度における電池の電圧－電流密度曲線を Fig.1に示す。開放電圧は 1Mにおいて1367Vと理論値を示し、2,4,6,8,10M の時それぞれ1294,1252,1210,1141,1084mVを示す。また分極曲線はほぼ直線的で水素－酸素燃料電池より分極値が著しく小さく、出力電圧の高いところで高電流密度となっており、高効率でエネルギー回収可能なことが明かとなった。電池性能は塩酸濃度が低い1Mが優れ、高くなると低下する。塩酸濃度が1Mから8Mに上昇すると 120mVの電圧低下となる。この結果から1M塩酸を電池へ供給して8Mの塩酸を合成する場合、電池出力は0.7V、0.3A/cm^2(0.21W/cm^2)となることが期待される。

塩素極の触媒量が 0.5mg/cm^2の場合、純水を電池内に 0.6ml/minで供給し供給し、0.3A/cm^2で放電したときの電池電圧の経時変化をFig.２に示す。初期の電池電圧の低下は電解液中に塩酸が合成されたことに依り濃度が上昇したからである。10分経過後、ほぼ一定の電圧 0.72Vを示し 1時間経過してもほとんど変化しない。また合成された塩酸量も電池の放電電気量から計算された値とほぼ同じであった。このことにより、電池に水素と塩素及び純水を供給して、塩酸を合成し0.72V,0.3A/cm^2の電力を回収可能であることが実証された。

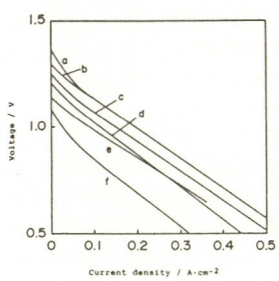


FIG.1

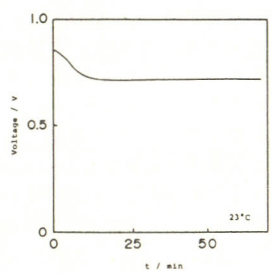


FIG.2

1A23

水－ホルムアミド混合溶液における酸化亜鉛の溶解挙動

山梨大学工学部・初鹿敏明

Dissolution of Zinc Oxide in H_2O-$HCONH_2$ mixtures

T. Hatsushika (Yamanashi Univ.)

１．溶媒－溶質間の相互作用が用いる溶媒組成により影響されることはよく知られており，数多くの研究がなされている。本研究は酸化亜鉛の溶解反応におけるホルムアミドの溶媒組成および加水分解の影響が大きいことを確かめ錯形成に及ぼす溶媒－溶媒間相互作用について検討した。

２．種々の組成に調製した混合溶液に酸化亜鉛を添加して，オイル浴上で撹はんしながら溶解した。24時間後の上澄み液を採取し，ＥＤＴＡキレート滴定法により求めた金属イオン濃度を酸化亜鉛の溶解量とした。また，混合溶液の組成による分解生成物は高速液体クロマトおよびガスクロマトなどにより調べた。溶液中の亜鉛化合物については生成した沈澱を真空乾燥して，Ｘ線回折および赤外吸収法により調べた。

３．図１にはＥＤＴＡ滴定による溶解量の測定結果を示す。ここで水にはほとんど溶解しない酸化亜鉛もホルムアミド－水混合液には非常によく溶解するが，溶液組成の影響を受け，水分量によりその溶解量が大きく変化していることが判明した。二つの極大を持つことは，酸化亜鉛の溶解反応が複数の配位子の配位を伴うことと，その過程で生成する亜鉛化合物が溶媒の加水分解反応による生成物分子を配位することにより溶解挙動が変化することを示している。ギ酸中ではギ酸亜鉛二水塩よりも無水塩は溶解しにくいことから，図１における溶解量の極大は中間組成の生成物によるものと考えられる。極大を示した二つの混合比における，120°Cでの飽和溶液を室温にまで下げた際に生じたそれぞれの沈澱はギ酸亜鉛の二水塩（$Zn(COOH)_2 \cdot 2H_2O$）にほぼ一致した回折パターンを示したことから，これらの生成物も同じような構造をとるものと思われる。図２は液体クロマトグラフの測定結果であり，酸化亜鉛の溶解曲線に対応した酸化亜鉛を含まない混合溶液における加水分解生成物の変化を示す。溶液中のホルムアミドの減少に対応するギ酸の生成量の極大がギ酸アンモニウムの生成する領域に一致して認められ，酸化亜鉛の溶解量，すなわち生成するギ酸亜鉛の量的の変化に対応している。

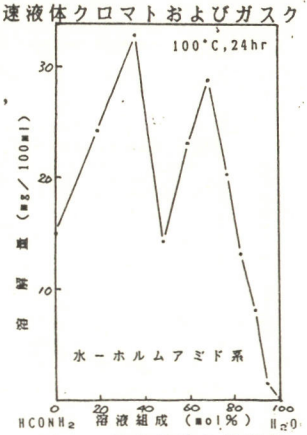


図１．酸化亜鉛の溶解量

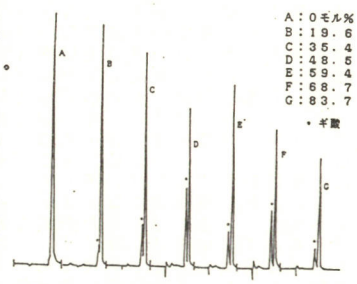


図２．混合溶液のＨＰＬＣ分析

1A24

電気化学的測定法によるFe(Ⅲ)(phen)$_3^{3+}$錯体とEDTAの配位子置換反応の速度論的研究

千葉大学工学部　　小林裕幸、°藤岡昌也、大川祐輔、大野隆司、水澤伸也

Kinetic Studies with Electrochemical Methods on the Ligand Replacement of Fe(Ⅲ)(phen)$_3^{3+}$ by EDTA

H. Kobayashi, M. Fujioka, Y. Okawa, T. Ohno, S. Mizusawa (Chiba Univ.)

1．目的　Fe(Ⅱ)-1,10-フェナントロリン(phen)錯体をedta溶液中でFe(Ⅲ)-phenに陽極酸化すると、このFe(Ⅲ)-phenとedtaの間で配位子置換反応が起こる。本研究では、この置換反応の反応速度について調べ、既に調べられているこれとは逆の反応であるFe(Ⅱ)-edtaとphenの置換反応の反応速度との比較を行った。

2．方法　測定法として回転リング-ディスク電極(RRDE)法を用いた。作用電極には固定金ディスク電極、回転金リング-ディスク電極を使用し、すべての測定は窒素雰囲気下で行った。

3．結果　図1(a)の実線はFe(Ⅲ)-edtaのサイクリックボルタンモグラム(CV)である。phenを含む溶液中で測定すると破線のようにFe(Ⅱ)-edtaの酸化のピークは減少する。一方、Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)-phenのCVの陽極、陰極のピーク対はFe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)-edtaのそれに比べてかなり貴の電位域に観察された。図1(b)の実線はFe(Ⅱ)-phenのCVである。edtaを含む溶液中で測定すると、破線のようにFe(Ⅲ)-phenが還元されるピーク高は減少する。以上のことは次のことを示唆している。Fe(Ⅲ)-edtaがFe(Ⅱ)-edtaに陰極還元されるとphenと配位子置換反応を起こす。この反応により生成したFe(Ⅱ)-phenはFe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)-edtaの陽極、陰極のピーク対が観察される電位域では酸化されないのでFe(Ⅱ)-edtaが酸化されるピーク高は減少する。一方、Fe(Ⅱ)-phenがFe(Ⅲ)-phenに陽極酸化されるとedtaと配位子置換反応を起こす。こうして生成したFe(Ⅲ)-edtaはかなり卑の電位域でないと還元されないので、Fe(Ⅲ)-phenが還元されるピーク高は減少する。以上のような錯体の酸化還元特性から、RRDE法ではリング電位ε_Rを図1に示した電位に設定して捕捉率（リング電流／ディスク電流）を求め、この捕捉率の電極回転速度依存性をデジタルシミュレーション法で解析することにより配位子置換反応の反応次数と反応速度定数を決定した。この結果、Fe(Ⅲ)-phenとedtaの置換反応は２次反応であり、反応速度定数の値は8.2×10^2 $mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$(20℃,pH3)であるとわかった。これに対しFe(Ⅱ)-edtaとphenの反応[1]では$2.2 \times 10^2 mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$と大差はなかった。その他本研究で得た速度論データは表1に示した。また本研究で得た速度定数はpHに依存し、このことはedtaの５つの解離種がそれぞれ固有の速度定数を持ち、そのそれぞれが独立してFe(Ⅲ)-phenと反応するという考えで説明できることがわかった。

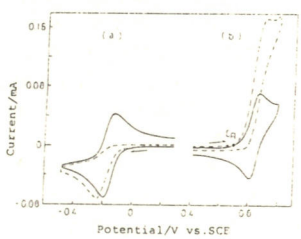


Fig.1 Cyclic voltammograms

Scan rate : 25mV·s^{-1}
(a) —— : Fe(Ⅲ)-edta 1.0×10^{-3}mol·dm^{-3}
---- : Fe(Ⅲ)-edta 1.0×10^{-3}mol·dm^{-3} + phen 5.0×10^{-3}mol·dm^{-3}
(b) —— : Fe(Ⅱ)-phen 1.0×10^{-3}mol·dm^{-3}
---- : Fe(Ⅱ)-phen 1.0×10^{-3}mol·dm^{-3} + edta 1.0×10^{-3}mol·dm^{-3}

Table 1 Kinetic data of ligand replacement reactions

Reaction systems	k/mol^{-1}·dm^3·s^{-1}	E_a/kJ·mol^{-1}	$\Delta S^{\ddagger}$/J·mol·K^{-1}
Fe(Ⅱ)edta^{2-}/phen[1]	2.2×10^2	29	-133
Fe(Ⅲ)(phen)$_3^{3+}$/edta	8.2×10^2	73	28

1)小林裕幸、小林正明、大野隆司、水澤伸也、日化、1986、1055.

1A25

カリックス［4］キノン還元体の陽イオン取り込み能

東京工業大学工学部、ˣ京阪セロファン　古賀康介、菅　耕作、藤平正道、ˣ森田　豊

Ion-pair Formation of Calix[4]quinone Anions

K. Koga, K. Suga, M. Fujihira, ˣY. Morita (Tokyo Institute of Technology, ˣKeihan Cellophane Co.)

１．４つの p-ベンゾキノン分子が 2,6 位においてメチレン基で結合した大環状化合物であるカリックス［4］キノン[1]のイオノホアとしての性質を調べる為に、この化合物の種々の還元状態における陽イオン取り込み能（イオン対形成能）を、サイクリックボルタンメトリーによって検討した。

２．陽イオン取り込み能を検討するために、ＤＭＦ溶液中におけるカリックス［4］キノンおよび参照物質である 2,6-ジメチル-p-ベンゾキノン（ＤＭＢＱ）のサイクリックボルタンモグラムの半波電位の陽イオン濃度依存性を測定した。サイクリックボルタンモグラムの測定には、支持電解質として0.1 Ｍテトラエチルアンモニウム（ＴＥＡＰ）、動作電極としてグラッシーカーボン電極、参照電極には飽和カロメル電極を用いた。また、内部基準としてフェロセンを用いた。陽イオン濃度は１Ｍ濃度のリチウム、ナトリウムおよびカリウムの過塩素酸塩溶液をマイクロシリンジを用いて一定量づつ加えて変化させた。

３．図１にはカリックス［4］キノンの、図２にはＤＭＢＱのフェロセン基準の半波電位のアルカリメタルイオン濃度依存性を示した。ＤＭＢＱでは第１波の半波電位は陽イオンに関係なくほとんど変化しておらず、キノンのモノアニオンのイオン対形成はほとんど起こっていないことを示している。一方、カリックス［4］キノンでは、第１波～第４波はそれぞれ１から４電子還元体の生成に対応し、分子内のキノン部位はモノアニオンの状態にあるにもかかわらず、そのの半波電位が電荷数の増大と共に著しくシフトしていることをほとんどシフトが大きく、強いイオン対形成を起こしていることが明らかである。この結果は、陽イオンが複数のキノンアニオンの酸素原子と溶媒を介さず直接接触して相互作用していることを示唆しており、この分子の環状構造と密接な関係があるものと考えられる。

1）菅、藤平、森田、電気化学協会第56回大会予稿集 p.12

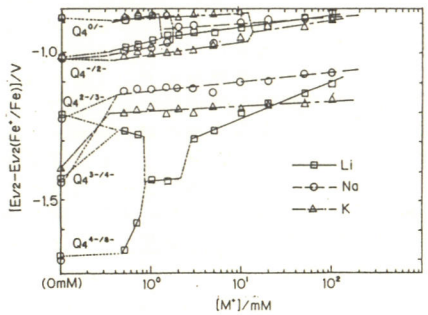


図１

カリックス［4］キノンの半波電位の陽イオン濃度依存性

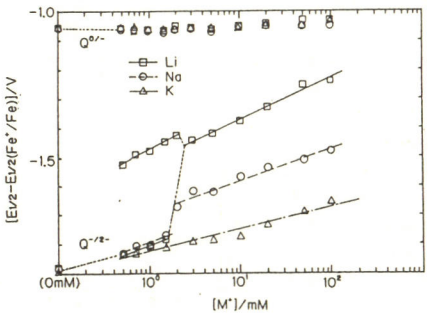


図２

ＤＭＢＱの半波電位の陽イオン濃度依存性

1A26

溶融塩の内部輸率測定手段としての向流電気泳動法の優位性

東工大総合理工　　岡田　勲

Isao Okada, Department of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology

The Merit of the Klemm Method for Determination of Internal Transport Number of Melts

１．目的　溶融塩は一般に単一塩としてより，混合塩として使われることが多い．混合塩の電気伝導度から構成イオンの輸率を求め移動度を求めると，イオン伝導機構をミクロ的見地から解釈できる．共通陰イオン（あるいは陽イオン）を基準とした構成陽イオン（あるいは陰イオン）の移動度は内部移動度といい，それに対応する輸率は内部輸率と呼ばれる．既存の内部輸率測定手段の確度・精度を比較検討する．

２．方法　溶融塩の内部輸率の測定法としては Hittorf 法（disc法）Klemm法（向流電気泳動法，又は column 法），ＥＭＦ法，ゾーン電気泳動法（layer法）などが知られている．Hittorf法は有名であるが，次の理由で確度・精度とも Klemm法に比べて劣っている．(1)前者では通電中に初期濃度が一定に保たれる領域はせいぜい面でしかないが，後者では巾を持った領域が存在する．(2) 前者では陽極室の濃度変化が小さいが，後者では大きく正確に測定できる．ＥＭＦ法は，２種類の混合塩にしか用いることができず，一方の塩の活量と，混合塩の起電力を別々に測定しなければならず，起電力の測定誤差が0.3mV程度以下でないと，濃度の薄い領域（モル分率0.1以下）の移動度を精度よく求めることができない．ゾーン電気泳動法はラジオアイソトープあるいは濃縮同位体を用いなければならず，外部移動度も求められる長所はあるが精度は良くない．

３．結果と考察　一例として我々が[1] Klemm 法で求めた溶融(Na, Ag)NO_3系の内部移動度，b，の等温曲線を他のグループが他の方法で求めた結果と比較して図１に示す．この系は Na^+と Ag^+の b が極めて近い系であり，またＥＭＦ法の行い易い系であるので，実験方法の優劣が明確に示されよう．また実験結果を輸率の形で表すことがしばしば行われるが次のことに注意すべきことを指摘したい．例えば，陽イオン１の内部移動度は $b_1=(\kappa V/F)(t_1^i/x_1)$ で表されるから（κ：伝導度 V：モル体積，t^i：内部輸率 F:Faraday 定数）一見小さく見える輸率の誤差±0.01でもx_1=0.05では b_1に換算すると±20 %の誤差に相当する．従って輸率の形で表すより相対内部移動度差，ε ($=(b_1-b_2)/(x_1b_1+x_2b_2)$) や b で表すほうが，誤差の実体をより明らかに示す上で優れており，Klemm 法は ε の値が直接求められる点でも優れている．

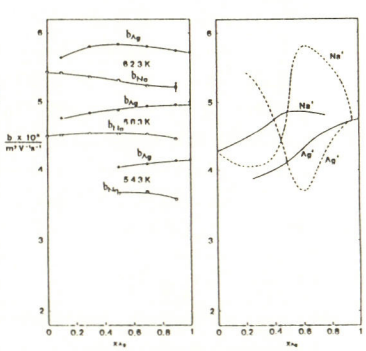


Fig. 1. Comparison of the isotherms of b measured by the Klemm method[1] (left), the EMF method[2](right: ---) and the Hittorf method[3] at 573 K (right: ——).

1) K. Ichioka, I. Okada and A. Klemm, Z. Naturforsch. 44a, 747 (1989).
2) J. Richter and E. Amkreutz, Z. Naturforsch. 27a, 280 (1972).
3) R. Connan, J. Chim. Phys. 70, 888 (1973).

1A27

溶融（Li－Cs）Cl系の内部移動度

東京工業大学総合理工学研究科　○堀ノ内 洋、岡田 勲

Internal Cation Mobilities in the Molten Binary System (Li-Cs)Cl.

H. Horinouchi, I. Okada (Tokyo Inst. Tech.)

1．目的　溶融二元系塩化物は、典型的な混合溶融塩系であり、この系の構成イオンの内部移動度は、溶融塩の電気伝導機構の解明に有力な情報を与える。これまで、混合溶融 (Li-Cs)Cl 系の内部輸率が EMF 法により求められている[1]が、我々は、内部輸率の測定で最も確度及び精度が優れていると思われる Klemm法により内部移動度の再測定を行った。

2．方法　実験は、ほぼ従来通りの方法によった。陰極室には、以前に報告した方法に従い溶融塩化鉛を用い金属鉛を析出させた。相対内部移動度差 ε を通常の方法で測定して、それより既報の電導度と密度のデーターを基にして Li^+とCs^+ の内部移動度 b_{Li}, b_{Cs} を求めた。測定温度は、913K と 973K とした。

3．結果　b_{Li} と b_{Cs} の等濃曲線を図1に示す。この図より明らかに Chemla 効果が起こっていることがわかり、以前の EMF法の測定結果(1100K) の傾向とほぼ一致している。また LiCl-KCl 系で報告した形とも類似している。内部移動度の逆数 1/b とモル体積 V の関係を図2に示す。これは、従来、我々が内部移動度に関して見い出してきた経験式

$$b = [A/(V-V_0)]\exp(-E/RT) \quad ----(1)$$

がこの系でも成り立つことを示している。ここで A, E, V_0 は着目するイオンに固有の定数である。LiCl の濃度が高い領域で b_{Li} が (1)式で示されるより下側（b_{Li} の逆数では上側）にずれる傾向がみられるが、これについては更に検討を要する。本実験の結果より、この系での伝導機構は、主としてクーロン相互作用によって支配されていると考えられる。

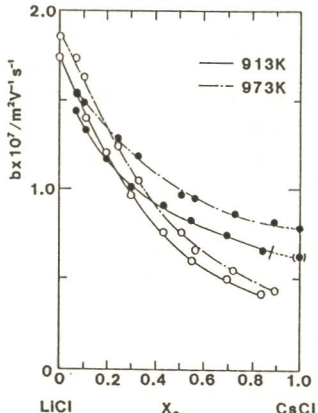


図1 (Li-Cs)Cl系の内部移動度.
○: b_{Li}, ●: b_{Cs} (点線部分は固相)

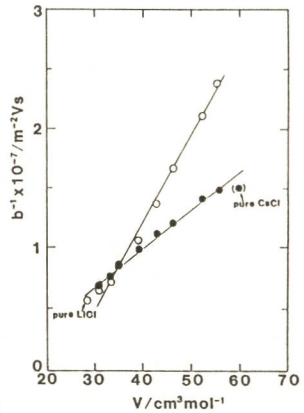


図2 内部移動度の逆数 vs. モル体積(913K).
○: b_{Li}, ●: b_{Cs}

参考文献 1) M. V. Smirnov, K. A. Aleksandrov, and V. A. Khokhlov, Electrochim. Acta, 22, 543 (1977).

1A28

中性子散乱による溶融 Li_2CO_3 の構造

（東工大総理工、高エネ研*、名大工**）○岡崎 進、大鳥範和、小田原修、岡田 勲、三沢正勝*、福永俊晴**

Neutron Diffraction Study on Structure of Molten Li_2CO_3

S. Okazaki, N. Ohtori, O. Odawara, I. Okada, M. Misawa*, and T. Fukunaga**
(Tokyo Inst. Tech., High Energy Phys. Inst.*, Nagoya Univ.**)

1．目的　溶融Li_2CO_3の液体構造に関しては、いくつかのX線回折による実験的研究や分子動力学計算がなされている。しかしながら、様々な他の実験事実の解釈との関連においても、また良好な分子動力学計算のためのポテンシャル関数を確立するためにも、CO_3^{2-}イオン内及びイオン間の構造共により精度の高い見積りが必要であると思われる。本実験においては、中性子散乱測定に基づいて基本的な構造パラメータのより正確な決定を試みたので、硝酸塩における結果と比較しながら報告する。

2．方法　測定には、高エネ研高速全散乱中性子分光器を用いた。試料は市販の$^7Li_2CO_3$(^7Li:99.95%)をそのままNi金属セルに充填し測定に供した。測定温度は1023 Kである。

3．結果　溶融$^7Li_2CO_3$に対する構造関数Q(S(Q)-1)を$^7LiNO_3$に対する結果と合わせてFig. 1に示す。Q=7 Å^{-1}以上の大きな波はCO_3^{2-}あるいはNO_3^-イオン内構造からの寄与と考えられるが、前者の方が短周期の挙動を示しており、C-OやO-O結合距離は前者の方が長いものであることは明かである。表1には、Q>7 Å^{-1}の構造関数に対して、Debyeの式を用いてイオン内構造パラメータをそれぞれ独立に最適化した際の結合距離に関する結果を示す。CO_3^{2-}の方が長いことは、別途行ったMO計算からも支持される。また、融体における方が、固体中よりも結合距離が長くなる傾向が見られる。これがイオンの置かれている場の違いによるものか、単に温度の差だけによるものかは明かでない。イオン間相関をより正確に求めるため、構造関数から、イオン内構造の寄与を取り除いたものに対してフーリエ変換を行った。得られた全動径分布関数の第一ピークは、Li-O相関のみによるものと近似でき、これについて通常のg_{LiO}を求めるべく規格化を行った。その結果をFig. 2及び表1に示す。Fig. 2において両系に見られる周期約0.3 Åの波はフーリエノイズであり、物理的意味はない。この波を除去した曲線が真のg_{LiO}である。Li_2CO_3,$LiNO_3$いずれもr=2 Å弱に明確な相関を有しているが、明らかに前者の方が高くまた鋭い。このように、温度が高い($LiNO_3$:673 K)にもかかわらず、g_{LiO}はLi_2CO_3における方が大きな相関を示しており、よりrigidな構造となっている。これは、偏光ラマン散乱測定[1]から求めた、CO_3^{2-}の方がNO_3^-よりも回転しにくい、という結果とよい対応を示している。

表1 構造パラメータ

	Li_2CO_3	$LiNO_3$
r_{CO}/Å	1.30	1.25
r_{OO}/Å	2.26	2.17
r_{CO}(solid)/Å	1.27	1.22
g_{LiO}^{max}	~4	~2

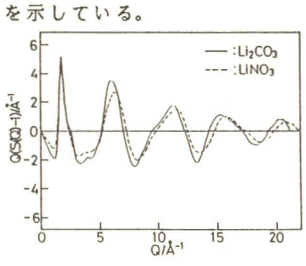


Fig. 1 Total structure functions.

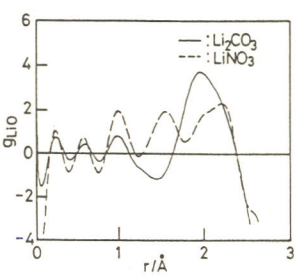


Fig. 2 Li-O pair correlation functions.

1) M. Matsumoto, S. Okazaki, and I. Okada, submitted to J. Chem. Phys.

1A29

フタロシアニン修飾ガス拡散電極によるCO_2還元

（山梨大工）○古屋長一・松井邦容

Electroreduction of carbon dioxide on gas-diffusion electrodes modified by phthalocyanines

Nagakazu Furuya, Kuniyasu Matsui(Yamanashi Univ.)

［目的］炭酸ガスの電気化学的還元においてフタロシアニン担持ガス拡散電極は優れた性能を示す。ガス拡散電極は、疎水性カーボンからなるガス供給層と触媒を担持する反応層からなる。この反応層中に３次元的な気液界面を持ち、また、電極の背面から連続的に炭酸ガスを供給及び電解生成ガスが排出できるために金属平板電極と比べて大電流密度で高効率の電解が可能である。さらに触媒であるフタロシアニンは中心金属を変えることで生成物が一酸化炭素、ギ酸、メタンと選択的に生成することができる。この中で銅フタロシアニン（以下Ｃｕ－Ｐｃと記す）はメタンが主生成物で一酸化炭素、ギ酸も生成する特異な触媒作用を持つ。フタロシアニンの性質はフタロシアニン環の水素を塩素、臭素等で置換することで変えることができる。そこで塩素、臭素で置換した銅フタロシアニンの触媒作用について調べた。

［実験方法］ガス拡散電極の反応層にＰｃを数mg担持した。担持したＰｃの置換基はCl,Br である。Ｃｕ－Ｐｃを担持したガス拡散電極をカソードに用い、アノードには白金を担持したガス拡散電極を用い、水素ガスで減極した。　カソード背面からＣＯ2 を一定流量で供給しながら室温にて定電流電解を行った。電解液は、CO2飽和 0.5M・KHCO3 溶液を用いた。生成物は、ガスクロマトグラフィーと液体クロマトグラフィーで分析し、生成物の電流効率の電位依存性を調べた。

［結果］-1.8V/RHE での水素を除い生成物の割合を求め比較した。置換基なしのCu-Pcではメタンが60.4%、一酸化炭素が31.2%、ギ酸が8.3% 生成する。置換基の導入によって新たな生成物は観測されなかった。置換基を導入するとメタン、一酸化炭素、ギ酸の生成割合は激変する。それぞれの置換基の異なるＰｃを担持したガス拡散電極での生成物の割合を表１に示した。塩素を１個導入すると主生成物はＣＯになりメタンの生成量は激減する。

塩素の数を増加するとＣＯが低下し、メタンが増加するけれども主生成物はＣＯのままである。この結果は電気吸引性の塩素の導入によって遷移金属のフタロシアニンの性質に近くなったと考えることができる。この結果はフタロシアニンの中心金属と置換基を変えることで触媒作用を広範囲に制御できる可能性を示したものとして意義深いと思われる。

表１

置換基	CH_4	CO	HCOOH
0	60.4	31.2	8.3
Cl－1	2.4	76.4	21.1
Cl－4	13.4	73.2	13.4
Cl－8	20.3	67.2	15.6
Cl－16	23.9	58.7	17.4
Cl-2,Br-12	12.2	48.8	39.0
Cl-11,Br-3	8.1	69.4	22.6

1A30

フタロシアニン修飾ガス拡散電極によるアンモニア合成

山梨大学工学部　○吉羽　洋、古屋長一

Ammonia synthesis on gas-diffusion electrodes modified by metal-phthalocyanine

H.Yoshiba, N.Furuya(Yamanashi Univ.)

［目的］穏和な条件下で窒素のアンモニアへの固定が、鉄フタロシアニン担持ガス拡散電極を用い電解還元することにより可能であった。また電解液の液性を替えることにより、アンモニア生成の効率向上と持続性の改善が可能なことを前回報告した。

今回の研究では金属フタロシアニンの中心金属を色々と替え、その影響を測定しアンモニア生成の効率向上と持続性の改善を試みた。その結果、金属フタロシアニンの中心金属の違いにより様々な特性が現われ、また中心金属を替えることにより効率、持続性の向上が認められたので報告する。

［方法］実験装置その他の条件は前報告と同様である。陰極及び陽極室にそれぞれ窒素、水素ガスを供給し、-0.4V（RHE）で25分間定電位電解を行なった。陽極には白金を0.56mg/cm²担持した電極、陰極にはそれぞれの金属フタロシアニンを約0.2mg/cm² 担持した電極を用いた。生成アンモニアの定量はネスラー試薬を電解液に加え吸光光度法で測定した。

検討した金属フタロシアニン（以下Pc）は中心金属がFe、Ni、Co、Pd、Pt、Cu、Zn、Al、Ga、Pt、H 、Ti、Sn、Pbの14種類であるである。

［結果］代表的な中心金属について -0.4Vの定電位電解をした時の経時変化を示す。Fig.1 は、中心金属が遷移金属であるFe、Ni、Co、Pd、Ptのアンモニア生成の電流効率をそれぞれ示してある。Fe-Pc については前回報告した結果と同様、電解開始直後の電流効率は1.6%であった。

Fig.2 は中心金属がSn、Pbの場合である。Sn-Pc において、電解開始直後の電流効率が今までの中で最高の値1.8%を示した。また経時変化も、Fe-Pc に比べ小さいことがわかった。

金属フタロシアニンの中心金属の違いによる電解開始直後のアンモニア生成効率の大きさはSn >Fe >Pd >In >Pb >Ti >Al >Cu >H >Co >Pt >Ni >Znの順になっており、Ga-Pc ではアンモニアは全く生成しなかった。

以上、金属フタロシアニンを担持したガス拡散電極を用い、窒素を電解還元するとフタロシアニンの中心金属の違いによりアンモニアの生成量の電流効率が大きく変わることがわかった。また、Sn-Pc を用いることにより更に効率と持続性を改善することができた。

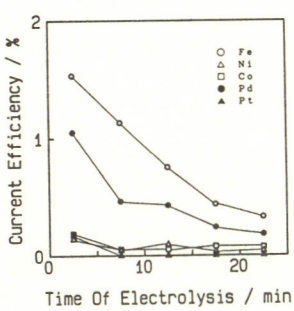


Fig.1

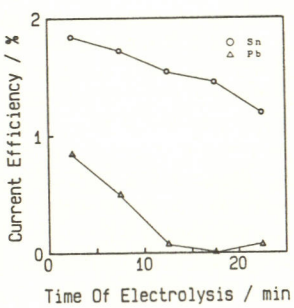


Fig.2

1A31　NaCl溶液電解時の酸素発生効率におよぼす強磁場(5T)の影響

（神戸商船大*、大阪電通大**、阪大基礎工†）○広井正男*、竹本保幸*、室谷正彰**、多田栄一†

The Effect of a Strong Magnetic Field(5T) on Oxygen Evolution Efficiency in Electrolysis of NaCl Solutions

M.Hiroi*, Y.Takemoto*, M.Muroya** and E.Tada †

(* Kobe Univ. of Mercan. Marine, **Osaka Electro-Commu. Univ., † Osaka Univ.)

1．目的　本実験は、超電導電磁推進に関する基礎研究の一つとして行なったものである。超電導電磁推進船では、強磁場作用下、海水に直流電流を、磁場に対して垂直に、流して推力を得る。したがって、強磁場作用下海水を電解しながら航行することになる。海水電解時に磁場を印加した場合、塩素発生を増大させるかどうかは重要な問題と考えられている。本報では、NaCl溶液電解中、アノードにおいて発生する酸素と塩素の比率が印加した磁場によって影響をうけるかどうかを検討した。

2．方法　Fig.1 に実験装置の概要を示した。5Tの磁場中で、3.5% NaCl 溶液の電解(30A dm^{-2})を行ない、塩素の発生量をヨウ素滴定により測定した。磁場発生には超電導磁石を用いた。クライオスタットの内筒の径は約80mm、超電導磁石の高さは約300mm 、5Tの磁場を発生させるのに必要な電流は約93A であった。電解セルは、磁場に対する電流の方向の影響を調べられるように、H型セル（Fig.1 に示したように、磁場に対して垂直に電流を流す）と円筒型セル（縦型、磁場に対して平行に電流を流す）を用いて測定した。電解液として、3種類の3.5%NaCl 溶液を用いた。(1) 3.5%NaCl, pH=5.0,(2) 3.5%NaCl, pH=9.5, (3) 3.5%NaCl, pH=8.7のリン酸緩衝溶液。電極は、アノード、カソード共に白金板を用いた。

3．結果

3.1 電流の方向－Fig.2 に、H型セル中 pH=9.5 の3.5%NaCl を電解したときの酸素発生効率の変化を示した。磁場を印加していない時には、電解時間を長くすると酸素発生効率は低下した。磁場を印加した場合には、電解時間を長くしても殆ど酸素発生効率は変化しなかった。磁場を印加した場合、酸素発生効率は90秒の電解で 2～5%高くなることが観測された。円筒型セル中での電解においても同様の結果が得られた。即ち、本実験では、磁場に対して電流の方向を変化させても著しい差は観測されなかった。

3.2 電解液の種類－緩衝作用のない pH=9.5 および pH=5.0の3.5%NaClの電解では、ほぼ同じ結果を得た。pH=8.7の緩衝溶液の電解では、電解時間を長くすると酸素発生効率は増加した。緩衝溶液の電解において磁場を印加した場合、酸素発生効率は約 2% 増加した。

これらの結果から、磁場の印加は、酸素発生効率を高める効果があり、少なくとも塩素発生を増大させないと結論してよいと思われる。

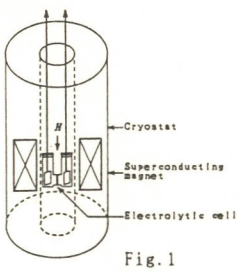


Fig.1

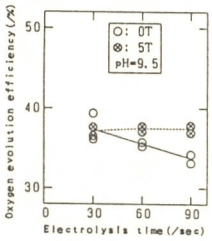


Fig.2

1A32

溶融塩におけるイオン輸送の非平衡熱力学

長崎大学　教養部　君塚英夫

Nonequilibrium Thermodynamics of Ion Transport in Fused Salt

Hideo KIMIZUKA, Junior College, Nagasaki University

1・目的　溶融塩におけるイオン輸送現象について非平衡熱力学的な検討を行なう。

2・方法　前報[1]において、電解質水溶液におけるイオンの拡散係数と当量電導度との非平衡熱力学的関係式

$$|Z_\alpha| F^2 D_\alpha / RT\lambda_\alpha = |Z_\beta| F^2 D_\beta / RT\lambda_\beta \qquad (1a)$$

$$= 1 - \lambda_{\alpha\beta} (\lambda_\alpha^{-1} + \lambda_\beta^{-1}) = F(\lambda_{\alpha\beta}) \qquad (1b)$$

を導いた。αとβはカチオンまたはアニオンを示す。Z は荷電数、F はファラデー定数、D は拡散係数、Rは気体定数、T は絶対温度、λ_α と λ_β は当量電導度、$\lambda_{\alpha\beta}$は電導度マトリックスの要素、$F(\lambda_{\alpha\beta})$ は系のイオン間相互作用を示す特性値である。上式は$F(\lambda_{\alpha\beta})$ ＝1のときにNernst－Einstein 式となる。

溶融塩については、イオンの自己拡散係数 D_α と D_β[2]、溶融塩密度 d と比電導度 κ[3]が温度の関数として知られている。輸率 t_α は次式より得られる関係

$$|Z_\alpha| D_\alpha / |Z_\beta| D_\beta = \lambda_\alpha / \lambda_\beta = t_\alpha / t_\beta \qquad (2)$$

により拡散係数から求められるので、当量式量を M とすると、イオンの当量電導度 λ_γ （$\gamma=\alpha$, β）が次式により計算できる。

$$\lambda_\gamma = M \kappa t_\gamma / d \qquad (3)$$

したがって、溶融塩について、式1を検証することができる。

電導度マトリックスの対角要素 $\lambda_{\gamma\gamma}$（$\gamma=\alpha$, β）は

$$\lambda_{\gamma\gamma} = \lambda_\gamma - \lambda_{\alpha\beta} \qquad (4)$$

によって求められるので、カチオン－アニオン間の相互作用を示す連結係数

$$q = \lambda_{\alpha\beta} / (\lambda_{\alpha\alpha} \lambda_{\beta\beta})^{1/2} \qquad (5)$$

も求められる。

3・結果　計算可能なデータが揃っていたのは、Li, Na, K, Rb, Tl, Ca, Sr, Ba, Pbの塩化物、Li, Na, K, Csの硝酸塩、NaI, Na_2CO_3の15種類で、これらについて、t_γ, $F(\lambda_{\alpha\beta})$, $\lambda_{\alpha\beta}$, q などの値をもとめた。TlClとPbCl については$F(\lambda_{\alpha\beta})<1$, $\lambda_{\alpha\beta}>0$, $q>0$, であったが、他の電解質については、これらの値の符号が逆になった。ただし、NaClは両方の性質を示す。いずれも、$F(\lambda_{\alpha\beta})\neq1$, $\lambda_{\alpha\beta}\neq0$, $q\neq0$ の結果を示すことは、溶融塩におけるイオン輸送について Nernst－Einstein 式が成立しないことを示す。

イオン間には少なくとも静電力が働いているので、イオン間相互作用を示す $\lambda_{\alpha\beta}$ や q はゼロでなく、イオン輸送が独立に起こると考えるNernst－Planck 及び Nernst－Einstein 式は成立しないことになる。同様のことが、荷電担体が2種以上ある固体電解質にもあてはまるものと考えられる。

1）E. Kumamoto, H. Kimizuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 2145 (1979).

2）化学便覧

3）電気化学便覧

1A33

中　止

含Ｔｌ廃水の処理

1A34

（東大工、横浜国大環境研*、同和鉱業**）○菊地英治、伊藤公紀*、藤嶋　昭、米沢孝司**、木村利宗**

A Treatment Method to Remove Thallium from the Waste Water

(The Univ. of Tokyo, Yokohama National Univ.*, Dowa Minig Co. Ltd.**,)　E. Kikuchi, K. Itoh*, A. Fujishima, T. Yonezawa**, T. Kimura**

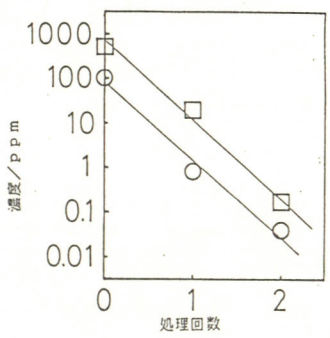
・緒言　タリウム（Ｔｌ）は毒性の強い重金属元素である。現在のところ工業的用途はほとんどないか研究室的には種々の用途がある。更に酸化物超伝導体の原料として注目され使用量は増加しつつある。しかし排水中からのＴｌの除去法で確立されたものはまたない。そこで我々は、Ｔｌ除去法の確立を目指し、ＤＯＷＡ鉄粉法のＴｌ処理への適用を検討したので報告する。

実験　ＤＯＷＡ鉄粉法による処理手順は以下の通りである。廃液をｐＨ３～４に調整し、激しく撹拌しつつ、鉄粉を廃液１ℓにつき１２.５ｇ加えた後、廃液１ℓあたり５０～１００mℓの過酸化水素水を１０～２０分間かけて徐々に加える。その後アルカリを加えｐＨを１０前後に上げ、しばらく撹拌を続けた後、高分子凝集剤を加えて沈澱を濾過分離する。この方法は、鉄の溶解で発生する２価の鉄イオンと過酸化水素によりフェントン反応を起こさせるもので、水酸ラジカルの強い酸化力を利用でき、３価のＴｌ水酸化物の沈澱形成と、活性鉄粉及び鉄の多核水酸化物錯体への吸着の相乗効果を期待できる。

また比較のために、Tl^{+}を次亜塩素酸塩でTl^{3+}に酸化した後、ｐＨを上げて沈澱させる酸化中和法についても実験を行った。この方法の手順の詳細については当日報告する。

モデル廃液として１００～５００ppmのTl_2SO_4水溶液とそれに酢酸を０.１vol.%加えたもの及びＴｌ濃度５００ppmでピリジン、キノン等を含む実際の廃液とを使用した。

結果と考察　酸化中和法では有機物を含まない廃液の残留Ｔｌ濃度を１ppm以下にすることができた。しかし有機物を多く含むときには数十ppmのＴｌが残留した。有機物によりＴｌの酸化反応が阻害されたためと思われる。ＤＯＷＡ鉄粉法でも同様に有機物の共存による処理効率の低下が見られた。また、低濃度の廃液の場合はＴｌを１ppm以下まで除去できたが、廃水中のＴｌ濃度が大きくなるにつれて残留Ｔｌ濃度も大きくなった。このことから、この処理を繰り返して行うことにより残留Ｔｌ濃度を更に低下させることができると考えられる。そこで酢酸を含むモデル廃液と実廃液に対しこの処理操作を繰り返して行い、各段階でのＴｌ濃度を測定した。その結果を図に示す。この図からＴｌ濃度は処理回数に対してほぼ指数関数的に減少しているのがわかる。そして処理を３～４回繰り返すことによりＴｌ残留濃度を０.０１ppm以下にできると考えられる。



図：　繰り返し処理結果

□：実廃液　○：モデル廃液

ＤＯＷＡ鉄粉法の処理コストはそれほど高くないのでこのままでも充分実用になると考えられるが、より少ない処理回数で同じ効果を得るための処理条件、処理システムの最適化などについて現在検討中である。

2A01

超微細な白金コロイド溶液を用いることによるｎ－Ｓｉ湿式太陽電池の高効率化

大阪大学　基礎工学部　　○八重真治、中戸義禮、坪村　宏

Improvement of the efficiency of n-Si photoelectrochemical solar cells by coating the n-Si with extremely small colloidal platinum

S.Yae, Y.Nakato, H.Tsubomura　(Osaka Univ.)

１．太陽光エネルギーはクリーンな新エネルギーとして最近再び注目されてきている。太陽電池はその有力な利用方法であり、現在、高効率化と低コスト化を目的として研究が活発に行なわれている。我々は、これまでに、n-Si半導体表面に超微細な金属アイランドをつけ、金属のついていない部分を薄い酸化膜で覆ったものを湿式太陽電池の光電極に用いると、非常に大きな開回路光起電力(V_{oc})が発生することを明らかにした[1]。また、この電極上に透明導電性固体薄膜を蒸着すると高効率、低コストの固体太陽電池を作製することが可能であることも示した[2]。さらに高効率化をはかるためには金属アイランドをnmスケールでよく制御してつける必要がある。以前、新しい方法として白金黒を分散、担持する方法について報告した[3]。今回は、安定な白金コロイドを作製して付着する方法を試みたので報告する。

２．白金コロイド溶液は、分散媒($n\text{-}C_6H_{14}$)中にH_2PtCl_6水溶液をミクロエマルジョン化してN_2H_4で還元するミクロエマルジョン法[4]および溶媒($CHCl_3$)に溶かした陰イオン交換体で$PtCl_6^{2-}$イオンを抽出しHCHOで還元する溶媒抽出法[5]によって自作したもの、また、田中貴金属社製(分散媒:水)のものを用いた。単結晶n-Siウェハー(8mm角)を洗浄、エッチし、場合により濃硝酸中で処理して表面にSiO_x膜を形成した。この上に白金コロイド溶液を滴下し、乾燥後、水素気流中300～350℃で10～15分間熱処理した。光電流－電位特性は8.6M HBr/0.02M Br_2 をレドックス系とし、擬似太陽光(AM1,100mW cm^{-2})を照射して測定した。

３．主な結果を表１に示す。いずれの白金コロイド溶液を用いた場合にも、V_{oc}は、真空蒸着により白金の連続膜で被覆したもの(0.28V)よりもずっと大きくなった。また、今回のミクロエマルジョン法によるコロイド溶液を用いた場合の光電変換効率は11.0%(表1-2行目)となり、以前に白金黒を用いた場合(表1-5行目)よりも大きくなった。しかし、V_{oc}は、H_2PtCl_6の水素還元による方法(0.660V)や白金を真空蒸着したのちアルカリエッチする方法[1](0.685V)のものより小さい。ＳＥＭによる観察から求めたn-Si上の白金粒子の大きさは、今回用いた白金コロイドの場合いずれも0.1～1.0μｍであった。しかし、Ｘ線回折から求めた白金の粒径はいずれも10～15nmとなった。また、田中貴金属社製のものはＴＥＭ観察より一次粒子径が1～2nmであるとされている。以上のことから、n-Siに担持した際に、白金コロイドが凝集して粒径が大きくなったためにV_{oc}が期待されるほど大きくならなかったと考えられる。今後、担持方法を工夫して白金コロイドが凝集しないようにできれば、特性を一層向上させることが出来ると思われる。

1)Y.Nakato,et al.,J.Phys.Chem.,92,2316(1988). 2)Y.Nakato,et al.,Jpn.J.Appl.Phys.,28,L261(1989). 3)八重、藤井、中戸、坪村、日化第58春季年会予稿2IB08,P.96(1989). 4)M.Boutonnet,et al., Colloids and Surfaces,5,209(1982). 5)K.Meguro,et al.,Bull. Chem.Soc.Jpn.,61,341(1988).

表１．n-Si電極の太陽電池特性

コロイド作製法(Si表面処理法)	V_{oc}/V	j_{sc}/mAcm^{-2}	F.F.	η^s/%
ミクロエマルジョン法　電極１	0.633	23.3	0.547	8.06
(HF-エッチしたn-Si)　電極２	0.590	26.9	0.693	11.0
溶媒抽出法(濃硝酸処理n-Si)	0.610	24.6	0.648	9.72
田中貴金属社製(濃硝酸処理n-Si)	0.600	22.9	0.626	8.60
白金黒(HF-エッチしたn-Si)	0.620	22.8	0.677	9.59

j_{sc}:短絡光電流 F.F.:曲線因子　η^s:変換効率

2A02

n-Si／メタノール湿式太陽電池の解放起電力の温度依存性

（大阪大学　基礎工学部）　小林　光，千神昭彦，坪村　宏

Temperature-dependence of the open curcuit photovoltage of n-Si/methanol photoelectrochemical cells

Hikaru Kobayashi, Akihiko Chigami, Hiroshi Tsubomura　(Osaka University)

１．Si電極をメタノール溶液に浸すことにより，Siの酸化，溶解を防ぐことができ湿式太陽電池とすることが可能である。この構造を持つ太陽電池は作製が非常の簡単でかつ大きな光起電力が得られることが分かっている。本研究ではこの湿式太陽電池の解放光起電力V_{oc},の温度依存性を測定することにより，Si内での電子－空孔再結合や障壁の高さに関する情報を得た。

２．希フッ酸でn-Si電極をエッチした直後，メタノール溶液に浸しV_{oc}の温度依存制を観測した。電解質は$LiClO_4$，酸化還元対は50mM $(CH_3)_2Fc$，(Fc=フェロセン) 5 mM$(CH_3)_2Fc^+$であり光源として擬似太陽光 (AM1,100mWcm^{-2})を用いた。

３．図１にn-Si/メタノール湿式太陽電池で得られたV_{oc}の温度依存性を示す。V_{oc}は通常のp-n接合固体太陽電池の590mVに比べ大きく室温で640mV，-75 ℃では800mV以上である。V_{oc}は次式で与えられる

$$V_{oc} = n_1 n_2 kT \ln\frac{J_{ph}}{J_{mi}+J_{ms}} = n_1 n_2 kT \ln\frac{J_{ph}}{C_1 T^{\frac{3}{2}}\exp(-e\phi/kT)+C_2 T^{\frac{3}{2}}\exp(-E_G/kT)} \quad (1)$$

ここでn_1はSi内部での再結合で決定される理想因子，J_{ph}は光電流，J_{mi}, J_{ms}はそれぞれ少数キャリアー，多数キャリアー暗電流，φは障壁の高さ，E_Gはバンドギャップエネルギー，C_1, C_2は温度に依存しない定数である。n_2はヘルムホルツ層，及びSiの容量，C_H, C_{Si}により決定される因子で次式で定義される。

$$n_2 = (C_H + C_{Si})/C_H \quad (2)$$

(1)式より，少数キャリアー暗電流は多数キャリアー暗電流より温度依存性が強いことが分かる。従って室温では少数キャリアー支配でありこのためにプロットの傾きが低温のものに比べ大きいと予想される。(1)式よりV_{oc}の温度依存性から障壁の高さ及びn値を求めた。ドナー密度3.5×10^{18}cm^{-3}のSi電極ではn値は1.02，障壁の高さは870mVであった。また5×10^{15}cm^{-3}のSi電極では，それらは1.06及び1020mVであった。3.5×10^{18}cm^{-3}ドナー密度では，n_2=1.02なのでn_1=1 となり表面再結合及び空乏層内再結合がほとんど起こっていないことを示す。5×10^{15}cm^{-3}ドナー密度ではn_2=1 であるためn_1=1.06 となり，これを空乏層内の再結合がある程度起こっている為と結論した，3.5×10^{18}cm^{-3}ドナー密度の障壁の高さは5×10^{15}cm^{-3}ドナー密度のものより約150mV低くなっている。これはヘルムホルツ層内の電位勾配によるもの(50mV低下)及び空乏層が狭くなることにより多数キャリアーがこれをトンネル的に通過することによる(100mV低下)ものとした。

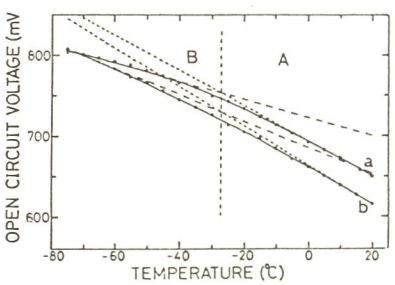


図１ V_{oc}の温度依存性
a:ドナー密度3.5×10^{18}cm^{-3}
b:ドナー密度 5×10^{15}cm^{-3}

2A03

電気化学的手法による半導体電極へのイオンドープ

（大阪大学　基礎工学部）°武田宣輝，菅原　宏，小林　光，坪村　宏，

Ion dopoing into the semiconductors by means of electrochemical technique

Nobuteru Takeda, Hiroshi Sugahara, Hikaru Kobayashi, Hiroshi Tsubomura (Osaka University)

1．　太陽電池の特性，特に光起電力は半導体のフラットバンド電位に大きく依存する。本研究では，電気化学的手法を用いて，シリコン酸化膜及びシリコン窒化膜中にイオンを閉じ込めることにより，フラットバンド電位のシフトを起こし障壁の高さを高める方法を見い出した。

2．　bareなSi電極，15Åのシリコン窒化膜が存在するSi電極，15Åのシリコン酸化膜が存在するSi電極を，$LiClO_4$又は，$NaClO_4$の1Mアセトニトリル溶液に浸しその電位を走査した。フラットバンド電位のシフト量は容量－電位測定により決定した。

3．　図1に電位走査回数とフラットバンド電位のシフト量の関係を示す。フラットバンド電位のシフトはn型，p型両種類の電極ともに正電位側にシフトした。$NaClO_4$を電解質として用いた場合のシフト量は$LiClO_4$を用いた場合の約1/2であった。これはフラットバンド電位のシフトに電解質中の陽イオンが関与していることを示している。図2にフラットバンド電位シフト前後の電極について観測されたXPSスペクトルを示す。

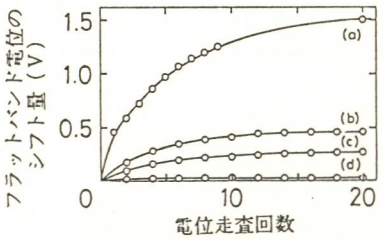


図1 (a) 15Å Si_3N_4/n-Si in CH_3CN of 1M $LiClO_4$
(b) n-Si in CH_3CN of 1M $LiClO_4$
(c) n-Si in CH_3CN of 1M $NaClO_4$
(d) 15Å SiO_2/n-Si in CH_3CN of 1M $LiClO_4$

フラットバンド電位シフト後には，2.4eVシフトしたSi2pピーク，及びO1sピークが観測され，Si酸化膜が形成されていることが分かる。酸化膜のSi2pピークとバルクSiの2pピークの強度比より酸化膜の膜厚を15Åと見積った。またLi1sピークが55.8，57.8eVに観測され，それぞれLi，Li^+によるものと同定した。従ってフラットバンド電位のシフトは，酸化膜中に存在するLi^+イオンによるものと結論した。シリコン窒化膜では，フラットバンド電位のシフトはさらに大きく，1eV以上に達した。これは，シリコン窒化膜がシリコン酸化窒化膜に変化するときに同時にLiイオンを取り込むためで，窒素にLiが配位しているものと思われる。一方，酸化膜ではシフトは観測されなかった。これは，Liイオンは酸化膜や酸化窒化膜形成中には侵入するが，それらの形成後には侵入しないことを示している。本研究で観測した正電位側のフラットバンド電位のシフトは，p型半導体を用いた場合は障壁の高さの増加に対応しており，これをMIS型太陽電池や湿式太陽電池に応用した場合，光起電力の増加が期待できる。

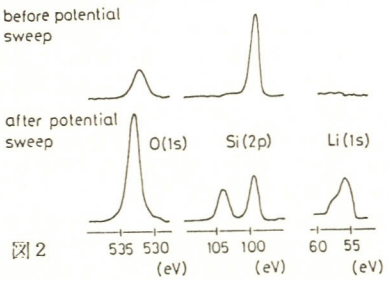


図2

2A04

CdS単結晶電極表面の電子移動活性のあるバンド内準位

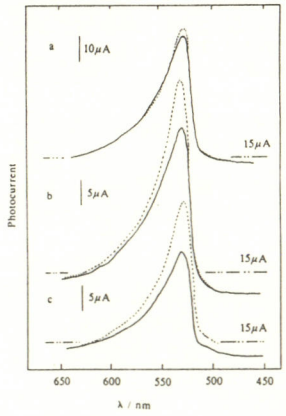
理化学研究所　　o中林　誠一郎　　吉良　爽

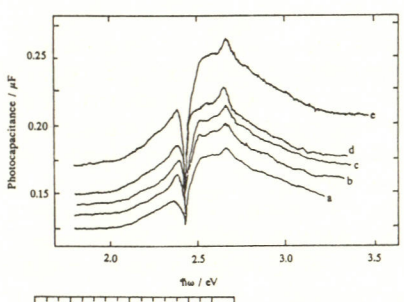
Passivation of Recombination by Optical Two-Colour Excitation on CdS Photoanode.

ICPR (RIKEN)　S.NAKABAYASHI and A.KIRA

目的　　半導体電極の光励起に於いて、光の進入長は、入射光のエネルギーが大きくなるに連れて短くなる。光の進入長が短くなると、電荷分離に比べて表面再結合の寄与が大きくなり、光電流の量子効率は減少する。このとき、短波長の光と同時に禁制帯幅よりエネルギーの小さな赤い光を照射すると，表面再結合が著しく抑制されることをCdS単結晶電極について見いだした。光電流に対する赤色光の偏光及び入射角依存性，光容量スペクトル、電位変調反射スペクトル等を測定し、その結果を組み合わせると、この再結合中心は、電極最外層に局在するのではなく、表面から内部へ向かって空間分布を持っていることが判ったので報告する。

実験および結果　　電極の光溶解が起こらないことが知られている硫酸イオンを高濃度に含んだ電解液に電極を漬けて，全ての実験を行った。アルゴンイオンレーザーからの351及び，364nmの光に、Xeランプから分光した赤色光を加え，レーザー光の強度変調に同期した光電流を測定した。このとき、赤色光の波長、入射角、偏光を変化させて作用スペクトルを測定した。その典型的な結果を図1に示した。ここで，a->cに向かって，入射角は増大し，実線及び点線は、それぞれ，s/p偏光を示している。図2は、分光光源のみを用いた光容量の作用スペクトルであり，電極電位はe方向にフラットバンドに近づく。2.4eV依りも高エネルギー側のピークは、単照射の光電流の作用スペクトルと形状がよく一致した。2eV付近から立ち上がるピークは、再結合中心の光イオン化に対応している。このピークの低エネルギーおよび高エネルギー側のしきい値は、図1で示した二重照射の作用スペクトルのしきい値とよく一致した。





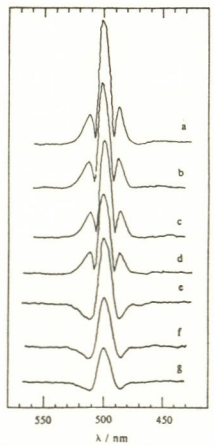


図3は、電位変調反射(EER)スペクトルであり，フランツーケルディシュ振動がよく観測されている。図中，g->aに向かって変調幅が増大している。電位変調幅と500nmの波高は、原点を通る比例関係にあった。

考察　　非偏光二重照射作用スペクトルの強度は、入射光のエネルギーに対して二次で増加した。この結果は、再結合中心が間接遷移型のバンドを形成していることを示唆する。このバンドが、最外層に局在する二次限のものであれば、結晶運動量の保存から入射光の偏光に依存して光励起の断面積が変化するはずである。しかし、図1で示した入射角・偏光の依存性は、表面反射を補正したフレネル-オプティクスの範囲で説明することができ、光励起断面積は偏光方向に独立であることが判った。さらに、EERスペクトル強度が変調幅と比例関係にあることは、表面準位密度が少なく，Helmholtz層への電位降下が無視できることを意味している。以上の実験事実は、再結合中心が結晶最外層に局在するバンドではないことを示している。

2A05

CdSの光電気化学挙動に関する再検討

（岐阜大学工学部）　○市橋由成，箕浦秀樹，杉浦　隆，上野康定

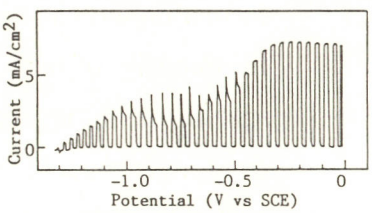
Reconsideration of photoelectrochemical behavior of CdS

Y. Ichihasi, H. Minoura, T. Sugiura, Y. Ueno (Gifu Univ.)

目的：CdS/S^{2-}系は再生型光電気化学電池の発端となった系として、我々のグループも含めて数多くの研究報告がなされている。そのポイントの一つはS^{2-}イオンによりフラットバンド電位(V_{fb})が著しく卑にシフトすることであり、その値は研究者により多少の差はあるものの、-1.3～-1.5V（vs SCE 以下同じ）とされてきた。これに対し、最近 Memmingらは表面を清浄化処理した単結晶CdS電極を用いた実験により、従来の定説を覆し、S^{2-}イオンの有無には無関係にV_{fb}が本来的に約-1.8Vにあるとの結論を報告した[1]。この点はCdS電極のEnergeticsの基本に関わることであり、我々も再検討を行った。

実験方法：CdS電極には焼結法により得た多結晶とc面を出した単結晶を用いた。機械研磨、化学エッチング、水洗したのち測定に使用し、インピーダンス特性、電流-電位特性へのS^{2-}イオンの影響を調べた。

結果：多結晶CdSのV_{fb}は、既に報告されたように[2]S^{2-}の濃度に依存することをインピーダンス測定により確認したが、O_2またはH_2O_2を含む0.1M K_2SO_4溶液中、-1.1Vで Memmingらと同様な清浄化処理をしても卑方向へのシフトは確認されなかった。また、0.5M Na_2SO_4 溶液中での電流-電位特性によれば、Memmingらの清浄化処理には無関係に光電流の立ち上がり電位は約-0.7Vであった。図に0.5M Na_2SO_4+0.005M Na_2S溶液中での電流-電位特性を示す。この場合には、約-1.3V から立ち上がる第一段階と約-0.7Vから立ち上がる第二段階とのふたつの光電流がみられる。約-0.7Vからの光電流の再度の立ち上がりは光アノード溶解反応によるものであるが、これは溶解電位がこの電位にあると考えるよりも、S^{2-}イオン存在下であってもその電位にV_{fb}があると考える方が合理的である。第一段階の光電流はS^{2-}イオンの濃度とともに増大し、約-1.1V～-0.5Vにみられる過渡応答は小さくなった。このことから第一段階の光電流は、S^{2-}イオンが吸着したことによりV_{fb}が約-1.3Vにシフトし、その電位から立ち上がるが、S^{2-}イオンが低濃度のためそれの拡散が律速になっているものと考えられる。また断続光照射時にみられる過渡応答は、暗時に過剰に吸着したS^{2-}イオンの酸化による大きな光電流が一時的に流れ、その後S^{2-}イオンの補給が律速となった定常状態になるまで光電流が減少するために生ずると考えられる。我々は以前にCdSのV_{fb}は約-0.8Vにあり、S^{2-}イオンの吸着した部分では負の帯電のためにそれが約-1.4Vと卑にシフトし、バンド構造の異なる二つの部分が共存するという考えを提出したが[3]、今回の結果もこれにより解釈できることがわかった。



I-V curve of Cd(0002) surface
Xe lamp 50 mW/cm²
0.5M Na_2SO_4 + 0.005M Na_2S

1) R. Memming et al., J. Phys. Chem., 92, 3476 (1988).
2) H. Minoura et al., Chem. Lett., 1976, 1279.
3) 箕浦ら、日本化学会誌、1977, 487.

2A06

カドミウムカルコゲナイド半導体電極の光電気化学エッチングパターンの解析

岐阜大学工学部　　○肥田正信、　杉浦　隆、　箕浦秀樹、　上野康定

The analysis of photoelectrochemical etching patterns of cadmium chalcogenide semiconductor electrodes

M. Hida, T. Sugiura, H. Minoura, Y. Ueno (Gifu Univ.)

1．目的　n型化合物半導体電極の表面処理方法のひとつに、光生成した正孔により半導体自身が溶解することを利用した光電気化学エッチング法がある。これまでに演者らは、多結晶CdS, CdSe電極において、光電気化学エッチングにより結晶の配向性に依存したエッチングパターンが形成されることを報告した[1]。本研究では、このパターンの生成機構を調べるため、CdSe電極の光電気化学エッチングパターンの分極電位およびキャリア密度依存性について検討した。

2．方法　多結晶電極はCdSe粉末(99.9%)を加圧成形して得られたペレットを600～900℃で熱処理して作成した。また、キャリア密度を変化させるため、必要に応じて原料粉末に0.01%の$CuCl_2$を添加した。光電気化学エッチング処理は、通常の３電極形式のセルを用いて1M NaCl水溶液中で光照射して行なった。エッチングパターンの観察はＳＥＭにより行なった。

3．結果　CdSe電極の1M NaCl水溶液中の光照射下での分極特性を図1に示す。光電流は約-0.3V（vs.SCE,以下同じ）から立ち上がり、約+0.2Vで飽和しているのがわかる。図２にA,B各電位で光電気化学エッチングを行なった後の多結晶CdSe電極の表面ＳＥＭ像を示す。これまでの結果から、このような層状構造を示すのは、ウルツ鉱型構造をもつCdSeのｃ軸に平行な結晶面をもつ結晶粒であることがわかっている[1]。a),b)を比較すると、このエッチングパターンの各層の厚さは、エッチング電位が貴なほど増加していることがわかる。また、b),c)を比較すると同じエッチング電位では、Cuをドープしたキャリア密度の低い電極のほうが層が厚くなっているのがわかる。これはこの層の厚さ方向への光溶解が半導体／溶液界面に形成される空間電荷層の厚さによって制限されるためと考えると説明できる。すなわち、層の厚さ方向の溶解が進んで層の厚さが空間電荷層の厚さと同程度になると空間電荷層の電位勾配が減少し、溶解が抑制されると考えられる。電位が貴なほど、あるいはキャリア密度が低いほど空間電荷層は厚くなるので、エッチングパターンにおける層の厚さは増加すると考えられる。

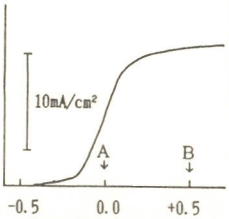


図1．CdSe電極の1M NaCl水溶液中の光照射下での分極特性

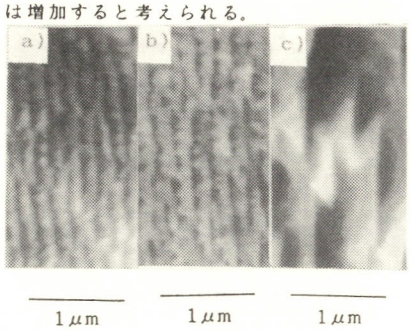


図2．A，B各電位における層状構造の光電気化学エッチングパターン
a）電位：A，$N_D \approx 10^{18}\,cm^{-3}$
b）電位：B，$N_D \approx 10^{18}\,cm^{-3}$
c）電位：B，$N_D \approx 10^{16}\,cm^{-3}$

1) 杉浦　隆，箕浦秀樹，上野康定，電気化学，54，612(1986).

特 2A07

LUMINESCENT PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR-DERIVED INTERFACES

Arthur B. Ellis, Department of Chemistry, University of Wisconsin-Madison
Madison, WI 53706 USA

The steady-state photoluminescence (PL) of semiconductors is sensitive to physicochemical interactions occurring at the surface of the solid. These effects will be illustrated using II-VI and III-V semiconductors that engage in adduct formation with a variety of Lewis acids and bases. Adduct formation perturbs the PL intensity of homogeneous semiconductors and the PL spectral distribution of spatially inhomogeneous semiconductors. For homogeneous semiconductors, a dead-layer model is used to calculate the change in depletion width resulting from exposure of the solid to species in the gas phase and in solution. The Langmuir adsorption isotherm model can be used to extract the adduct equilibrium constant from variations in PL intensity. Correlations of depletion widths and equilibrium constants with molecular steric and electronic properties will be presented. Corresponding time-resolved measurements will be discussed.

2A10 ＣｄＳ／電解質溶液界面でのエレクトロルミネッセンス

北海道大学理学部　魚崎　浩平、○村越　敬、喜多　英明

Electroluminescence measurement of CdS

K. Uosaki, K. Murakoshi, H. Kita (Hokkaido Univ.)

1. 半導体電極上での電子移動反応機構の理解の為には半導体のバンド構造、表面準位などについての検討が不可欠である。エレクトロルミネッセンス（EL）は、表面より注入される少数キャリアーが発光に寄与するため表面状態を鋭敏に反映する。n-CdS の EL スペクトルでは、バンド端発光とサブバンド発光によるピークがみられるがそれらの強度比、スペクトルの形などは溶液内酸化還元種、電極電位、時間等に依存し変化する。本研究では、EL測定により電気化学反応過程における半導体電極表面状態の変化を追跡し反応機構、生成表面準位についての検討を行った。

2. n-CdS 単結晶を 20% HCl でエッチング後、窓を備えた2極室型セルにて電気化学－EL 測定を行った。EL スペクトルは電位をステップして、その際の発光をモノクロメーターで分光、PMT で検出、フォトンカウンターにて計数することによって得た。EL強度－電位依存は、バンドパスフィルターを透過させたELをオプティカルパワーメーターを用いサイクリックボルタンメトリーと同時に測定することにより得た。溶液には 1M NaOH、正孔注入には H_2O_2 又は $K_2S_2O_8$ を用いた。参照電極には、銀／塩化銀電極を使用した。

3. 図1 に n-CdS（Cd面）の電位を 1M NaOH - 0.15M $K_2S_2O_8$ 中で -500mV から -1400mV にステップした際に得られる ELスペクトルを示した。505nm 、700nm にそれぞれ鋭いバンド端発光、ブロードなサブバンド発光によるピークがみられる。強度比は約 10 対 1 とサブバンド発光強度が弱いことが分かった。また、 -500mV から -1400 ～ -1700mV の範囲への電位パルスでは、各ピーク波長における発光の減衰はバンド端発光の方が速かった。図2 に電流および EL （サブバンド発光）強度の電位依存性を示した。エッチング直後の電極では、還元方向走査時に電流ピークとほぼ対応する発光強度変化がみられた（図2(a)）。2回目以降の走査では、全体的にに発光強度が減少した。また、電流は 1回目とほぼ同様であるにもかかわらず、発光強度は -1200mV と -1450mV の 2 ヶ所にピークを示す様になった（図2 (b)）。 同様の結果がバンド端発光に関しても得られたが、サブバンド発光に比べて -1200mVの発光ピークは明確ではなかった。以上より、電位を -1500mVまで走査することによって還元反応により新たな表面準位が生成するのが分かった。さらに同様の検討を n-CdS の S面、H_2O_2 による正孔注入などについても行い反応機構について考察した。

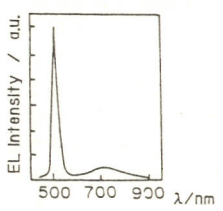


図1 EL スペクトル
n-CdS（Cd面）
1M NaOH - 0.15M $K_2S_2O_8$
ステップ電位 -500mV→-1400mV

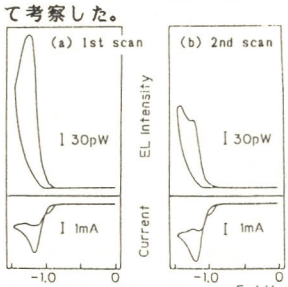


図2 EL 強度、電流の電位依存性
n-CdS（Cd面）、サブバンド発光

2A11 Observation of Electroluminescence (EL) rise time at n- SiC by applying potential pulse having fast rise time (ns)

*A.Manivannan,k.Hashimoto,T.Sakata and *A.Fujishima

Institute for Molecular Science,
*Dept.of Synthetic Chem., The University of Tokyo.

Study of the dynamics of Electrochemical Luminescence (EL) is of importance in understanding the transport of charge carriers at semiconductor/liquid junctions. The use of transient techniques in EL studies provide useful information on the bulk properties of semiconducrtors such as the energy levels of the dopants or impurities etc., as well as the surface states and on the electrochemical reactions at those electrode surfaces. Moreover, the kinetics of heterogeneous reactions occurring are normally determined by a sequence of steps involving both transport through the solution phase and the transfer of charge at the ineterface. It is necessary to obtain response data over very short times in order to understand the fast electrode process by transient techniques.

In the present study, a dynamic potential pulse technique has been employed to explore the controlling factors of the charge transfer mechanism. For this, we employed a pulse generator which supplies potential pulse having rise time in the order of nanoseconds. The experiments were all carried out at n- SiC single crystals in various electrolytes. Crystals of n- SiC were made into electrodes in the usual way. For EL transient measurements a simple pyrex cell with quartz window was used. A Hewlett-Pakard pulse generator and a computer controlled photon counting system were used.

In general, electrolytic species capable of injecting holes into the valence band of an n- type semiconductor yields luminescence which depends on the characteristics of the semiconductor used. Here, we employed various electrolytes as described in Fig.1. The EL rise times were found to be in the order of microseconds. This is the first account on the observation of the fast EL rise times at semiconductor/electrolyte junction. Basically, the EL transients have a dead zone and a rising zone. The dead zone seems to be the time neccessary to charge the semiconductor space charge and it varies with the change in the cathodic potential limit. The rising zone seems to be controlled by the solution species and it is clear from the Figure.1 that the rising behaviour of the EL transients for an n- SiC electrode are different for various electrolyte species. The mechanism involved during the above time scale will be discussed.

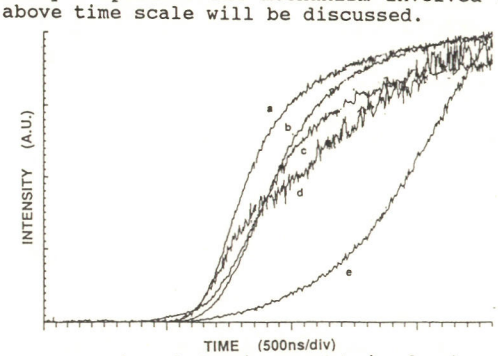


Fig.1. EL rise behaviour obtained at a n-SiC electrode pulsed at 1.2ms in a.)$Na_2S_2O_8$ b.)H_2O_2 c.)HSO_5^- d.) $K_3Fe(CN)_6$ e.) $NaBrO_3$ (all prepared as 0.5M with 0.5M H_2SO_4).

2A12

二酸化炭素の電極還元または光電極還元のための銅電極の反応選択性におよぼす表面状態の検討

（千葉大学工学部）○古賀　修・仲摩浩一・村田　暁・堀　善夫

Effects of surface state of copper electrode on the selectivity of electrochemical or photoelectrochemical reduction of carbon dioxide.

Osamu Koga, Koichi Nakama, Akira Murata, and Yoshio Hori (Chiba Univ.)

1.目的　CO_2 を光還元するため、電極活性の高い銅を、半導体光触媒上に担持させることが有効と考えられる。しかし微粒子状に担持された金属の触媒活性は、しばしばバルク金属と異なることが知られている。そこで、銅電極を種々の方法で処理して電極表面を微細化し、電極活性の変化について検討した。

2.方法　種々の処理を施した銅電極を用い、CO_2 を通しながら0.1M $KHCO_3$溶液中、5 mA/cm²の定電流電解を行った。銅電極の処理として、電解研磨、機械研磨（エメリー紙、アルミナ）、酸化還元を行った。

3.結果　電極を酸素気流中で酸化(350℃）した後、水素気流中、種々の温度で還元した。また水素を用いず、室温で電解セル中、カソード還元した。この様な電極を用いてCO_2 を還元した結果を、還元温度の関数として、図1 に示す。300 ℃以上で還元した電極は、電解研磨した場合（図1右端）と同様に、メタン、エチレンの生成が多い。一方200 ℃以下で還元したものでは、メタン、エチレンの生成が際だって減少し、ギ酸、COが著しく増加した。また微量だが、エタンの生成が見られた。

以上の電極について、二重層充電電流を測定し、静電微分容量を求めた。界面の状態に変化がなければ、微分容量の値は表面積に比例すると見なせる。図1 に見られるように微分容量は300 ℃以上ではほぼ一定であるが、300 ℃以下では、急激に増大した。反応中の電極電位も図1 に示したように300 ℃以上では約-1.5V とほぼ一定だが、300 ℃以下では低下し、-1.2V 程度になった。

図2 に電解研磨電極を用いてCO_2 の定電位電解を行った結果を引用した[1]。電位が-1.5V から-1.2V に変化するとCO、ギ酸、水素は増加し、メタン、エチレンが減少する。

以上から、反応選択性の変化を次のように説明できる。電極の還元温度が低くなると、電極の表面積が大きくなる。このため、定電流電解の条件では、電極の電位が低下し、それにつれてギ酸とCOの生成が増加する。このように、見掛けの電流密度が同じであっても、表面積の違いによって反応の選択性が大きく変動することが明らかになった。

1)堀ら，J. Chem. Soc. Faraday Trans.1 印刷中

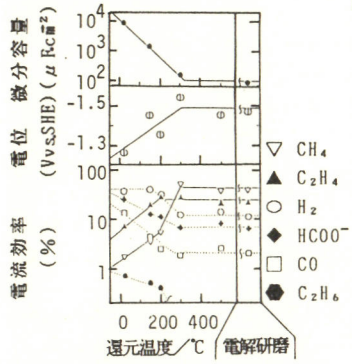


図1.種々の還元温度に対するCO_2 還元生成物分布

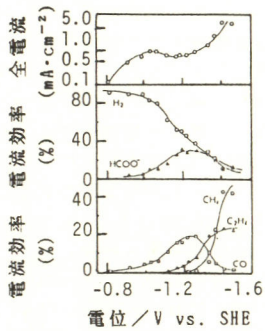


図2.CO_2 電極還元生成物の電位依存性[1]

2A17

金属粉末を添加して重合したチタン酸ポリマーの光触媒活性

化学技術研究所・上田　寿

Catalytic activity of polybutyl titanate polymerized with metal powder

Hisashi UEDA (National Chemical Laboratory for Industry)

目的・チタン酸系の重合物が、調整方法を限定すれば、可視光により励起されて光触媒活性を発現することと、可視光励起により、それが示すESR 吸収スペクトルが変化を示すことについてはすでに報告した。また、チタン酸ブチルやジルコン酸ブチルの場合には、白金等の貴金属イオンを含む塩を添加して重合したものは、貴金属イオンの助触媒効果が観測されることについても報告した（電化協８９春）。この報告では、貴金属イオンではなくて貴金属粉末等の金属粉末を添加して重合したチタン酸ブチルのポリマーの光触媒作用が。金属粉末を加えない場合とどう違うかという点を検討してみた。

方法・金属粉末としては、銅粉（電解銅粉末、自製）、金粉（日本電球工業、３００メッシュ）、白金粉（日本電球工業、３００メッシュ）、銀粉末（Ｋｏｃｈ　Ｃｈｅｍ．，６３メッシュ）、チタン粉末（和光純薬）、すず粉末（同左）を使用し、チタン酸ブチルは東京化成工業の試薬を用いた。チタン酸ブチル１８．５ミリモルと金属粉末０．９３ミリ（化学式量）を加えて、テトラヒドロフラン溶媒中で、粉末シリカゲルを重合開始剤として重合した。光触媒反応基質としては、１－ブタノール、１－プロパノールを使用した。光源は東芝Ｈ－４００Ｐの光をＹ－４８０フィルターを通してセル下面より照射し、セルは流通式で、窒素を反応生成物の輸送媒体としてＧＣのサンプラーに送り込む方式を取っている。水素と、ブチロイン（またはプロピオイン）が検出される。後者はアルコール二分子の脱水素により生成する。水素はポーラパックＱ、１３５℃、後者はポーラパックＱ、２２０℃で分離定量を行った。

結果・得られた重合物の拡散反射スペクトルを見ると、金属粉無添加のポリマーでは吸光度が３４０－４００ｎｍで半分位に低下するのに対して、金属粉末を添加したものでは、５００ｎｍのあたりで半分になるような具合で、可視部の吸光度が金属粉末無添加の場合の二倍程度であることが分かる。この吸収が何に基ずくのか、例えばモル比１／２０で加えた金属粉によるものなのかどうかは不明である。また金属粉とポリマー部分の間に何らかの結合が生ずるのか、あるいは単なる混合物であるのかどうかもわからない。１－ブタノールの場合の光反応生成物を比較して見ると、無添加の場合を１としてした場合、チタン粉末を加えたものが１．０，すず粉末を加えたものが１．１，白金粉末を加えたものが１．４，銀粉末を加えたものが１．６，金粉末を加えたものが１．６のように金属粉末の添加効果ははっきりと認められる。またブチロインの生成速度も、無添加の場合を１．０とした場合に、チタン粉末を加えたものが１．０、すず粉末を加えたものが１．２、白金粉末を加えたものが１．４、銀粉末を加えたものが１．２、金粉末を加えたものが１．２となりやはり金属粉末の添加効果があるようである。これに対して、１－プロパノールを反応基質とした場合には、水素生成速度は、銀粉末添加の場合には無添加の場合の１．３倍であるが、金粉末を添加したものでは無添加の場合と同じである。またプロピオインの生成速度も金粉末や銀粉末を添加したものでは無添加のものを下回っている。

2A18　常温における固相ニッケル触媒によるCO_2のメタンとCOへの選択的光水素還元

（山口大・工）○小倉興太郎・右田たい子・安達大三郎・多胡俊二

Selective Photoreduction of CO_2 to CH_4 and CO over Kieselguhr-supported Ni and NiO

K. Ogura, T. Migita, D. Adachi, and S. Kago (Yamaguchi Univ.)

1．CO_2の還元は溶液中において電気化学的手法を用いて広く行われているが、今回我々は固体触媒－光系によって気相水素還元を試みた。CO_2の気相水素還元は、高温(200～500℃)固体触媒上で行われているが、我々の研究では光照射下ニッケル系触媒を用いて常温に近い条件で行った。触媒としては、ケイソウ土に担持したニッケルおよび酸化ニッケルを使用した。主生成物は、前者においてメタン、後者においてメタンと一酸化炭素であった。

2．実験装置の概略をFig.1に示す。この装置は内部照射型光反応セル（低圧水銀ランプ、１０W）と閉鎖循環系から構成されている。セル内で成型済みの触媒を前処理し、真空排気した後、一定量の精製したCO_2とH_2を導入した。反応は、３０分間に一定時間（5,20分など）光照射し、全反応時間は、２１０分とした。副生する水を除去するために循環系にドライアイストラップを挿入した。生成物の定量は、ＦＩＤおよびＴＣＤガスクロマトグラフィーによって行った。

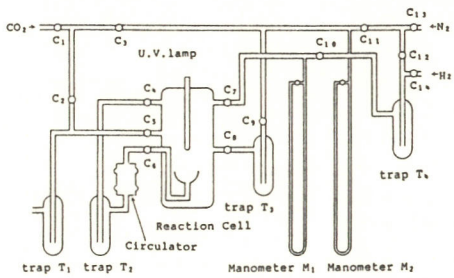


Fig.1　Schematic illustration of apparatus

3．ニッケル触媒においては、CO_2はほぼ100%メタンに還元された。Fig.2 に示すように、暗中無触媒ではCO_2の還元はないが、触媒が存在すると７０℃以上でメタンの生成が見られる。光照射下では、無触媒でも還元されるが、触媒が存在すると高温でメタンの生成が大きくなる。酸化ニッケル触媒では、生成物としてCOとメタンが観察された。暗中では、CO_2の還元はなかったが、光照射下では触媒によって促進された。特に、COへの還元促進効果が著しい。

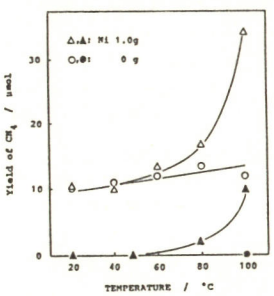


Fig. 2, Yield vs temperature over Ni-Kslgr under light(○,△) and in dark(●,▲).

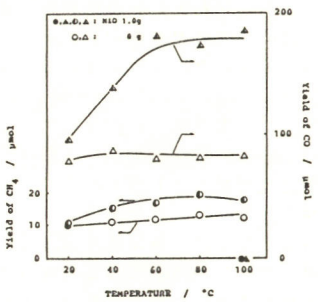


Fig. 3, Yield vs temperature over NiO-Kslgr under light(◐, ◭,○,△) and in dark(●,▲).

Light was irradiated for 20 min every 30 min, and the total reaction time was 210 min.

2A19　粘土層間に取り込んだTiO_2超微粒子を用いた光コルベ反応

（阪大工）○新葉　智、内田裕之、米山　宏

Photo Kolbe Reaction Catalyzed by Microcrystalline TiO_2 Incorporated in Sheet Silicates of Clay

S. Nippa, H. Uchida and H. Yoneyama (Osaka Univ.)

目的．　最近、半導体超微粒子の光化学特性に関する研究が盛んに行なわれている。当研究室では粘土層間に取り込んだ酸化チタン超微粒子（TiO_2/粘土）の特性を調べ、その粒径が15Åでバンドギャップが3.7ｅＶであることを明らかにした[1]。本研究ではその光触媒としての性質に着目し、カルボン酸の分解反応（光コルベ反応）について、そのpH依存性、吸着アニオンの影響について検討した。

実験．　TiO_2/粘土は、$Ti(OC_3H_5)_4$の加水分解により生じたTiO_2ゾルをイオン交換により粘土層間に取り込み安定化したものである。光コルベ反応は、3M 酢酸水溶液 10ml中にTiO_2/粘土 10mg（もしくはTiO_2粉末 5mg）を懸濁させ紫外光を照射して行ない、生成したCO_2、CH_4を定量した。反応溶液のpHはNaOH、$HClO_4$、H_2SO_4によって調整した。

結果．　酢酸の分解反応で生成するCH_4の生成速度のpH依存性をFig.1に示す。TiO_2/粘土を光触媒に用いると、ほとんどのpH領域でTiO_2粉末よりもより高い触媒活性を示しており、超微粒子化に伴う酸化力、還元力の増大が裏付けられる。また反応溶液のpH値の上昇にしたがって反応性が低下してゆくことから、Bardらの光コルベ反応に関するモデル[2]と同様に反応活性種は主に酢酸の中性分子であることがわかる。

一方、酢酸水溶液のpH調整に硫酸を用いた場合と過塩素酸を用いた場合で、CH_4の生成速度に大きな違いがみられ、硫酸を用いた時には反応が抑制された。3M酢酸水溶液（pH値は2に固定）からのCH_4生成速度に及ぼす硫酸イオン濃度の影響を調べたところ、硫酸イオンの濃度が増加することにより著しく反応が抑えられた。すなわち、硫酸イオンがTiO_2上の活性サイト（Tiサイト）に吸着し、酢酸分子とTiO_2との相互作用を阻害していると考えられる。また、TiO_2/粘土を用いるとTiO_2粉末とは異なりpH2付近でCH_4生成速度が飽和した。この原因の一つとして粘土層のpH緩衝作用が考えられるため、現在Fig.2のような吸収スペクトルを示すナフィオン中に取り込んだ同じサイズのTiO_2超微粒子について比較検討中である。

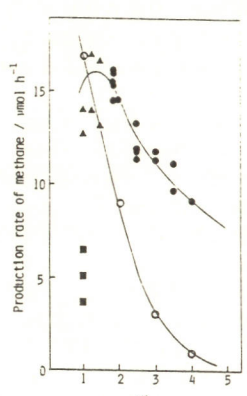


Fig.1 酢酸の分解反応のpH依存性
光触媒　TiO_2/粘土（●）
H_2SO_4(■),$HClO_4$(▲)を添加
TiO_2粉末（○）

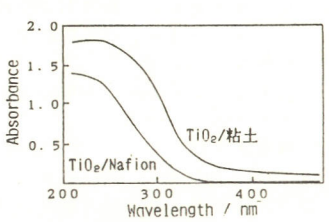


Fig.2 TiO_2超微粒子の吸収スペクトル
溶媒：水

1) H. Yoneyama, S. Haga and S. Yamanaka, J. Phys. Chem., 93, 4833 (1989).
2) B. Kraeutler and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 100, 5983 (1978).

2A20

光触媒反応によるMoO_3コロイドの作成とそのフォトクロミック特性

（東京大学工学部、㈱日本ペイント*）○馬場　凉、田中利幸、石田　裕*、藤嶋　昭

Photocatalytic formation of colloidal MoO_3 and its photochromic properties

(Univ. of Tokyo; Nippon Paint Inc.*) R. Baba, T. Tanaka, Y. Ishida* and A. Fujishima

目的　三酸化モリブデン（MoO_3）薄膜の電解合成法については既に報告（N. Baba et al., Jpn.J.Appl.Phys., 23 (1984) L638）があるが、良好なエレクトロクロミック（EC）特性を示す青色の薄膜を得るには、電解質溶液のpH、温度、電解時における電流密度などを制御することが必要とされている。しかし、この電解還元析出のプロセスをTiO_2などの半導体微粒子を用いる光触媒反応により試みたところ、水溶液のpHが中性領域であっても青色のコロイドが得られた。そこで、得られた青色コロイドのキャラクタリゼーションとフォトクロミック（PC）材料としての可能性を検討することを目的とした。

方法　半導体光触媒としてはTiO_2、ZnS、WO_3、SiC、などを用いた。Moの塩としては、$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$、Na_2MoO_4、K_2MoO_4を水溶液として、またアセチルアセトンモリブデン塩（$MoO_2(acac)_2$）をアセトニトリル溶液として用いた。光源には、500W超高圧水銀灯を用いた。

結果と考察　エレクトロクロミックなWO_3やMoO_3などの薄膜の作製法は、真空蒸着法以外にもオキサラート錯体等を用いる化学析出法、陽極酸化法、電解析出法、ゾルーゲル法などが報告されている。こうした湿式法の利点は、大きな装置を必要とせず簡便でしかも比較的大面積でクロミック特性（ECおよびPC）の良いアモルファス膜が得られる点にある。電解還元析出法によってMoO_3薄膜を作製する場合、EC特性の良い青色の膜はpH＜2（硫酸酸性）、0～20℃の電解浴（Li_2MoO_4水溶液）で、電流密度50～300μA／cm^2で得られるとされている。pH＜2は電位－pH図で固体のMoO_3が安定に存在する領域であるが、

$$7MoO_4^{2-} + 8H^+ \leftrightarrows Mo_7O_{24}^{6-} + H_2O \quad (1)$$

の平衡によりMoO_4^{2-}の多くはポリ酸イオン$Mo_7O_{24}^{6-}$となっているものと推測される。従って、電解還元活物質は$Mo_7O_{24}^{6-}$と考えられるが、$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$水溶液を用いて実際にSnO_2ガラス上に電解析出を試みたところ$Mo_7O_{24}^{6-}$の存在は吸収スペクトルにより確認できたにもかかわらず、中性付近でMoO_3青色膜は得られず酸性でのみ得られた。一方、図1のように$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$水溶液をTiO_2共存下で光照射すると青色のコロイド溶液が得られ、TiO_2が無い場合やメタノールを還元剤とする光反応の場合には黄褐色の溶液となった。青色のコロイド溶液は酸素共存下数時間から数日（着色量に依存）で退色ないし消色し、また光照射によって再び着色した。青色コロイドの電気化学的挙動およびPC特性の詳細については、現在検討中である。

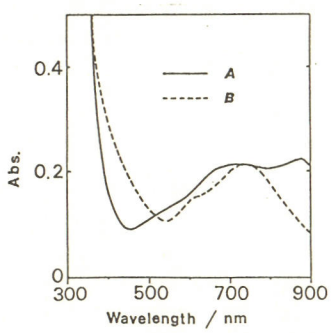


図1　モリブデン酸塩水溶液（$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$）の光照射によって得られたコロイド溶液の吸収スペクトル。
A: TiO_2あり、B: TiO_2なし。A、B共に、乾燥窒素で脱酸素したのちに光照射。

2A21

銅担持粉末光触媒の調製と反応性

原田久志（明星大・理工）

Photocatalytic Reactions of Particulate Semiconductors Loaded by Copper or Copper Compounds

H. Harada(Meisei Univ.)

1.　銅（化合物）担持光触媒について検討を続けた結果、メタノール水溶液からの脱水素活性はかなり高くすることが出来、又、調製法により価数の違う銅化合物が担持されることも分かった。そこで今回、これらの光触媒を他の反応系に利用したり、担持物による反応性の違いについて検討することを試みた

2.　光触媒は以下に記す各種方法で調製した。光応答半導体粉末としては二酸化チタン（TiO_2）を主に用いた。

I.　塩化銅水溶液中に二酸化チタンを分散させ、ホルマリン等を用いて担持物を TiO_2 上へ化学析出させた。

II.　無電解メッキ液に TiO_2 を分散させ、十数時間以上攪拌し、担持物を TiO_2 上へ化学析出させた。

III.　所定量の担持物（銅又は銅酸化物）粉末と光応答半導体粉末とをメノウ乳鉢中でよく混合した。

光触媒は 300 mg 用い、反応溶液中に懸濁させた。反応溶液としては、アルコール水溶液（主にメタノール 50vol %）又は蟻酸水溶液（50vol%）を用い、Ar ガスで脱酸素後光照射した。照射光源には 100 W 超高圧水銀ランプ（東芝 SHL-100UV-2 又は UVQ-2）を用い、反応容器（50 ～ 200ml パイレックス製）下方又は側方より光照射した。側方からの場合、常時攪拌した。

反応は常圧で行い、発生した気体は水上置換法により捕集し、一定時間の気体総発生量をもって光触媒活性の尺度とした。発生気体の分析はガスクロマトグラフィーにて行った。

3.　各種調製法による光触媒の活性を Table に示す。この場合、光応答半導体としては市販 TiO_2（P-25）を用いた。銅担持量は各々の調製法に於て活性が最大を示したときのものである。

Table　Photocatalytic activities of CuO_x/TiO_2 photocatalysts in methanol-water solution.

Prep.method	Cu cont. / %	Gas evolution rate / $cm^3 \cdot h^{-1}$
I	3	2.83
II	5	1.87
III	29	0.85 ～ 1.4

X線回折結果によれば、光触媒調製時にII法では Cu が担持されるのに対して、I法では Cu ではなく Cu_2O が担持されていた。このI法による光触媒を反応物中におき光照射を続けると、反応が進行するにつれて担持物が Cu に還元されていくことが分かった。しかし興味深いことに、気体発生が初期反応時より認められた。そこで、反応初期にどの様に反応が進行しているのかを明らかにするために、蟻酸水溶液中での光触媒反応を試みた。又、この反応を行うことは、Cu/TiO_2 光触媒が様々な反応系で利用出来ることを示す、その一例にもなると考えた。光触媒はメノウ乳鉢混合法（III法）により調製した。

蟻酸を分解すると CO_2 と H_2 が等量生成するはずであり、確かに Cu/TiO_2 の場合、CO_2/H_2 の生成比はほぼ 1 であった。一方 Cu_2O/TiO_2 の場合、反応初期に於て CO_2 の生成量が H_2 に比べてはるかに多かった。これは、CO_2 の過剰量に相当する H_2 が、Cu_2O の還元に消費されているためと考えられる。

この他、光応答物質として CdS を用いた場合についても検討した。

2A22　ピコ秒過渡吸収測定による光触媒反応ダイナミクスの研究（II）

（分子科学研[1]、東工大電子[2]）　°橋本　和仁[1]、　坂田　忠良[1,2]

Dynamics of Semiconductor Photocatalysis by Picosecond Transient Absorption

Inst. Mol. Sci.[1], Tokyo Inst. Tech.[2]) Kazuhito HASHIMOTO,[1] Tadayoshi SAKATA[1,2]

1）序　前回我々は、高感度で、時間とスペクトル情報が同時に検出できる過渡吸収測定装置を製作し、さらにそれを用いて、ポーラスバイコールガラス(PVG)上に担持した透明なTiO2微粒子によるいくつかの分子の光酸化速度を決定し、報告した。PVGに担持した半導体は凝集を防げるので種々の環境下での測定が可能となる。今回はCdS/PVGを用い、CdSによる種々の分子の光酸化、還元速度も過渡吸収法により決定できることを示す。

2）Cdの酢酸塩とNa$_2$SをPVG上で反応させることにより、黄色に着色して透明なCdS/PVGを得た。この吸収スペクトルを図1の上部に示した。過渡吸収測定は前回の報告と同様に行った。

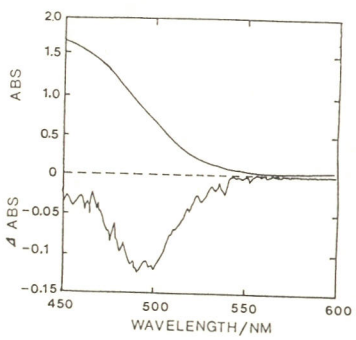


図1　CdS/PVGの吸収スペクトルと励起後0－1ns後の過渡吸収スペクトル（光退色のスペクトル）

3）結果　TiO_2は光励起されると、トラップされた電子に起因するブロードな吸収が可視光領域に観測される。この時間変化から酸化還元速度を見積ることが可能なことを前回報告した。

CdSの場合は図1に示すように、バンドギャップ励起により吸収端の少し短波長側に光退色が観測される。これは伝導帯に電子が励起されたことに起因すると考えられている。伝導帯に励起された電子は、正孔と再結合して失活するから、TiO_2の場合に電子の吸収の時間変化から電子移動速度を見積ったのと同様の解析で、CdSでは光退色の時間変化から吸着分子の酸化、還元速度を見積ることができる。すなわち、CdSから吸着分子への電子移動で光退色の時間変化速度は増大し、正孔移動で減衰する。実際、図2、図3に示すように光退色の時間変化は、酸素、メチルビオロゲン等アクセプター分子の存在で増大し、良いドナー分子であるトリエチルアミンによりの減衰した。

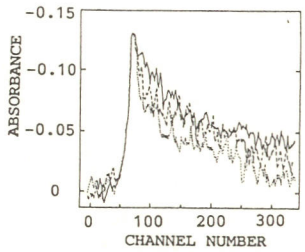


図2　水溶液中光退色の時間変化のｱｸｾﾌﾟﾀｰ分子の影響(11.2ps/channnel)
実線：Ar下、破線：O_2下、点線：MV^{2+}

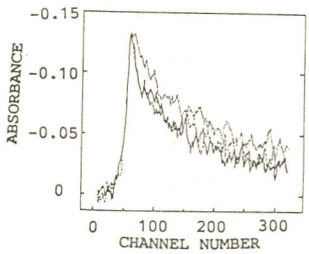


図3　光退色の時間変化のドナー分子　の影響(11.2ps/channnel)
実線：ｼｸﾛﾍｷｻﾝ中、破線：ｴﾀﾉｰﾙ中、点線：ﾄﾘｴﾁﾙｱﾐﾝ中

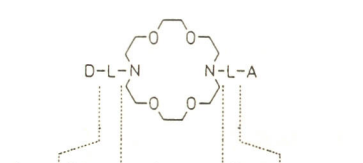
2A23　包接化合物をスペーサーとする分子内電子移動反応（1）
パルスラジオリシスによる分子内電荷シフト反応

（京大工・アルゴンヌ国立研*）○彌田智一・W. Mulac*・J. R. Miller*

Intramolecular Electron Transfer Reaction of DSA with Inclusion Compound as a Spacer (1)
Intramolecular Charge Shift Reaction by Pulse Radiolysis

T. Iyoda, W. Mulac*, J. R. Miller* (Kyoto Univ., *Argonne Natl. Lab.)

1．本研究は、ﾄﾞﾅｰ(D)・ｱｸｾﾌﾟﾀｰ(A)間相互作用に容易に摂動を与え得るｽﾍﾟｰｻｰ(S)を用いたDSA分子を合成し、電子移動(ET)過程におけるD･A間に介在する媒体の役割の解明、さらにSによるET速度の制御を目的とする。本報では、包接化合物をSとするDSA分子の分子内電荷ｼﾌﾄ速度をﾊﾟﾙｽﾗｼﾞｵﾘｼｽによって予備的に測定したので報告する。



DSA	spacer-type	Linkage	Donor	Acceptor
BKN BKP	amide-type	-C- O	biphenyl	naphthalene phenanthrene
BK̄N	amine-type	-CH$_2$-		naphthalene

Fig. 1　The Structure of DSA

2．合成した新規DSA分子をFig. 1に示す。ET速度におけるﾌﾗﾝｸｺﾝﾄﾞﾝ項を小さくするため、ΔG<100mVを満たすD,Aを選んだ。ET速度は、主にTHF中、Argonne Linacによるﾊﾟﾙｽﾗｼﾞｵﾘｼｽによって生成した溶媒和電子がDおよびAにほぼﾗﾝﾀﾞﾑに捕獲された状態からの熱的緩和過程を過渡吸収ｽﾍﾟｸﾄﾙによって追跡した。

3．ｱﾐﾄﾞ結合型のBKN, BKPの分子内ETは極めて遅く(<10^6 s^{-1})、D,Aと共役したｱﾐﾄﾞ基のためETにおける分子内振動および溶媒の再配列ｴﾈﾙｷﾞｰ(λ_v, λ_s)が増大したためと考えられる。λ_sの減少が期待できるisooctane溶媒を用いたところ、BKNではなお極めて遅い分子内K_{ET}(<10^6 s^{-1})を与えたが、BKPでは2成分の分子内ET(10^8, 10^5 s^{-1})を観測した。一方、小さいλ_vが期待できるｱﾐﾝ結合型のBK̄Nでは、THF溶媒で単一指数関数で表される分子内ET($K_{ET(intra)}$=1.6x10^8 s^{-1})が観測された。D⁻SA⇄DSA⁻は分子内ET、分子間ET共に～100ns内に平衡状態に達し、平衡定数K=6よりΔG=50mVと実測された。このBK̄Nの分子内ETは単一配座の遷移状態であるが、より剛直なスペーサーを用いたB-steroid-N(DA間結合数10)の$K_{ET(intra)}$=1.5x10^6 s^{-1}と比較して[1]、13個の結合数をもつBK̄Nの分子内ET速度は約100倍速い。このことは、DA間のthrough space相互作用が無視できなくなるpacking構造の遷移状態、あるいは、この種の遷移状態とETのほとんど起こらない配座との平衡の存在が示唆された。

Table 1　Effect of K^+ on the ET rate of BK̄N in THF

system	DSA	additive	k_{intra} / s^{-1}	k_{inter} / $M^{-1}s^{-1}$
ref.	BK̄N	none	1.6×10^8	4.6×10^9
K^+in	BK̄N	KSCN	2.7×10^7	4.8×10^8
K^+out	BK̄N	KSCN + crown	∿5×10^7	1.1×10^9

crown : [2,2,2]cryptand

さらに、BK̄NについてKSCNを包接した場合(K^+in系)とKSCNを包接した[2,2,2]cryptandを共存させた場合(K^+out系、K^+はBK̄Nに包接されない)のK_{ET}をTable 1に示す。K^+包接によって分子内K_{ET}、分子間K_{ET}共に減少した。その原因として構造変化のほかｲｵﾝ対形成、ｲｵﾝ強度、静電的相互作用などが挙げられるが、包接効果の詳細については今後の検討を要する。

1) J.R.Miller, L.T.Calcaterra, and G.L.Closs, J. Am. Chem. Soc., 106, 3047(1984).

2A24

酸化チタンによる水蒸気と酸素との間の酸素同位体光交換反応

（分子研・北大触媒研）　○佐藤真理・門脇　通

Oxygen Isotope Photoexchange between Gas-Phase Water and Dioxygen over Titanium Dioxide

Shinri Sato* and Toru Kadowaki**, *Inst. for Molecular Science, **Catalysis Res. Center, Hokkaido Univ.

【はじめに】　光照射された半導体上に吸着した水や酸素は電子や正孔と反応し、前者ではＯＨラジカルなどが、後者ではO^-などが生成すると考えられている。したがって両者が共存する場合にはなんらかの相互作用（反応）があると考えられる。とくに、水と酸素の相互作用は水の光酸化による酸素の発生とも関係しており、その機構を調べる観点からも興味がもたれる。ここでは$^{18}O_2$を用いて水蒸気と酸素との間の酸素同位体光交換反応（ＯＷＩＥ）および酸素同位体光平衡化反応（ＯＩＥ）を調べることにより、水と酸素との相互作用の機構および水からの酸素発生の反応機構に関する知見を得ようとした。

【実験】　半導体として市販のTiO_2粉末を用い、閉鎖循環系内で反応を行なった。TiO_2 0.3gを平底の反応器に敷き詰め、２００℃で脱ガス後、水蒸気および$^{18}O_2$（９９ at.%）を一定圧導入し、上部より光照射した。光源には５００W超高圧水銀ランプを用い、酸素の同位体分布はマスフィルターによって分析した。

【結果と考察】　図１は最初、水蒸気（２Torr）をトラップしておき、途中でトラップをはずして水蒸気を放出し、４０分後、再びトラップしたときのＯＷＩＥの結果である。このように、ＯＷＩＥ（ＯＩＥも同じ）は水蒸気圧が数Torrよりも高いと起こらないが、気相の水を排気して吸着水のみにすると起こるようになる。同様の結果はZnOでも得られた。ＯＷＩＥは試料を６０℃以上に加熱しても起こるようになり、この場合、興味あることに気相酸素は同位体交換平衡になっていなかった。反応中の酸素圧は、図１に見られるように、水蒸気を導入しても増加しない（むしろ下がる）ので、水蒸気が酸素吸着を阻害しているようなことはないと考えられる。

一方、TiO_2に金属を担持した場合はまったく異なる現象がみられる。すなわち、水蒸気圧が高くてもＯＷＩＥが起こるようになり、しかも$^{16}O_2$が$^{16}O^{18}O$と同等あるいはそれ以上の速度で生成する。ここで重要なことはＯＷＩＥが起こるのにＯＩＥが起こらないことである。

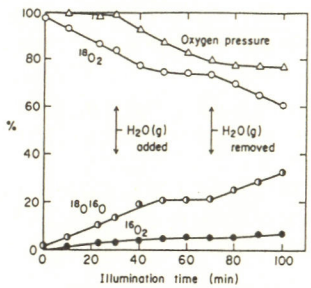


図１　ＯＷＩＥにおける水蒸気の影響
$H_2O(g)$, 2.0 Torr: $^{16}O_2$, 1.6 Torr.

以上の結果は、半導体上に吸着した酸素分子と気相の酸素分子の交換が、adsorption-assisted desorption によって起こっているとして説明できる。すなわち、吸着酸素は気相の酸素と衝突することによってのみ交換・脱離できるが、水が単分子層以上吸着すると直接の衝突が起こらなくなり、水と吸着酸素との間の酸素同位体交換が起こっていても、交換生成物は気相に出てこない。金属を担持した場合には水の光分解が起こるので、金属上では水素が生成し、TiO_2上では酸素が発生しているが、金属上での逆反応のために気相に酸素や水素が検出されるほどには存在しない。しかし、このとき気相に$^{18}O_2$があると、金属上の吸着水素原子と反応して水となるので、TiO_2上で水（$H_2{}^{16}O$）の酸化によって生成した酸素（$^{16}O_2$がおもに生成する）が気相にあらわれることになる。

2A25

半導体表面光誘起反応の光音響スペクトル

（長岡技術科学大学工学部）○新居哲郎・松井晋・野坂芳雄・藤井信行

Change in the photoacoustic spectrum by photoinduced reaction at semiconductor surface

T.Nii , S.Matsui , Y.Nosaka , N.Fujii (Nagaoka University of Technology)

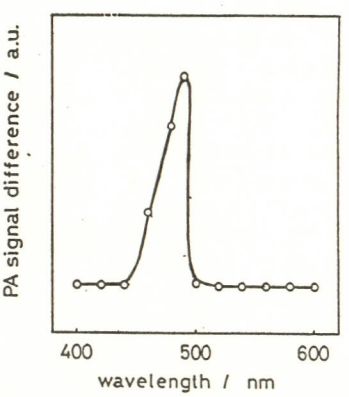
1．目的　光音響分光法は分析光の吸収を音として検出するので、固体表面における光散乱の影響を無視することができ、しかも、溶液に懸濁した半導体微粒子の光触媒反応の研究には有利である。既に、我々はパルスレーザー光音響分光装置を用いて、光照射した半導体微粒子懸濁系の光触媒反応[1]について報告したが、今回、その可視光音響スペクトルをパルス可視光音響分光装置[2]を用いて測定し、そして、電子移動プロセスの起こる雰囲気等を変化させて得られる光音響シグナル・スペクトルについて報告する。

2．実験　色素（キサンテン系色素であるウラニン：４９０nmに極大吸収を持つ）水溶液に懸濁した半導体微粒子（TiO_2）を加え脱気した後、①パルス可視光音響分光装置②パルスレーザー光音響分光装置を用い、半導体をＵＶ光照射で励起した場合の光音響シグナル及びその光音響スペクトルの変化を測定した。ＵＶ光は２５０W超高圧水銀ランプとＵＶフィルターを用いた定常光をガラスプレートで反射させ光音響セルに入射させた。

3．結果　ウラニンは蛍光の量子収率が高いので、吸収された光は散乱光と同様な光音響シグナルを生じさせる。しかし、消光剤としてTiO_2を加えることで蛍光による光音響シグナルが減少し、無放射緩和の光音響シグナルが増加する。ウラニン－TiO_2系懸濁液において、ＵＶ光照射した時としない時の光音響シグナルの差のスペクトルを図－１に示す。ウラニンの無放射緩和の増加に対応する吸収スペクトルが得られた。一方、ウラニンのみやTiO_2の代わりに半導体でない$CaCO_3$を加えた時の場合は、このような光音響スペクトルは得られなかった。

懸濁液のｐＨを変化させた場合、ｐＨが低くなるにつれ、４９０nmにおける光音響シグナルの差が見られなくなっていた。このｐＨ変化による差の変化は、ウラニンのみの蛍光強度変化と相関性があった。[3]

ＵＶ光強度を変化させた時の光音響スペクトルでは、図－１に対応するものが得られ、４９０nmにおける光音響シグナルの差がＵＶ光強度を弱くしていくと減少した。このことは、半導体のC.B.の電子分布がＵＶ光強度減少と共に少なくなり、ウラニンの励起状態から蛍光を発して基底状態に戻るプロセスが増加することを示唆している。



図－１．光音響シグナルの差のスペクトル
ウラニン－TiO_2系懸濁液
（ｐＨ９．１）

１）新居・野坂ほか、日本化学会第５８春季年会予稿集Ⅰ、Ｐ１００（’８９）

２）Y.Nosaka et.al　Analytical Chemistry,57(1),92-94,1985

３）新居・野坂ほか、支部合同新潟地方大会要旨集、Ｐ２２、（’８９）

2A26

電気化学的トンネル分光用酸化膜のエリプソメトリーによる評価

電気通信大学　平沼 健，森崎 弘，矢澤 一彦

Ellipsometric Analyses of Oxide Film for Electrochemical Tunneling Spectroscopy

T.Hiranuma, H.Morisaki and K.Yazawa (Univ.Electrocommun.)

1．目的

電極－溶液界面における電子移動過程は、電極である金属あるいは半導体中の電子状態密度と溶液中の酸化還元種の電子状態密度に依存している。我々はこれまでに電気化学的トンネル分光法によって、水溶液中や非水溶液中での各種の酸化還元種の電子状態密度を決定してきた。[1)]

電気化学的トンネル分光には、薄い酸化膜を有するPtシリサイド電極を用いるが、現時点では酸化膜の形成過程が制御されているとは言えず、このため多数の電極の中からトンネル分光に耐える良い電極を選び出しており、このため電極の作成に時間と労力の大部分を費やしているのが現状である。

そこで本研究では、エリプソメトリー（偏光反射解析法）によって酸化膜の膜厚と膜質の評価、膜の一様性の検討を行い、トンネル分光に適した酸化膜を再現性良く形成するための製作条件を明らかにすることを目的としている。

2．方法

用いたエリプソメーターはPlas Mos社製 Model SD2000 である。波長は632.8nm，スポットサイズは0.5mm φである。また、入射角は50° から70° まで変化させた。

Pt－シリサイド電極は、Si上にPtを超高真空中で電子ビーム蒸着後、熱処理を行うことによって製作した。熱処理条件は以下の通りである。まず、フォーミングガス中で200 ℃(10min)-300℃(10min) -550℃(5min)の３段階処理を行った後、酸素(200mTorr)中で 700℃30分間処理を行った。この熱処理の過程で薄い酸化膜が形成される。

3．結果

エリプソメトリーでは、相対振幅比 tanΨと相対位相差Δが測定可能である。我々の試料は Si-PtSi-SiO_2 の３層構造であるから、まず， SiO_2 をエッチングで除去してSi上のPtSiの光学定数の決定を行った。その結果、複素屈折率 $\hat{n}$ として2.95-i 1.39が得られた。次に、PtSi上の SiO_2 の光学定数と膜厚を透明膜と仮定して(k=0) 求めたところ、図１の解析図表より、n=1.45,d=28Åが得られた。また、 SiO_2 の膜厚分布の測定例を図２に示す。

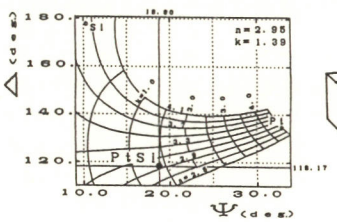


図１解析図表

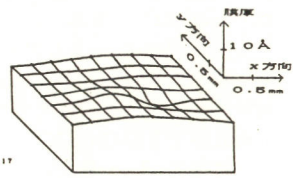


図２ SiO_2 の膜厚分布

謝辞

エリプソメーターをお借りした安部商事㈱和田周治氏に感謝致します。

1．H.Morisaki etal.,J.Electrochem.Soc. 135,381(1988), 136,1710(1989)

2A27

$[Ru(bpz)_3]^{2+}$の直流電気化学発光

広島大学総合科学部　山崎鈴子、播磨裕、瀬川明宏、山下和男

Direct Current Electrogenerated Chemiluminescence Observed with $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ in Aqueous Solution

S.Yamazaki,Y.Harima,A.Segawa,K.Yamashita (Hiroshima Univ.)

1．目的　$[Ru(bpy)_3]^{2+}$-$S_2O_8^{2-}$系による電気化学発光(ECL)は，水溶液中では観察されない。しかし，アセトニトリル－水(1:1)混合溶媒を用い，-1.4 V vs. SSCEよりも負の電位を印加すると $[Ru(bpy)_3]^{2+*}$に基づくオレンジ色の発光が観察されると報告されている。[1)] 演者らは，ビピリジンの代わりにピピラジンを配位子とする$[Ru(bpz)_3]^{2+}$を用いて，水溶液中で-0.68 V vs.SCEよりも負の電位を印加することにより，強い ECL が得られることを見出した。本研究では，この発光現象の諸特性について検討した。

2.方法　作用電極には，Pt,Au,ITO,SnO_2を，対極にはPt電極を用い，飽和カロメル電極を参照電極に用いた。発光は，日立製MPF-4型分光蛍光光度計および浜松ホトニクス社製光検出器(H957-08)を用いた自作装置で測定した。測定の際には，窒素ガスを用いて，試料溶液中の溶存酸素を除いた。

3.結果　Fig.1に，Pt電極上で得られたECL強度の電位依存性を示す。ECLが観察されるためには，$[Ru(bpz)_3]^{2+}$の$[Ru(bpz)_3]^{+}$への還元が起こり始める-0.6 V vs. SCEよりも負の電位を印加しなければならないことが分かる。また，得られるECLのスペクトルは 602 nm に発光ピークをもつ$[Ru(bpz)_3]^{2+*}$の蛍光スペクトルと一致した。一方，$[Ru(bpz)_3]^{2+}$のみを含む水溶液では，ECLは観察されなかった。従って，主として次のような反応機構により，発光が生成していると考えられる。

$[Ru(bpz)_3]^{2+} + e^- \rightarrow [Ru(bpz)_3]^{+}$　（電極還元）

$[Ru(bpz)_3]^{+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow [Ru(bpz)_3]^{2+} + SO_4^{-} + SO_4^{2-}$

$[Ru(bpz)_3]^{+} + SO_4^{-} \rightarrow [Ru(bpz)_3]^{2+*} + SO_4^{2-}$

$[Ru(bpz)_3]^{2+*} \rightarrow [Ru(bpz)_3]^{2+} + h\nu$　（発光）

Pt電極上の電位を-0.6 V から-0.8 V vs. SCEにステップさせると，ECL強度は初期において速く減衰するが，数分で一定値を示すようになり，その後少なくとも数時間持続した。 以上のようなECLの電位依存性および時間依存性の結果は，用いる作用電極の材質によっても変化した。本研究では，それらの詳細について報告する。

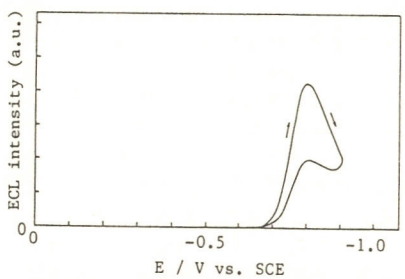


Fig.1 ECL intensity - potential curve on Pt electrode in aqueous solution containing 0.2mM $[Ru(bpz)_3]Cl_2$ and 5mM $S_2O_8^{2-}$. The scan rate is 5mV/s.

1)H.S. White and A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc., **104**, 6891 (1982).

2A28　半導体／水溶液界面のＳＴＭ

（東北大工）　○松田直樹　板谷謹悟

STM of Semiconductor／Electrolyte Interface

Naoki MATSUDA and Kingo ITAYA　Faculty of Engineering, Tohoku University

1．緒言：半導体／電解質溶液界面での電子移動反応は半導体の電位やバンド構造に依存し、半導体の光触媒反応や光エネルギー変換への応用という点で極めて重要な系である。走査型トンネル顕微鏡(STM)は表面の原子レベルの実空間像が得られるだけでなく、界面を研究する上で新しい有効な手段である。演者らは既にin-situ STMを用いて,n-TiO_2 n-ZnOのバンド構造とトンネル電流・STM像の関係などを明らかにしてきた[1]。本研究では、p-,n-Si に関して半導体／電解質溶液界面のin-situ STM測定を行い、併せて酸化過程についても検討した結果を報告する。

2．実験：電気化学測定とSTM測定を同時に行うため､作用極(試料）対極(Pt）参照極(Pd）チップの4極方式のSTM装置を用いた。チップは15μmのPt線をガラス被覆し先端のみを露出したものであり電気化学電流はトンネル電流の1%以下である。STM測定中、試料とチップの電位は参照極に対して独立に設定でき、また電位走査中でもSTM測定可能である[2]。試料の表面はHFで処理した。

3．結果：(Ⅰ)n-Si：n-Si(100)の0.1N H_2SO_4中でのSTM像をFig.1-aに示す。HFにより、Si表面は水素原子でターミネートされている。tipとSiの電位はそれぞれ+450，-700mV vs SCE、トンネル電流は2nAである。Siはフラットバンド電位(-400mv vs SCE)よりも卑な電位にあるため、界面に空乏層が形成されず電子は伝導帯からチップにトンネリングする。数千Åの領域に渡って高さ10～30Å程度のステップ状の構造を有する平坦な面が観察された。次に表面を光酸化したn-SiのSTM像を示す(Fig.2-b)。試料の電位を、光照射を行いながら +800mV vs SCEまで掃引し、次いでフラットバンド電位よりも卑な電位に戻してSTM測定を行っている。このときSi表面の約4層が酸化され、形成された酸化膜は平均3～5Åである。Fig.1と較べ多くのステップが認められ、Si表面の光酸化がステップのエッジ部分から起こっていることを示唆している。また、同様に+2v vs SCEで光酸化したn-Siの場合、STMは制御不能だった。この電位で形成される絶縁性の酸化膜は10Å程度で、もはや電子のトンネリングが不可能になるためである。

(Ⅱ)p-Si：0.1N H_2SO_4中で、表面構造及び電気化学的な酸化過程についてSTM測定を行い、n-Siと同様な結果を得た。また現在、p-,n-GaAsでも詳細な検討を行っている。

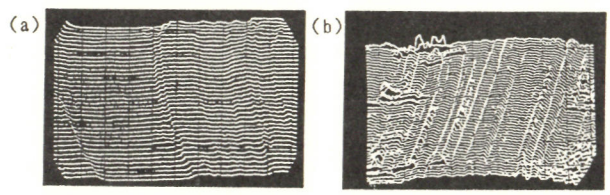


Fig.1：n-Siの半導体／電解質溶液界面のSTM像

文献：(1)K. Itaya and E. Tomita, Chem. Lett., 285 (1989) ;K. Itaya and E. Tomita, Surf. Sci., in press.
(2)K. Itaya and E. Tomita, Surf. Sci., 201, L507 (1988)

2A29

Pt電極上に吸着したCOの赤外スペクトル　2.吸着COの選択的酸化

立教大学理学部　池澤泰成、柴崎真弓

IR Spectra of CO Adsorbed on a Pt Electrode　2. Selective Oxidation of Adsorved CO

Y. Ikezawa, M. Shibazaki (Rikkyo Univ.)

1.目的　酸性水溶液／Pt電極系での吸着COは、赤外反射分光法(IRAS)にてLinear型が強く観測されるが、我々は、この方法では観測されないRAS-不活性COが主吸着種であり、このLinear型COとRAS-不活性COは電気化学的酸化において区別できると報告してきた[1]。今回はこのRAS-不活性COより酸化に対して不安定なLinear型COの選択的酸化について、速度論的に考察した。

2.実験　赤外スペクトル測定は偏光変調法を用い、電気化学セルはテフロン製で赤外線の窓として65° のCaF_2台形プリズムを用いた。Pt電極は 1 M $HClO_4$中で酸化還元後、0.45 V(NHE) にてCOを吸着、その後溶存COはN_2ガスにて脱気した。吸着COの酸化は電位走査法と定電位法により行った。

3.結果　吸着COを電位走査法を用いて酸化する場合、走査速度を下げると共に酸化電流のピークは低電位側にシフトすることが知られている。そこでより低電位でも電位を一定にすれば酸化が進むと考え、電極をプリズムに押しつけて、電位を0.70 Vにしたときの電流および赤外線反射強度変化 (ΔR/R)を調べた(図 1) 。このように電位を0.70 Vに設定後、電流ピークが観測され、さらに電位を走査すると酸化ピークが現れた。ΔR/Rは、0.45 Vでlinear型COの吸収ピークである2088 cm^{-1}に固定し測定した。このΔR/R は0.70 Vでの酸化ピークでのみ変化を示し、このピークがlinear型COに対応することを示している。0.8 V での酸化ピークはRAS-不活性COによるものである。この0.70 Vにおけるlinear型COの酸化反応速度 (v)は

$$v = k\,\theta_L\,(1 - \theta_L - \theta_R) \quad (1)$$

と表され、ここでk は0.70 Vでのlinear型COの酸化速度定数、θ_L およびθ_R はlinear型およびRAS-不活性COの被覆率であり、$1-\theta_L-\theta_R$ は空のサイトの割合を示す。図 2に電位依存性を示す。酸化電位を上げるとともに電流ピークが観測されるまでの時間が短くなり、またピークは鋭くなった。また電極をプリズムに押しつけない場合、この電流は観測されなかった。これらの結果について、(1) 式より速度論的に考察した。

1)Y.Ikezawa et al., J. Electroanal. Chem., 240(1988)281

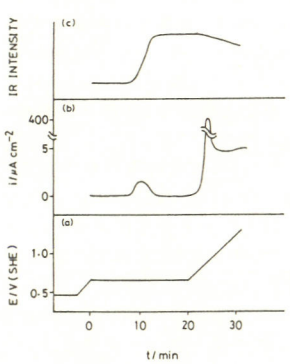


図 1　電位と電流および赤外線反射強度の関係

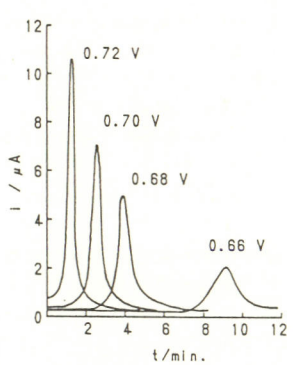


図 2　定電位酸化における電位依存性

2A30

CO伸縮振動数をプローブとする半導体／溶液界面の電位分布推定の試み

北海道大学理学部、エコスリサーチ* 重松 保行、○魚崎 浩平、国松 敬二*、喜多 英明

An attempt to evaluate the potential distribution at semiconductor/electrolyte interface by using CO stretching vibration frequency as a probe

Y. Shigematu, K. Uosaki, K. Kunimatu*, H. Kita (Hokkaido Univ., *Equos Research)

【目的】半導体／溶液界面の挙動を検討する上で電位分布に関する情報は非常に重要である。一般にインピーダンス測定がこの目的で行われる事が多いが等価回路の選定などの問題が存在する。フォトルミネッセンス測定からも電位分布の推定は可能であるが[1]、ここでは白金上に吸着した CO の伸縮振動数が二重層の電位降下を敏感に反映する事を利用した新しい電位分布測定法の可能性について検討した。

【実験】鏡面仕上げした n-GaAs単結晶に白金を 5～40nm の厚みで真空蒸着したものを電極として使用し、65° に切ったプリズム型の CaF_2 の窓をもつ IR 測定用電気化学セル中で測定を行った。電解質溶液として 0.5M Na_2SO_4 を用い、CO ガスを最低 20 分間通し飽和させた後、電位を -0.8V(vs.Ag/AgCl)と所定の電位間で変調し、いわゆる EMIRS 法により IRスペクトルを得た。

【結果】図1は比較のために測定した白金電極上での CO の EMIRS スペクトルである。上向きのバンドと下向きのバンドがみられるが、前者は -0.8Vでの吸着 CO によるものであり、後者は電位変調の正電位端での吸着 CO によるものである。電位変調幅を大きく（変調端をより正に）するにつれ、ピークの大きさ、分離ともに増加した。しかし変調端を +0.4Vより正にする幅と、ピーク強度、分離幅ともに再び減少した。初期の増加は電位が正になるにつれ CO 伸縮振動数が高波数側にシフトするためであり、+0.4V 以降の減少は CO の酸化によるものである。図2 はキャリア密度 ～$10^{18}cm^{-3}$ の n-GaAs に白金を 5nm真空蒸着した電極上での CO の EMIRSスペクトルである。白金電極の場合に比べてピーク強度は全般に小さく、しかもピークの分離幅も小さい。この事は電位を正にしても CO の伸縮振動数があまり変化しない事を意味しており、印加電位のかなりの部分が半導体内部にかかっている事を示唆する。 また +0.7Vでも CO の酸化が起こらない事もわかる。 キャリア密度や白金量の効果についても述べる。

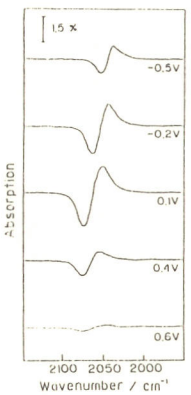


図1 白金電極上のCOのEMIRS スペクトル

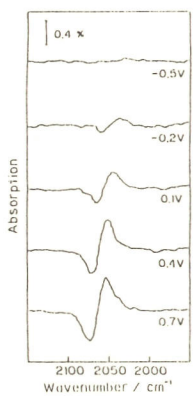


図2 n-GaAs ／ Pt 電極上の CO のEMIRS スペクトル

(1) K.Uosaki et al., JPC,98,No.18(1989)

2A31

3価カチオン存在下での金属シアノ錯体の電気化学とSNIFTIRスペクトル

（熊本大・工） ○谷口 功 ・ 岡本 守 ・ 安河内一夫

In-situ SNIFTIR spectroelectrochemical study of metal cyano-complexes in the presence of trications.

I. Taniguchi, M. Okamoto, K. Yasukouchi (Kumamoto Univ.)

1．鉄・ルテニウム・タングステン及びモリブデンの各金属シアノ錯体は可逆な電子移動を行う酸化還元種と考えられてきた。しかし最近 $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 系について電気化学や分光学的手法を用いて、添加したカチオン[1]や電極表面に吸着した中間体[2]に基づく興味深い挙動が報告されている。そこで本研究では、4種の金属シアノ錯体について Al^{3+},Ga^{3+}及び In^{3+}共存下での電気化学挙動と赤外反射分光測定を行った。

2．赤外スペクトルの測定にはいわゆる SNIFTIRS と呼ばれる電極／溶液界面の赤外反射分光法を用いた。電極は鏡面研磨した白金板で、それを電解セル前面の CaF_2 面に接触させて電極－CaF_2間に薄層溶液を形成させた。また電気化学挙動はサイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）法により評価した。

3．0.1 M NaClを支持電解質とした水溶液中で Fe,Ru,W及び Moシアノ錯体の酸化還元電位（E°'）はそれぞれ 0.18, 0.70, 0.27 及び 0.53 V (vs. SCE)である。 ところがこの系に Al^{3+} を共存させると、$Fe(CN)_6^{4-}$と$Ru(CN)_6^{4-}$は陽電位にシフトした2つの酸化ピークを示した(Fig. 1-a,b)。 同時に、CN伸縮振動に注目した SNIFTIRスペクトルからも溶液中にAl^{3+}が 1個及び2個付加した化学種が存在することが認められた。一方 $W(CN)_8^{3-/4-}$, $Mo(CN)_8^{3-/4-}$では E°'や電極上での電子移動速度定数は変化するが、スペクトル的には変化は見られなかった。

Ga^{3+}やIn^{3+}は、$Fe(CN)_6^{4-}$, $Ru(CN)_6^{4-}$と強く相互作用し白色沈殿を生じた。$W(CN)_8^{4-}$と $Mo(CN)_8^{4-}$の場合には SNIFTIRスペクトルに、高波数シフトした複数のCN伸縮振動が観察された。

さらに、In^{3+}について興味深いＣＶ挙動を示した(Fig. 1-c,d)。すなわち、陽電位側の 2つ目の酸化波には対応する還元波が見られない。これは、$W(CN)_8^{4-}$や $Mo(CN)_8^{4-}$に付加した 2個目のIn^{3+}は、 $Mo(CN)_8^{3-}$との相互作用は小さく、その酸化反応中に解離するためと考えられる。Ga^{3+}については、 E°'が陽電位シフトを示すものの、酸化波の分裂は認められなかった。

以上、3価カチオンは SNIFTIR スペクトルや電気化学挙動から $W(CN)_8^{4-}$や $Mo(CN)_8^{4-}$よりも $Fe(CN)_6^{4-}$, $Ru(CN)_6^{4-}$と強く相互作用すること（ここで相互作用の大きさは $Al^{3+}<Ga^{3+}<In^{3+}$）また、溶液中には複数の化学種が形成されることが確かめられた。

1) D.J. Blackwood and S. Pons, J. Electroanal. Chem., 244 (1988) 301.
2) K. Kunimatsu et al., ibid., 262 (1989) 195.

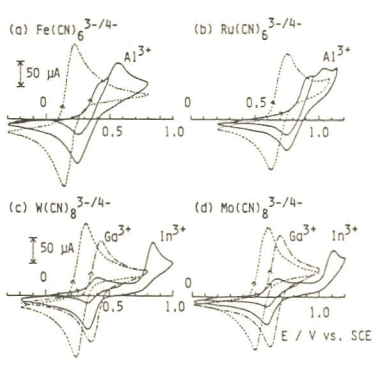


Fig. 1. Cyclic voltammograms of 5 mM cyano-complexes at a PG electrode at 50 mV/s in a 0.1 M NaCl solution in the absence (---) and presence of the indicated trications (0.1 M).

B 会 場

電子デバイス・材料一般

1B03～1B13

シンポジウム：**電 子 材 料**

1B19～1B29

有機電気化学

2B01～2B20

シンポジウム：**第２回固体化学の新しい指針を探る**

2B22～2B29

1B03

ペロキソポリタングステン酸薄膜中のイオンの拡散挙動とＥＣ特性について

（東大生研）○高野早苗、南直樹、工藤徹一

Diffusion and EC-characteristics in Peroxo-polytungstic acid thin films

○S. Takano, N. Minami, T. Kudo (Institute of Industrial Science, Univ. of Tokyo)

1．目的

金属ＷをH_2O_2に溶解させるとペロキソポリタングステン酸（Ｗ－ＩＰＡ）が得られる。これより作製した非晶質薄膜がエレクトロクロミズムを示すことは既に報告した[1]。

今回は、このＷ－ＩＰＡより作製した薄膜中でのLiイオンの拡散係数、その膜作製時の加熱条件への依存性およびＥＣ特性との関連について検討した。

2．方法

Ｗ粉末に過酸化水素を加え生成した溶液をろ過し、乾燥することによりＷ－ＩＰＡの粉末を得る。この一定濃度の水溶液をＩＴＯ基板上にスピンコーティングすることにより得られた薄膜を更に熱処理した（厚さ 0.4μm ）。これより電極を作成し、1 M$LiClO_4$／PCを電解質溶液とする３極セル法を用いて、この系に電流パルスを加え電位の過渡応答を測定することにより拡散係数を求めた[2,3]。比較試料のWO_3蒸着膜は常法に従って作製した。

3．結果

電流パルスを印加すると

$$x\,Li^+ + x\,e^- + WO_3 \rightarrow Li_xWO_3$$

なる反応によりWO_3薄膜中に（パルス高）×（パルス幅）に対応するLi^+がドープされ電極電位 E が変化する。この E - x の関係（平衡状態）を図１に示す。x の増加と共に E は負にシフトし x ～ 0.4辺りから変化は緩やかになる。蒸着膜では x ～ 0.5で飽和したがこれはLi_2WO_4 等への相変化によるものと思われる。ＩＰＡ膜でも同様の傾向を示した。この E - x の関係と電位の過渡応答より求めた拡散係数と x の関係を図２に示す。

拡散係数はどのＩＰＡ膜も蒸着膜よりも大きくなった。これはＩＰＡ膜$WO_3 \cdot n\,H_2O$ 中の n （～　　）が蒸着膜より大きく、Li^+の拡散の容易な非晶質構造になっているためと思われる。ＩＰＡ膜では熱処理温度の低い方が n が大きく、そのため拡散係数が大きくなったと考えられる。またどの膜についても x ～ 0.4 で拡散係数の傾向が変化し先に述べた膜の Li_2WO_4 等への相変化によるものと思われる。

4．参考文献
1)K.Yamanaka,et al.;Jpn.J.Appl.Phys.,25,1420(1986)
2)T.Kudo,et al.;J.Electrochem.Soc.,122,159(1975)
3)W.Weppner,et al.;J.Electrochem.Soc.,124,1569(1977)

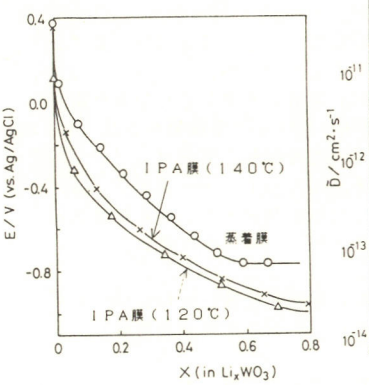


図１　Ｅ－Ｘ曲線

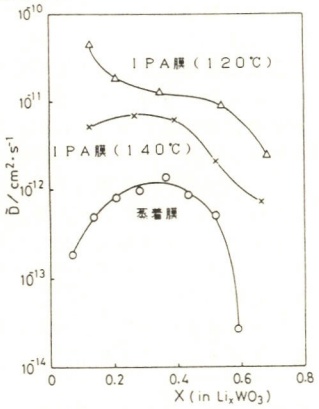


図２　$\tilde{D}$－Ｘ曲線

1B04

ポリピロールを用いたアルミニウム固体電解コンデンサ

（日本カーリット中研、マルコン電子*）○福田実、山本秀雄、伊佐功、坂本清志*、島田博*

Aluminum Solid Electrolytic Capacitor employing Polypyrrole.

M.Fukuda,H.Yamamoto,I.Isa,K.Sakamoto* and H.Shimada*(Japan Carlit Co.Research Lab.,*Marcon Electronic Co.)

1．目的

アルミニウム陽極酸化被膜を誘電体とするアルミ電解コンデンサは真の陰極として電解液を使用しているため温度特性、インピーダンス特性が悪く且つ耐熱性が劣るため本格的なチップ型コンデンサを達成できなかった。先に我々は誘電体酸化被膜上にポリピロール層を形成して電解液を固体化したチップ型アルミ固体電解コンデンサを実用化した[1),2)]。このコンデンサの作製工程及び電気特性について検討した結果を報告する。

2．方法

陽極アルミ箔表面は絶縁性のアルミ酸化被膜で覆われたサブミクロンの細孔を有するため、この表面に直接電解酸化重合膜を形成するのは困難である。このためプレコート層として化学酸化重合によるポリピロール層を形成し、その上に電解酸化重合でポリピロール層を形成する方法について検討した。

陽極アルミ箔は日本蓄電器工業（株）製化成箔を用いた。化学酸化重合はアルミ箔を0.2M pyrrole/ethanol soln.に室温で浸漬後0.2M ammonium sulfate aq.soln.に浸漬して行った。電解酸化重合はpyrrole及び支持電解質としてtetraethylammonium paratoluenesulfonateを含むアセトニトリル電解液中で行った。ポリピロール層上にカーボンペースト及び銀ペーストを塗布して陰極を引出し、ＬＣＲメーター（安藤電気製ＡＧ－４３１１）を用いてコンデンサ特性を評価した。

3．結果

化学酸化重合のみでポリピロール層を形成したコンデンサは誘電損失の正接(tanδ)、等価直列抵抗(ESR)及び漏れ電流が大きくコンデンサとして不完全である。化学酸化重合ポリピロールと電解酸化重合ポリピロールとを二層に形成して作製したコンデンサは電気特性に優れ、そのインピーダンスの周波数特性は理想状態に近い。

静電容量変化の温度依存性を図１に示す。電解液型のアルミ電解コンデンサは低温に於て容量減少するのに対して本コンデンサの変化率は小さく温度特性が良い。エポキシ樹脂外装した素子を260℃の半田浴に浸漬した後の特性変化を表１に示す。特性劣化が認められず、表面実装可能なチップ型アルミ電解コンデンサを完成することができた。

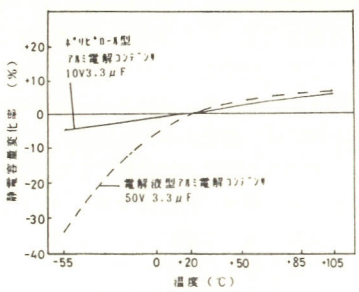


図１　静電容量変化率の温度依存性

表１　半田耐熱性

	C(μF)	tanδ(%)	LC(μA)
初期特性	2.97	2.6	0.04
半田浸漬後	2.95	2.6	0.05

260℃半田浴に30秒浸漬

1)I.Isa,NIKKEI NEW MATERIALS,1,48(1989).
2)T.Maruyama,H.Shimada,Electronic Packaging Technology,5(2),63(1989).

1B05

ポリピロールを用いたタンタル固体電解コンデンサ

（日本カーリット中研、マルコン電子*）○山本秀雄、福田実、伊佐功、坂本清志*、島田博*

Tantalum Solid Electrolytic Capacitor employing Polypyrrole.

H.Yamamoto,M.Fukuda,I.Isa,K.Sakamoto* and H.Shimada*(Japan Carlit Co.Research Lab.,*Marcon Electronic Co.)

1．目的

タンタル陽極酸化被膜を誘電体とするタンタル電解コンデンサは真の陰極として二酸化マンガンを使用しているが、硝酸マンガン水溶液を含浸後約350℃で熱分解して形成する。一方、ポリピロールは常温で形成でき且つ高電導度を得られるので、工程の簡略化を計れ、また低インピーダンスを達成できる可能性がある。二酸化マンガンの代わりにポリピロールを用いてタンタル固体電解コンデンサを作製しそのコンデンサ特性を検討したので報告する。

2．方法

表面に陽極酸化皮膜を形成したマルコン電子（株）製タンタル焼結体素子を用いた。該素子を0.1M ammonium persulfate 水溶液に含浸後素早くpyrrole 溶液に浸漬して化学酸化重合膜を形成した後、pyrrole monomer及び支持電解質を含むアセトニトリル中で電解酸化重合を行って電解酸化重合ポリピロール層を形成した。ポリピロール層上にカーボンペースト及び銀ペーストを塗布して陰極を引出し、ＬＣＲメーター（安藤電気製ＡＧ－４３１１）を用いてコンデンサ特性を評価した。

3．結果

化学酸化重合ポリピロールと電解酸化重合ポロピロールを二層に形成する事によりポリピロールタンタル固体電解コンデンサを作製できた。

電解酸化重合時の支持電解質を変えて作製したコンデンサの初期特性値及び高温放置した後の特性変化を表１に示す。パークロレートイオン、テトラフルオロボレートの低分子アニオンをドーパントとして用いたコンデンサは等価直列抵抗（ＥＳＲ）が大きく、高温放置により著しい特性の劣化が見られる。一方ＰＴＳ⁻、ＢＤＳ²⁻などの芳香族スルホン酸アニオンをドーパントとして用いるとＥＳＲが小さく、高温放置してもＥＳＲ、tanδ の増大が少ない。これはポリピロール膜の安定性に起因すると思われる。

このコンデンサは従来の二酸化マンガンを用いたコンデンサに比較して高周波領域において低インピーダンスを得られる特徴がある。

また、二酸化マンガンは高温で熱分解形成するときに誘電体酸化皮膜を損傷し漏れ電流を増加させる原因となるが、ポリピロールは常温で形成できるので漏れ電流を低減でき耐電圧を向上できる可能性がある。

表１　ポリピロールタンタルコンデンサの特性変化

dopant	初期特性		105℃*96hrs.放置後	
	tanδ(%)	ESR(mΩ)	tanδ(%)	ESR(mΩ)
ClO_4^-	0.64	538	51.6	8,490
BF_4^-	0.94	825	57.6	1,260
BDS^{2-}	1.19	261	0.85	383
PTS^-	1.14	222	0.90	268

タンタル素子定格容量：１．５μＦ
tanδ(%)：120Hzでの誘電損失の正接
ESR(mΩ)：100kHzでの等価直列抵抗
BDS^{2-}：benzenedisulfonate
PTS^-：p-toluenesulfonate

1B06

Al_2O_3成形体および焼成体へのCrO_3水溶液の含浸-焼成

（埼玉大学　工学部）三田村　孝，○林　伸彦，小林秀彦

Impregnation-Firing of Al_2O_3 Compact and Fired Body with CrO_3 Saturated Solution

T. Mitamura, ○N.Hayashi, H.Kobayashi,(Saitama Univ.)

1．目的　アルミナは優れた物理化学的性質を持ち、総合的にバランスのとれた材料として知られており鉄鋼・ガラスなどの高温工業用炉材、耐摩耗製磁器、電子基板材料などに近年著しく使用範囲が広がってきている。しかしながら、焼結の際、かなりの高温を必要とするために、大きな線収縮を伴う問題がある。そこで本研究ではアルミナ焼結体の焼結特性の改善に含浸法の利用を試みた。今回は無水クロム酸飽和水溶液をアルミナ成形体と焼成体に含浸させたものを８００℃以下の比較的低温で焼成し、得られた高密度焼成体の寸法安定性及び機械的特性を評価した。また無水クロム酸含浸法の工程数の低減化も検討した。

2．実験方法　市販のアルミナ(Al_2O_3)粉末を500Kg/cm²で一軸プレスした後1t/cm²でラバープレスし、成形体(50x5x4mm)を作製した。この成形体にCrO_3·H_2O飽和溶液を含浸させ、十分乾燥させた後、タンマン炉(昇温速度4K/min)で所定の温度(300°～800℃)にて焼成した．この含浸-焼成工程を繰り返して Al_2O_3-Cr_2O_3系焼成体を作製した．また成形体を1400℃以下の温度で２h仮焼し、その後600℃で同様に含浸-焼成を繰り返し焼成体を作製した。このようにして得られた焼成体の評価としては線収縮率、３点曲げ強度、微小硬度、かさ密度などの測定を行った。また示差熱重量分析、Ｘ線回折試験なども使用した。

3．結果及び考察　図1に含浸-焼成回数11回における焼成温度と焼成体の曲げ強度との関係を、CrO_3粉末の熱重量変化と併せて示す．CrO_3の重量変化は大別して2段階で起こった。この重量変化は、まず300℃付近からのCr_2O_5の生成、400℃付近からのCr_2O_3の生成に対応しており、500℃を越えるとCrO_3はほとんどCr_2O_3になっていることがＸ線回折試験で確認できた．焼成体の強度はCrO_3の化学形態の変化に対応して向上し、特にCr_2O_3が生成し始める400℃で急激な向上がみられ、Cr_2O_3の生成が完了する500℃以上ではほぼ一定値となった。また含浸-焼成において得られた高密度焼成体の線収縮率はほぼゼロであった。含浸回数の低減化を計るため成形体を1000°～1400℃、2hの条件で仮焼した後含浸焼成を繰り返したところ仮焼の条件により成形体の線収縮率は変化したものの、含浸工程数の低減化と高密度焼成体の作製が可能であることがわかった。

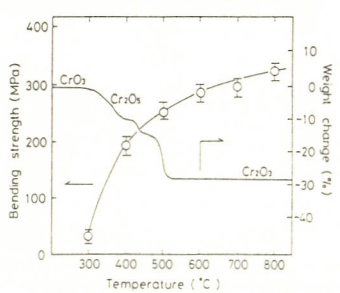


Fig. 1. Relation between bending strength and temperature of Al_2O_3-Cr_2O_3 System and TG curve for CrO_3 powder.

1B07

電気泳動電着法を用いたＺｒＮ微粉末のチタン基体へのセラミックコーティング

（埼玉大学工学部）　小林秀彦，○加藤巳幸，三田村　孝

Ceramic Coating of ZrN Fine Particles onto Titanium Using Electrophoretic Deposition Method

H. Kobayashi, ○M. Katoh, T. Mitamura (Saitama Univ.)

1．目的

テルミット法を利用し、Mg金属を用いてZrO_2の還元窒化法により得られた窒化ジルコニウム(ZrN)粉末は、30nm程度の比較的均一な球形微粒子であり、種々の溶媒に対して容易に均一分散溶液を調製することが可能であった。そこで、本研究では電気泳動電着法を用い、チタン基体上へのセラミックコーティングを試み、その電解条件及び電解特性について調べた。

2．方法

ZrN粉末は、ZrO_2とMg（モル比　1:5）を十分に混合し、窒素ガス流通下で1000℃、1hrの条件で合成した。副生成物のMgOを1 N HNO_3で溶出除去した後、アセトンで洗浄、乾燥させた。電解液は、合成したZrN粉末0.5-2.0gをエタノール100mlに分散させ、20hr振とうして、調製した。陽極には円筒状のPtを用い、電解槽壁面に固定した。陰極にはTi線(3mmφ)を用い、電解槽中央に取り付け、ZrN粉末を析出させた。泳動電着実験は一定電圧下で行い、電着量は電着前後の重量変化の測定によった。

3．結果及び考察

Fig.1には印加電圧100Vの条件下でのZrN粒子濃度と電着量との関係を示す。電着量は粒子濃度及び電着時間の増加と共に増加し、低粒子濃度では、粒子濃度に比例することがわかった。しかし、高粒子濃度では、主として粒子間の凝集が起こり、これが泳動に対する抵抗となって粒子濃度と電着量との関係が曲線状になったものと考えられる。Fig.2には粒子濃度　lgZrN/100mlEtOHと一定にした時の印加電圧10-200Vの範囲における印加電圧とZrN電着量の関係を示す。ZrN電着量は印加電圧に対して直線的に変化する範囲（10-125V）と無関係な範囲（125V以上）に分けられた。これに対して、電解電流は印加電圧と共に直線的に増加した。この関係は水素発生反応が共存するまで維持されている。また、水素発生反応が共存してくると、電解電流は増加傾向を示した。印加電圧に依存する範囲ではZrN粒子の泳動が支配的で印加電圧に無関係な範囲では、ZrN粒子の凝集が支配的であると考えられる。

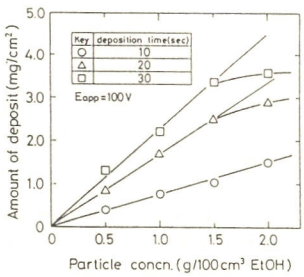


Fig.1 Relation between the amount of deposit and particle concentration.

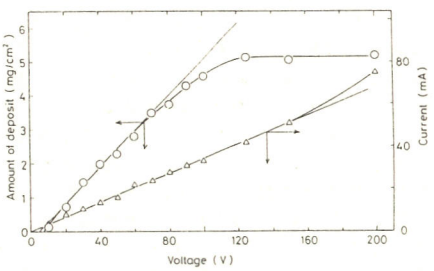


Fig.2 Relation between the applied voltage and the amount of deposit for the electrophoretic deposition. Surface area:2.83cm², Time:1min., Electrolyte:Ethanol

1B09

泳動電着法による各種形状の酸化物超伝導体の作製
―電着機構と溶液構造―

（東理大 理工，日新製鋼㈱*）小浦延幸，出口武典*，○南直孝*

Preparation of Various Shape Superconducting Oxides by the Electrophoretic Deposition Method
- Deposition Mechanism and Solution Structure -

N. Koura, T. Deguchi*, N. Minami*(Tokyo Univ. of Sci., Nisshin Steel Co., Ltd.*)

1．目的

泳動電着法による各種形状の超伝導体の作製法について一連の研究を行なってきた。これまでアセトン－微量I_2－微量H_2O系において，この系に分散させた超伝導粉末がH^+の吸着により正に帯電し，高電圧下で陰極に析出するという機構を明らかにしてきた。しかし，その帯電機構や溶液構造については，まだ十分には解明されておらず，これらを明らかにすることは，泳動電着の本質を明確にする上で非常に重要である。例えば，帯電機構は，電着した超伝導粉末の密度あるいは密着性の問題に関係してくると考えられる。そのため，優れた超伝導体を作製するには，これらを明確にする必要がある。

2．実験方法

実験には，アセトン（0.3wt%H_2O含有）－I_2系に超伝導粉末を懸濁させた溶液を用いた。なお，超伝導粉末には固相反応法で作製したＹ系超伝導粉末を用いた。電解浴は，I_2，H_2Oおよび超伝導粉末を加え，超音波洗浄機で約10分間分散させた。粉末の帯電状態がI_2添加量およびH_2O添加量変化により受ける影響を調べるため，ζ電位測定を行なった。H_2Oを添加せずI_2添加量を変化(0.2mg/ml～3mg/ml)させた系列Ⅰの実験と，I_2添加量を一定にし，H_2O添加量を変化(0.01ml/ml～0.1ml/ml)させた系列Ⅱの２つの系列で実験を行なった。また，これらの懸濁液のラマン分光測定を行い，溶液種の変化も調べた。

3．結果

図1に系列Ⅰのζ電位測定結果を示す。ζ電位は，I_2添加量が0.2mg/mlで最大となり，それ以上I_2添加量を増やしていくと，ζ電位は逆に減少を示した。この結果と，電着量および導電率に及ぼすI_2添加量の影響とを比較，検討した。図2にI_2添加量を変化させた場合のラマン分光測定結果を示す。120cm^{-1}付近にI_3^-の吸収ピークが認められる。すなわち，この反応系においては，I_3^-の成立する平衡が存在しており，そのI_3^-がζ電位に影響を与えているということが示唆された。

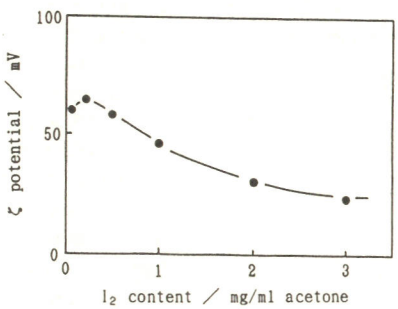


図1　ζ電位に及ぼすヨウ素添加量の影響

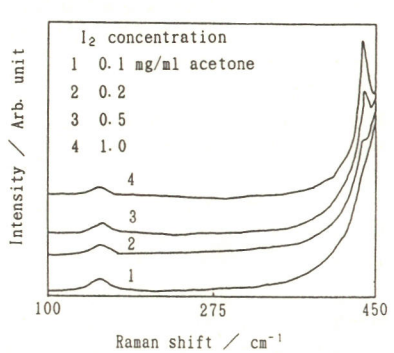


図2　ラマンスペクトルに及ぼすヨウ素添加量の影響

1B10　直接フッ素化による高分子材料の表面改質（II）

（財団法人　応用科学研究所）　○鄭　容宝・渡辺信淳

Characteristics of Modified Polymer by Direct Fluorination

(ASRI)　Y. CHONG, N. WATANABE

1．緒言　前報で高分子材料をフッ素ガスと直接反応させると、表面の特性が大きく変化することを報告した。その際、フッ素化の程度により表面の濡れ特性は向上あるいは低下する事が観察された。本報告では材料表面の濡れの向上に焦点を絞り検討を行なった結果、酸素ガスを混合することにより飛躍的に濡れの向上認められたので報告する。

2．実験　ポリプロピレン板を25*30*1の大きさに切断しF-113でよく洗浄→乾燥した後試料とした。フッ素化は、ニッケル製反応容器に試料を入れ10^{-4}mmHg程度で真空排気の後、フッ素圧及び酸素圧を隔膜式圧力計にて所定圧に設定した後、反応温度25℃，反応時間1min～15min の条件で行った。得られた試料について重量変化を微量天秤で、表面の濡れ特性は接触角測定により評価し、フッ素化による表面の官能基及び化学結合状態の変化は、ＩＲ・ＥＳＣＡにより検討した。

3．結果及び考察　フッ素ガスのみで処理した場合、反応初期に接触角は少し減少し濡れの向上が認められるものの反応の進行に伴い逆に接触角は増大し表面は濡れにくくなる。また、酸素ガスのみの場合では、表面の状態も接触角も全然変化しないことが観察された。一方、フッ素／酸素混合系において表面の濡れ特性は特異な挙動を示した。Ｆ２／Ｏ２ガス圧100mmHg／100mmHgの場合、反応時間15分で元の接触角の半分に30分で37.5°まで減少した。また、上記の条件よりフッ素ガス圧が大きくなっても小さくなっても、反応時間に対する接触角の変化は下に凸の曲線が得られ反応時間とともに大きくなる。次に、これら試料表面のESCA及びIRの測定を行なった。Fig.1 にフッ素／酸素ガス圧100mmHg／100mmHg及び100mmHg／0mmHgで反応した時の最小接触角を与えた試料のESCAスペクトルを示す。フッ素ガスのみで反応させた試料では295eV付近に-CF3が認められ295eV～285eV の間に5～6のピークが認められるのに対してフッ素／酸素混合系では295eV付近のピークは認められず287,290eVに強いピークが認められた。また、292eV にも小さいショルダーも観察された。これらのピークは高エネルギー側より-CF3，＞CF2，＞CFであると考えられ287eVのピークは　C=Oに帰属出来それよりも少し高エネルギー側にシフトしたピークは-C-O-F，F-O-C=O等と考えられる。ここで特徴的なことは、酸素を混合した系では-CF3のピークが全く観測されず＞CF2に付いても小さいショルダーのみ認められることである。また、IR測定の結果では、-CH3基より反応が進行し1100～1300cm-1にＣ－Ｆ結合に起因する幅広いピークが得られた。これらの事より、フッ素／酸素混合系において、フッ素ガスが水素原子と置換しＣ－Ｆ結合を形成すると、フッ素原子は炭素原子をとして電子を強く引っ張り他のＣ－Ｈ結合は緩む、そこで反応場にある酸素原子が直ちに反応しＣ－Ｏ或はＣ－Ｏ－Ｆの結合が形成され表面に酸素原子が導入され表面濡れ特性が向上する。

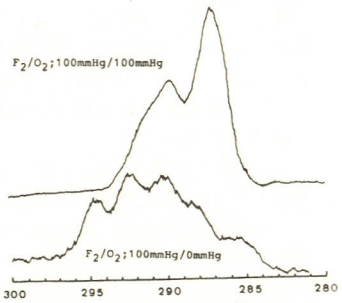


Fig.1 C_{1s} ESCA Spectra

1B11　IR加熱方式によるAl陽極酸化多孔質皮膜のCVD処理

（東京都立大学・工）　○益田秀樹，成沢敦貴，馬場宣良

IR-CVD Treatment of Aluminum Anodic Oxide Films

H. Masuda, K. Narusawa, N. Baba (Tokyo Metropolitan Univ.)

1．緒言　Al陽極酸化多孔質皮膜の機能化研究の一環としてＣＶＤ法による多孔質皮膜の修飾について基礎的な検討を行ってきた[1,2]．本報告では，既報のリン酸皮膜に比較し，細孔径が小さく，又細孔相互の並行性が良好なシュウ酸多孔質皮膜上へのＣＶＤ層形成挙動について検討を行った結果を示す．サブμmないしはそれ以下の微細な構造上へのＣＶＤ層形成特性の検討は，陽極酸化皮膜以外の素材におけるＣＶＤ処理による分離膜，触媒調製等の分野に関しても有用な知見となることが期待される．

2．実験　Al（99.99%）板を電解研磨したのち5wt%シュウ酸溶液中（20℃），50Ｖ定電圧条件下5～60min陽極酸化を行った．得られたシュウ酸皮膜は細孔開口部が閉塞しているためリン酸溶液（5wt%，30℃）によりエッチング処理を適宜施した後ＣＶＤ処理を行った．

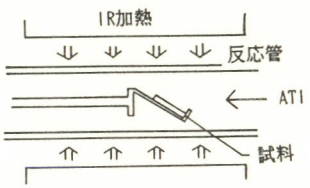


Fig.1 反応系

ＣＶＤ処理に用いた反応系を図１に模式的に示す．ＣＶＤ析出系は既報と同様アルミニウムトリイソプロポキシドの熱分解反応によるAl_2O_3層形成反応を用いた．加熱方式としては，試料をのせたサセプターを加熱する抵抗加熱方式に替え，赤外線加熱を用いる形式とした．

3．結果・考察　ガラス平板基板を用い，図１に示す反応系におけるAl_2O_3層形成基本特性の検討を行った．析出層の走査電子顕顕観察では均一性の良好な緻密な析出層が形成されることが確認された．

図２にシュウ酸皮膜上へＣＶＤ-Al_2O_3層が成長する過程の走査電顕観察結果を示す．実験に用いた多孔質皮膜の細孔径は約700Aである．ＣＶＤ層の形成は細孔のエッジ部分から優先して起こり，析出開始部分には微粒状の析出層の形成が観察された．反応時間とともにＣＶＤ層が成長し，開口部分にブリッジを形成することにより最終的には開口部分が塞がる．

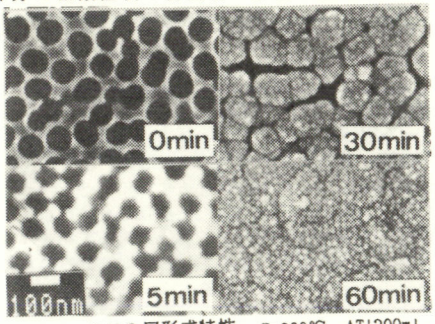


Fig.2　ＣＶＤ層形成特性　T=300℃，ATI200ml

試料破断面からはAl_2O_3層の形成が部分的には細孔内部にまで及んでいることが観察されたが，リン酸皮膜の場合に比較すると細孔内へのＣＶＤ層形成の程度は小さくなることが示された．

4．参考文献 1)益田ほか，金属表面技術第76回大会 p124(1987)
2)益田ほか，電気化学 '88秋季大会 p.126

1B12　Al陽極酸化皮膜多孔質構造をベースとするサブミクロン微細構造の作製（第4報）

（東京都立大学・工）　○田中秀樹，益田秀樹，馬場宣良

Preparation of Submicron Scale Porous Material by Replacing Microstructure of Al Anodic Oxide Film (Ⅳ)

H.Tanaka,H.Masuda,N.Baba (Tokyo Metropolitan Univ.)

1．目的　Al陽極酸化皮膜は，サブミクロンオーダーの規則的な微細構造を有する他に例を見ない特異な材料である．本研究ではこの酸化皮膜多孔質構造を他の有用な物質で置き換えることにより，新規な機能材料としての応用を目的としており，導電材料である銀による置き換えについては前報で報告した[1,2]．本報告では特に電解用電極材料としての応用という目的から，より電気化学的に安定な貴金属であるAuによる置き換えについて検討した結果を中心に報告する．

2．実験　４NのAl板をシュウ酸溶液中で陽極酸化し，多孔質皮膜を生成させた後，陽極酸化皮膜の交流電解法を用いて細孔内に鉄を充填した．Al地金，酸化皮膜層を溶解除去してネガ型鋳型である鉄の柱状構造物を得た．この後，表１に示したメッキ浴および条件で柱状構造間に金を電析させた．被メッキ物が鉄であるためメッキ浴はアルカリ性のものを使用している．金を十分に電析した後，ネガ構造体である鉄を選択的に溶解除去することにより，ベースとした陽極酸化皮膜多孔質構造と同様のサブミクロンオーダーの微細構造を有するAu多孔質材料を得た．作製した試料の評価は走査電子顕微鏡により行った．

表１　Auメッキ浴組成および条件

$KAu(CN)_2$	6g/l
KCN	21g/l
KOH	14g/l
Temp.	50～60℃
Current density	0.1～0.5A/dm²
pH	11～13

3，結果・考察　作製したAu多孔質構造を図１に示す．SEM像から観察される孔径は約750Aである．ネガ型鋳型の柱間隔は約2000～3000A で，この間に金属を均一に充填することが重要である．Au電析では電流密度が1～5mA/cm²の範囲において表面の均一性は良好で，柱状構造間を均一に充填しているものと思われる．今回検討したAu電析の結果では，Ag無電解メッキを用いた場合に比較して，鋳型である鉄の柱状構造間に，より均一に析出しており，表面の均一性が改善されている．

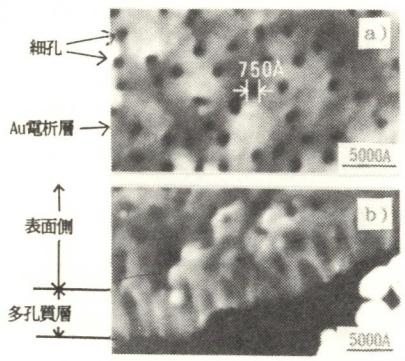


図１ Au多孔質構造
a)表面　b)破断面

現在までのところ，大面積における均一性などに問題が残るものの，本手法により金，白金等の貴金属多孔質材料を作製することが可能であり，電解用電極材料への応用が可能になるものと考えられる．

文献）　1)益田ほか，表面科学会第８回大会予稿　P30(1988)
2)益田ほか，表面技術協会第７９回講演大会予稿　P240(1989)

1B13　ＲＦマグネトロンスパッタリングによるＩＴＯ薄膜の作製とその評価

株式会社日本製鋼所　中央研究所研究部　○附田之欣、坂本隆一、吉野勇一

Characterization of ITO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering

Tadayoshi Tsukeda, Ryuichi Sakamoto, Yuichi Yoshino (The Japan Steel Works,LTD. Research Center for Advanced Technologies)

１．目的　現在、各種の表示デバイス用透明電極として広く用いられているＩＴＯ薄膜をＲＦマグネトロンスパッタリングにより作製したところ、格子定数の僅かに異なる混合組織が得られた。この組織は、In_2O_3薄膜でも殆ど同様の形態で認められ、bixbyte 型構造特有の現象と思われる。そこで主にＩＴＯ薄膜に関して、成膜時の各パラメータとアニール処理条件の結晶性に及ぼす影響を調査し、電気的・光学的特性との関連について検討した。

２．方法　ＩＴＯ薄膜は表１に示す条件で、低アルカリガラス基板上に成膜した。その後いくつかの試料は、Ａｒ或はO_2中２００～４００℃で１ｈｒアニール処理した。膜の結晶性、電気的特性、光学的特性は、それぞれＸ線回折、Van der Pauw法柴外・可視分光により評価した。

３．結果　図１には、カソードマグネトロンを変えて低温成膜後種々の温度でアニール処理した試料のＸ線回折パターンを示す。マグネトロンの磁界強度の高いＳｍ－Ｃｏの場合は、２つの明瞭なピークが認められる。これに対して磁界強度の低いフェライトの場合は、アニール処理温度の上昇に従い相対的強度比が逆転している。これらのうち、３０．５°付近のピークは焼結体ターゲットの（２２２）と一致することよりＳｎO_2を固溶した立方晶In_2O_3であることが判明した。一方、３０．０°付近のピークは、成膜時の酸素分圧が高い程顕著に現れることより酸素を過剰に取り込んで格子が若干膨張した準安定相と考えられる。さらに、この準安定相は基板温度が３００℃の時にも認められた。

膜の比抵抗は結晶形態に依らず、アニール処理温度の上昇に伴い、主としてキャリア濃度の増加により低下する。さらに同じ温度（４００℃）で、雰囲気をＡｒ、O_2交互に繰り返してアニール処理すると、キャリア濃度がそれに対応して約一桁変化する。これらのことより、キャリアは酸素空孔ドナーが支配的であるものと考えられる。

膜の光学的バンドギャップE_{opt}は、前述の繰り返しアニール処理により、比抵抗の増減と同様の傾向を示す。従って、E_{opt}は膜中の酸素濃度を反映していることが理解される。

表１．成膜条件

ターゲット	In_2O_3-10mol%SnO_2,(3inchφ)
マグネット	Sm-Co, フェライト
電極間距離	50mm
予備排気	1×10^{-4}Pa
放電ガス	$Ar+O_2$,(酸素分圧：0，10，20%)
放電ガス圧	1Pa
投入電力	250W
基板温度	40℃(水冷)，300℃
成膜時間	2min

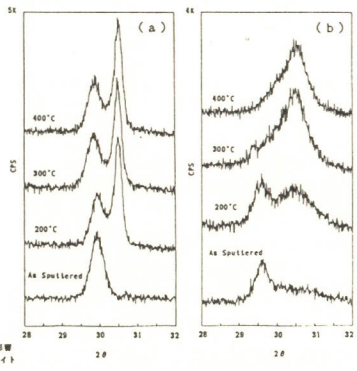


図１．ＩＴＯ薄膜のＸ線回折パターンに及ぼすアニール処理温度の影響
(a) Sm-Co、(b) フェライト

特 1B19

シリコン結晶中の不純物と格子欠陥の制御

信越半導体　阿部孝夫

Impurities and Lattice Defects in Silicon Single Crytals

Takao Abe, Shin-Etsu Handoutai

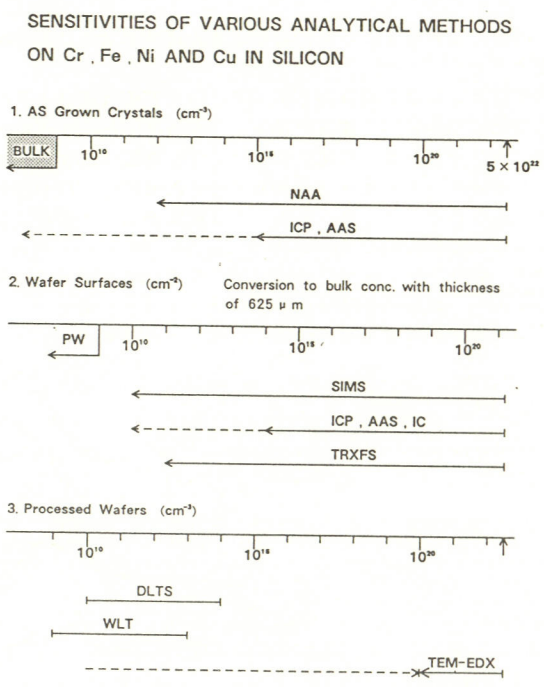
1977年に IG 効果が発表されて以来，ほとんど全てのデバイスプロセスで IG 効果を利用して LSI チップがつくられて来た．その経済効果は莫大である．しかしゲッタされている不純物が Fe なのか Cu なのか，あるいはその他の不純物かは分っていない．Feと Cu は結晶成長とデバイスプロセスで，汚染の頻度と濃度において重金属の代表と考えられる．

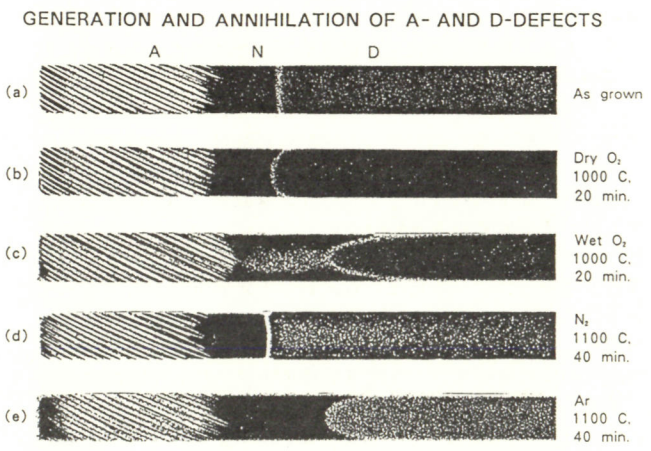
IG 効果を定性的かつ定量的に取扱うには不純物濃度の測定法が重要であるが極低濃度のため，十分な測定法が存在しない．しかし，測定の対象を図1のように次の3つ：(1) bulk 結晶 (2) ウェーハ表面 (3) デバイス済結晶に分けることにより，適切な方法と手段が見出される．(1) CZ結晶中の金属不純物の測定は石英るつぼ中に残留した結晶を中性子放射化分析により分析した報告がある．今回我々は化学分析により定置した．また，Fe, Cr, Ni, Cu を故意ドープして定量精度を確認した．(2) 近年ウェーハ表面上の汚染不純物の分析法に大きな進歩があり，日本のデバイスプロセスに定着している．簡便性でTRXES（total reflection x-ray fluoresence Spectroscopy）が優れ，高感度と応用範囲の広さでSIMSが使われる．(3) プロセスの高温でウェーハ中に拡散した不純物について電気的に活性な不純物はDLTS 法により検出できるが，不活性な不純物については有効な手段がない．特殊な方法に欠陥に集積した不純物をTEM 観察して同時に EDX 分析する方法がある．上に述べた三つの対象に対する有効な分析法は全て不純物の凝縮によってはじめて可能である．本文では (1) と (3) の場合の結果を述べる．

炭素，窒素，酸素などの軽元素の濃度制御や上に述べた重金属不純物が低減されると,デバイスプロセスの熱処理によっても新たな格子欠陥の発生が抑制されいよいよ完全なシリコン結晶が得られる．

しかしながら，デバイス表面は必らず酸化膜か窒化膜でパッベーションされており,これらの膜の成長と熱処理により結晶中に点欠陥が導入される．すなわち，酸化膜からは過剰な格子間シリコンが，窒化膜では過剰な空孔が結晶に入り凍結されると2次欠陥がつくられる．代表例がOSF（oxidation stacking fault）である．このように不純物の次の不純物は点欠陥である．図2は点欠陥のつくる2次欠陥をさらに銅をデコレーションして観察した結果である．

不純物の制御から単独では検出手段のない点欠陥の制御が必要な時代にすでに入っている．シリコン結晶を用いたデバイスの限りない発展を支えるため，微細化にも完全結晶を維持することが必要である．





X-ray topographs of specimens after copper decoration. These specimens with thickness of 3 mm were annealed in various ambients and cut vertical to surface with thickness of 1 mm.

特1B22

VLSI／ULSI 配線技術
（CVD技術を中心に）

NTT LSI研究所　有田睦信

VLSI／ULSI Interconnection Technology

Yoshinobu Arita NTT LSI Laboratories

【1】はじめに

半導体デバイスの比例縮小則にしたがうと微細化によりＬＳＩの性能向上が図れる。また、一定歩留まりのもとで微細化と大口径化によりＬＳＩの低コスト化が図れる。この指導原理に基づくマス増大の潮流は今後も変わらないと考えられる。しかしながら、マス増大の恩恵を今後も引き続き手中にするためには多くのＬＳＩ設計、製造技術の課題克服が必要である。一方、このマスにどのようなアルゴリズムで、如何に社会性を付与するかはシステム設計の上での非常に重要な課題である。蓄積プログラム方式を用いるシステムの論理および記憶回路におけるマス増大にともない超高安定・超高信頼な多層配線を必要とする。このような背景のもとで、今後のＶＬＳＩ／ＵＬＳＩの配線遅延低減および微細配線プロセスの研究開発は非常に大きな課題となっている。本報告では、この微細電極・多層配線の研究開発における要の１つである金属膜形成技術を中心に、その現状、課題、展望について概説する。

【2】電極・多層配線の課題

微細電極・多層配線形成の課題を以下に列挙する。

①コンタクトの数が桁のオーダで増大することによるコンタクトの信頼性の大幅向上、②アスペクト比が大きく且つ微細コンタクトホールへの金属の完全埋め込み、③高安定、低抵抗オーミックコンタクト形成、④微細配線のエレクトロ、ストレスマイグレーション耐性向上、ヒルロック＆ボイド発生抑制、⑤配線異方性微細エッチング技術、⑥低誘電率層間絶縁膜の平坦化および多層化技術、⑦配線の低抵抗化等がある。

【3】金属配線形成技術

［1］スパッタリング技術

ＬＳＩの配線形成には、Ａｌ合金をターゲットに用い、マグネトロンスパッタリング法で高速度で膜堆積を行なう方法が生産段階で多用されている。この方法は本質的に基板に入射する金属原子の入射方位が影響し、段差被覆性は問題がある。近年になり、試料基板を加熱した状態で電圧を印加して高速マグネトロンスパッタリングを行なうと従来のバイアススパッタリングとは原理的に異なる現象、即ち段差部でＡｌが流動する現象が見い出された。この現象を利用すると微細コンタクトホールにＡｌを埋め込むことが可能となり、配線の平坦化が図れる特徴がある[1]。

［2］ＣＶＤ技術

スパッタリングによる膜形成と原理的に異なるＣＶＤは固体表面に反応ガスを吸着させた後、表面反応を利用して膜形成を行なっている。これが微細な凹凸を有するＶＬＳＩ配線形成にスパッタリングよりも適する理由である。

（Ａ）高融点金属膜ＣＶＤ：

マイグレーション耐性に優れた高融点金属のＷ膜の形成に関して、従来のWF_6のH_2還元、Ｓｉ還元法に対して、最近、WF_6のシランガスによる還元法の検討が進んでいる。この方法を用いると高速で且つ基板Ｓｉとの反応を抑制してＷの選択ＣＶＤが可能となる。コンタクトの信頼性に関わる課題をかかえているが、微細コンタクトへのＷの平坦化埋め込み法として注目されている[2]。

（Ｂ）低融点金属膜ＣＶＤ：

（１）Ａｌ ＣＶＤ：

ＴＩＢＡ（Ａｌ（C4H9）3）を用いたＡｌの選択ＣＶＤが２４０℃程度の低温で可能である。微細コンタクトへのＡｌ埋め込み、低抵抗ポリサイド形成等に適用できる。ＴＩＢＡを用いたＣＶＤＡｌ膜はＣＶＤＷ膜に比べ、電気抵抗率は約１／４程度と低抵抗である。Ｓｉ上に堆積する場合はＳｉとの反応を抑制させるため予めバリアメタル形成が必要となる。Ａｌ上へのＡｌの成長は今後の課題である[3]。

（２）Ｃｕ ＣＶＤ：

Ｃｕの選択ＣＶＤは約３５０℃で金属錯体のＣｕ（ＨＦＡ）2の熱分解法により可能である。ＣｕはＡｌより低抵抗（バルク１．７μΩ－ｃｍ）でマイグレーション耐性がＡｌより大きいため、今後の微細配線材料として注目される。Ｃｕの選択ＣＶＤによる微細コンタクトへの埋め込みはＣｕの平坦化多層配線を行なう上での核となる技術である[4]。

（Ｃ）シリサイド－ＣＶＤ：

微細Ｓｉコンタクト部への低抵抗オーミックコンタクト形成法として、$TiSi_2$の選択ＣＶＤは有望である。約７００－７５０℃で$TiCl_4$とSiH_4ガスを用いてＴｉシリサイドの選択ＣＶＤが可能である。成長前のSiH_4ガスによる自然酸化膜の還元により、シリサイドの核密度が顕著に増大し、シリサイド表面のモーフォロジーが著しく改善される[5]。

（Ｄ）バリアメタル－ＣＶＤ：

電極配線金属がＳｉと接触する際の反応、Ｓｉ中への金属拡散の抑制、耐熱性向上を図るためにはバリアメタルの堆積が必須となる。遷移金属の窒化物、炭化物、硼化物等はバリアメタルの代表例である[6]。その中でＴｉＮ膜が多く検討されている。$TiCl_4$、$Ti[N(CH_3)_2]_4$、NH_3等をソースガスとしてＣＶＤ法によるＴｉＮ膜の研究が進んでいる。膜の高品質化が今後の課題である。

【4】今後の展望

スパッタリング技術の限界が明確になると共にその限界を克服あるいは相補的技術として金属ＣＶＤ技術が期待されている。ＣＶＤ技術はよく知られているように固体表面での金属原子、分子、ラジカルの吸着・反応を利用しているため、表面状態の制御がマージンの広いＣＶＤプロセスを確立する上での本質となる。金属ＣＶＤ技術がＶＬＳＩ／ＵＬＳＩ用としてテイクオフ出来るかどうかはこの点にかかっているといえる。

【5】参考文献

（１）Y.H.Park, F.T.Zold, and J.F.Smith, Thin Solid Films, 129, P309 (1985)

（２）伊藤、守屋、鳴、中田、柏木、第３０回半導体専門講習会予稿集、P101 (1988)

（３）T.Amazawa and H.Nakamura, Extended Abstracts of 18th Conf.on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1986, P755

（４）Y.Awaya and Y.Arita, Digest of Technical Papers, Symposium on VLSI Technologies, Kyoto, 1989, P103

（５）K.Saito, T.Amazawa and Y.Arita, Extended Abstracts of 21st Conf.on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1989, P541

（６）M.A.Nicolet, Thin Solid Films, 52, P415 (1978)

特1B26

エキシマレーザー・リソグラフィ

松下電器産業（株）　小川 一文，　笹子　勝，　石原　健

Excimer Laser Lithography

K. Ogawa, M. Sasago, T. Ishihara (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.)

1．背景

現在、光露光の限界を越えるため、電子ビーム（ＥＢ）露光やＸ線露光などが検討されている。しかしながらＥＢ露光では、微細パターンの形成は容易であるが、スループットが悪い。また、Ｘ線露光では、今のところ、高出力線源が無くレジストの高感度化も期待が持てない。さらにマスク製作が難しい等、数々の問題がある。ところが、エキシマレーザー露光では、光露光であるが、露光光源として超高圧水銀灯のｇ線やｉ線を用いた従来型ステッパーと比較して、露光波長が極めて短いため、格段に高い解像度が期待できるので、近年注目されている。

中でも、ＫｒＦエキシマを用いたリソグラフィは、基本的に従来の光技術の延長線上に有り、従来のレジストプロセス技術の改良で十分対処でき、工場導入の際のメリットも大きい。

2．方法および結果

2．1　エキシマ露光装置

エキシマレーザーステッパーを実現するためには、大きく分けて２つの方法がある。

その１つは、従来のステッパーと同じ色収差補正方式による縮小レンズと、露光光源として超高圧水銀灯の代わりにエキシマレーザーとを用いたものである。他の１つは、単色設計による縮小レンズと、露光光源として単色光に近いレーザー光源とを用いたものである。

ところが前者は、レーザーの波長分散に対する自由度はあるが、メモリーデバイス製作に必要とされる１５×１５ｍｍ^{2}となると、大面積露光用のレンズ設計が難しく、実現の可能性が極めて小さいと思われる。一方、光源としてのレーザーには、ＡｒＦやＫｒＦ、ＸｅＣｌなどの利用が考えられるが、ＫｒＦレーザーは、発振効率が良く、寿命が長いというメリットがある上、この波長用のレジスト材料の開発も比較的容易である。そこで、第２の方法によるＫｒＦエキシマレーザーを用いた露光実験機を開発した。

2．2　エキシマレーザー用レジスト

露光装置とレジスト、レジストプロセス技術は、一体のものであり、エキシマレーザーのような新しいコンセプトの装置が開発された場合、新しいレジストが要求される。そこで、現在各方面で研究が進められているが、実用的なレジストはまだ開発されていない。

我々は、現在、スチレン系の水溶性ポリマーと遠紫外線に感光性を有しかつ光退色性を有する化合物である３－ジアゾ－２，４－ジオン系化合物を感光材として用いたレジストの開発を行っているおり、コントラストの高いポジ型パターンが得らたので当日紹介する。

2．3　レジストプロセス技術

Ｘ線露光や電子ビーム露光では、波長が短く焦点深度も深いため、サブミクロンレベルで露光しても露光プロセスは従来の延長で十分対処できる。

しかしながら、いわゆる光を用いた露光プロセスでは、レジスト自身に十分解像力があっても、露光時に基板からの反射のため実効的な露光量が変化したり、基板段差からの乱反射のため非露光部に光が回り込んだり、あるいは基板段差や異物のためレジスト塗布時に生じるストリエーション等のレジスト膜厚のバラツキにより、パターン寸法が変化することが原因となり、高精度の微細パターン形成が難しくなる。さらに、焦点深度が浅いため、段差のある基板上では解像度が劣化する。これらの問題点を解決し、理想条件を実現して露光装置の能力を最大限生かそうとする技術がレジストプロセス技術である。

中でも、レジストプロセス技術としては、ＣＥＬ（Contrast Enhanced Lithography）プロセス[1]が有望である。この技術を用いれば、露光波長の短波長化にともなう焦点深度の劣化をカバーする効果がある。実際に、エキシマレーザー露光に用いた結果を当日紹介する。

3．まとめ

以上、次世代リソグラフィの本命と思われるエキシマレーザーを使ったリソグラフィについて述べた。

ＫｒＦエキシマレーザーステッパーを用いたリソグラフィは、基本的には従来のリソグラフィの延長線上にあるので、直描型ＥＢ露光やＸ線露光（ＳＯＲを含む）によるリソグラフィに比べて技術的障害ははるかに少ない。

しかしながら、残された課題としてアライメント精度の向上がある。今後この種の露光装置を生産工程に導入するためには、アライメント精度のより一層の向上が必要であろう。

1) B.F.Griffing: P.R.West: IEEE Electro Device Letter., EDL-4, p14(1983).

1B29

二段階重合ＬＢ膜法による$Hg_{1-x}Cd_xTe$のパッシベーションとリソグラフィー

新日本製鐵　第一技術研究所　　島ノ江憲剛、°鈴木哲哉、坂下雅雄

Sarface passivation of Hg1-xCdxTe and lithography by using two-step-polymerization LB film.

K. Shimanoe, T. Suzuki, M. Sakashita (Nippon Steel Corp. R&D Labs.-I)

1．はじめに　二段階重合したポリジアセチレン化合物のラングミュアー・ブロジェット膜（ＬＢ膜）の無欠陥性・高抵抗性を利用し、化合物半導体のパッシベーション膜としてPhoto-Conductive型の$Hg_{1-x}Cd_xTe$（ＭＣＴ）赤外線センサへの応用を示してきた[1)2)]。本研究ではこの二段階重合ＬＢ膜のパターン化を検討したので報告する。

2．実験　ＬＢ膜の材料としてヘプタコサ-10,12-ジイン酸を、累積基板としてクロム蒸着（約１０００Å）したガラス基板を用い、水面単分子膜時に紫外線を照射して不完全重合膜とし、この膜を基板に累積して更に紫外線を照射し重合を完結する二段階重合を行なった。このとき紫外線光源として水銀ランプまたはＫｒＦエキシマレーザーを用いた。

3．結果　二段目の重合時にマスク露光し、不完全重合部分をクロロホルムに溶かすことによりネガ型のパターンを得た（図１）。また、二段階重合後の重合膜に更に過剰な紫外線を照射しＬＢ膜を分解することにより、ポジ型のパターンも得られた。この二段階重合ＬＢ膜は０．２Ｍ硝酸二アンモニウムセリウム水溶液によるエッチングで図２のパターンが得られ、優れたエッチング耐性が確認できた。本研究のＬＢ膜はパッシベーション膜としてだけでなく、レジスト機能を兼ねる特徴をもつ。したがって、Photo-Voltage型ＭＣＴセンサ素子のパッシベーションとコンタクトホール形成を単一あるいは連結操作で行なうことが出来る。

1）第３５回応用物理学会予稿集　２９ｐ－Ａ－１５
2）第３６回応用物理学会予稿集　３ｐ－Ｔ－１５

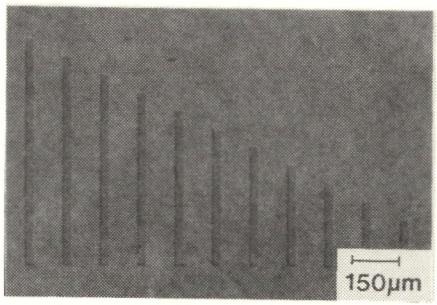


図１　ＬＢ膜６１層のネガ型パターン

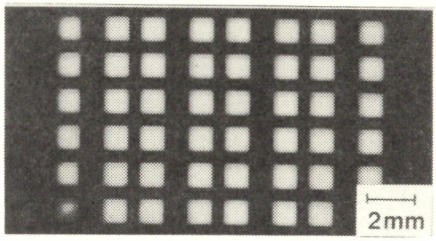


図２　クロムエッチング後のポジ型パターン（ＬＢ膜５５層）

2B01

銀電極でのフラビン類の SERS 挙動

（熊本大・工）○谷口　功 ・ 屋宜和成 ・ 冨村真武 ・ 安河内一夫

Surface enhanced Raman scattering study of flavins on a silver electrode.

I. Taniguchi, K. Yagi, S. Tomimura, K. Yasukouchi (Kumamoto Univ.)

1．ラマン分光法は、生体分子の分子レベルの情報を得るための有力な手段であるが、蛍光分子への適用は、困難な場合が多い。一方、surface enhanced Raman scattering(SERS) 法は、電極上での吸着種に関する分子レベルの情報を与えることはもとより、蛍光のクエンチングが生じるのでフラビン類の様な蛍光性の強い分子の測定に有効である。本研究では、生体関連物質の電極反応や荷電表面での存在状態解明の一環としてフラビン類の銀電極での SERS 挙動を、各種溶液条件下で測定した。

2．SERS スペクトルは、Ar^+ 及び He-Ne レーザーを光源として測定した。銀電極は、予め、0.1 M $NaClO_4$ 溶液中 0.5 ～ -0.5 V (vs.SCE) で酸化還元サイクル(ORC)処理した後、サンプル溶液を含むセルに設置して使用した。

3．フラビンモノヌクレオチド(FMN) やフラビンアデニンジヌクレオチド(FAD) は、電極表面に対して吸着可能な部位としてフラビン部位、リン酸基や糖部位、またFAD に関しては、アデニン部位等を有している。これらのどの部位で電極に吸着しているかを評価するため、共鳴ラマン効果のない He-Ne(632.8 nm) 光源を用いて SERS スペクトルを測定した。その結果、FAD や FMN の SERS スペクトルは、リボフラビンのそれと極めてよく一致し、FAD や FMN は、フラビン部位で、電極上に吸着していることが示された。

また、FAD や FMN の重水中での SERS スペクトルには、軽水中に比べ、いくつかのピークのシフトが認められた(Fig. 1)。これは、フラビンのイソアロキサジン環の N(3)-H の水素が重水素に置換された事で、主にⅢ環関連のピークがシフトしたと考えられる。さらに、溶液中でのラマンスペクトルと SERS スペクトルを比較すると、イソアロキサジンⅢ環の面外振動が大きくシフトしていることなどから、フラビン部位は全体として電極面にフラットに配向するが、その際Ⅲ環と相互作用が強いことが推測された。

また、FAD の SERS スペクトルは、酸性や中性と比較してアルカリ溶液中では、いくつかのピーク強度が増大した。これは、フラビン環の３位の N(3)-H 結合の解離 (pka=10.4) に基づくものと考えられる。また、この SERS 挙動は、FAD がアルカリ溶液中ではアルカリ型で電極面に吸着していることを示している。

以上の SERS 挙動は、フラビン類に共通して認められた。

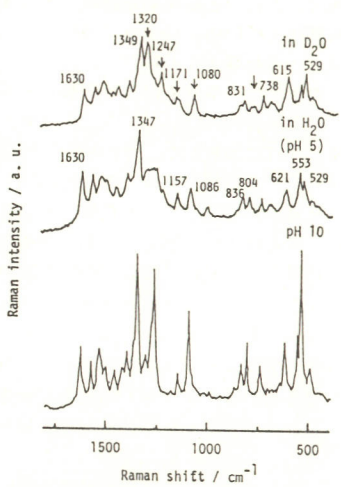


Fig. 1. SERS spectra of FAD in various solutions. Typical signals which shifted in D_2O are shown by arrows.

2B02

カラー写真の色素形成の電気化学的モデル実験

千葉大学工学部　小林裕幸、°中尾和久、大川祐輔、大野隆司、水澤伸也

Electorochemical Model Experiments upon the Dye Formation of Color Photographic Processing.

H.Kobayashi ,°K.Nakao , Y.Okawa , T.Ohno , S.Mizusawa (Faculty of Engineering,Chiba Univ.)

1．目的

実際のカラー感材に近い系で、発色現像のカプリング反応速度定数を測定するために、オイルプロテクト型カプラーを溶解したオイルをゼラチン溶液中に分散、塗布した電極上で、ｐ－フェニレンジアミン系現像主薬（ＰＰＤ）を酸化し、キノンジイミン（ＱＤＩ）を定量的に発生させるというモデルを用いて実験を行った。この実験から形成された色素量を電極からの距離に対して求め、ゼラチン膜中での色素雲の形態、及びＱＤＩからの色素形成効率についても検討を加えた。

2．方法

用いた作用電極は、ガラス平板上に金をイオンスパッタしたものである。カプラーは、４当量マゼンタカプラー、オイルは、フタル酸ジイソブチルで、この混合物を超音波分散装置（50kHz,50W で10分間、粒径＝0.12μｍ）で分散させた後、電極上に塗布する。ＱＤＩの生成速度は、ガルバノスタットで電流を0.482(mA) に規制することにより4.80×10^{-10}(mol/cm²)に調整した。発色、乾燥後Ａｕフィルムと共にゼラチン膜をはがし、ミクロトームで切断し顕微鏡撮影した。この写真撮影したフィルムを、マイクロデンシトメーターで濃度測定した。

3．結果

Ｆｉｇ.1に、ＱＤＩの生成量に対する色素の濃度プロフィールの変化を示す。濃度は、電極表面での色素濃度を1.0としたときの相対濃度で示した。ＱＤＩの生成量が多くなるほど色素雲は広がるが、色素の濃度勾配は、ほとんど変化していない。Ｆｉｇ.2、Ｆｉｇ.3に、実験と同じ条件の変数を与えた場合のＱＤＩの生成量、カプリング反応速度定数（ｋc）、それぞれを変化させた場合の、濃度プロフィールのシミュレーション結果を示す。C_{Dye}は、電極表面の色素濃度で、この図の縦軸は、これで規格化した。このように、実験値とシミュレーション値を比較、一致させることでゼラチン膜中におけるｋcを求めることが可能である。ｋcが小さいほど傾きは、小さく、色素は、電極から離れるところまで広がっている。これは、カプリング反応と、ＱＤＩの拡散との競争反応の結果と考えられる。

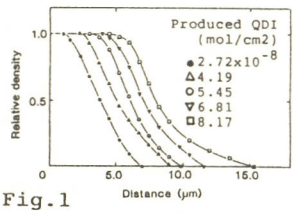


Fig.1

Influence of the amount of produced QDI upon the dye profile. pH=10.0 (Cp)=0.0347mol/dm³,(PPD)=3.0x10⁻³mol/dm³

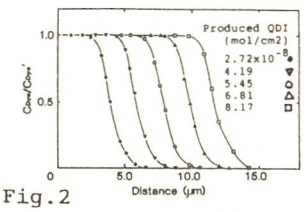


Fig.2

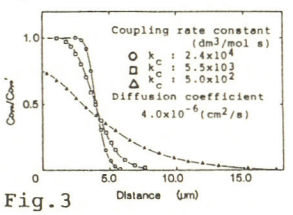


Fig.3

2B03

ｐ－ベンゾキノンとアミノ化合物との反応の研究（Ⅱ）

千葉大学工学部　小林裕幸、°川島義晴、大川祐輔、大野隆司、水澤伸也

Studies on the Reaction of p-Benzoquinone with the Amino compound （Ⅱ）

H. Kobayashi, Y. Kawashima, Y. Okawa, T. Ohno, and S. Mizusawa (Chiba Univ.)

［目的］　ｐ－ベンゾキノン（Ｑ）とアミノ酸（ε- ｱﾐﾉ-n-ｶﾌﾟﾛﾝ酸）との反応の生成物は、Ｑにアミノ基が２つ置換した物質（QL_2）である。この反応の速度論や反応生成物の電気化学的性質についてはすでに報告した[1]。本研究では、さらに数種のアミノ酸、アミン類（Ｌ）とＱとの反応を試み、その速度論を回転リングーディスク電極法（RRDE法）によって調べ、Ｌの構造の違いによる反応速度定数ｋへの影響を比較検討した。

［方法］　電解液は支持電解質としてKNO_3(0.5M)を、ｐＨ緩衝剤としてNa_2HPO_4 ,H_3BO_3 ,Na_2CO_3（各0.1M）を含み、Ｌ(0.1M)を添加後、pH11に調製した。作用極として、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ーディスク電極、対極としてＰｔ電極、参照電極として飽和甘汞電極を用いた。測定はすべて25℃、窒素雰囲気下で行った。

［結果］　Fig.1 はＬ(ｸﾞﾘｼﾝ)溶液中でのH_2Q(1.0×10^{-3}Ｍ）のサイクリックボルタンモグラムである。電極上でＱが生成すると新たに卑の電位にH_2QL_2、QL_2 のピーク対が観察される。Fig.2 はRRDE法によってリング電位をε_R(Fig.1)とし、H_2Q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。この結果をディジタルシミュレーション法で解析して求めたｋの値はグリシンの場合、ｋ＝2.0 $mol^{-1}dm^3\ s^{-1}$となった。他のアミノ酸、アミンについても同様にして求めた結果をTable 1 にまとめて示す。グリシン以外のα－アミノ酸については、ｋの値はほぼ等しい。リジンについてはαとεの両方のアミノ基がＱとの反応に関与していると考えられる。また、アルギニンのグアニジル基は、反応には関与していないと考えられる。アミノ基がカルボキシル基から離れるにつれてｋの値が大きくなる傾向が見られるが、メチルアミンのｋが他に比べてかなり大きいことから、カルボキシル基の電子求引性がＱとの反応性に影響していると考えられる。

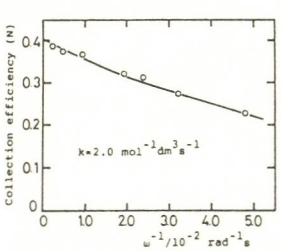


Fig.2 Rotation rate dependence of collection efficiency. H_2Q:1x10⁻³mol dm⁻³,L:0.1 mol dm⁻³ pH=11.0, O:experimental plots,—:simulated curve

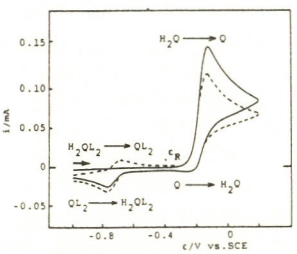


Fig.1 Cyclic voltammograms. H_2Q:1x10⁻³mol dm⁻³,Glycine(L):0.1 mol dm⁻³ pH=11.0. ——— 1st sweep. — — — 2nd sweep

Table 1 Rate constant for several amino compounds.

Amino compound	k(mol⁻¹dm³ s⁻¹)
Glycine	2．0
α-Amino-n-butyric Acid	1．1
α-Alanine	0．6
Methionine	0．7
Arginine	0．7
Lysine	4．0
β-Alanine	1．3
4-Amino-n-butyric Acid	2．1
ε-Amino-n-caproic Acid	3．2
Guanidine	0
Methylamine	5．5

1）小林、大原、川島、大野、水澤、電化55回大会（1988）

2B04

アスコルビン酸の電極反応の研究（Ⅱ）

千葉大学工学部　小林裕幸　°赤嶺寛　大川祐輔　大野隆司　水澤伸也

Studies on the Anodic Oxidation of Ascorbic Acid. II

H.Kobayashi, H.Akamine, Y.Okawa, T.Ohno, S.Mizusawa (Chiba Univ.)

1．目的

アスコルビン酸ラジカルは，これまで pulse radiolysis などの方法により観察されてきた．前回の報告にひきつづき，本研究では，アスコルビン酸の電極反応過程でのアスコルビン酸ラジカルの生成および検出について検討する．

2．方法

測定には，回転リングーディスク電極（ＲＲＤＥ法）及び分光電気化学（ＳＥＣ法）を用いた．作用極には，ＲＲＤＥ法では金電極をＳＥＣ法ではAu-grid電極を用いた．測定は全て窒素雰囲気下，室温て行った．　また，アスコルビン酸の濃度は 4.0×10^{-3}Mである．

3．結果

Fig.1のＲＲＤＥ法による測定結果では，ディスク電極上でのアスコルビン酸の酸化波に対応してリング電流のピークが観察される．ここで，酸化波は明らかに2段階の反応を示しており，1段目の酸化波に対応してリング電流のピークが観察される．

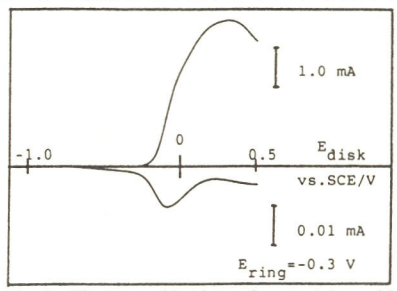


Fig.1 Electrooxidation of ascorbic acid on the RRDE. pH=10, f=1000 rpm

更に，1段目の反応が起こっていると思われる電位域における電極反応生成物質の分光吸収を調べるため，ＳＥＣ法により測定を行った．その結果をFig.2に示す．

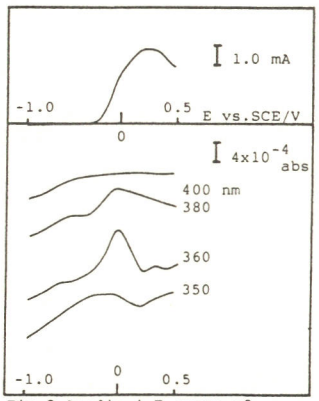


Fig.2 Anodic i-E curve of ascorbic acid at an Au-grid electrode and the corresponding absorbance change at various wavelengths. pH=10

電極上ではアスコルビン酸の酸化波が，ＲＲＤＥ法の場合と同様に2段階の反応で起こっている．更に，1段目の電位域において分光吸収のピークが観察され，そのピークはアスコルビン酸ラジカルが吸収極大を持つ３６０nm[1]で最大値を示している．これは，アスコルビン酸の電極反応過程において1電子酸化のアスコルビン酸ラジカルが生成していることを示唆している．

電極活性化などの測定条件により，これまで1つの2電子反応として観察されたアスコルビン酸の電極反応が2つの1電子反応として捉えることができた．

1) B. H. J. Bielski, D. A. Comstock, R. A. Bowen, J. Am. Chem. Soc., 93, 5624 (1971).

2B05

円筒回転電極を用いる有機電解

東京工業大学大学院総合理工学研究科　○鄭　博中，淵上寿雄，野中　勉

Organic Electrolysis Using a Rotating Cylinder Electrode

P.-C. Cheng, T. Fuchigami, T. Nonaka (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的　電極界面における物質移動は有機電解の生成物選択性に著しい影響を与えることがすでにフローセルにおけるカルボニル化合物の電解還元の結果から証明された[1]。すなわち，生成したアルコールと二量体ピナコールの生成比は原料の濃度と電解液の流量に依存した。今回、円筒回転電極を用いて，物質移動の影響挙動を更に詳しく検討した。

2. 実験　陰極液は50% メタノール水溶液（硫酸0.25 Mと有機基質），陰極は直径0.5 cmの鉛棒（長さ5 cm；電極面積 7.85 cm^2），陽極は円筒状鉛板である。隔膜を用いて陰極液と陽極液を分けて，陰極を回転させて電解を行なった。生成物はＧＣとＨＰＬＣで定量分析した。

3. 結果　回転円筒電極での物質移動は一定の濃度と溶液組成において，物質移動係数 k_L が回転速度ωの0.7 乗に比例する[2]。

$$k_L = a\,\omega^{0.7}$$

図1はアセトフェノンの電解生成物の生成速度に対する電極回転速度，すなわち，物質移動係数の影響を示す。表1はフローセルと円筒回転電極を用いるベンズアルデヒド電解還元の結果の比較である。ベンズアルデヒドの初濃度は0.2 M，電流密度は20 mA/cm^2，通電量は0.5 F/mol である。それらの結果により，二量体対アルコールの生成比は流量や回転速度の増加とともに上がることが分かる。

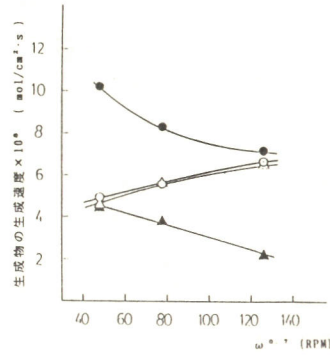


Figure 1. アセトフェノン（0.2 M）の電解生成物の生成速度に対する電極回転速度の影響（○●：40 mA/cm^2；△▲：30 mA/cm^2；○△：hydrodimer；●▲：hydromonomer）

Table 1. ベンズアルデヒドの電解生成物の生成比（ヒドロベンゾイン／ベンジルアルコール）に対する流量と回転速度の効果（a：フローセル；b：回転円筒電極）

a	流量 (ml/min)	100	150	200	300	450
	生成比	0.37	1.2	1.4	10	70
b	回転速度 (RPM)	0	250	500	1000	
	生成比	0.06	0.41	2.2	9.6	

1) 鄭　博中，佐藤則雄，昆野昭則，淵上寿雄，野中　勉，1988年電気化学秋季大会講演要旨集，B208 (1988)
2) Eisenberg, M., Tobias, C.W. and Wilke, C.R., J. Electrochem. Soc., 101, 306 (1954)

2B06

ニトリル類の電解反応によるシアン化水素の生成機構

（横浜国立大学工学部）　○永里賢治、相原茂、神谷信行、太田健一郎

Mechanism of electrolytic formation of HCN from nitriles

○ K.Nagasato, S.Aihara, N.Kamiya, K.Ota (Yokohama Nat. Univ.)

1. 目的　Ptを硫酸溶液中でアノードとして電解中、有機物が混入すると異常消耗すること、特にニトリル類においてその効果が顕著であることを前回報告した[1]。またその際同時にHCNの発生が認められた。ここでは種々のニトリルを用い、HCN生成の機構について検討を行なった。

2. 実験　主に定電流電解を行い、一定時間電解後、Ptの消耗は重量法、HCNの定量にはピリジン－ピラゾロン法を、その他の電解生成物の分析には、液クロ、ガスクロを用いた。

3. 結果及び考察　硫酸溶液に種々のニトリルを添加して無隔膜で白金電極を用いて電解を行なったところ、HCNが生成した。隔膜付セルでの電解との比較から、このものはニトリルのアノード酸化により生成することが確認された。Table 1 に種々ニトリル存在下、1Acm^{-2}で1時間電解した時のPtの消耗量、HCN生成量及びその電流効率を示す。ニトリル無添加時のPtの消耗量は5μgであり、ニトリル添加でPtが異常ともいえる消耗をするが、同時に多量のHCNが生成している。DPPH (1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl) 存在下、Pt電極を用い、$NaClO_4$を支持塩としてCH_3CNを電解すると、電解液に色の変化が見られた。また硫酸にCH_3CNを加えた系でも同様な結果が得られた。このことより電解液中には何らかのラジカルが生じているものと思われる。アクリロニトリルの電解においてポリアクリロニトリルが生成することからもラジカル生成を示唆している。また発生ガスの分析を行なったところ、カソードではH_2発生がほぼ100%であったが、アノードではO_2の他にCO_2も発生しておりその電流効率はそれぞれ19、48%であった。反応終了後の電解液について液クロを用いて分析を行った結果、CH_3OH、CH_3COOH、HCOOHなどの生成が認められた。Ptの異常消耗とHCN生成の関係については未確認の点が多いが、Pt上へのCH_3CNの吸着により電位上昇が起こり、電位上昇によるCH_3CNの分解、HCNの生成という機構がいくつかの実験結果から推定される。CH_3CNの分解がC-C結合の切断から起こるという例はあまりないが、HCNの生成、CO_2の生成を考えると初期段階での$CH_3^{\cdot}$、$\cdot CN$への酸化分解、2次的なCO_2、HCNへの酸化等が推定される。

[1] 神谷ら、第56回電気化学協会大会予稿集、p25,(1989)

Table 1　HCN formation and Dissolution of Pt anode

Nitriles	HCN		Pt	
	formation (mmol)	C.E.(%)	dissolution (μg)	C.E.(%)
CH_3CN *	1.34	7.2	880	0.000483
CH_3CH_2CN	1.68	9.0	1030	0.000567
$CH_2=CHCN$	2.61	14.0	570	0.000314
$(CH_2CN)_2$	3.63	19.5	1370	0.000753

1M H_2SO_4 + 0.5M Nitriles、*:1M、40℃、3600C

2B07

FAD修飾電極を用いたNADHの電解酸化

神奈川大学工学部応用化学科　不破　芳子　新井　五郎　安盛　岩雄

Oxidation of NADH with FAD immobilized in a quinonoid redox polymer

Y. Fuwa, G. Arai, I. Yasumori (Kanagawa Univ..)

1. ヒドロキノン／p－ベンゾキノン酸化還元対を電気化学的活性部位とする導電性ポリマー、ポリ（ヒドロキノン）(PH_2Q）膜中にFADをとり込み、得られた修飾電極の電気化学的挙動および、とり込んだFADの安定性を調べ、さらに、この修飾電極を用いて、NADHの電解酸化を試みる。

2. PH_2Q膜は、グラッシーカーボン電極（GCE）を基板電極に用いて、メルカプトヒドロキノンを　+0.5 V対Ag／AgCl（以下同様）で約30分間、定電位電解酸化重合をおこない、得られたポリ（p－ベンゾキノン）膜をメルカプトヒドロキノンを含まない緩衝液中で、－0.5 Vで電解還元して作製した。　PH_2Q膜中へのFADの固定は、4℃　保った 0.5mM　FAD　と 0.1M　NaCl を含むリン酸緩衝溶液（pH 7.0）中に24時間浸せきすることによりおこなった。PH_2Q膜中へのFADの固定の確認は、浸せき後の電極をリン酸緩衝液で十分洗浄した後、FADを含まない同緩衝液中でCVを測定しておこなった（図1　参照）。　このようにして作製したFAD固定修飾電極は、4℃に保ったリン酸緩衝液（pH 7.0）中に浸せきして保存し、種々の電気化学的測定に用いた。

3. PH_2Q被覆修飾電極およびFADをとり込んだPH_2Q被覆修飾電極のリン酸緩衝液中におけるCVを図1に示した。0 V～+0.4 Vに生じる波はPH_2Q膜中のヒドロキノン／ベンゾキノン部位の酸化還元反応によるものである。　CVのピーク電位から求めた固定FADの$E^{\circ\prime}$値は、PH_2Q膜の調整の差異より－0.35V～－0.45V（pH 7.0）の範囲内で変動が見られたが、FADのE°値(-0.445 V, pH 7.0) にほぼ近似した値を示した。　固定したFADのCVにおける酸化ピーク電流の走査速度依存性は 100mVs^{-1}以内で直線関係を示した。PH_2Q膜中にとり込んだFADは、FADを含まないリン酸緩衝液（4℃、pH 7.0）中に約30時間浸せきした後も80%以上が固定されたままであることがわかった。　図2には、1mMのNADHを含むリン酸緩衝液(pH 7.0)中で、このFAD修飾電極を用いてCVを測定した結果を示した。　FAD／FADH酸化還元に基づく酸化ピーク電流が明らかに増加し、極めて卑の電位域でNADH酸化反応が進行可能なことを示している。　これまで報告されたFADを共有結合でGCに固定した電極[1]に比べ、より卑の電位でNADHの酸化が進行しており、PH_2Q膜のヒドロキノン／p－ベンゾキノン部位が、この酸化反応に、何らかの形で関与していることが示唆された。

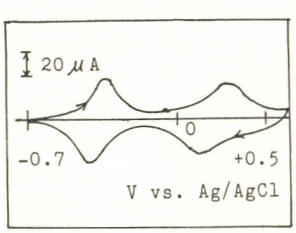


Fig. 1
CV of FAD in PH_2Q film in phosphate buffer(pH5)
Scan rate : 50 mVs^{-1}

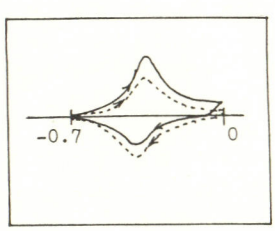


Fig. 2
CV for NADH using FAD-modified GC in phosphate buffer
Scan rate : 50 mVs^{-1}
——: NADH (1 mM)
----: without NADH

1) O. Miyawaki and L. Wingard, Biochim. Biophys. Acta. 838, 60 (1985).

2B08 # 導電性高分子を利用するスルフィド類の不斉電解酸化反応

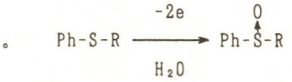
（室蘭工大） 高野信弘・○鈴木康正・武田新一・竹野 昇

Asymmetric Electrooxdation of Sulfides Using Conducting Polymer

N. Takano, Y. Suzuki, S.Takeda, N. Takeno (Muroran Inst. of Tech.)

1．光学活性物質は、医薬、農薬、食品、香料など我々の日常生活には欠くことのできない極めて重要な物質である。 今日これらの光学活性物質を効率良く得るための様々な不斉合成法の開発が盛んに行なわれている。 我々も不斉合成反応の研究の一環として電気化学的不斉反応を検討し、不斉修飾電極の構築による触媒的不斉反応の実現を目指している。 すでに我々は、ポリマー骨格自身の導電性と不斉機能を合わせもつ光学活性機能導電性高分子（PCPy）膜電極を設計開発し、電気化学的不斉反応の実現の可能性を報告した[1]。 本報では、この機能性電極を用いてスルフィド類(1a-c)の電気化学的不斉酸化反応を行なった結果、高い光学収率が確認されたので報告する。

2．1a-cの不斉電解反応は、アルゴン脱気した 0.1Mn-Bu_4NBF_4 を含むアセトニトリル中で定電位電解法によって行なった。



1 2

生成物の定量と光学純度の決定は高速液体クロマトグラフィー(UV250nm,アセトニトリル(65)／水(35), ODS, およびヘキサン(16)／2-プロパノール(1), Chiralcel OB)によって行なった。

1a:R=Me, 1b:R=*n*-Bu, 1c:R=*t*-Bu

3．不斉電解酸化反応の結果を表1に示した。 PCPy膜電極を用いた酸化反応においてスルフィド類の不斉誘導が確認された。とくにメチル基を持つスルフィド1aを除き、*n*-および*t*-ブチル置換の1b,1cの場合は極めて高い光学収率でスルホキシド2b,2cが得られた。これは化学的酸化反応に比べて光学収率が向上しており、バルキーな置換基をもつものほど高い光学収率で得られる傾向と一致している。 膜形成時における通電量の大きさは光学収率に著しい影響を与えなかった。 さらに種々の反応条件下における挙動の検討も行なった。

以上の結果から、PCPy膜電極を用いる触媒的不斉酸化反応の有機合成化学への適用の可能性が見いだされた。

Table 1

Compd	Charge Density (C/cm^2)	Yield of 2 (%) Chem.	Opt. (S)
1a	1	24	4
1a	5	22	4
1b	1	15	67
1c	1	15	>99
1c	5	14	97

1)高野,山口,武田,竹野,電気化学協会第56回大会,1B24(横浜)

2B09 # 芳香族ジアミンの電解酸化によるラジカル塩の膜形成

山形大学工学部 ○粟野 宏・村上英俊・山下富生・大東弘二

Formation of Radical Salt Films by Electrolytic Oxidation of Aromatic Diamines

H. Awano, H. Murakami, T. Yamashita, H. Ohigashi (Yamagata Univ.)

1．安定な固体ラジカルの研究が関心をあつめている．演者らは最近，3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン(TMB) をはじめ，いくつかの芳香族ジアミンを電解酸化すると電極上にラジカル塩が膜状に生成し，興味ある諸物性を示すことを見出した[1,2]．本研究は，それらのラジカル塩の成膜機構の解明を目的とする．

2．ジアミンを含む過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAP)－アセトニトリル溶液を電解した．アノードとして，成膜用にはネサガラス，サイクリックボルタンメトリー用には直径1mmの白金球状電極を用いた．

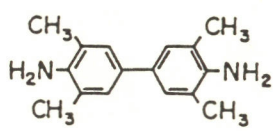
3．いくつかの芳香族ジアミンのなかで，TMB は大気中でも最も安定なラジカル塩を生成する．ここでは$(TMB)ClO_4$ 膜の形成過程を詳細に調べる．

Fig.1 は膜を形成しない TMB希薄な条件で観測したサイクリックボルタモグラムである．対称性のよい2対の酸化還元波から，モノカチオンラジカルおよびジカチオンが可逆的に生成・消滅していることがわかる．そこで，電解酸化生成物はモノカチオンラジカルと，ジカチオンとTMB とからなる電荷移動錯体の双方を含むと考えられる．

Fig.2 は，電解時のTBAP濃度と TMB濃度とからなる座標系に成膜の可否を図示したものである．おおよそTBAPが20～30mM以上，TMB が数mM以上でなければ良い膜は得られない．定性的にいえば，(a) アノードでの $(TMB)^+$ の生成，(b) 過塩素酸イオンのアノードへの移動，(c) $(TMB)ClO_4$ の結晶化が，(d) $(TMB)ClO_4$ の溶解，(e) $(TMB)^+$ のカソードへの移動を上回らなければ成膜しないといえる．TBAP濃度は上記の(b)に，TMB 濃度は(a) に直接寄与する．

謝辞 本研究の一部は文部省重点領域研究「新しい機能性材料の設計・作製・物性制御」にもとづいて行われた．サイクリックボルタンメトリーは尾形健明博士（山形大工）に測定していただいた．ここに記して謝意を表する．

1）H.Awano, H.Ohigashi: Synth. Met., in press. 2）粟野，大東：高分子学会予稿集 38(1989) 3G-13.



3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine (TMB)

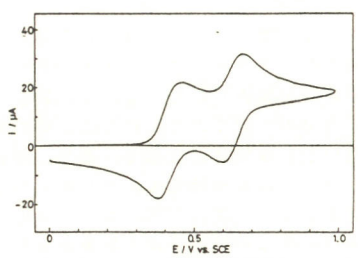


Fig.1. A cyclic voltammogram of 1mM TMB on Pt at 25℃. Sweep rate. 500mV/s.

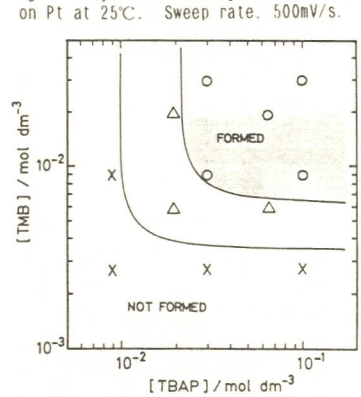


Fig.2. Conditions for formation of a $(TMB)ClO_4$ film.

2B10

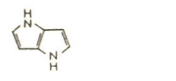
新規ピロロピロール誘導体の電解重合

東京農工大・工，*東北大学・理 ○宮本 浩久，大坂 武男，小山 昇，田中彰治*，清峰 章*，熊谷 勉*，宮仕 勉*

Electropolymerization of New Pyrrolo[2,3-b]pyrrole Derivatives

H.Miyamoto,T.Ohsaka,N.Oyama,S.Tanaka,A.Kiyomine,T.Kumagai,T.Miyashi(Tokyo Univ. Agr&Tech.,*Tohoku Univ.)

（目的）我々はピロール環を縮環した新規複素環化合物，1,4-ジヒドロピロロ[3,2-b]ピロール(1)[1]，1,6-ジヒドロピロロ[2,3-b]ピロール(2)[2]及び(1)の誘導体，1,4-ジメチル-1,4-ジヒドロピロロ[3,2-b]ピロール(3)[3]，1,3,4-トリメチル-1,4-ジヒドロピロロ[3,2-b]ピロール(4)の電解酸化反応及び得られた電解重合膜の電気化学的，分光学的特性等について報告してきた。ここでは、(2)のN原子上にメチル基を有する1,6-ジメチル-1,6-ジヒドロピロロ[2,3-b]ピロール(5)の電解酸化反応及び得られた電解重合膜の電気化学的特性をこれまでの重合膜の結果と比較し述べる。



PP[3,2-b](1)



PP[2,3-b](2)



DMPP[3,2-b](3)



1,3,4-TMPP[3,2-b](4)



DMPP[2,3-b](5)

（結果）(5)の電解酸化により黒色の重合膜が得られた。(2)の場合と同様に，(5)の電解重合膜の生成は支持電解質に依存することがわかった（$NaClO_4$では膜生成せず，CF_3COONaでは膜生成した）。この重合膜は非水及び水溶液中で電気化学的活性な酸化還元応答を示した(Fig.)。膜厚と電解時の通電量との間に相関関係があり(4.5μm/Ccm^{-2})，通電量により膜厚を制御できることがわかった。水溶液中での重合膜の酸化還元電位（E°'）は，pHに依存しないことがわかった。また，電導度は1.1×10^{-10}Scm^{-1}であった。

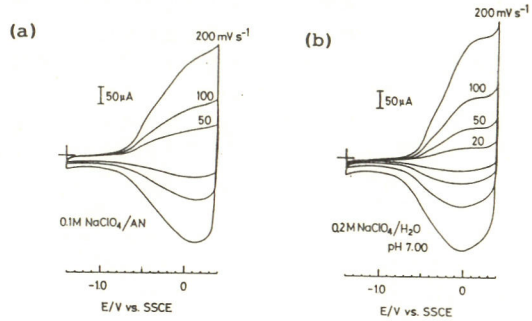


Fig. Cyclic voltammograms of poly-(DMPP[2,3-b]) film in (a) acetonitrile and (b) aqueous (pH 7.0) solutions.

1) N.Oyama,T.Ohsaka,K.Chiba,H.Miyamoto,T.Mukai, S.Tanaka and T.Kumagai,Synth.Met.,20,245(1987). 2) idem,ibid,28,C193(1989). 3) idem,J.Chem.Soc. Perkin Trans II,833(1988).

2B11

溶存被酸化性物質によるレドックス電解重合膜の安定化

東工大総理工 ○原田博史、 昆野昭則、 淵上寿雄、 野中 勉

Stabilization of electropolymerized redox films by dissolved oxidizable species

H.Harada,A.Konno,T.Fuchigami,T.Nonaka(Tokyo Institute of Technology)

1．電解重合によって得られる電気化学的に活性な膜はその可逆な酸化還元応答やエレクトロクロミック特性を利用する種々の応用が試みられている。しかしながら、過度の電位の印加による分解や酸化還元の繰り返しに対する寿命の短さといった欠点が大きな障壁となっていることもまた事実である。そこで、本研究では電解酸化重合ポリチオフェン膜について、膜の劣化挙動を詳しく検討した。また、被電解酸化性化合物を添加した場合に劣化が抑制される現象を呈したのでここに報告する。

2．ポリチオフェン膜は常法に基づき定電流法により白金陽極上に製膜し、重合膜の劣化挙動は主としてサイクリックボルタンメトリーによって調べた。

3．生成した重合膜について電位掃引を繰り返し行うと膜は徐々に劣化しその様子はサイクリックボルタンメトリーによって観察することができた。そこでまず支持塩、溶媒を種々かえて電位掃引を繰り返し行いその際の膜の劣化挙動への影響をを比較した。図1．a，bはアニオンが、またb，cはカチオンが、それぞれ異なる支持塩を用いた場合に対応しているが、酸化還元の繰り返しに対し各々異なった劣化挙動を示していることがわかる。このことは、ドーバントであるアニオンだけでなく、膜とは直接作用をもたないと考えられるカチオンもまた膜の不活性化に影響を与えていることを示している。一方、図1．b，dにみられるように、溶媒についても膜の劣化に対し影響を与えていることがわかった。これらの挙動について詳細に検討を行った。

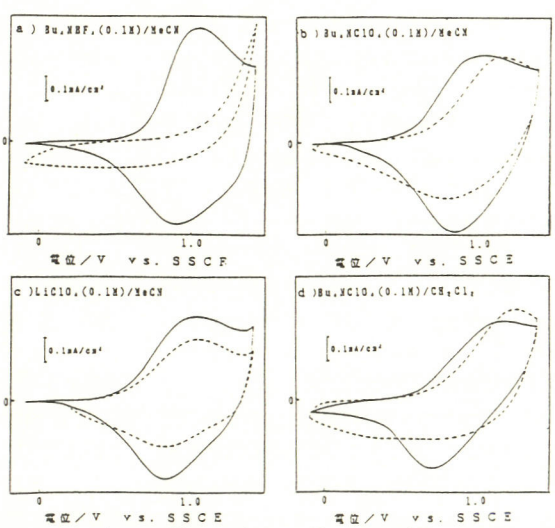


図1．ポリチオフェン膜のサイクリックボルタンモグラム
第15掃引（——）、第60掃引（-----） 掃引速度：50mV／S

また、電解質溶液中にフェノール類、アニソール類といった被酸化性化合物を添加して酸化還元反応を繰り返したところ、無添加の場合に比べて膜の劣化が抑制される結果が示された。

2B12

電極還元法による活性ハライドと酸無水物との結合反応

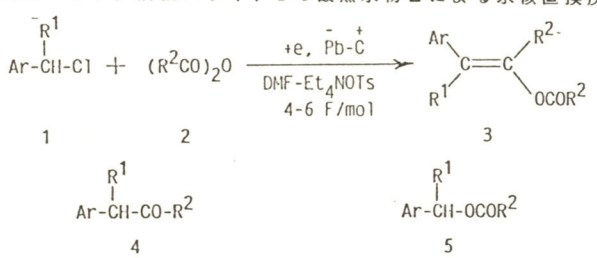
（阪市工研・近畿大理工*）○西口郁三・平嶋恒亮・沖　恒生*・塩川二朗*

ELECTROREDUCTIVE COUPLING OF ACTIVATED HALIDES WITH ACID ANHYDRIDES

I. Nishiguchi, T. Oki*, T. Hirashima, and J. Shiokawa*　　Osaka Municipal Technical Research Institute

本研究では，ベンジルクロライド類（１）などの活性ハライドを過剰の脂肪酸無水物（２）の存在下，支持電解質として Et_4NOTsを含む DMF中において電極還元すれば，炭素－アシル化生成物であるベンジルアルキルケトン類の対応するＥ－型のエノールエステル類（３）が主生成物として満足すべき収率で得られた。　副生成物としては，ベンジルアルキルケトン類（４）の他に酸素－アシル化生成物であるベンジルアルコールの対応するエステル類（５）がそれぞれ少量ずつ得られた。

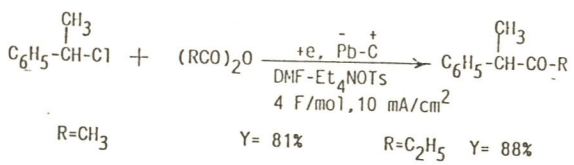
本電極還元反応では，隔膜として素焼円筒，陽極に炭素棒，陰極に鉛板を備えたビーカー型の隔膜付電解セルを用いて，6.0 F/molの電流を室温にて通電する。　通電量に対する反応生成物の収率の変化を検討した結果より，主生成物の３は明らかに４の二次生成物であることが判明した。副生成物の５は電気化学的に陰極の附近で生成したなんらかの塩基の触媒下での，活性ハライド１の酸無水物２による求核置換反応により生成したものと思われる。



同様な条件を用いて，過剰の無水酢酸または無水プロピオン酸の存在下で芳香環に種々の置換基を持つベンジルクロライド類を電極還元すれば、対応するＥ－型のβ－アシロキシスチレン類３が主生成物として，また置換ベンジルアルキルケトン類４および置換ベンジルエステル類５がそれぞれ副生成物として少量ずつ得られた。

一方，α－位にアルキル基をもつベンジルクロライドを同様な条件下で電極還元的アシル化反応を行なえば，第１次生成物であるα－アルキルベンジルケトン類３が好収率で得られ，この場合３はそれ以上のエノールエステル化を受けないことが判明した。

本反応で得られるエノールエステル３の立体配置はＥ－型が圧倒的であり，対応するＺ－型が殆ど含まれていない事は興味深い。別途に合成したベンジルアルキルケトン４を酸無水物２の存在下前述の電極還元反応と同様な条件を用いて処理すれば，立体選択的なエノールエステル化反応が起こり，対応するＥ－型のβ－アシロキシスチレン３だけが好収率で得られた。



2B17

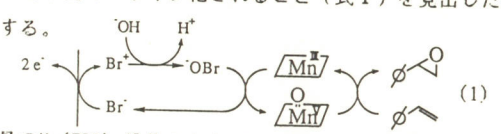
マンガンポルフィリンとハロゲンイオンからなる複合メディエーター系の構築とオレフィンのエポキシ化

（京都大学工学部）庄野達哉、松村功啓、藤田哲弘

Investigation on Mediatory Systems composed of Mn(III) Porphyrins and Halogen Ions for Olefin Epoxidation

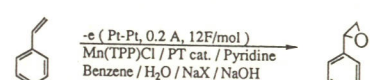
Tatsuya Shono, Yoshihiro Matsumura, Tetsuhiro Fujita (Kyoto University)

ダブルメディエーター系電極酸化反応は、基質と電極との間に１つのレドックスが介在するシングルメデイエーター系に第２のレドックスを介在させた反応系であり、（１）シングルメデイエーター系に比べて一層低い電位で基質を酸化できる、（２）第２のレドックスに固有な選択性、特異性を基質の酸化にもたらすことができる、という特徴を有している。我々は、有機合成に有用な新しいダブルメディエーター系の開発を目指して研究を行っており、今回、臭素イオンとMn(TPP) 錯体の２つのメディエーターからなるダブルメディエーター系によりスチレンが効率良くエポキシ化されること（式１）を見出したので報告する。



触媒量のMn(TPP) 錯体の存在下、NaOCl 水溶液によってオレフィン類をエポキシ化する反応は既に知られている。そこで、水存在下、ハロゲンアニオンを電極酸化して生成するハイポハライトアニオンが、このエポキシ化反応に適用できるかどうか検討した（表１）。その結果、臭素イオンが最も適していることがわかった。次に、臭素イオンを用いた系で、Mn,Fe,Cu, Coポルフィリン錯体について検討し、Mn(TPP) 錯体でのみ、満足すべき結果が得られた。更に、反応に及ぼすその他の因子についても検討した（表２）。その結果、Mn(TPP) 錯体、及び、臭素イオンを、それぞれ除去した反応系では、ほとんど反応が進行しないこと（Entry 2,3)から、これらが組み合されて初めて反応が進行するものと考えられる（図１)。また、表２のデータから反応を効率良く行なうために必要なその他の因子についても考察する。

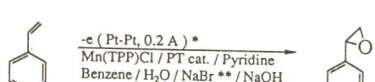
表１



Entry	NaX	Epoxide	Styrene	by products
1	NaCl	34 %	19 %	~30 %
2	NaBr	74 %	5 %	0 %
3	NaI	0 %	92 %	0 %

PT cat.; Benzyl dimethyl stearyl ammonium chloride

表２



Entry	Mn(TPP)Cl	PT cat.	Pyridine	NaOH ***	Epoxide	Styrene	Dibromo.
1	0.02 eq.	0.1 eq.	1 eq.	0.17 M	74 %	5 %	0 %
2	0	0.1	1	0.17	0	90	0
3 ****	0.02	0.1	1	0.17	0	90	0
4	0.02	0	1	0.17	10	72	0
5	0.02	0.1	0	0.17	42	43	0
6	0.02	0.1	1	0	57	2	9
7	0	0.1	1	0	17	37	17

* 12 F/mol , ** 3.2 M (15ml) , *** 25 eq. **** NaBr 0 M

2B18　ポリハライド種の電解発生とその有機反応への利用

（東京工業大学・総理工）○福井康太、昆野昭則、淵上寿雄、野中　勉

Electrogenerated mixed-polyhalides and their utility in organic reactions.

K.Fukui, K.Konno, T.Fuchigami, T.Nonaka (Tokyo Institute Technology)

1．目的　Br_3^-や$BrCl_2^-$などのトリハライドイオンは特徴に富む酸化剤あるいはハロゲン化剤として有機反応に利用されている。本研究ではテトラエチルアンモニウムブロミド(TEABr)とテトラエチルアンモニウムクロリド(TEACl)を種々の比率の混合物とし通電量を変化させて陽極酸化し、組成の異なる、すなわち反応性の異なる混合型のポリハライドイオン（$Br_nCl_m^-$）を発生させ、制御された有機反応に適用しうることを検証した。

2．実験　a）隔膜セル、白金両極を用い、代表例として0.05MTEABr－0.05MTEACl－0.1Mテトラブチルアンモニウムパークロラート／塩化メチレン系を定電流（6mA/cm²）電解し、生成ポリハライドイオンをUVスペクトルにより検出した。

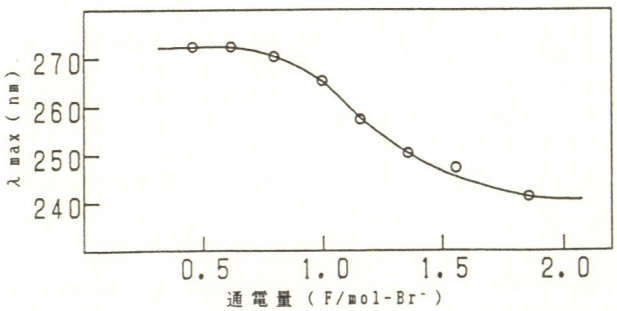


図1．λmaxの通電量依存性

b）前項で調整したポリハライドイオンによるアニソール、ベラトロール、アニリンなどの活性芳香族化合物のブロモ化を行った。

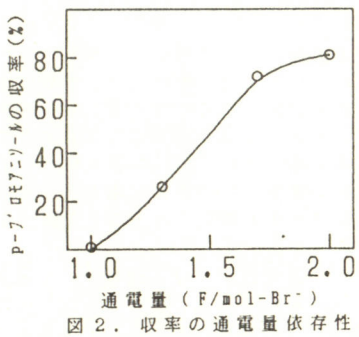


図2．収率の通電量依存性

3．結果　図1にUVスペクトルの結果を示した。本研究の系では通電量の変化に対してλmaxがシフトするので通電量によって異なる活性種が生成していると考えられる。これらの活性種の評価と合成的利用の検討を行う目的で反応時間を一定にしたときの収率でハロゲン化力の比較を行った。アニソールのブロモ化の結果を図2に示した。通電量の増加によってp－ブロモアニソールの収率が増えていくことから、通電量を増加させることによって連続的にハロゲン化能力の高い活性種が生成していることがわかる。この結果から通電量を制御することによりハロゲン化力の制御されている活性種の生成の可能性が示唆される。ブロモ化の生成物選択性制御の可能性についても併せて検討した。

2B19　二酸化マンガンをメディエーターとするSPE法電解によるアリルアルコールの酸化

（京大工）　小久見善八・○陳震・稲富敬・竹原善一郎

Oxidation of allyl alcohol by SPE method mediated by MnO_2

Z.Ogumi, Z Chen, K.Inatomi, and Z.Takehara (Kyoto Univ.)

1．SPE（固体高分子電解質）に電極金属を結合させたSPE法有機電解においてSPE中にメディエーターを保持させることによって選択的な有機電解合成を行なうことができる。

前に、二酸化マンガンをメディエーターとして用いアリルアルコールからアリルアルデヒドが生成することを報告した[1]。しかしこの時、高電流密度で電解すると電流効率が低くなった。そこで本研究ではこの電流効率の減少の原因を明らかにするために、電極上での反応を詳細に検討した。同時に、電解二酸化マンガンとケイ皮アルコールの化学反応について調べ、それらの結果より電解条件の検討を行なった。

2．SPE電極はNafion 417にPtを無電解メッキして作製した。メディエーターの二酸化マンガンは対イオンとして膜中に保持させたMn^{2+}を電解酸化して電極上に析出させた。

アノード液はアリルアルコールのTHFまたはアセトン溶液、カソード液は0.025M H_2SO_4である。対極には白金線、参照極にはAg/AgClを用い温度を変えて電解した。

3．Fig.1にケイ皮アルコールの系での電流効率とそれに対する温度の影響を示す。低電流密度では極めて選択的にケイ皮アルデヒドが生成した。しかし、高電流密度では副反応として酸素発生が起こり、電流効率が低下した。高い温度では比較的高い電流密度でも電流効率が高くなった。ゲラニオールの酸化の系でも同様の傾向が認められたが、電流効率は35％以下と低くなった。またこの系では多くの副生成物が得られた。Fig.2は電解二酸化マンガンとケイ皮アルコールの化学反応の時間依存性を示します。この反応が速い反応であることがわかる。高電流密度での電流効率の低下の原因として基質の反応サイトへの物質輸送の遅れと化学反応の遅れの二つが考えられる。SPE電極材料であるNafionはミクロに相分離しており有機物はその疎水的な領域を拡散し易く、それに引き続いて親水的な領域にある二酸化マンガンと反応すると考えられる。この結果、ゲラニオールの酸化の場合、基質とNafionの疎水性部分との相互作用によって環化などが妨げられ、強酸性での酸化にも拘らず環化などの副反応を抑えてシトラールを与えたと推定される。

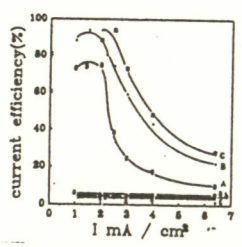


Fig.1 Current efficiency of cinnamaldehyde(A,B,C) and cinnamic acid(a,b,c) production. Anolyte: 50% cinnamyl alcohol in THF. 20℃(○),35℃(・),40℃(*)

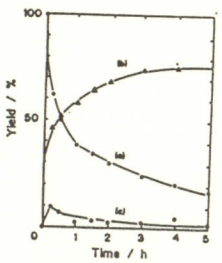


Fig.2 Oxidation of cinnamyl alcohol with END. a:cinnamyl alcohol, b:cinnamaldehyde, c:cinnamic acid

1)小久見、溝江、大橋、竹原、吉沢、電気化学合同秋季大会要旨集 p.137(1983)

2B20

クロロフルオロカーボン類の電解還元反応

埼玉工業大学工学部・○手塚　還、矢島龍彦

Cathodic Reduction of Chlorofluorocarbons

M. Tezuka, T. Yajima (Saitama Inst. of Techn.)

1.クロロフルオロカーボン類(CFCs)は優れた物理化学的性質を有しており、冷媒や洗浄剤あるいは発泡剤などその用途は非常に広範囲にわたっている。しかし最近、成層圏オゾン層の破壊や温室効果など地球環境の悪化をもたらす原因物質の一つとしてCFCsの生産、消費に規制が加えられることになり、その代替品の開発とともに既に使用されているCFCsの安全な保管、廃棄もしくは有用物質への変換などの方法の確立が急務となっている。オゾン層への影響に限って言えば『悪役』はCFCs中のCl原子であり、またC-F 結合を持つ化合物は種々の機能性物質の原料として有用であることなどを考えるとCFCsからの選択的な脱塩素化法を開発することはきわめて意義深いものといえよう。このような観点から我々は電解還元によるCFCsの脱塩素化を試み、いくつかの知見を得たので報告する。

2.CFCsは市販の特級試薬をそのまま用いた。電解セルは円筒形ガラス製で陰極には水銀プール、白金メッシュ、炭素板などを使用した。陽極は白金板で両極部はガラスフィルターで分離した。電解溶媒としてはヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)とアセトニトリル(AN)について検討した。プロトン源には水を用いた。支持電解質には４級アンモニウム塩、特にテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート($TBABF_4$)を主に用いた。電解は飽和カロメル電極を参照電極として定電位法によりおこない、所定の電気量(通常、2F/mol) を通じた後、生成物と未反応原料をGCにより内部標準法で定量した。生成物の同定はGC-MSによりおこなった。

3.いくつかのCFCsの電解還元の結果をTable 1 にまとめた。いずれの場合も脱塩素化がほぼ選択的に進行し、フッ素の脱離は起こらない。CFCs中に互いにビシナルな位置に二個の塩素原子があるときにはそれらの脱離が起こり、エチレン型が主生成物となる。一方、塩素原子が片方の炭素上にしかない場合には塩素の水素置換によるエタン型が優先的に生成する。電解液に水を加えるとエタン型の収率は多少増加するが、水がなくてもそれらがかなり生成していることは溶媒あるいは支持塩が水素源となっていることを示しているとともに塩素の脱離がラジカル的な機構で進行していることをうかがわせる。

Table 1. Electroreduction of CFCs on Hg

CFC	H_2O	Products (Yield,%)	
		C=C	C-C
$CFCl_2CFCl_2$	+	$CFCl=CFCl$(71)	-
	-	" (78)	-
CCl_3CF_2Cl	+	$CCl_2=CF_2$(58)	$CHCl_2CF_2Cl$(6)
	-	" (68)	" (1)
$CFCl_2CF_2Cl$	+	$CFCl=CF_2$(31)	$CHFClCF_2Cl$(6)
	-	" (44)	" (1)
CCl_3CF_3	+	$CHCl=CF_2$(1)	$CHCl_2CF_3$(75)
			CH_2ClCF_3(2)
	-	" (1)	$CHCl_2CF_3$(69)

In 0.1M $TBABF_4$-HMPA; H_2O, 10vol%: -3.2V vs. SCE; 2F/mol.

2B22

新規複合層状カルコゲナイドの合成・構造・電導度

(化技研・無機材研＊) ○大沢吉直、後藤義人、小野田みつ子＊

Preparation, structure, and Electric Conductivity of New Composite-Layered Chalcogenides

(National Chemical Laboratory for Industry, National Institute for Research in Inorganic Materials＊)
○ Yoshinao OOSAWA, Yoshito GOTOH, and Mitsuko ONODA ＊

1　最近AMX3(A = Ln: Pn, Sn: Bi, Sb)で表わされる複合層状カルコゲナイドに対する関心が高まっている。[1] その関心はⅠ) 三元系（金属二種）カルコゲナイドとしては、カルコゲンスピネル、カルコパイライト、シェブレルと並ぶ大きな物質群である、Ⅱ) 複合層状構造をとり物性的に興味深い、Ⅲ) 不整合構造をとり結晶（化）学的に興味深い、Ⅳ) AMX3を構成するAXやMX2に超電導体、インターカレーションのホストとなる化合物、光学材料等があるので機能的に興味深いこと等にある。一方AMX3の他にAM2X5(PbNb2S5, SnTi2S5)で表わされる類似構造を持つと推定されるサルファイドが報告された。[2] 本報告においてはBiM2X5組成を持つ新しいカルコゲナイド (BiTi2S5, BiNb2S5, BiTa2S5, BiNb2Se5)について述べる。[3]

2　合成法、同定法は既報に述べたとうりである。[3] 生成物はいずれも金属光沢を持つ微結晶粉末である。

3　BiM2X5の粉末Ｘ線回折パターンは、いずれも強い回折線と弱い回折線からなり、AMX3の場合と同様強い回折線はすべて平行面（００ℓ）に帰属される。この事実はこれらのカルコゲナイドが層状構造をとり優先配向することを示唆する。

AMX3型化合物の構造解析によれば、これらは２原子の厚みを持つAX層と３原子の厚みを持つMX2サンドイッチが交互に積層したもので、積層方向のAX-MX2 １単位分の周期距離は１１－１２Åである。一方、BiM2X5の周期距離は１７－１８Åと推定される。表にMとXを共通としたBiM2X5とBiMX3の積層方向の周期距離とその差を示す。差はMX2の積層方向の周期距離にほぼ等しい。それ故、BiM2X5型のカルコゲナイドは２原子の厚みを持つBiX １層と３原子の厚みを持つMX2 ２層が交互に積層した構造をとると推定される。

BiM2X5においては、隣接したMX2層が存在するため、MX2の場合のようにゲスト分子やイオンが層間にインターカレートすると予想される。実際ヒドラジン水溶液中に浸すことによりBiTa2S5の周期距離は２０.７Åに伸張した。他のBiM2X5においても同様のインターカレーションが観測された。電導度についても述べる予定である。

〔文献〕1) G. A. Wiegers et al., Solid State Commun., 70, 409(1989). 2) L. Guemas et al., Mat. Res. Bull., 23, 1061(1988). 3)Y. Oosawa et al., Chem.Lett., 1563(1989).

Periodic length(Å) of $BiMX_3$, BiM_2X_5, and their difference

	Bi-Ti-S	Bi-Nb-S	Bi-Ta-S	Bi-Nb-Se
$BiMX_3$	11.31	11.51	11.55	12.10
BiM_2X_5	16.99	17.44	17.51	18.33
Difference Between $BiMX_3$ and BiM_2X_5	5.68	5.93	5.96	6.23
MX_2	5.66	5.97	6.01	6.25

2B23

新規三元系層状サルファイド $PbVS_3$ の構造

(化技研・無機材研*) ○後藤義人, 小野田みつ子*, 大沢吉直, 後藤みどり

Characterization of $PbVS_3$, a new composite-layered sulfide

Y. Gotoh, M. Onoda*, Y. Oosawa, M. Goto (Nat. Chem. Lab. for Ind., *Nat. Inst. for Res. in Inorg. Mat.)

緒言

$LaCrS_3$型の三元系硫化物 $LnMS_3$, $PbMS_3$, $SnMS_3$, $BiMS_3$ (Ln = La, Ce etc., M = Ti, V, Nb, Ta, Cr) は二種類の硫化物層が交互に積層したコンポジット結晶であることが知られている。今回我々は、この$LaCrS_3$型に属する新規化合物 $PbVS_3$ の結晶構造を解析し、その基本構造を明らかにしたので報告する。

結果

$PbVS_3$ の単結晶は石英管封入法により約800℃において合成した。得られた単結晶の b 軸回転の振動写真では各々 PbS 格子と VS_2 格子に相当する二種類の層線が観測された。ワイセンベルグ写真によると、これらは単斜晶系であり、部分構造としては β = 94.7° の PbS 格子と β = 98.9° の VS_2 格子を考えることができるが、さらに両格子を統一した単位格子を組むために C 軸方向に周期を二倍に取り、β = 98.9° を採択した。この場合、β = 94.9° でも可能であり、両者の間でブラベ格子の取り方に互換性があるだけである。反射強度データは Enraf-Nonius 社の CAD4 システムを用いて測定し、重原子パターソン法、フーリエ合成および差フーリエ合成によって二つの部分構造の解析を進めた。表1に両格子の格子定数を示した。格子定数から $PbVS_3$ は $(PbS)_{1.12}VS_2$ と記される。PbS 層は $LaCrS_3$ の LaS 層や $SnNbS_3$ の SnS 層と同様に歪んだ NaCl 型構造をもち、Pb 原子が VS_2 層に突出している。VS_2 層では V 原子が S 原子によって八面体的に囲まれており CdI_2 型の 1T-VS_2 層として存在する。これらの解析の結果を踏まえて超空間群の立場から許される両格子の空間群は何れも C2 である。図1に b 軸方向に変調をもつ $(PbS)_{1.12}VS_2$ の基本構造を示した。

表1 $PbVS_3$ の部分構造の格子定数

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)
PbS	5.728	5.789	23.939	98.95
VS_2	5.730	3.256	23.948	98.97

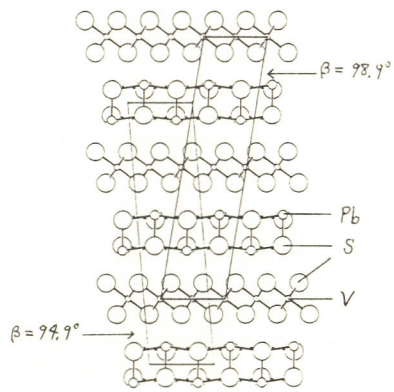


図1 $(PbS)_{1.12}VS_2$ の基本構造

2B24

複塩化物 Na_2MCl_4 (M=Mg, Cr, Mn, Cd) の構造とイオン導電性

三重大学工学部 菅野了次、武田保雄、村田賢之、山本治

Structure and Ionic Conductivity of Double Chlorides, Na_2MCl_4 (M=Mg, Cr, Mn, Cd)

R. Kanno, Y. Takeda, K. Murata, O. Yamamoto (Mie Univ.)

1. 目的　我々は複ハロゲン化物のリチウムイオン導電性をこれまでに調べてきた。アルカリを含む複ハロゲン化物の持つ構造はスピネル、オリビンなど様々であるが、基本的には陰イオンの細密充填中に陽イオンが分布し、占める位置によって構造の種類が変化する。また、酸化物や硫化物とは異なり、結合がイオン性のため、電子伝導性をほとんど考慮しなくてもよいことから、イオン導電性と構造との関係を議論し易い。したがって、一連の複ハロゲン化物の構造とイオン導電性とを調べると、イオンの動き易い配位数、イオン種など、イオン導電性について基本的な情報を得ることが出来る。本研究では Na_2MCl_4 組成の Sr_2PbO_4 型化合物の構造解析を行ない、ナトリウムイオン導電性と構造との関係を議論した。

2.実験　NaCl, 無水二塩化物 MCl_2 (M=Mg,Cr,Mn,Cd) を乾燥後秤量し、パイレックス管中に真空封入して、400℃で反応を行なった。生成物の同定には x線回折、DTAなどを用いた。構造の精密化には、プログラムRIETANを用いた。イオン導電率の測定には交流法を用いた。

3.結果　a)構造解析　生成物のx線回折図形はこれまでの報告と一致した。単結晶による解析結果のある Na_2MnCl_4 を構造のモデルに用い、Mg,Cdは空間群Pbam、Crでは $C2_1/c$ で解析を行ったところ、十分低いR値が得られた。結果を以下に示す。

構造: 基本的には MCl_6 八面体が稜共有でc軸方向に一次元的に連なり、Naが三角柱六配位で三つの (MCl_6) 鎖を束ねる（図1）。

ヤーンテラー効果による結晶歪: Cr^{2+} は d^4 電子配置のヤーンテラーイオンであるため、Na_2CrCl_4 のみが単斜晶に対称性が低下する。$CrCl_6$ 八面体の一軸が他の二軸に比べ大きく伸び、八面体の一次元配列面内でferro-distortive orderしている。

イオン導電経路: $NaCl_6$ 三角柱はrhombic prismの格子間位置と長方形面を共有してc軸方向に連なっている。よって、導電経路は4h-2c-4h(Pbam)である。

b)イオン導電性　すべての化合物は300℃で 10^{-6} Scm^{-1} 程度の導電率を示した。特に、Cdの化合物で高い導電性と低い活性化エネルギーを示した。

c)構造とイオン導電性　平均Na-Cl距離と活性化エネルギーとの関係を図2に示す。Na-Cl距離が長くなれば高いイオン導電性を示す。Na_2CrCl_4 は直線関係から予想されるより高い活性化エネルギーの値を示す。$CrCl_6$ のヤーンテラー歪みが $NaCl_6$ 三角柱配位を歪ませ、導電経路に影響を与えて導電性が低くなるのがわかった。我々はすでに、ヤーンテラー歪みスピネル Li_2CrCl_4 が他のスピネルに比べ、低いイオン導電性しか示さないのを見出している。Na_2MCl_4 系でも同様の現象が明らかになった。

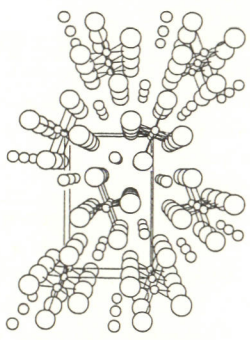


図1. Na_2CrCl_4 の構造

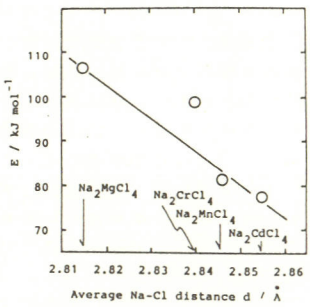


図2. イオン導電の活性化エネルギーと平均Na-Cl距離との関係

2B25

$Li_{1+x}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$-ハロゲン化リチウム混合体の導電特性

東工大工．内田　隆、脇原　將孝

Conducting Property of $Li_{1+x}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$-LiX

T. Uchida, M. Wakihara (Tokyo Institute of Technology)

1．目的

全固体型リチウム電池を実用化するために、化学的に安定でかつ、導電率の高いリチウムイオン導電性固体電解質が求められている。最近、$LiTi_2(PO_4)_3$, $LiZr_2(PO_4)_3$等の三次元網目構造を有する複合リン酸塩の一部を他の金属で置換した化合物がかなり高い導電性を示すことが報告されている。[1),2)]　前回、我々は$LiZr_2(PO_4)_3$のZr^{4+}の一部をAl^{3+}等の三価イオン、Nb^{5+}等の５価イオンに置換した系について報告した。今回はAl置換体にハロゲン化リチウムを添加して焼結した場合の導電性について調べたので報告する。

2．実験方法

出発原料としてLi_2CO_3、$(NH_4)_2HPO_4$、ZrO_2, Al_2O_3を用い、これらを所定の比に混合後、アルミナボート上で350℃で30min加熱後、900℃で2hrあるいは1050℃で6hr反応させることにより、$Li_{1+x}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (LAZP) を得た。反応物を粉砕後、アルゴン雰囲気のドライボックス中で、LiX (X:Cl,Br,I)を添加し、加圧成形後1050℃あるいは1150℃で2hr焼結し、測定試料とした。導電率測定はインピーダンスアナライザー(YHP4192A)を用いて行なった。

3．実験結果

$Li_{1.2}Al_{0.2}Zr_{1.8}(PO_4)_3$ (900℃,2hr反応) にLiBrを添加して焼結した系について、添加量と室温での導電率の関係を図１にプロットした。添加量が30mol%付近で導電率の値は極大となり、$6X10^{-6}$ Scm^{-1}の値を示した。この値は同一条件で焼結した無添加のもののほぼ３倍であった。

表１に他のLiX(X:Cl,I)の場合の結果を含めて検討結果をまとめた。30mol%の添加量において、各LiX添加系の導電率の値σxを比較すると、その差はわずかではあるが$\sigma_{Br}>\sigma_I>\sigma_{Cl}$の順となった。焼結体のSEM観察によればLiX添加体では粒子の成長、緻密化が進んでいるように思われ、導電率の増加はこれと関連しているように思われる。ただし、焼結条件が同じでも、反応条件の異なるものは導電率の値が異なっており、今後、詳細な検討が必要である。

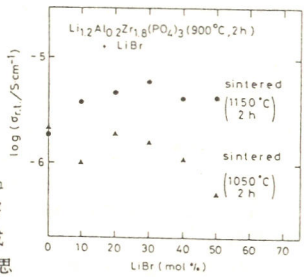


Figure 1　Conductivities of $Li_{1.2}Al_{0.2}Zr_{1.8}(PO_4)_3$ - LiBr for various LiBr contennt

Table 1　Conductivities of $Li_{1.2}Al_{0.2}Zr_{1.8}(PO_4)_3$ -LiX

Reaction T(℃) t(hr)	Sintering T(℃) t(hr)	LiX X	mol%	Conductivity σ_{RT}(Scm^{-1})	Ea(ev)
900 2	1150 2		0	$1.8x10^{-6}$	0.51
			10	$3.8x10^{-6}$	0.34
			20	$4.7x10^{-6}$	0.34
		Br	30	$6.0x10^{-6}$	0.35
			40	$4.2x10^{-6}$	0.28
			50	$4.4X10^{-6}$	0.31
		Cl	30	$3.2x10^{-6}$	0.35
		I	30	$4.1x10^{-6}$	0.37
1050 6	1150 2		0	$7.4x10^{-7}$	0.37
		Br	20	$1.0x10^{-6}$	0.28

REFERENCES

1. B.E.Taylor et al., Mat. Res. Bull., 12, 171 (1977).
2. H.Aono, J. Electrochem. Soc., 136, 591 (1989).

2B26

塗布熱分解法によるＢＹＣＯ超電導膜の合成における膜と基板との反応

（化技研、日本化学産業＊）○真部高明、熊谷俊弥、南上英博＊、中村　進、水田　進

Reaction between Films and YSZ Substrates during Preparation of BYCO Films by the Dipping-Pyrolysis Process

○T.Manabe, T.Kumagai, H.Minamiue*, S.Nakamura and S.Mizuta (NCLI, *Nihon Kagaku Sangyo)

1．緒言　金属アセチルアセトナートの塗布熱分解法によるＢＹＣＯ（$Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$）超電導膜の合成の際には、原料溶液を基板上に塗布して仮焼成を行い、（$BaCO_3-Y_2O_3-CuO$）混合物からなる前駆体膜をつくり、さらに高温での本焼成を行ってＢＹＣＯ膜を作製する。ここでは、各種の本焼成熱処理条件下で膜とＹＳＺ基板がどのような反応を行うか、ＩＣＰによる組成分析を中心に検討した。

2．実験　Ｂａ，Ｙ，Ｃｕのアセチルアセトナートを Ｂａ：Ｙ：Ｃｕ＝２：１：３のモル比で採取し、（ピリジン＋プロピオン酸）の混合液に溶解して、原料溶液を作製した。これをＹＳＺ（Y_2O_3：３mol%）焼結体基板にスピンコート法により塗布し、空気中５００℃で１０min仮焼成する塗布－仮焼成プロセスを数回繰り返して、膜厚約２．５μｍの前駆体膜を作製したのち(i)酸素中８００～９７０℃、(ii)空気中８００～９５０℃、(iii)アルゴン中８００～９５０℃で０．５～２ｈの急熱急冷法で熱処理を行った。得られた膜を０．１Ｎ 希硝酸水溶液に２４ｈ溶解してＩＣＰによる組成分析を行い、並行して溶解の前後の基板に対してＸ線回折、ＳＥＭ観察を行った。

3．結果　高温で本焼成したとき膜とＹＳＺ基板との反応の結果、$BaZrO_3$が基板中に生成することがわかった。$BaZrO_3$の生成量は焼成温度の上昇に伴い大きくなり、また焼成時の雰囲気を変えたところＡｒ＜O_2＜ａｉｒの順に反応性が増大した。空気中及び酸素中で熱処理を行った場合、９００℃以上で$BaZrO_3$が基板中に生成し（Ｂａ／Ｙ）が減少するため、図１に示すように膜組成が変化した。また、（Ｃｕ／Ｙ）の減少は基板上に針状結晶として発達したＣｕＯが希硝酸に対して難溶性であるためである。膜中のＢａの欠損に伴って膜の生成相は以下のように変化した。

$BYCO \rightarrow BaY_2CuO_5 + CuO \rightarrow Y_2Cu_2O_5 + CuO$

一方アルゴン中で熱処理した場合、９３０℃以下では$BaZrO_3$の生成はほとんど見られなかったが、９５０℃では$BaZrO_3$が基板中に生成し、膜生成相はY_2O_3とCu_2Oの混合物であった。

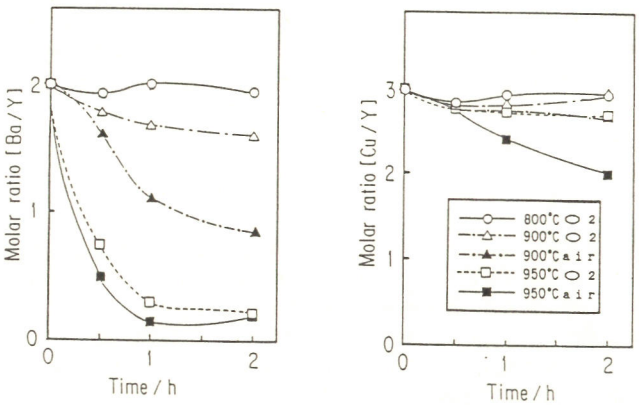


図１　ＩＣＰによる各熱処理焼成下での膜の組成分析結果

2B27　　リチウムチタンリン酸複合塩のリチウム塩添加効果

（新居浜高専*、愛媛大工**、阪大工***）○青野宏通*・杉本榮佑*・定岡芳彦**・今中信人***・足立吟也***

Ionic Conductivity of Lithium Titanium Phosphate Mixed with Lithium Solts.

H.Aono*, E.Sugimoto*, Y.Sadaoka**, N.Imanaka***, and G.Adachi*** (*Niihama Nat. College of Tech., **Ehime Univ., ***Osaka Univ.)

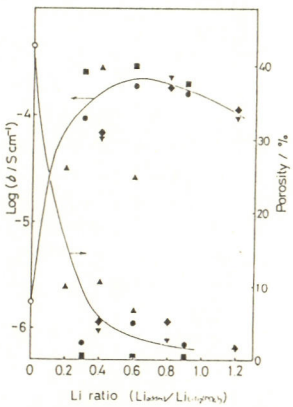
1．　高エネルギー密度、高開放電圧 等の利点から、リチウム電池が注目されており、さらに高信頼性、長寿命化を図るために、電池の全固体化が可能な、導電率の高いリチウムイオン導電性固体電解質が求められている。

我々は、これまでリチウムチタンリン酸複合塩（$Li_{1+x}M(III)_xTi_{2-x}(PO_4)_3$）が、かなり高い導電率を持つ固体電解質であることを示し[1]、その導電率は試料の焼結状態に著しく影響を受けることを報告してきた。今回、この固体電解質の緻密性を高める目的で、リチウム塩を添加し、導電率、焼結状態 等に与える影響について調べたので報告する。

2．　試料粉末は、出発原料として Li_2CO_3, TiO_2, $(NH_4)_2HPO_4$, を用いて固相反応させた後（900℃, 2h）、ボールミルにより混合粉砕して得た。この粉末にリチウム塩を添加し、再度、仮焼（900℃, 2h）、ボールミルを行った。焼結はペレットに成型後、800～1000℃ で 2h 行った。なお、添加したリチウム塩は Li_3PO_4, Li_3BO_3, Li_2SO_4, LiCl, $LiNO_3$ である。

3．　図．1に、$LiTi_2(PO_4)_3$ にリチウム塩を添加した固体電解質における、添加したリチウム塩の Li量に対する、導電率、及び 気孔率の変化を示す（横軸は $LiTi_2(PO_4)_3$ に対する、添加リチウム塩のリチウム比で示す）。リチウム塩を加えない $LiTi_2(PO_4)_3$ は、導電率が低く焼結体の気孔率も高い値を示した。添加により導電率は著しく向上し、気孔率は低下した。これらの固体電解質を、X線回折により調べたところ、どのリチウム塩を加えた場合においても、$LiTi_2(PO_4)_3$ 以外のピークは非常に弱く、ガラス質の形成、あるいは高温焼結によるリチウム塩の揮発が考えられる。

原子吸光度分析により焼結体中のリチウム量を求めたところ、加えたリチウム塩の Li元素は、揮発せずに存在していることがわかった。従って、添加物は粒界にガラス状で存在していることが考えられる。一方、リチウムを含まない P_2O_5 を加えた系についても実験を行った（表．1）。添加により気孔率は著しく低下したが、導電率も大きく低下した。これによりガラス状で存在するリチウム塩中のリチウムイオンが伝導に関与していることがわかった。



図．1　添加リチウム塩の Li量に対する、導電率(25℃)、及び 気孔率の変化。
(●)Li_3PO_4添加系　(■)Li_3BO_3
(▲)Li_2SO_4　(▼)LiCl　(◆)$LiNO_3$

表．1．　P_2O_5 添加系固体電解質

試料	σ(25℃) S·cm⁻¹	気孔率 %
$LiTi_2(PO_4)_3$	1.8×10^{-6}	42.6
$LiTi_2(PO_4)_3+0.3P_2O_5$	1.0×10^{-7}	10.4
$LiTi_2(PO_4)_3+0.6P_2O_5$	1.5×10^{-8}	4.0

1) H.Aono, E.Sugimoto, Y.Sadaoka, N.Imanaka, and G.Adachi, J. Electrochem. Soc., 136, 590 (1989).

2B28　　リチウムチタンリン酸複合塩の非晶質化

（新居浜高専*、愛媛大工**、阪大工***）　○青野宏通*・杉本榮佑*・定岡芳彦**・今中信人***・足立吟也***

Synthesis of Lithium Titanium Phosphate Glasses.

H.Aono*, E.Sugimoto*, Y.Sadaoka**, N.Imanaka***, and G.Adachi*** (*Niihama Nat. College of Tech., **Ehime Univ., ***Osaka Univ.)

1．　一般に固体電解質の導電率は、同じ組成のものについて、結晶体よりもガラスの方が高いといわれている。これは解放的な構造をとり、隙間の多いガラスの方がイオンが移動し易いことで説明されている。

これまで我々は、リチウムチタンリン酸複合塩について高い導電率を示すことを報告してきた。今回、この材料のガラス化を試みたのでその結果を報告する。また、ガラス試料の薄膜化についても検討した。

2．　ガラスの作製は、まず原料（Li_2CO_3, TiO_2, $(NH_4)_2HPO_4$ 等）を700～900℃で加熱分解した後、粉砕して得た粉末を 3%PVA溶液を用いて粘土状にした後、棒状に成型した。この試料を700℃程度で仮焼した後、酸素バーナーの炎を直接試料に当てることにより溶融させ、融液を鉄板で挟んで急冷し、透明ガラスを得た。なお、鉄板は200℃程度に加熱し、急冷による歪を和らげた。

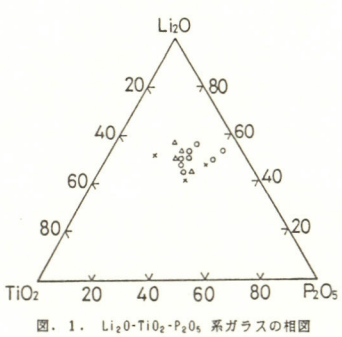
薄膜化は、蒸着法、及び 金属アルコキシド溶液によるディップコーティング法により行った。

3．　これまで我々が報告したもので最大の導電率を有する $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ についてガラス化を試みたが、形状の大きなガラスは得られなかった。得られた微小片ガラスの導電率は結晶体のものと比べてかなり低く、リチウム量を増加させると向上することがわかった。そこで、基礎的な物性を知るために Li_2O-TiO_2-P_2O_5 三成分系についてガラス化を試みた。

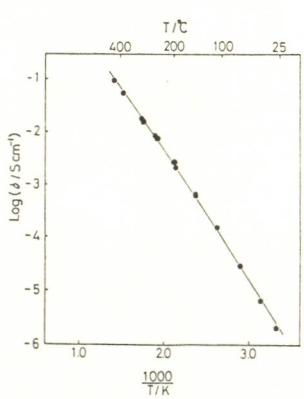
なお、ガラス試料の元素比は、原料とほぼ一致していることを原子吸光度法により確認している。

図．1に Li_2O-TiO_2-P_2O_5系ガラスの相図を示す。ガラス化が容易な組成は、Li_2O量が47～54%程度の狭い領域であり、それ以外の範囲ではガラス化が困難であった。ガラス試料の代表として Li_2O-TiO_2-P_2O_5(50:22:28) ガラスの導電率を図．2に示す。25℃における導電率は 2×10^{-6}S·cm⁻¹、室温付近の活性化エネルギーは 0.54eVであり、ガラス化した試料はすべて同じ様な値であった。

薄膜試料については、塊状ガラスと比較して、導電率は約1桁低く、SEMにより、無数の亀裂が膜に発生していることが観察された。詳細は発表に委ねる。



図．1．　Li_2O-TiO_2-P_2O_5 系ガラスの相図
(○) ガラス化が容易
(△) 半結晶化
(×) ガラス化がかなり困難



図．2．$50Li_2O$-$22TiO_2$-$28P_2O_5$ 系ガラスの導電率。

2B29

Ce系ペロブスカイト型酸化物におけるガス収脱着挙動

（九大総合理工）○津田浩徳・玉置　純・三浦則雄・山添　昇

Gas Sorptive Properties of Ce-based Perovskite-type Oxides

H.Tsuda, J.Tamaki, N.Miura, N.Yamazoe (Kyushu University)

1.目的　岩原ら[1]によって見い出されたセリア系ペロブスカイト型酸化物は、水素源存在下で比較的高温においてプロトン導電性を示すとされており、ガスセンサ、燃料電池、ガス分離膜などへの応用が可能な魅力ある物質である。ただし、その導電機構についてはプロトンが導電種ではないとする報告[2]もあり、まだ完全には明確にされていない。本研究ではこの点についての情報を得ることを目的として、$SrCe_{1-x}Yb_xO_3$と$BaCe_{1-x}Nd_xO_3$における水蒸気、水素および酸素の収脱着挙動を昇温脱離（TPD）法を用いて調べた。

2.方法　$SrCe_{1-x}Yb_xO_3$および$BaCe_{1-x}Nd_xO_3$（X=0,0.05,0.1）試料は、所定モル比組成の各元素の酢酸塩もしくは硝酸塩の混合水溶液をホットプレート上で撹拌しながら、蒸発、乾固、分解させ、得られた前駆体を十分に粉砕後、空気中1400 ℃で12-24 h焼成することにより調製した。得られた試料はX≦0.1では単一ペロブスカイト相であることをXRDにより確認した。TPD測定には、60-24 meshに整粒した試料1.00 gを用いた。まず、試料をHe流通下で900 ℃まで昇温した後、所定温度で水蒸気、水素、あるいは酸素を吸着させ、室温まで冷却した後、TPD測定を行った。脱離ガスの検出には、熱伝導度検出器（TCD）および四重極マスフィルター（MASS）を同時に用いた。

3.結果　図１には、水蒸気、水素あるいは酸素処理した$SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_3$についてのTPD曲線を示す。水蒸気処理後はα，β，γの３種類の水の脱離が認められるのに対し、水素処理後はγ種のみが認められた。α種は100 ℃付近に見られる物理吸着水に起因するピークであり、400 ℃付近のβ種および600～900 ℃のブロードなγ種のピークは、酸化物の表面または内部に形成された水酸基によるものと考えられる。さらに、(c)のように酸素吸着後に相当量の酸素の脱離が認められたことから、高温処理後には水素が収着できる酸素空孔が存在することがわかった。水素処理後はγ種の水だけの脱離ピークが見られたことから、水素は格子酸素と強く結合し、OH^-として酸素空孔に取り込まれていると考えられる。図２は、同様の処理をした$BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_3$からのTPD曲線であるが、$SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_3$と同様の結果が得られた。以上のことから、取り込まれた水素はこれらの酸化物中でOH^-の形で存在し、OH^-が導電機構に関係していることが示唆される。

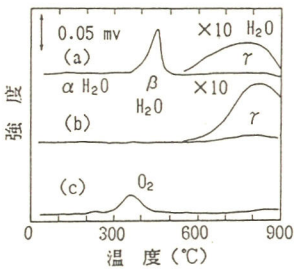


図１　H_2O(a),H_2(b),O_2(c)処理後の$SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_3$からのＴＰＤ曲線

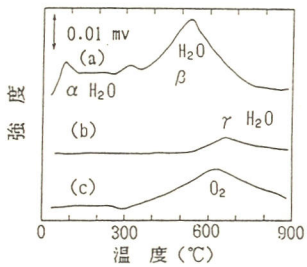


図２　H_2O(a),H_2(b),O_2(c)処理後の$BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_3$からのＴＰＤ曲線

参考文献
1) 例えば、H.Iwahara, Solid State Ionics, 28-30, 573 (1988).
2) N.Bonanos et.al, Solid State Ionics, 28-30, 579 (1988).

C 会場

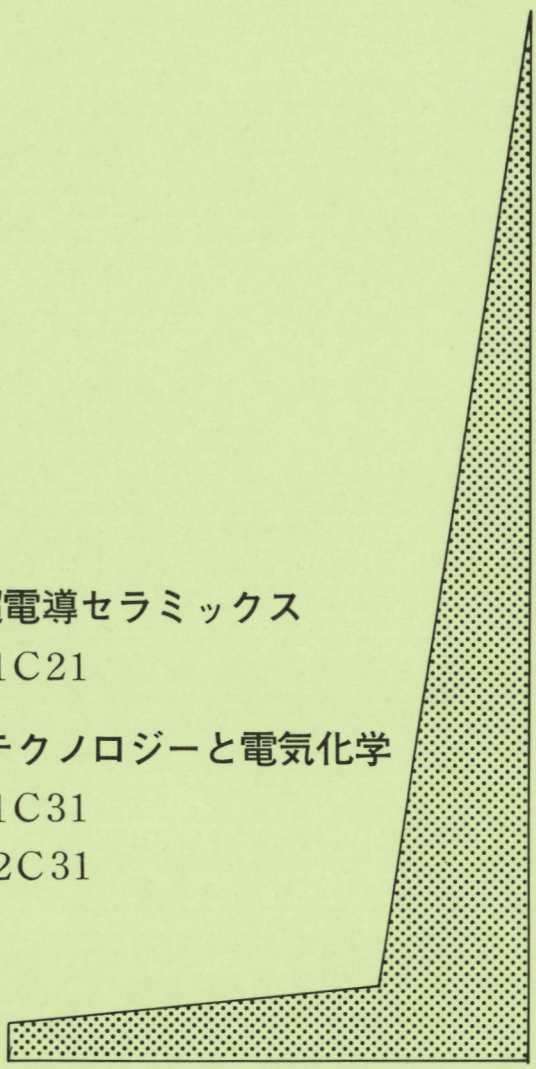
シンポジウム：**高温超電導セラミックス**

1C03～1C21

シンポジウム：**バイオサイエンステクノロジーと電気化学**

1C23～1C31

2C01～2C31



特 1C03　　新しい酸化物超伝導体

青山学院大学 理工学部　秋光　純

New Oxide Superconductors

Jun Akimitsu　Department of Physics, Aoyama-Gakuin University

高温超伝導研究の流れは大きく分けて次の３つに大別されるであろう，

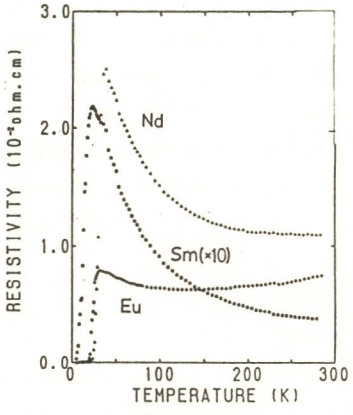
1)新たな物質の探索　　2)超伝導機構の解明　　3)応用化

1)の物質探索については、Tl系(Tc≦135K)以上の高いTcの物質は現在までまだ得られていないが$(NdCeSr)_2CuO_4$系、$(NdCe)_2CuO_{4-\delta}$系等の新しい超伝導体が発見された，このように新しい物質の発見が2)の機構解明の手がかりになることも多い，そのような意味で我々は新しい物質の探索に従来から力を入れてきた，我々が発見した超伝導物質としては、

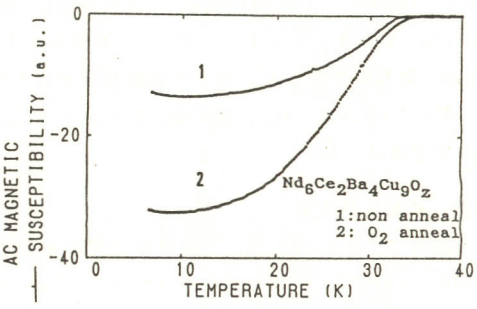
1)Bi-Sr-Cu-O系　　2)Nd-Ce-Sr-Cu-O系　　3)Ln-Ce-Ba-Cu-O系(Ln:Eu,Nd,Sm,Gd)

の３系がある，

この予稿では、最近我々の研究室で発見された新しい超伝導体$(Ln_{1-x}Ce_x)_2(Ba_{1-y}Ln_y)_2Cu_3O_{10-z}$ (Ln:Nd,Eu,Sm,Gd)について述べる，第１図はEu,Nd,Smの電気抵抗の温度変化である，Sm,Ndにおいて低温での半導体的な振舞いは、これらが酸素アニールを十分に行っていないためである，第２図は酸素アニールを行う前と後での交流磁化率の測定結果である，酸素アニールを行うと超伝導の体積分率は約２倍となりTcも数K上昇している，このようにこの物質は、酸素を充分吸わせると超伝導特性が著しく改善される，

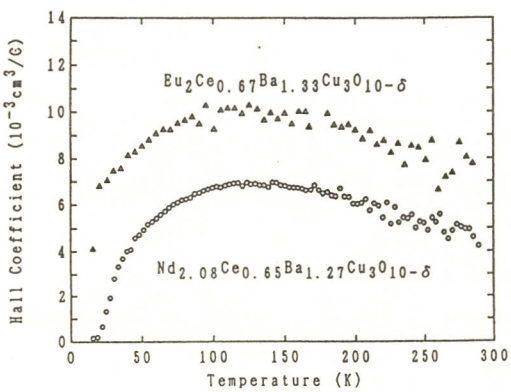


＜第１図＞



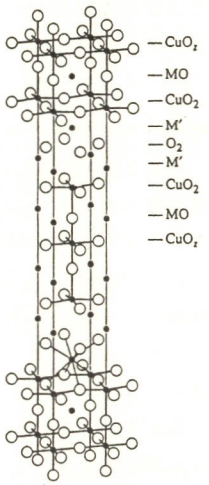
＜第２図＞

この物質のキャリアがホールか電子かということは大変興味のあることである，Hall効果の測定は、Tamegai et al.によって行われた，第３図にその結果を示す，ホール係数は正（したがってホール伝導である）であり、Tc直上でのホール係数R_Hは7.5×10^{-3}(cm³/C)である，これから計算されたCu-O平面内のCu当りの平均ホール数は0.09である，$YBa_2Cu_3O_y$の値が0.23であることを考慮すると、結果的に、この小さなホール数が、この物質の低いTcの原因であることが推定される，



＜第３図＞

結晶構造の決定は主に無機材質研究所の松井良夫、堀内繁雄、泉富士夫氏と共同で行われた，得られた最終的な結晶構造を第４図に示す，この結晶構造は次のように考えることができる，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$型ではピラミッド型５配位のCuO_5層がLn(Y)の層をはさんで向かい合っている，一方、T'-typeでは、平面４配位のCuO_2面がNd_2O_2層にはさまれている，この２つの構造の折衷型となっているのが、$R_2R'_2Cu_3O_y$の本構造である，つまり、$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$と良く似たCu-O frameを持ち、CuO_5ピラミッドがR_2O_2層をはさんで向かい合っている構造をとっている。但し、３層のCuのうち中央のCuは酸素欠損型ペロブスカイトを構成しているが、$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$と異なるのはこの部分の酸素がrandomに抜けていることである，この部分の酸素を還元して抜いてゆくと、超伝導が消失しCu^{2+}が磁気モーメントを持つことが期待できる，実際 u.s.R.の実験により磁気秩序の形成が確認されている，



＜第４図＞

最後に、この系は、$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$に大変良く似ていながらTcはアニール条件を変化させても４０Ｋと低い，現在までのところ超伝導転移温度が何によって決まるかを明快に説明できる理論はないか、少なくとも実験事実として、隣合うピラミッドの底面間の距離が近いほどTcが高いようにみえる，超伝導の機構解明という点からも、この$(Ln_{1-x}Ce_x)_2(Ba_{1-y}Ln_y)_2Cu_3O_{10-z}$と$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$の物性の比較は大いに有意義であると考えられる，

特1C06

Ｂｉ系超伝導体の熱処理効果

（長岡技術科学大学）　高田雅介

Effect of Annealing on Superconductivity in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Ceramics

Masasuke Takata　(Nagaoka University of Technology)

Ⅰ．緒言

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系セラミックスの超伝導特性は作製プロセスに強く依存する。以前、筆者らは、非常に遅い冷却速度（〈10℃/h）で得た試料のTc,zeroは、85K以下に低下することを報告した（図１）。この結果から、冷却中にTc,zeroを下げる原因となる温度範囲が存在することが予想される。　本研究では、上記の考えに基づき、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系セラミックスの超伝導特性とアニール条件の関係について検討した。

Ⅱ．実験

出発原料として、Bi_2O_3(純度99.99%)、PbO(純度99.99%)、$SrCO_3$(純度99.9%)、$CaCO_3$(純度99.9%)及びCuO(純度99.9%)を用いた。 出発組成はBi:Pb:Sr:Ca:Cu＝0.8:0.2:0.8:1.0:2.0とし、焼成は845℃、24h、空気中で行った。得られた試料を所定の条件（300℃～845℃、24h、空気中）でアニールした。冷却速度は、100℃/hとした。

Ⅲ．結果及び考察

図２にTc,zeroとアニール温度の関係を示す。600℃～825℃でアニールした試料のTc,zeroは、アニール前の試料の値に比べて低い値を示した。特に、700℃でアニールした試料のTc,zeroは電流密度が0.05A/cm²の時約70K、4A/cm²の時は約20Kまで下がった。したがって、非常に遅い冷却速度で得た試料のTc,zeroの低下（図１）は、試料がこの温度範囲に長く留まったために生じたと考えられる。Tc,zeroの低下の様子を詳しく見るために、アニール（700℃）前後の試料の抵抗率の温度依存性を図３に示す。アニールした試料は、アニール前と同様、約115K付近で抵抗率の大きな低下が見られたが、105K以下で裾引き現象を示した。つまり、図２に示したTc,zeroの低下は、Tc,onsetが低温側へシフトしたものではなく、裾引き現象によるものであることがわかる。また、アニールすることにより、常伝導状態における抵抗率は高くなった。この裾引き現象は、high-Tc相間に弱結合部が生じたためと思われる。さらに、アニール時間を変えたときのTc,zeroの変化を図４に示す。アニール時間の増加にともない、Tc,zeroは低下し、特に24hまでは、この低下は顕著である。

次に、アニール時間を変えたときのX線回折パターン（2θ=17°～19°）を図５に示す。Pbを含むhigh-Tc相は、空気中、700℃で分解が起り、Ca_2PbO_4が生成することが報告されているが、Ca_2PbO_4に対応するピークは、アニール前後で大きな差は認められなかった。これに対して、アニール後のX線回折パターンには、Ca_2PbO_4の主要ピーク（2θ=17.6°）に近い2θ=17.9°付近にunknownピークが認められ、しかもアニール時間の増加にともない、unknownピークの強度は強くなる傾向を示した。以上の結果から、unknownピークの出現は、Tc,zeroの低下に深く関与しているものと思われる。

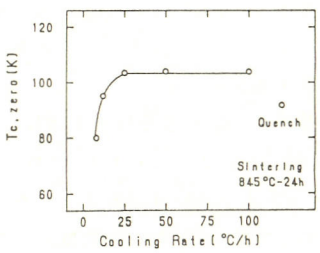


Fig.1. Cooling rate dependence of the zero resistance temperature (Tc,zero).

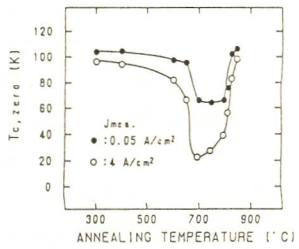


Fig.2. Zero resistance temperature (Tc,zero) as a function of the annealing temperature. The measuring current densities are 0.05A/cm²(●) and 4A/cm²(○).

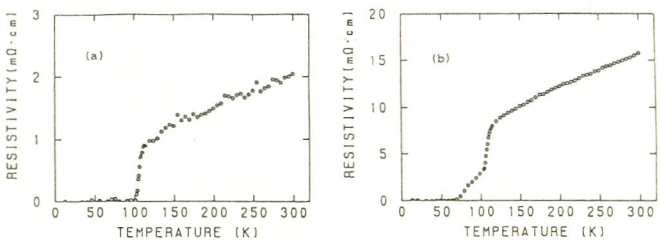


Fig.3. Temperature dependences of the resistivity for the as-sintered sample(a) and the sample annealed at 700℃(b). The measuring current density is 0.05A/cm².

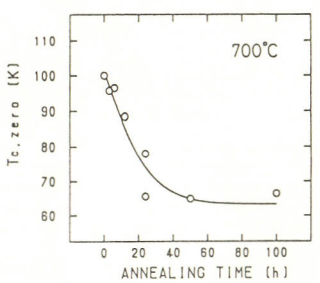


Fig.4. Annealing time dependence of the zero resistance temperature (Tc,zero). The annealing temperature is 700℃.

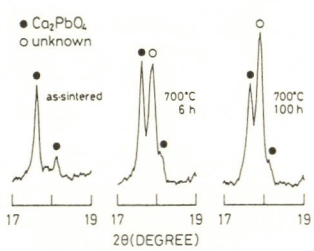


Fig.5. Refined X-ray powder diffraction patterns of the as-sintered sample and the sample annealed at 700℃ for 6h and 100h, respectively.

特1C09

酸化物超伝導体の溶融法による高Jc化

超電導工学研究所　村上雅人

Improvement of Jc in oxide superconductors by means of melt processing

Superconductivity Research Laboratory　Masato Murakami

1. 緒言

酸化物超伝導体は高い臨界温度を示し，液体窒素温度で超伝導状態が得られるという利点を有している．しかし，結晶構造の異方性やｺﾋｰﾚﾝｽ長が短いという特徴のために，実用上もっとも重要な臨界電流密度の向上が困難という欠点もあわせ持っている．さらに，高温では大きな熱ｴﾈﾙｷﾞｰのために従来の材料では見られなかったようなgiant flux creepやflux meltingといった現象が観察され，実用は無理であろうという観測もある．

一方，ﾌﾟﾛｾｽ技術が改良されるに従い，臨界電流密度などの特性は確実に向上しており，酸化物超伝導体のintrinsicな特性と考えられているものの中にはかなり材料の欠陥に起因したものがあるという結果も得られるようになってきている．本講演では，溶融法によってﾊﾞﾙｸの酸化物超伝導体においても高い臨界電流密度が得られること，また，単結晶などで得られている giant flux creep は弱いﾋﾟﾝﾆﾝｸﾞ力を反映したものであり，必ずしも酸化物超伝導体にintrinsicではないことを報告する．

2. 溶融ﾌﾟﾛｾｽの特徴

溶融ﾌﾟﾛｾｽの，固相法(焼結法)と比較しての利点は，密度が100%のものが得られることと、結晶成長の優先方位が電気伝導の優先方位であるため，臨界電流密度の高い方向に配向した材料が作製し安いことである．溶融法による最初のﾌﾞﾚｰｸｽﾙｰはBell研のJinらによって行われた．彼らは，YBaCuO系において温度勾配中を徐冷することにより配向した試料を得，77K,1Tで4000A/cm²のJcを得ている．同様のﾌﾟﾛｾｽによってさらに高いJcが得られることが旭硝子のｸﾞﾙｰﾌﾟによって確認されている．新日本製鉄のｸﾞﾙｰﾌﾟは，この系において超伝導相がY_2BaCuO_5相(211相)と液相の包晶反応によって生成することに着目し，211相の分布を均一にすることによって超伝導相の成長を促すと共に，その内部に微細な211相が分散した組織を得，77K,1Tで20000A/cm²以上のJcを得ている(QMG法)．77Kにおける臨界電流密度(Jc)の磁場依存性を図1に示す。

3. 単結晶との比較

単結晶も，原理的には溶融法によって作製されている．この単結晶において，flux creepが大きいという報告や，磁場中でｾﾞﾛ抵抗温度が大きく低下してしまうという報告がある．これらは，高い温度で超伝導を示すがゆえの本質的な欠点として捉えられている．しかし，第二種超伝導体においてfluxの動きを抑えるためには，ﾋﾟﾝ止めｻｲﾄを導入する必要がある．従来の材料でもﾋﾟﾝ止めｻｲﾄがほとんどない材料では，酸化物超伝導体と同様の振舞いをすることが観察されている．そこで，溶融法(QMG法)で作製した試料でflux creepを測定すると図2に示すように単結晶よりも減衰が小さく、ﾋﾟﾝ止めのｴﾈﾙｷﾞｰとして単結晶よりも約一桁高い値が得られる．この結果は，単結晶にﾋﾟﾝﾆﾝｸﾞｾﾝﾀｰを導入することによってfluxの動きに対する抵抗力を増大させ得ることを示しており，酸化物超伝導体においても組織制御によって臨界電流特性の改善が可能であるということを示している．

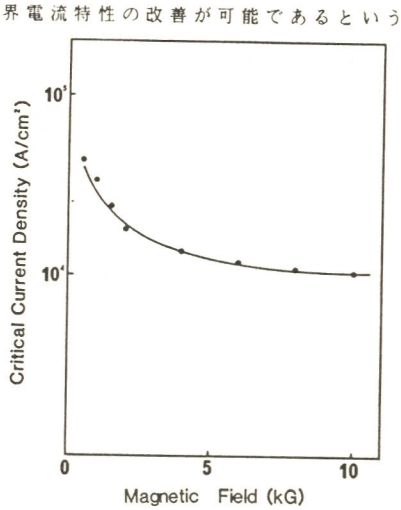


図1．溶融法で作製した試料のJcの磁場依存性

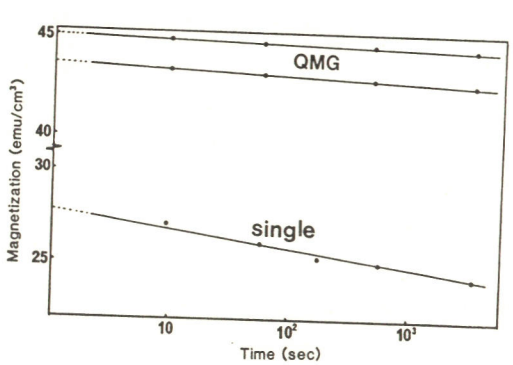


図2．溶融法で作製した試料と単結晶の磁化の減衰

特1C15

Ｂｉ系超電導体の構造と特性

（株）東芝　総合研究所　基礎研究所　　安藤　健

Structural and Superconductive Properties of Bi-System Superconductor

KEN ANDO　Advanced Research Laboratory, R & D Center Toshiba Corporation

Ｃｕ－Ｏ面を含むＢｉ系酸化物には　Ｔｃ＝８～２０ＫのＢｉ$_2$Ｓｒ$_2$ＣｕＯ$_6$，Ｔｃ＝８０ＫのＢｉ$_2$Ｓｒ$_2$ＣａＣｕ$_2$Ｏ$_8$，それにＴｃ＝１１０ＫのＢｉ$_2$Ｓｒ$_2$Ｃａ$_2$Ｃｕ$_3$Ｏ$_{10}$がある。これらの結晶中にはＣｕ－Ｏ面がそれぞれ１，２および３層存在する。

Ｂｉ系酸化物の特徴は、毒性がないこと、ＴｃはＴｌ系のそれ（１２５Ｋ）には及ばないが高温相は１１０Ｋと高い臨界温度を示すこと、さらにＴｃ＝９０ＫのＹＢａ$_2$Ｃｕ$_3$Ｏ$_{7-x}$に比較して酸素量の変化が少なく、しかも陽イオンに関して大幅な組成変化及び元素置換が許されることなどがあげられる。これらの性質は超電導特性を解明する上で、またプロセッシングなどの工学的問題を解明する上で興味深い。

Ｂｉ系にとってもう一つ特徴的なことは変調構造が存在することである。Ｂｉ系と同様な結晶構造を有するにもかかわらず、変調構造が認められないＴｌ系と比較して考えることにより、その変調構造の由来を明らかにすること、及びその存在が超電導特性に与える影響を明らかにすることができ、ここで得られる知見は新材料探索の観点からも興味深い。

そこで我々はＢｉ系の組成変化及び変調構造の変化が超電導特性にどのような影響を与えるかについて実験的に検討を行ったので、その結果を報告する。

［組成変化と超電導特性］

Ｂｉ$_{2-x}$（Ｓｒ，Ｃａ）$_{3-y}$Ｃｕ$_{2-x}$Ｏ$_{8+d}$　（$0 \leqq x \leqq 0.5$，$-0.5 \leqq y \leqq 1.0$，$0 \leqq z \leqq 0.42$，Ｓｒ／Ｃａ＝１）となるように混合した原料粉末について、固相反応を再度繰返すことにより均一性の高い試料を作製した。Ｂｉ$_{2-x}$（Ｓｒ，Ｃａ）$_{3-y}$Ｃｕ$_{2-x}$Ｏ$_{8+d}$は、$x<0.3$、$-0.3<y<0$、$z<0.25$の範囲で１相として存在することがわかった。さらにマイクロピクノメトリー法で測定した密度測定の結果、この範囲でそれぞれＢｉ、アルカリ土類、Ｃｕのサイトに空孔が導入されていることが明らかとなった。各サイトの空孔濃度と酸素量との関係を図１に示す。空孔濃度の増加とともに酸素量は単調に減少している。またその傾きは、アルカリ土類と銅の場合ほぼ１でありビスマスの場合１．５となっている。これらの変化は、欠陥生成方程式から予想されるものと一致した。

電気抵抗率及び交流帯磁率から求めた臨界温度Ｔｃ　onはほとんど変化せず、Ｔｃ　zeroが空孔濃度の増加とともに低下する。すなわちこの系では陽イオン組成が定比組成からずれるに従いＴｃ　zero は低温にシフトし、陽イオンが定比組成において最も高い値を示す。

［変調構造と超電導特性］

変調構造と超電導特性との関係を調べるため、低Ｔｃ相Ｂｉ$_2$Ｓｒ$_2$ＣａＣｕ$_2$Ｏ$_{8+d}$及びこれに隣接する絶縁体相　Ｂｉ$_2$Ｓｒ$_2$ＹＣｕ$_2$Ｏ$_{8+d}$のＢｉの一部をＰｂで置換した試料を作製し、その構造と超電導特性を評価した。Ｘ線回折結果より求めた格子定数、変調周期のＰｂ置換量依存性より、Ｐｂ置換とともにｂ軸長は減少し、変調周期が増加していることがわかった。高Ｐｂ領域では変調構造が消失する。　図２はＢｉ$_{2-y}$Ｐｂ$_y$Ｓｒ$_2$ＣａＣｕ$_2$Ｏ$_{8+d}$磁化率温度依存性を示す。Ｐｂ量の増加とともに超電導転移が急峻となり、Ｔｃは一旦上昇し再び減少している。Ｂｉ$_{2-y}$Ｐｂ$_y$Ｓｒ$_2$ＣａＣｕ$_2$Ｏ$_{8+d}$においてもＰｂ置換とともに変調の緩和が認められないことから、この超電導特性の変化は、変調構造の緩和に起因するものと考えられる。

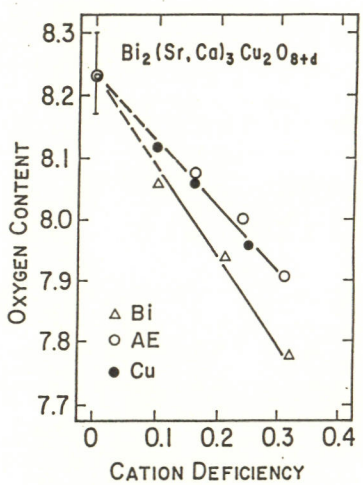


図1　Ｂｉ$_{2-x}$（Ｓｒ，Ｃａ）$_{3-y}$Ｃｕ$_{2-x}$Ｏ$_{8+d}$の不定比度と酸素濃度との関係

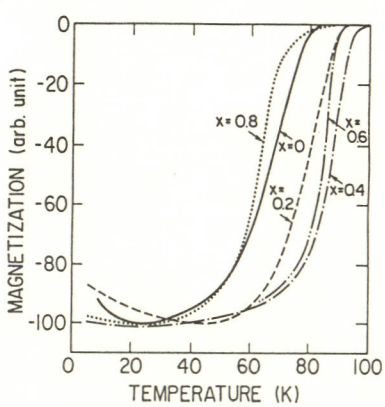


図2　Ｂｉ$_{2-y}$Ｐｂ$_y$Ｓｒ$_2$ＣａＣｕ$_2$Ｏ$_{8+d}$の磁化率のＰｂ添加量依存性

1C18

Bi－Sr－Ca－Cu－O系の固体物理化学的考察（1）

東京理科大学理工学部　　°井手本 康，笛木 和雄

Solid Physical Chemistry of Bi-Sr-Ca-Cu-O system

Y. Idemoto, K. Fueki (Sci. Univ. of Tokyo)

1．目的　超伝導酸化物の導電性、超伝導特性は欠陥に依存すると考えられている。このため、欠陥についての正確な情報を得ることは重要である。それには、各金属成分についての組成分析、Bサイトイオンの価数分析、および酸素のノンストイキオメトリー等の検討が必要である。本研究では、80K級のBi-Sr-Ca-Cu-O系について、上記の検討を行ったので報告する。

2．方法　測定に用いた試料は、各種成分金属の硝酸塩水溶液をそれぞれの目的比に混合し、これにシュウ酸エタノール溶液を加え、共沈させた。これを乾燥、熱分解した後、800℃で仮焼、850℃で本焼を行った。得られた試料について組成分析、価数分析と真空熱天秤装置を用いて酸素のノンストイキオメトリーの測定を行った。銅の平均原子価は、ヨードメトリーにより決定した。

3．結果　80K級のBi-Sr-Ca-Cu-O系（配合組成は、Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2.2）の単一相試料を合成し、組成分析、真空熱天秤装置による酸素のノンストイキオメトリーの検討を行った。

図1に、$Bi_2Sr_{1.79}Ca_{0.95}Cu_2O_y$の酸素の含有量の変化を示した。この基準は、850℃、酸素0.2atmで長時間アニールした試料について銅の価数分析を行い決定した。また、浮力の補正も行った。図中に示した気圧は酸素分圧を、meltは試料の融点を示す。この際、配合組成と焼成した試料の組成は、異なっており、これらの評価はすべて後者の組成に基づいて行った。図2には、図1より求めた$Bi_2Sr_{1.79}Ca_{0.95}Cu_2O_y$のノンストイキオメトリーを示した。これらより、800℃では、酸素分圧により銅の平均原子価（酸素の含有量）に大きな変化はないが、温度をさらに上げていくと、この変化が大きくなっていくことが分かった。また、融点は、酸素分圧の減少に伴い、低温側に移行していくため、酸素分圧のコントロールには注意を要する。

試料のアニール温度、酸素分圧を変化させた際、平衡に達するまでの酸素の変化量は、初期に変化が大きく、その後ゆっくりと平衡に向かって変化していく場合もあることが分かった。

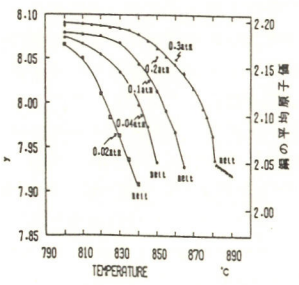


図1．
$Bi_2Sr_{1.79}Ca_{0.95}Cu_2O_y$の
酸素の含有量の変化

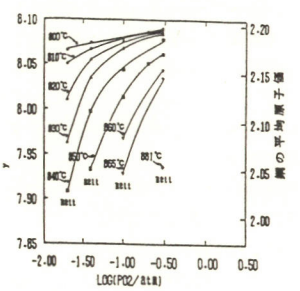


図2．
$Bi_2Sr_{1.79}Ca_{0.95}Cu_2O_y$の
ノンストイキオメトリー

1C19

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系に種々の金属を添加したコンポジットの超伝導特性

° 今中信人、今井寿雄、足立吟也（大阪大学工学部）

The Superconducting Characteristics of the Metal Mixed Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Composites

N. Imanaka, H. Imai, and G. Adachi (Osaka Univ.)

1．酸化物超伝導体が発見されて以来、超伝導配線等への応用を目的として、超伝導特性の一つである臨界電流密度(Jc)向上に向けて多くの研究がなされている。しかしながら、酸化物は、一般には多結晶体であり、粒界、空孔が存在するため、従来の金属系超伝導体と比較してJcは極端に低い。そこで、本研究では、Jcの向上を目的として、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体に金の粉末を添加したコンポジットを作製し、Jcに与える影響を調べた。

2．Bi_2O_3、PbO、$SrCO_3$、$CaCO_3$、CuO を1.85:0.7:3.8:4.0:6.2の割合で秤量、混合した後、798°C、12h乾燥空気中で焼成した。得られた焼成体に種々の割合で金（純度99.9%、<150um）を添加し、ペレットに成型した後、845°C、30h乾燥空気中で焼結した。焼結体を静水圧下（2.65×10^8 Pa）均等に加圧した後、845°C、70h再び焼結した。電気抵抗、並びに、Jcの測定は直流四端子法により行った。

3．図1に金無添加、並びに、金30wt%添加した Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系の比抵抗－温度曲線を示す。金を添加しない場合、比抵抗は約110Kで急激に減少し始め、Tc^{zero}は約104Kであり、低温相の存在は比抵抗測定からは認められなかった。また、X線回折測定からも低温相のピークはほとんど見られずほぼ高温相のみであると考えられる。一方、金を30wt%添加した場合でも、Tc^{zero}はほとんど変化せず、金添加によるTcへの悪影響は認められなかった。また、常伝導領域での比抵抗は金を30wt%添加することにより、約4／5に低下した。次に、種々の割合で金を添加したBi系コンポジットのJcのAuwt%に対する変化を図2に示す。金を全く添加しない場合、試料の厚さが0.050から0.038cmに減少することにより、Jcは530から687A/cm²へと大きく上昇しており、この傾向は金を添加したコンポジットでも同様に見られた。また、Jc(●および▲)は金の混合wt%の増大とともに上昇しているが、この場合でも金の添加量に従い試料の厚さは徐々に減少しており、Jcは試料の厚さに大きく依存することがわかった。

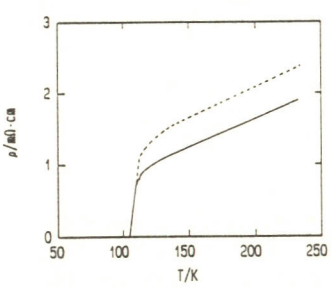


図1 比抵抗の温度変化
—— Bi-Au30wt%系
－－－ Au無添加Bi系

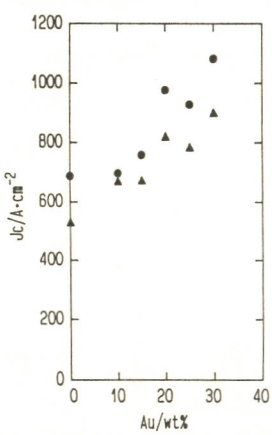


図2 Auwt%に対するJcの変化(77K)
● （厚さ0.030～0.047cm）
▲ （厚さ0.035～0.051cm）

1C20

ＣＶＤ法によるＹＢＣＯ系超電導薄膜の合成

岡田 勝 ・○富永浩二　（中部大・工）

Preparation of Y-B-C-O superconducting thin films by CVD

Masaru Okada　Koji Tominaga　(Faculty of Eng.,Chubu Univ.)

1　MOCVD法の利点は成膜が低温高速かつ組成制御が容易に行いうることである。我々は今までCVD法を用いて複合酸化物系強誘電体薄膜を作製する研究を行ってきた。今回はMOCVD法をY-Ba-Cu-O系超電導薄膜に適用した。初めに各単独酸化膜の析出反応過程について検討した後、超電導薄膜を合成した。

2　ソース原料には各金属元素のβ－ジケトン錯体の$Y(DPM)_3$,$Ba(DPM)_2$,および$Cu(DPM)_2$を用いた。ソース温度はそれぞれ130℃,230℃および120℃とした。各原料ガスはArにより搬送し、酸化ガスを添加してベルジャー型反応装置の基板上に供給した。基板には、MgO(100)を用いた。基板温度600℃反応系の圧力、6.0Torrとし成膜後に酸素中でアニール処理を行った。なお膜厚はエリプソメーター(λ=6328Å)で測定した。

3　各酸化膜の析出速度の基板温度依存性を図1に示す。各酸化膜とも析出速度が基板温度の上昇とともに増大する反応律速領域から温度に無関係に反応種の基板表面への拡散が律速する領域へと遷移することがわかる。しかしCuO膜の生成の場合は600℃を越えると再び析出速度の増加を示し異種の分解反応過程が示唆される。また、各酸化膜ともキャリアガス流量に対して析出速度がほぼ直線的に増加することもわかった。以上の実験データに基づきY:Ba:Cu=1:2:3となるように各酸化膜の析出条件を選定して基板温度600℃,系の圧力6.0Torrにおいて Y-Ba-Cu-O系薄膜を合成した。MgO(100)基板上に膜厚2μmのas-grown膜と、950℃ 30min酸素中でアニール処理を行った膜のX線回折図を図2に示す。as-grown膜中には$BaCO_3$やCu_2Oを含み超電導相の生成を阻止する。アニール処理により膜の結晶化が進み、C軸に強く配向した膜が得られた。アニール膜の電気的性質を図3に示す。これは、膜組成Y:Ba:Cu=1:2.5:4.0のもので、900℃、10hr酸素中でアニール処理により、Tc=68Kであった。

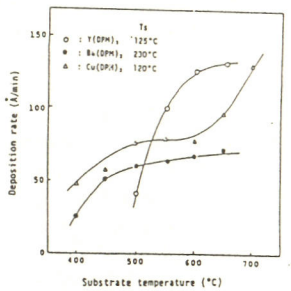


図1　各酸化膜の析出速度に対する基板温度依存性

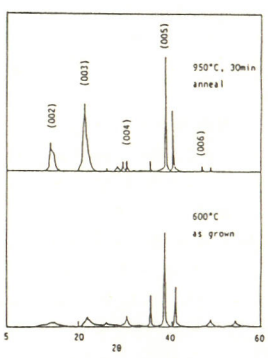


図2　ＹＢＣＯ膜のＸ線回折図

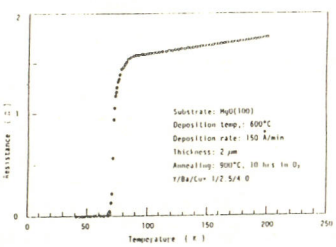


図3　抵抗率の温度特性

1C21

ミスト分解法による超伝導薄膜の作製

東京農工大学（工）、東洋酸素（株）低温研究所・　樫木明伯、荒川美智也、長谷川禎告、関　寿、上岡泰晴・

Preparation of Superconducting Thin Films by The Mist Decomposition Method

A.Koukitu, M.Arakawa, Y.Hasegawa, H.Seki and Y.Kamioka・ (Tokyo Univ. of A & T, ・Toyo Oxygen LTD.)

ミスト熱分解法は、原料の調製が簡便でしかも多成分への対応が容易であるため、多数の構成元素を含む超伝導体薄膜の成長に適している。しかし、これまでの方法で超伝導薄膜を得るには成膜後の熱処理を必要とした。今回、我々はマイクロ波酸素プラズマを用いたミストマイクロ波プラズマ分解（MPD）法[1]により、as-grown 状態で超伝導薄膜を得たので報告する。

図1にプラズマ成長装置の略図を示す。石英反応管内に生じた酸素プラズマの中心に MgO 単結晶基板を保持し成長を行った。Y-Ba-Cu-O系の場合の原料は金属原子比として1:2:3とした $Y(NO_3)_3$, $Ba(No_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ 水溶液を用いた。水溶液の全金属濃度は0.4 mol/l、マイクロ波（2.45 GHz）出力は200 - 350W で行った。管内圧力は５０Torrに保たれ、超音波振動子により霧化された原料ミストを酸素をキャリヤガスとして供給した。成長した結晶はc軸に強く配向した良質の結晶で、(00n)面から求めたｃ軸の格子定数は１１．６９Åであった。

図2にas-grown薄膜の抵抗－温度特性を示す。図から明らかなように、Tc-onset 以上の温度範囲では金属的振る舞いを示し、Tc-end は 78K であった。このように as-grown 状態で超伝導薄膜が得られたことは、従来のミスト熱分解法に比べ、酸素プラズマを用いたことにより金属塩の酸化反応がより完全に進んだためと考えられる。更に、この方法で Bi-Sr-Ca-Cu-O系薄膜の成長も得られた。

1) A.Koukitu et al.: Jpn.J.Appl.Phys. 28 (1989) L1212

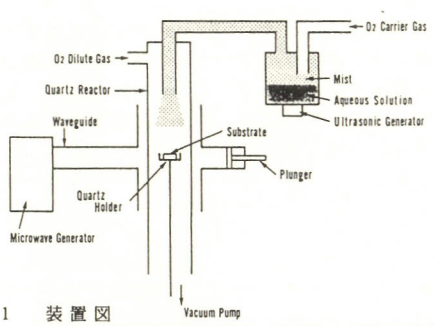


図1　装置図

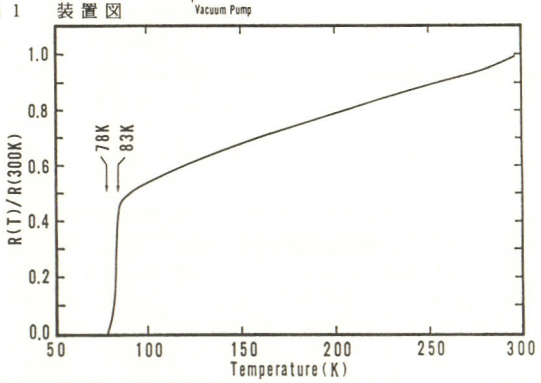


図2　抵抗－温度特性

特1C23

マイクロマシニングの開く医療の未来

東京大学先端科学技術研究センター・藤正　巌、鎮西恒雄
東京大学医学部医用電子研究施設・井街　宏

FUTURE MEDICINE INTRODUCED BY MICRO-MACHINING TECHNOLOGY

I. FUJIMASA, T. Chinzei, K. Imachi (The Univ. of Tokyo)

マイクロマシン技術の目指すところ

マイクロメカニズム、マイクロアクチュエータ、マイクロマシンなどの言葉に技術雑誌や新聞でお目にかかるようになり、ナノマシンやナノテクノロジーの言葉までが登場するようになった。従来の機械が、ミクロン単位の工作精度と、およそ1mm以上の寸法をもって作られてきたのに対して、サブミクロン単位の工作精度と、1mm以下の寸法を持つ機械が、登場しはじめようとしている。勿論、従来から、微細技術により作られた種々の機械と加工方法があったが、機械をサブミクロンの寸法で設計し、一体として微小な機構部品を加工する手法が登場したのは、VLSIの加工技術が発達したからであり、それに刺激されて、従来の精密加工技術も加えて新しい機械加工技術の分野を作ろうとする動きが、87年頃からあらわれた。最初は加工手段を持つ電子工学の研究者達によってであったが、それは次第に機械工学や計測制御の分野の研究者達そして企業研究所へと広がりはじめ、やがて、その機械を利用する種々の周辺領域の研究者の興味をひきはじめた。さらに最近は、微細技術を最も微小の側から支える、蛋白工学の領域の科学者にもそこへ参画しようとする意向が表れはじめている。

従来の微小機械とはどこが異なるかといえば、それは、ナノ領域にまで達した加工技術を基盤として、その寸法の物理環境の下で動作する新しい原理の機構部品を使用し、新しい組み立ての概念と、新しい機器システム構成概念も取入れて作られる、新しい次元の機械システムの総称であると定義できよう。その機械は、分子生物学などからもたらされる、巨大高分子からなる分子機械との接点にまで領域を次第に拡大してゆき、やがてオーバラップし、やがて蛋白によらない分子機械を作る領域を切開く、機械システムの新しい地平を展開するものと思われる。

生体系の機構からみたマイクロマシン

既存の機械として、生体の基本構成部品や機能部品あるいは物流系を眺めてみると、数cmの寸法の臓器や大血管レベルまでは、該当する機械（例えば人工心臓や人工血管）が存在することがわかる。しかし、寸法が1mm以下の組織単位や小動脈の領域となると、完成した機械部品としては時計や各種電卓などの特殊部品以外は殆ど存在しなくなる。殊に自立の移動機械は全く存在しない。これは、物流系では、1mm以下の寸法でレイノルズ番号(Re)が1より小さくなるからであり、この領域では慣性力より粘性力が大きく作用するため、従来の機械的原理により設計が不可能となることも一因となっているからである。機構部品にかかる力も単位重量に対して表面積が大きくなり、面積効果が大きく働き始めることも、従来からの慣性力方式でモータ等のアクチュエータを作ることを困難にしている。

しかし、生体系では、原生動物から細胞に至る領域は100μm～10μmの寸法であり、赤血球は7μm、細菌からウイルスにまで至ればサブミクロンの領域へと寸法は小さくなってゆき、その中に機能構造体として作られている部品としてのオルガネラ（エネルギー供給工場のミトコンドリア、物の梱包に係わるゴルジ体やリソソームやペルオキシソーム、細胞内での輸送系である微小管など）の構造は100nmから20nm程度の寸法にまで微小化されている。すなわち、生体では、各機構部品寸法が10-100nmの単位にまで微小化され、それを使用してmm以下の機能機構が作られていることになる。

10～100μmの世界の移動体の原動力も生物内で存在する回転機構を利用した、鞭毛や線毛、あるいは粘着力を利用した一種のキャタピラであり、慣性力を主として利用するモータによっていないのをみれば、マイクロマシンでは機構設計の方針がまるきり異なってくることがわかろうというものである。

このような世界での機械の設計原理を生体から習おうとするには生体機械の持つ基本的な原理を機械的な設計上の言葉に変換して説明する努力をせねばならない。多くの先人たちの観察の結果を透視し、要約すれば下記の３原理に行き当る。

(1) 生体を微小機械としてみたときのの基本要素は構　　造的な動作機構である。
　[基本素子としてのアクチュエータ]
(2) 生体の製造原理は複製（転写）である。
　[加工原理としてのテンプレート]
(3) 生体の設計原理はシステムの自律分散構築である。
　[構築原理としての自律分散システム]

医療におけるマイクロマシンの必要性

さて、マイクロマシンの世界は、1mm以下で10nm以上という寸法にあり、寸法単位で10^5の幅を持っている。既に、電子装置はこの領域での生産部品をもっているが、もしマイクロマシン技術が、マイクロ加工技術のサブミクロン化と、分子機械のもつナノ合成テクノロジーの両者を合体させた、マイクロマシニング技術へと到達することができれば、ようやく人は生物と並ぶ機械の製造工程を得ることになろう。その世界は決して蛋白工学の世界のみではないはずであり、巨大な産業の基盤を持つことになる。

では、生体でマイクロマシンを研究する必要はどこにあるでろうか。

第１に、この機械は、医学や人体を応用の対象とすれば、臓器レベルより小さい組織や、細胞単位の構造物を作る技術であるということであろう。従来のＭＥ機器を対象とした医用精密機械工学と他の技術を繋ぐ接点の役割を果たす技術であると看做される。

第２には、今日登場したマイクロマシンの研究は、その技術基盤を、半導体の集積素子加工技術から派生し、加工精度がサブミクロンの領域に達した集積化加工技術を基礎に置いていて、従来の医学にはなかった技術要素を含んでいることである。既に、集積回路を組込んだマイクロセンサーやインテリジェントセンサー、さらには、一体で加工された可動部分を含むマイクロセンサーやマイクロアクチュエータの開発が報告さている。

第３には、この研究開発にはそれを支える基礎科学として、これらマイクロ化に伴う機構部品の強度などの物性、それが動作する環境内で働く物理学的基本法則、周辺環境との相互作用の分子論的法則など、多くの基礎研究が必要であるという所にある。この研究は、生体や医学にとっては、細胞や組織そしてそれを取巻く体液の中での物理環境や寸法に適合した場であり、従来から多くの研究がなされてきた領域であった。

1C26 カーボンファイバーによる水の殺菌

東京農工大工 ○北島洋二、中村徳幸、松永 是

Sterilization of water by carbonfiber electrode.

Y. Kitajima, N. Nakamura, and T. Matsunaga; Tokyo Univ. of Agri. and Tech.

1．目的 当研究室では、これまでに、電極や光半導体微粒子を用いて電気化学的殺菌が可能なことを報告した[1]。そして、カーボンファイバー(ACF)の成形品を用いて電気化学的殺菌リアクターを構成し、大腸菌(Escherichia coli)を用いて吸着及び殺菌電位の研究を行い、また、海洋性細菌(Vibrio alginolyticus)の付着制御を試みた。そこで今回、電気化学的殺菌リアクターを用いて、水道水中の細菌の殺菌について検討した。

2．方法 実験には、1週間以上連続通水を続けた水道水を用いた。電極部分は、ACFを成形品として両極が触れないように間隔を開けて2重巻にし、内側を作用極、外側を対極として、ガラス管(長さ 10.5cm、内径 4.5cm)に入れた。そして両端に細いガラス管で流入口と流出口を取り付け、作用極近傍に飽和甘コウ電極(SCE)を設置して、カーボンクロスでガラス管の外に電極端子を出し、殺菌リアクターとした。水道水はペリスタポンプによりリアクター内に送り込み、電位を加えた。流出した水道水は標準寒天培地と混合し、24時間、37℃で好気的に培養を行い、生じたコロニーを一般細菌として測定した。

3．結果 初めに、ACF材料による水道水中の一般細菌への影響を検討した。一般細菌 21.6 CFU/ml の水道水 50mlに、ACF 0.05g を加え、30 ℃で、好気的に培養したところ、24時間後 4.6×10^4 CFU/ml となった。これは、ACFにより残留塩素が除去されて菌が増殖したものと考えられた。そこで、ACF を成形した殺菌リアクターに、細胞内補酵素A(CoA)の酸化電位である 0.8 V vs.SCE 電位を印加して、水道水を1ml/min および、5 ml/minで通水したところ、12時間後、流出した菌は数CFU レベルであった。そこで次に、停水時の菌の増殖を検討した(Fig.)。12時間以上通水したリアクターを停水して、30℃で静置したところ、電位をかけていないリアクター内では、停止後16時間より増殖した菌が現れ始め、20時間後 1.4×10^3CFU/ml、24時間後には 9.5×10^3CFU/mlと増えていった。この停水中に増殖した菌は、通水時に流入した菌がACF表面に吸着して増殖し、水道水中に再流出した物であると考えられた。これに対し、通水時より連続的に 0.8 V vs. SCE の電位を印加していた場合は、菌の増殖がみられなかった。これは、ACF上に吸着した菌が電極反応を起こして死滅したと考えられた。したがって、ACF に電位を印加することで、一般細菌が殺菌され、活性炭の細菌汚染を防止できることが示された。

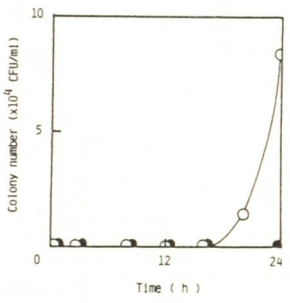


Fig. Time course of colony number of water in continuous sterilization reactor.
Temp. : 30 ℃
○: 0 V, ●: 0.8 v vs. SCE

1) T. Matsunaga et al., Appl. Environ. Microbiol., 54, 1330 (1988)

1C27 白血球の電極反応

東京農工大工 ○井上一郎、北島洋二、中村徳幸、松永 是

Electrochemical reaction of leucocytes.

I. Inoue, Y. Kitajima, N. Nakamura, and T. Matsunaga; Tokyo Univ. of Agri. and Tech.

1．目的 当研究室では、これまでに細胞内物質の電極反応の研究を行い、細胞内の補酵素A(CoA)反応を利用した細胞の識別を報告した[1]。また、RBL-1(Rat Basophilic Leukemia)細胞内のセロトニン放出を利用したアレルギーセンサの開発を行った[2]。そこで本研究では、白血球の電極反応について検討し、さらに、血液中の電極活物質についても同様な実験を行った。

2・方法 好塩基球はRBL-1細胞をMEM-Eagle 90%-FBS 10%培地で72時間培養したものを用いた。ヒトの全血液は採血後直ちに2%メチルセルロース溶液を添加し、40分間室温で放置後、赤血球を沈降させ上清を分取し、これを 150xg、5分間遠心分離を行い、血清と沈殿物(白血球)に分離した。白血球とRBL-1細胞は洗浄後、細胞数を調整し再懸濁した。血清はさらに8000 xg、5分間遠心分離し残査を完全に取り除いた。白血球、赤血球、RBL-1 細胞はメンブランフィルター(孔径 0.45μm)を用いて、表面積19.6mm²の BPG(Basalplane Pyrolytic Graphite)電極表面に接触させて作用極とし、対極には白金線、参照極には飽和甘コウ電極(SCE)を用い、リン酸緩衝生理食塩水中(PBS; pH 7.4)でサイクリックボルタメトリーを行った。また、血清についても BPG電極を用いて同様な実験を行った。

3．結果 ヒトの白血球と赤血球についてサイクリックボルタメトリーを行ったところ、赤血球では 0.67V-0.70V vs. SCEで 8.7μA/10^7 cells のピーク電流値が得られたが、白血球では 0.30V-0.34V と 0.65V-0.67V vs.SCE で 0.65μA/10^6cells と 0.25μA/10^6cells のピーク電流値がそれぞれ得られた。また、白血球懸濁液(10^7cells/ml)を超音波処理し、その上清を用いて電極反応を起こさせると、0.29V vs. SCEで 0.48μA のピーク電流値が得られた。次に、RBL-1 細胞について電極反応を行ったところ、CoA 起因のピーク電位(0.65V vs. SCE)以外に、塩基性顆粒成分のひとつであるセロトニンのピーク電位 0.34V vs. SCEが得られ、電流値を測定すると 0.70μA/5×10^5cellsであった。そこで、セロトニン溶液のみのピーク電位を測定したところ0.30V vs. SCE 付近で得られ、これは白血球を超音波処理した上清からのピーク電位とほぼ一致していた。これより、ヒト白血球から得られた 0.30V-0.34V vs. SCEのピーク電流はセロトニンによるものであることが示された。血清についても電極反応を行ったところ、セロトニンのピーク電位に近い0.22 V-0.28V vs. SCEで 0.55μA のピーク電流値が得られた。このことから、血清にもセロトニンが含まれており、これは血球から放出されたものと考えられた。結果として、RBL-1 細胞と同様に白血球でも電極反応により、特有のピーク電流が得られることが示された。白血球の電極反応は、これまで報告された微生物、動物細胞、赤血球などの別のパターンを示すことも明らかになった。白血球中の好塩基球や肥満細胞などは免疫反応に関与することが知られている。そこで、白血球の電極反応を利用した免疫反応の検出が可能であることが示唆された。

1) T.Matsunaga and N.Nakajima, Appl. Environ. Microbiol., 50, 238 (1985)
2) T.Matsunaga and A.Shigematsu, Anal. Chem., (in press)

1C28 導電性固定化細菌膜によるグルタミン酸産生における電気効果

東京工業大学工学部　碇山義人　○山越　勝　篠原寛明　相澤益男

Electric Effect on the Production of Glutamate by Bacteria-Immobilized Conductive Membrane

Y. Ikariyama, M. Yamakoshi, H. Shinohara, M. Aizawa (Dept. of Bioengineering, Tokyo Institute of Technology)

1．微生物細胞の増殖速度、物質産生能はビタミン等の成長因子によって制御されている。演者らは細胞機能の制御法として電気制御法を提案してきた。すでに、我々は白金板電極上に導電性マトリックスを用いて酵母を固定化し、アルコールの産生量を電位印加により制御できることを報告した。本報では、ビオチン（ビタミンH）要求性のグルタミン酸産生菌に注目した。本菌はビオチンの有無によって増殖速度、膜透過性が著しく変わる。すなわち、ビオチン欠乏下では膜透過性が増大し、菌体内で産生されるグルタミン酸が菌体外に排出される。したがって電位印加に伴って細菌膜の透過性を変化させることができるならば、グルタミン酸産生量を制御することができるものと考えられる。

2．グルタミン酸産生細菌として*Corynebacterium glutamicum*を用いた。ビオチン源として酵母エキスを添加した培養液を用い、30°Cで12時間振とう培養を行った。0.9% NaClを含むTris-HCl溶液（pH 7.2）にピロール（0.1 M）を溶かしたのち、洗浄菌体を約200 mg（wet）/mlになるように加えたものを菌体固定化用電解液とした。白金板電極（1cm×1cm）を浸漬し、2C/cm²になるように通電し、菌体包括ポリピロール膜を電極上に調製した。菌の漏洩を防ぐために、さらに0.2C/cm²の電気量を通電し、ポリピロールで再度被覆した。調製した菌体固定化ポリピロール膜電極を、酵母エキスを含む培養液（20ml）に移し、3電極系で電位設定を行った。一定時間30°Cでインキュベーション後、培養液を回収し、培地中に放出されたグルタミン酸を、グルタミン酸デヒドロゲナーゼを用いる吸光度測定によって定量した。

3．-0.25V～+0.5V（vs. Ag/AgCl）の間で5時間電位設定を行った。グルタミン酸産生量の電位依存性をFig.1に示す。Rest Potentialでのグルタミン酸産生量に比べて+0.5Vに電位を印加した場合では産生量が約50%増加した。また-0.25V～0Vの電位を印加した場合では、産生量は抑制されることが示された。次に+0.5Vに電位設定を行いつつ、培養を行った際のグルタミン酸産生の経時変化をFig.2に示す。すなわち、グルタミン酸は培養時間の経過に伴って産生され、数時間で産生量が一定になることがわかった。

以上の結果は、ビオチン欠乏時における細菌膜の透過性の増加がビオチン存在下でも電気化学的にも行い得ることを示すとともに、グルタミン酸産生の電気制御の可能性も示唆している。

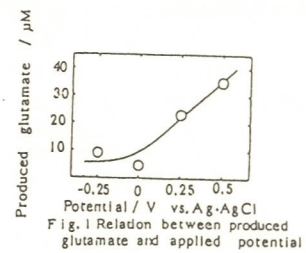


Fig. 1 Relation between produced glutamate and applied potential

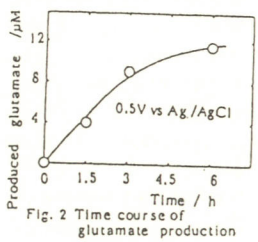


Fig. 2 Time course of glutamate production

1C29 動物細胞の電気制御培養によるタンパク質産生制御

（東工大・工）　○小島淳一郎、篠原寛明、碇山義人、相澤益男

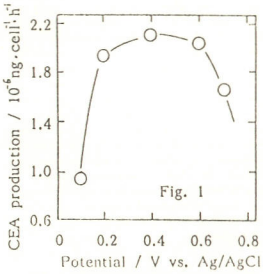
Production Control of Specific Protein from Animal Cells by Electrically Controlled Cell Culture.

J. Kojima, H. Shinohara, Y. Ikariyama and M. Aizawa (Dept. of Bioengineering, Tokyo Institute of Technology)

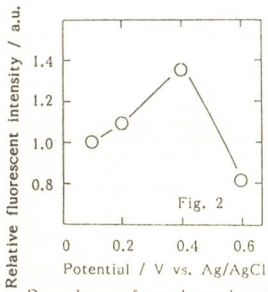
1．演者らはこれまでに定電位にした電極の表面上で動物細胞を培養（電気制御培養）すると、細胞の増殖速度や形態が変化することを明らかにしてきた。また細胞は電気刺激により形質膜構造に影響を受けていることも確かめられた。しかし細胞の代謝経路、特に物質産生に対する影響は明らかになっていなかった。ヒトの胃癌由来の細胞であるＭＫＮ４５細胞は、癌胎児性抗原（ＣＥＡ）を産生する細胞として知られている。本研究ではこの細胞の電気制御培養を行い、ＣＥＡ産生に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。ＭＫＮ４５細胞を電気制御培養した後に、培養液中に分泌されたＣＥＡ量及び形質膜表面に存在するＣＥＡ量を測定し、設定電位の違いによって起こるＣＥＡ産生の変化を比較検討した。

2．細胞培養用のプラスチックプレート表面に白金蒸着を行い作用極とした。このプレート電極表面に細胞を接着させた後に電極電位を設定した。対極（Pt）、参照極(Ag/AgCl)はシャーレの蓋に固定し、培養時に電位設定ができるようにした。シャーレはCO_2インキュベーター内に入れ、100時間程度の電気制御培養を行った。プレート電極表面の細胞は倒立顕微鏡下で観察を行い、細胞増殖および形態変化を調べた。培養終了後に培養液を採取し、ＥＩＡ法により液中に含まれるＣＥＡの定量を行った。また細胞はパラホルムアルデヒドで固定処理を行い、蛍光抗体法により形質膜表面に存在するＣＥＡの染色をした。染色した細胞は蛍光顕微画像解析システム(浜松ホトニクス、ARGUS-100)を用いて形質膜表面の蛍光強度を解析した。

3．細胞の増殖速度は設定した電極電位に依存して変化した。0.3～0.4V vs.Ag/AgCl以上の電位では、Rest Potential(0.1V vs. Ag/AgCl)に比べて増殖速度は大きく抑制された。これに対し培養液中に含まれるＣＥＡ量は、プラス側の電位で培養を行った場合に、Rest Potentialよりも高濃度であることが明らかとなった。１つの細胞が単位時間に産生したＣＥＡ量を算出するとFig.1に示す結果が得られた。0.2～0.6V vs. Ag/AgClの範囲でＣＥＡの産生能が活性化されていることが示された。さらに形質膜中に含まれるＣＥＡを蛍光染色したところ、0.4V vs. Ag/AgClではRest Potentialに比べて強い強度の蛍光が検出された(Fig.2)。この電位では形質膜表面にも高濃度のＣＥＡが存在しているものと考えられる。



Dependence of CEA production on applied potential.



Dependence of membrane-bound CEA on applied potential.

1C30

ＰＣ１２細胞の成長に対する細胞濃度とＮＧＦ濃度の影響

東京農工大学応用生物工学*，オリンパス光学工業**　○数野　康*，松岡英明*，住野貴文*，宮川厚夫**

The Effect of Cell Concentration and NGF Concentration for PC12 cell Growth

Y.Kazuno*,H.Matsuoka*,T.Sumino*,A.Miyakawa**(*Dept.Biotechnology, Tokyo Univ. Agricul. Technol., **Olympus Optical Co.Ltd.)

１．目的：これまでに、神経線維の伸長の制御が化学的誘導物質電場などを用いて行われてきた。しかし、神経線維の伸長の速度や距離は何の働きにより決定されているのかは不明であり、複数の因子の複合効果により支配されていると考えられる。事実、NGF非存在下においても神経線維は伸長しており、個々の細胞間において細胞分化、神経線維伸長を促す何らかの因子が働いているのではないかと考えられた。そこで本研究では、基礎的培養条件として、細胞の初期濃度及びNGF濃度の違いに対する細胞増殖と神経線維伸長への影響を検討することを目的とした。

２．方法：細胞濃度を10^2cells•ml^{-1},10^3cells•ml^{-1},10^4cells•ml^{-1}の各オーダーに調製し、約130hrの培養の間、12時間おきに細胞濃度の測定と、ランダムにサンプリングした50個の細胞の神経線維の伸長距離を測定した。この測定により、各細胞初期濃度におけるgrowth curveと50μm以上の長さの神経線維の割合を示した。また、個々の細胞初期濃度について、NGFの有無による差を検討するために、NGFを加えないものと10ng•ml^{-1}の濃度で加えたものの２つを培養した。一方、NGF濃度に対する依存性を調べるために、細胞初期濃度を約1×10^4cells•ml^{-1}に調製し、NGFを加えないもの、NGF濃度10，50，100，200ng•ml^{-1}のものについて、12時間おきにランダムサンプリングした50個の細胞の神経線維の伸長距離を測定し、50μm以上の神経線維の割合を示した。

３．結果：細胞初期濃度10^2cells•ml^{-1}のオーダーのものと10^3cells•ml^{-1}以上のものでは、神経線維の伸長に明らかな差が生じており、10^2オーダーでは50μm以上の神経線維の割合が他よりも低かった（Fig.1,2）。また、同じ細胞初期濃度では、NGFが存在するときの方が明らかに神経線維の伸長距離は長かった。しかし、細胞増殖は逆にNGFが存在すると抑制されていた。一方、NGF濃度は10ng•ml^{-1}以上であれば、神経線維の伸長に対して促進の効果を及ぼした（Fig.3）。しかし、NGF濃度が10ng•ml^{-1}以上であれば、濃度に対する依存性はなく、測定に用いた濃度ではどれも50μm以上の神経線維の割合には大きな差が認められなかった。

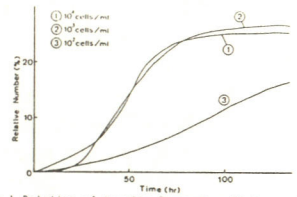


Fig.1 Relation of Neurite Elongation Distance >50μm (NGF addition:10ng/ml)

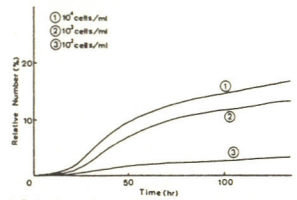


Fig.2 Relation of Neurite Elongation Distance >50μm (NGF no addition)

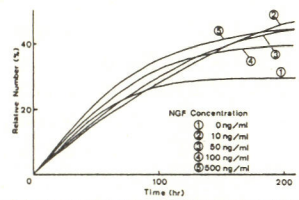


Fig.3 Relation of Neurite Elongation Distance >50μm

1C31

４４８チャンネル光学多点同時測定装置の試作とアメフラシ神経系への適用

三菱電機（株）中央研究所　塩野　悟、中島　道夫、山田　訓、柳浦　真美子、前田　満雄

448-Channel Optical Monitoring Apparatus and Its Application to Aplysia Nervous System

S.Shiono, M.Nakashima, S.Yamada, M.Yanaura, M.Maeda, Mitsubishi Elec. Corp., Central Research Lab.

前大会では１００ｃｈ光学多点同時測定装置を用いたアメフラシ神経活動の測定について報告した。今回同装置の空間分解能を向上するため、４４８ｃｈのホトダイオードアレーを検出器とする装置を試作した。本装置の性能について述べるとともに、これをアメフラシ腹部神経節に適用した結果を報告する。

０．９ｍｍ角をピクセルとする２４×２４のホトダイオードアレーを製作し、顕微鏡の結像面に装備した。３０ｇのアメフラシから切り出した腹部神経節を膜電位感度性色素ＮＫ３０４１で染色し、本装置で光学測定を行った。

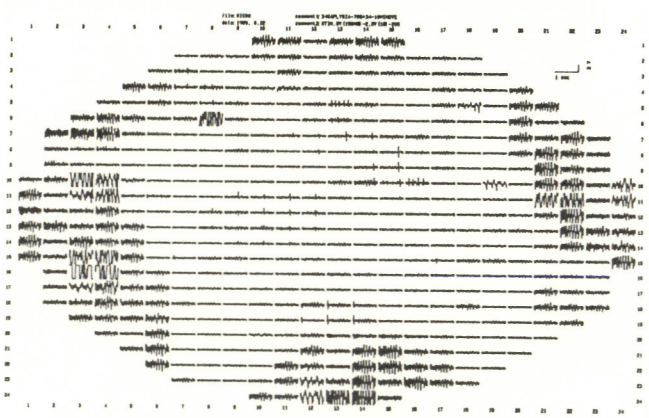


図１．４４８ｃｈ光学同時測定の例　各トレースはホトダイオードの１秒間の記録を示す。

図１は４４８ｃｈ光学測定の例である。また図２は同測定例で右下部にある隣接9chの光学記録の拡大図である。両図からもわかるように腹部神経節ニューロンの活動電位が検出されている。同様の条件下で比較したところ１００ｃｈの装置に比較し約２倍の数のニューロン、すなわちおよそ１５０個のニューロンから活動電位が検出できる性能があった。活動電位発生の統計的解析を試みたので、それも併せて報告する。

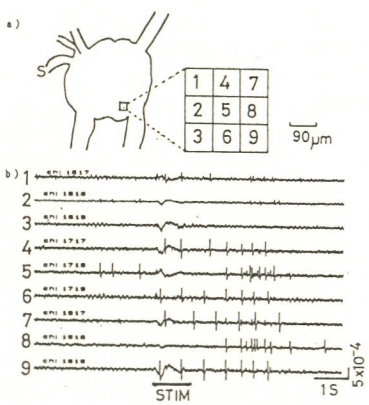


図２．水口刺激時の腹部神経節の応答
隣接９ｃｈの光学記録を示す
ａ）測定部位　Ｓは水口神経
ｂ）９ｃｈの光学記録

2C01

Alcaligenes faecalis 由来のブルー銅タンパク質の電気化学的特性

岩崎弦*、民谷栄一*、別府輝彦**、軽部征夫*(*東大先端研、**東大農)

Electrochemical properties of blue protein from Alcaligenes faecalis

Y.Iwasaki*, E.Tamiya*, T.Beppu**, I.Karube* (RCAST, Univ. of Tokyo, **Dept. of Agr. Univ. of Tokyo)

目的：生体分子は反応特異性、自己組織化など分子当りの機能が優れていることから分子素子として大きな期待が寄せられている。しかしセンサー素子以外の機能素子としての利用は立ち遅れている。これは生体分子が生体内で有機的に行っている高度な機能が分子レベルで十分明らかにされておらず、完全にin vitroでシュミレートできないためと考えられる。一方、中心金属を持つ電子伝達タンパク質には水溶液中で電極との可逆的電子授受が可能な分子もあり、これらのタンパク質の電子伝達機能の利用が注目されている。また金属タンパク質には中心金属間やサブユニット間での相互作用により酸化還元状態が複数存在するものも知られており、これらは多値情報を記憶する分子素子，演算用分子素子などへの応用が期待される。このような観点から、生体分子を分子素子に応用する上での基礎的研究として、本研究では中心金属を持つタンパク質である亜硝酸還元菌Alcaligenes faecalis strain S-6由来のブルー銅タンパク質(Blue Copper protein, BCPと略す)と亜硝酸還元酵素(Nitrite Reductase, NIRと略す)に着目し、それらのin vitro状態での特性と機能発現に関する研究を行なった。特に電気化学的手法にもとづいて、これらの生体分子の持つ電子移動能を検討し、BCPが電極上で可逆的に電子授受を行う系の確立、BCPと電極の相互作用，BCP-NIR系の電極反応を検討することを目的とした。

方法：BCPおよびNIRは、亜硝酸還元菌A.faecalisを140 lの培地で大量培養し、菌体を回収破砕し、イオン交換クロマトグラフィーとゲルクロマトグラフィーにより分離精製した。可視紫外光吸収スペクトルから、BCPは97%以上の純度で回収されていた。電気化学測定はAg/AgClを参照電極、白金線を対照極とし３電極法で行った。作用極には金、ITO(Indium doped Tin Oxide), PG(Pyrolyitic Grahite)電極を用いた。金電極とPG電極は研磨により表面を鏡面としたものを用いた。窒素置換したサンプル(50-200μl)に電極を挿入し、おもにサイクリックボルタメトリーにより実験を行った。

結果：まず、BCPと電極間で直接電子移動反応を試みた。金電極上では、pH 10の緩衝液中で少なくとも30分間、BCPの電子移動反応にともなう酸化還元波が認められた。ΔEpは220mV、ピーク間中間電位はAg/AgCl電極に対して75mVであった。pHが低くなるにともない、酸化還元波は不安定となった。BCPはITO電極上で、金電極よりも可逆性のすぐれた酸化還元波を示した。ΔEpは86.5mV、ピーク間中間電位は55mVであった。PG電極では、そのedge面を用いた電極(PGEと略す)で、再現性の良好な酸化還元波を得ることができた(Fig 1)。またPGのbasal面を用いた電極(PGB)では全く酸化還元挙動が観測されなかった。これらのことは、荷電したタンパク質で報告されている知見と一致するものであり、BCPが電気化学的に可逆酸化還元反応を起こすことが明らかになった。立体構造がBCPに類似しているプラストシアニンと比較するとプラストシアニンにある酸性アミノ酸残基グループがBCPにはなく、プラストシアニンにない２本のαヘリックスと比較的大きな疎水領域がある。これらは、金電極上での酸化還元挙動の違いとして現れていると考えられる。また酸化還元ピーク電流のpH依存性の違いは、電子移動サイト近辺のアミノ酸の荷電が電極での電子移動に大きく影響を与えることを示唆するものと考えられた。

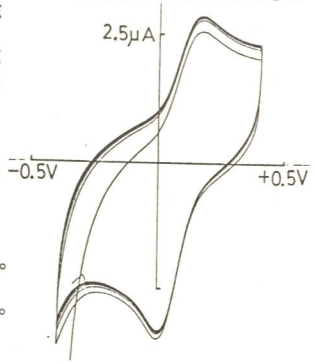


Fig-1 CV of 570μ mol/l of BCP at PGE electrode. Scan rate: 100mV/sec

2C02

カーボンファイバー電極を用いたグルコースコースセンサーの特性

杉浦陽子*、田宮栄一*、秋山秋胤**、軽部征夫*(*東大先端研、**東工大総合理工)

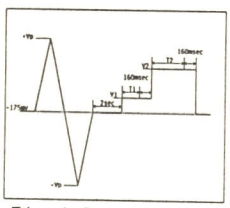
Characterization of carbon fiber glucose sensor

Y.Sugiura*, E.Tamiya*, A.Akiyama**, I.Karube*(*RCAST, Univ. of Tokyo, **Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Inst. of Tech.)

１、微小バイオセンサーは、体内埋め込み用センサーなど医療分野を中心に、その開発が強く要望されている。カーボンファイバーは、直径７μｍという極めて微小な形状を持ち、かつ高強度を有するために微小電極材料として注目されている。演者らはすでにこのカーボンファイバー電極を用いて過酸化水素を極めて高感度に精度良く測定できることを明らかにしている。本研究では、カーボンファイバー電極上にグルコースオキシダーゼ（ＧＯＤ）をグルタルアルデヒド（ＧＡ）と牛血清アルブミン（ＢＳＡ）を用いて固定化したグルコースセンサーを作成し、その特性について検討した。

２、この微小バイオセンサーはグルコースの酸化にともなう過酸化水素の濃度をカーボンファイバー電極を用いて測定している。過酸化水素濃度の測定には、活性化用三角波と組み合わせたダブルパルスを使用した。すなわち、Fig.1 に示すように、はじめに約＋２０００ｍｖ (vs.Ag/AgCl)から－２０００ｍｖの三角波を印加して電極表面の活性化を行い、次に、７５０ｍｖと１１００ｍｖのダブルパルスをそれぞれ１．１６秒づつ印加する。各電位における電流値は、パルス印加１秒後の１６０ミリ秒間で２５６点測定しその平均値とした。応答出力としては、各パルスにおける電流値の差を採用した。カーボンファイバー上への酵素の固定化は以下の方法で行った。まず、２０ｍｇのＧＯＤを２０ｍｌの１０％ＢＳＡ溶液中に溶解させ、その液中にカーボンファイバー電極の先端部を浸した。次に、この電極を２５％のＧＡ溶液の蒸気中で約３０分間放置した。電解液には、０．１Ｍリン酸緩衝溶液を用いた。また、すべての実験は２５℃で行った。

３、酵素を固定化する前のカーボンファイバー電極を用いて、過酸化水素を測定したところ、過酸化水素濃度が１０$^{-7}$～１０$^{-3}$Ｍの範囲で出力電流値との間に良好な検量線が得られた。ＧＯＤを固定化後グルコース濃度を測定した結果、０．１～１０ｍＭの範囲で良好な検量線が得られた（ Fig.2 ）。また、応答の再現性について調べたところ極めて良好な結果が得られた。なお、活性化用三角波を印加せずに測定したところ応答は著しく減少し、活性化の操作が本センサー特性に極めて重要であることが示された。



V_1: 750mV V_2: 1100mV
T_1: 1sec T_2: 1sec
V_p: 2000mV

Fig.1 Potential profile

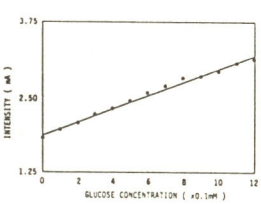


Fig.2 Relationship between the intensity and glucose concentration

2C03

メディエータ固定化酵素を用いたグルコースセンサ

埼玉大工　テルモ㈱*　　石塚知生、佐久間信三、原正史、勝部昭明、山口秀一郎*、内田直人*、下村　猛*

LB Film Enzyme Sensor with Immobilized Mediator

T.Ishizuka,S.Sakuma,M.Hara,T.Katsube,S.Yamaguchi*,N.Uchida*,T.Shimomura*　　Saitama Univ. Terumo Co.,Ltd.*

（はじめに）我々はこれまでに半導体集積化技術を活用したグルコースセンサの試作を行い、電解重合やスピンコート法による酵素の固定化を試みてきた。今回は機能性膜の成膜法として期待されているＬＢ法の応用を試みた。またこのとき感度を充分に確保するためメディエータを活用した。メディエータがその機能を発現するためには酵素と極めて近接している必要があり固定化プロセスが重要になる。本研究では酵素分子に直接メディエータを結合させ、さらにこれをＬＢ法により超薄膜の酵素膜にすることによりグルコースセンサを構成し、その特性を調べたので報告する。

（実験方法）酵素グルコースオキシターゼ（ＧＯｘ）を高濃度の尿素溶液によりコンフォメーションを崩し、メディエータとなるフェロセンカルボン酸を結合させた後、透析によって不用な尿素を取り除いた。こうして得られたメディエータ修飾ＧＯｘを水面上に展開したステアリン酸単分子膜の親水基側に吸着させＬＢ法によって数層をガラス基板上のイリジウム電極上に固定した。（図１）

リン酸緩衝溶液中で参照電極に対しセンサに一定の電圧を印加しグルコース溶液を加えたときの電流増加を三電極法により測定した。

（結果）図２（ａ）にこのセンサの応答の動作電圧依存性を示す。メディエータを含まないセンサの応答（ｂ）に対し低電圧で動作し、出力電流が最大で１桁程度向上していることがわかる。また応答速度も２０～３０秒と比較的高速であった。図３にセンサの検量線を示す。グルコース濃度１０～２００㎎／㎗で定量測定が可能であり実用的なセンサに使用可能な特性が得られた。

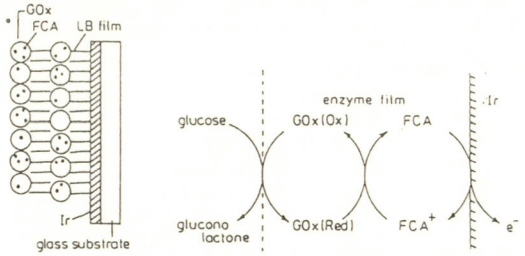


図１　グルコースセンサの構造と動作原理

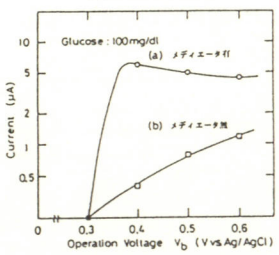


図２ 応答の動作電圧依存性

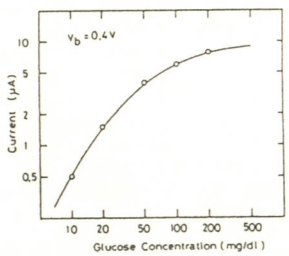


図３ グルコースセンサの検量線

2C04

PCP 電極の電気化学特性と GOD 固定化 PCP 電極のグルコースセンサ特性

（熊本大・工）○谷口　功 ・ 吉丸正哲 ・ 冨村真武 ・ 安河内一夫

Electrochemical behavior of PCP electrode and glucose sensor based on GOD immobilized PCP electrode

I. Taniguchi, M. Yoshimaru, S. Tomimura, K. Yasukouchi (Kumamoto Univ.)

1．酵素電極を用いたグルコースの分析は、通常基質の酵素反応に基づく酸素または過酸化水素量の変化を電流応答から検出してる。従って、再現性、感度や応答範囲などは、必然的に測定系の溶存酸素濃度に影響される。これに対して最近、platinized carbon paper (PCP) 上に酵素を固定化した電極では、酸素濃度に影響されない優れた性質を持つことが報告されている[1]。本研究では、この点をさらに明らかにするため PCP 電極の電気化学特性を評価すると共にグルコースオキシダーゼ (GOD) を固定化して得た電極のグルコースセンサの応答に及ぼす酸素濃度の影響を検討した。

2．PCP 電極の特性評価は、酸性および中性溶液中で cyclic voltammetryによって行った。酵素電極は、エタノール処理した PCP電極に carbodiimide 縮合試薬を用いて GODを固定化して作製した。センサ応答の測定は、酢酸緩衝溶液中で電極を過酸化水素酸化の電位、0.65 V vs. Ag/AgClに設定して行った。

3．PCP, glassy carbon, pyrolytic graphiteおよび白金電極を用いて0.5 M 酢酸緩衝溶液中で得られた voltammogram を比較したところ、PCP 電極の波形は、カーボンと白金の両方の性質を示しているが、水素の発生電位が白金電極のそれと類似していることや、白金の表面酸化およびその還元に基づく電流が見られるなど、電極の下地であるカーボンよりも表面に付着している白金の特性を比較的強く示すことがわかった。

PCP 電極に GODを固定化した酵素電極（GO/PCP）のグルコースに対する応答を溶存酸素存在下で測定した。0.65 Vでの過酸化水素の酸化に対する応答時間は非常に速く、グルコース濃度の低い領域でも数秒で定常電流を示した。GO/PCP電極はその多孔性表面の隙間に酸素分子が吸着して、センサ応答が測定溶液中の溶存酸素にほとんど影響されないと言われている[1]。そこで、溶存酸素濃度を変化させてセンサ特性を検討したところ、空気飽和の半分程度の濃度(3.6 mg/ml)までは、0～30 mM程度のグルコース濃度に対してほぼ同様の応答を示したが、それ以下の濃度になると応答範囲、感度共に次第に減少した（Fig. 1）。このことは、センサ応答には、電極に吸着した酸素も寄与するが、それだけでは不充分であることを示している。さらにセンサの操作条件によって、どの程度まで溶存酸素を低減できるか検討中である。

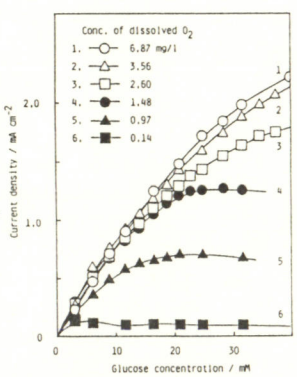


Fig. 1. Changes of sensor responses with glucose concentration at various concentrations of dissolved O_2.

1) H. P. Bennetto et al., Intl. Ind. Biotech., 8, 5 (1988).

2C05 グルコース／スクロース同時測定用センサー

（繊維高分子材料研究所） ○水谷文雄，浅井道彦
Simultaneous Determination of Glucose and Sucrose with an Enzyme Sensor System
Fumio Mizutani and Michihiko Asai, Research Institute for Polymers and Textiles

1.目的　通常，スクロースセンサーはグルコースセンサーをベースとして構成されるので，センサー設計を工夫すれば，これら２つの糖を同時あるいは逐次的に測定するための系が構成できる．試料ゾーン分割－再結合型の FIA回路を用いる方法[1]，グルコース測定後にインベルターゼ反応をスタートさせてスクロースを測定する逐次法[2]などが報告されている．しかし，装置が若干複雑であったり[1]，測定に時間がかかったり[2]するとの問題を残す．ここでは，より簡便，迅速な方法として，グルコースコースセンサーを固定化インベルターゼ膜を装着したセル中に挿入し，試料添加後のセンサー応答を解析して２つの糖の濃度を求める方法について述べる．

2.方法　グルコースオキシダーゼ，ムタローゼを光架橋化ＰＶＡ中に固定化した膜を酸素電極（陰極径 3.2mm）上に取付けてグルコースセンサーを得た．円筒形ガラスセル（直径35mm）の内部壁面に固定化インベルターゼ膜（10mmX110mm，同様に光架橋化ＰＶＡを担体として使用）を取り付け，このセルにセンサーを挿入して測定系を構成した（図１）．測定液は酢酸緩衝液（0.1M，pH 5，空気飽和）10ml，温度は25℃である．

3.結果　図２中，曲線ａ，ｂはそれぞれ，セル中に0.4 mMグルコース，1.0 mMスクロースをセル中に添加したときのセンサー応答を示している。曲線ａに示すように，グルコース添加後 1.5分以内に電流は定常値に達する．定常状態での電流減少Δｉはグルコース濃度と0.01-1.5mMの範囲で比例している．また，曲線ｂのようにスクロース添加後は電流は減少し続けるが，添加 1.5分後からしばらくの間，減少は時間に対して直線的となる．この直線を外挿すると時間t_1= 0.67分で電流減少ゼロの直線と交わる．直線部分での電流減少速度Δｉ／Δｔはスクロース濃度と0.05-8mMの範囲で比例している．図２曲線ｃは，0.4 mMグルコース及び1.0 mMスクロースの添加に対する応答を表す．この応答は曲線ａとｂの応答の和に一致する．従って，時間t≧1,5分でのΔｉ/Δｔ-直線の勾配よりスクロース濃度が求められ，さらに，この直線上の時間t_1におけるΔｉの値よりグルコース濃度が求められることになる．２つの糖の，10回の測定に対する相対標準偏差はいずれも２％以内である．

文献　1)Masoom & Townshend, Anal.Chim.Acta,171,185('85).
2)Scheller & Karsten, ibid,155,29('85).

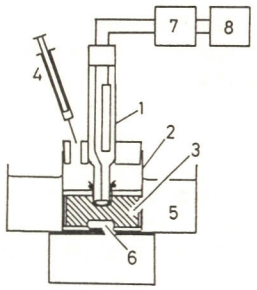


図１．（図中，1がセンサー，3が固定化インベルターゼ膜）

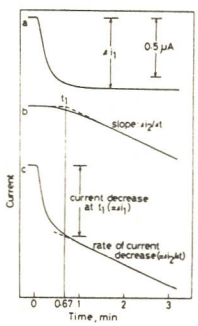


図２．

2C06 グルコース／ラクトース同時測定用センサー

（繊維高分子材料研究所） ○水谷文雄，浅井道彦
Simultaneous Determination of Glucose and Lactose with an Enzyme Sensor System
Fumio Mizutani and Michihiko Asai, Research Institute for Polymers and Textiles

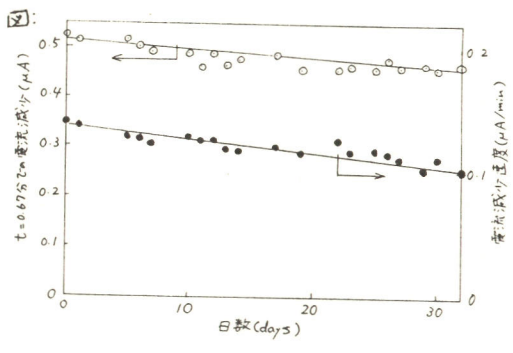
1.目的　前報[1]の２成分の測定法の妥当性を検証すると共に，これをグルコース／ラクトース系に拡張することを目的とする．

2.実験　測定セル内に固定化する酵素がβ－ガラクトシダーゼであること，及び測定溶液がリン酸緩衝液（0.1M，pH 7）である他は，前報[1]同様である（グルコースセンサーはデータの比較を容易にするため前報と同一のものを用いた）．なお，測定セル内のグルコース濃度の分光測定にベーリンガー社のF-キット法を利用している．

3.結果　センサーのグルコース応答，及びラクトース添加時のセル中でのβ－ガラクトシダーゼ反応によるグルコースの生成の，それぞれの測定結果から，グルコースとラクトースとを含む試料に対するセンサー応答を予測することとした．グルコース添加後の全ての時間域でのセンサー応答Δi_1は，グルコース濃度$C_{G,1}$に比例していた．従って，$\Delta i_1=AC_{G,1}[1-f(t)]$--①が成り立つ（Ａは比例定数；f(t)はt=0で1,100％応答に要する時間τ以降0 となる関数）．一方，濃度C_Lのラクトースを添加した場合，セル中でのβ－ガラクトシダーゼ反応により生成するグルコース濃度$C_{G,2}$をF-キットで調べると，時間t＜0.10minで0，t≧0.10minで$C_{G,2}=BC_L(t-0.10)$-②を得る（Ｂは比例定数）．①よりセンサーのグルコース入力／電流出力間の伝達関数を求め，これより②に対するセンサー応答Δi_2を求めれば[1]，全体のセンサー応答$\Delta i=AC_{G,1}[1-f(t)]+ABC_L[t-\{0.10+\int f(t)dt\}]$ $(=\Delta i_1+\Delta i_2)$--③を得る．$\int f(t)dt$の値をセンサーのグルコース応答から実測すると0.57min となる．そこで，時間τ(1.5min)以降では③式は，簡単に$\Delta i=AC_{G,1}+ABC_L(t-0.67)$--④と変形される．④式より，a)時間τ以降の電流／時間の直線の勾配よりラクトース濃度を求める，b)時間0.67min での，この直線の電流軸の値からグルコース濃度を求める，という手順の妥当性が示される．

図に示すように１日１０回，0.4 mMグルコースと1.2 mMラクトースの添加を行った場合，１月以上にわたって利用が可能なことが分かる．また，幾つかの乳製品についてセンサー法とF-キット法とのデータを比較した結果，よい一致を得た．

文献　1)Mizutani, Sasaki, Shimura, Anal. Chem., 55. 35 ('83).



2C07 コリンオキシダーゼ吸着電極の作製とコリン応答特性

（繊維高分子材料研究所）○矢吹聡一，水谷文雄，浅井道彦
Preparation of choline oxidase-adsorbed electrode and response to choline
So-ichi Yabuki, Fumio Mizutani, Michihiko Asai (Research Institute for Polymers and Textiles)

1. コリンは数多くの動植物組織に結合物あるいは遊離状態として存在し種々の生理作用に関与している．本報では，第一段階として，遊離状態のコリンに応答する電極を簡便に作製できることを示す．コリンオキシダーゼ吸着電極は，酵素吸着法[1-2]を利用して作製し，コリン応答について明らかにする．

2. コリンオキシダーゼ吸着電極作製法　1 mg/ml コリンオキシダーゼ（ＣｈＯＤ；東洋紡製，Grade Ⅲ，11.3 U/mg），０．１Ｍ　トリス－塩酸緩衝液（pH=8.0）中に白金板（円形，直径２mm）を浸漬し，＋０．５Ｖ vs. Ag/AgClの電位を印加した．１時間後，白金板を緩衝液で洗浄し，次の実験に供した．

コリンオキシダーゼ吸着電極の酵素活性測定　前述の方法で作製したＣｈＯＤ吸着電極を，０．１４Ｍ　塩化コリン，０．５ｍＭ　4-アミノアンチピリン，２ｍＭ　フェノール，１U/ml ペルオキシダーゼ，０．１Ｍ　ほう酸緩衝液（pH＝8.０）を含む溶液中に浸漬し，一時間後溶液の吸光度から活性を計算した．

コリン応答測定　０．１Ｍ　ほう酸緩衝液中に，ＣｈＯＤ吸着白金電極を浸漬し，－０．２Ｖ vs. Ag/AgClの電位を印加して放置した．電流が一定となった後，溶液中に各濃度のコリンを添加し電流の増加を測定した．

3. コリンオキシダーゼ吸着白金板電極の作製時間が，酵素活性に大きく影響することが明らかになった．１mg/ml ＣｈＯＤ溶液中で，一定時間酵素を吸着させた後，電極の酵素活性を測定すると，Ｆｉｇ．１の結果となった．すなわち，酵素吸着時間が大きくなると酵素活性も大きくなるが，１時間以上経過するとそれほど活性は増加しない．これは，白金表面上に単層吸着した酵素の量が飽和に達したためではないかと推察した．

このＣｈＯＤ吸着電極を用い，コリン応答特性を検討した．酵素吸着電極を緩衝液中に入れ，白金に－０．２Ｖの電位を印加した．電流が一定した後，コリンを添加すると，電流の増大が観測された（Ｆｉｇ．２）．これは，電極表面で酵素反応により生じた過酸化水素が反応するためである．電流変化量は添加するコリンの濃度に依存することから，コリンの定量の可能性が明らかになった．

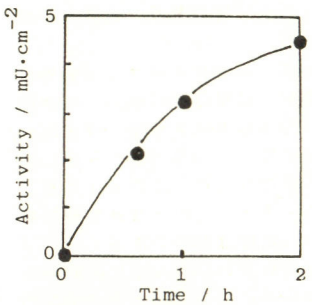


Fig.1

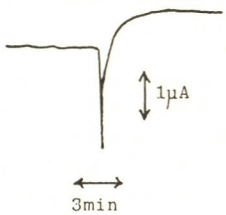


Fig.2

1)相澤，千葉，篠原，日本化学会誌，(1987)2210.
2)矢吹，篠原，相澤，電気化学協会第55回大会講演要旨集，(1988)162.

2C08 アルコールデヒドロゲナーゼを用いたアルコールセンサーの開発

（セイコー電子，アサヒビール中研*1，キユーピー技研*2，東大先端研*3）○須田正之，村松宏，安宅龍明，北川泰*1，北畠克顕*1，森明彦*2，軽部征夫*3
Online alcohol sensor system using alcohol dehydrogenase
Masayuki Suda, Hiroshi Muramatsu, Tatsuaki Ataka, Yasushi Kitagawa*1, Katsuaki Kitabatake*1, Akihiko Mori*2, Isao Karube*3
(Seiko Instruments Inc., Asahi Brew.*1, Q.P. Corp.*2, RCAST Univ. of Tokyo*3)

1.目的　酢酸菌由来の膜結合性アルコールデヒドロゲナーゼ(ADH)は基質特異性が高く、エタノールセンサーとしてすぐれた特長を持つことがすでに報告されている[1]。我々は、このADHを用いて、アンペロメトリックなオンライン自動計測用のアルコールセンサーシステムを開発したので報告する。

2.実験方法　検出部には作用電極(Pt, φ2mm)，対極(Pt)，及び参照極(Ag/AgCl)を設置したフローセル(容量約200μℓ)を用いている。この他、装置はFig.1で示されるようにポンプ，試料注入バルブ，サンプルラインセレクターなどから構成されており、パーソナルコンピュータを用いてこれらを制御している。ADHは*Gluconobacter*から精製，トリアミン膜に固定化した[1]ものを使用し、これを作用電極上にナイロンネットもしくは透析膜を用いて装着した。キャリヤーには、10mM $K_3Fe(CN)_6$ 及び 0.1% Triton X-100を添加したpH5.5 の クエン酸 － Na_2HPO_4バッファを用い、これを流量9mℓ/minでフローセルに供給した。酵素反応によって生成する$Fe(CN)_6^{4-}$を電極で検出し、応答曲線からピーク高さ，ピーク面積をパーソナルコンピュータで自動的に求めることにより測定を行った。サンプル中のエタノール濃度は、あらかじめ濃度の異なる２種類の標準試料を用いて作成した検量線により決定した。

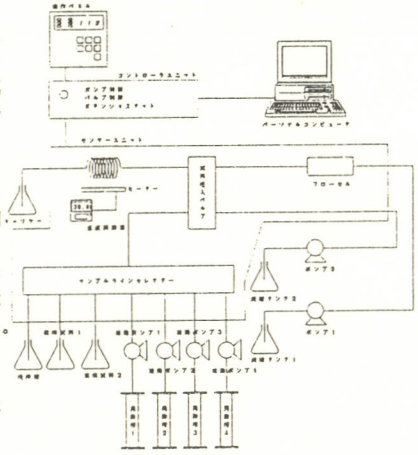


Fig.1 Schematic diagram of the ethanol sensor system.

3.結果と考察　本センサーの応答曲線をFig.2に示す。測定に要する時間は100mMのエタノールを含むサンプルの場合で約60秒ほど、500mMでは約150秒ほどであった。エタノール水溶液を用いて、このセンサーの検量線を作成したところ、Fig.3に示されるような結果が得られた。ピーク面積を基準とした場合、10～500mMまでの範囲で原点を通る直線関係が得られた。脱気を行ったビールを本センサーを用いて測定した結果、測定値はビール自動分析器SCABAの測定値とよい相関を示した。本センサーの標準液に対する応答は、4週間経過後においても、測定開始直後の応答の約70%であり、約1ヶ月間安定した測定が行えることが示された。

(1)Y.Kitagawa, *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, *218*, 61(1989)

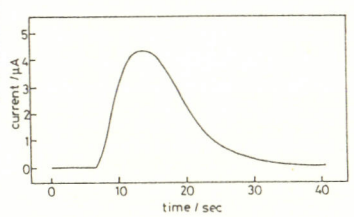


Fig.2 Responce curve of the ethanol sensor to 100mM ethanol.

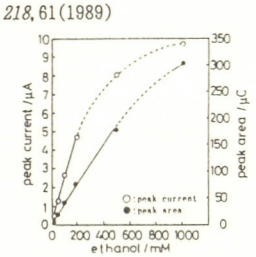


Fig.3 Calibration curve for the ethanol sensor.

2C09

免疫反応を用いたＴＮＴ検出装置

（松下電器中央研究所）○上町裕史　杉原宏和　宮崎仁誠　光赤忠泰

TNT detection system by immune reaction

H.Uemachi,H.Sugihara,J.Miyazaki,T.Mitsumata(Matsusita Electric Industrial Co,.LTD)

1.目的

多成分系中の特定の極微量有機物質の測定法として、抗体による新規な免疫的測定法を確立し、爆発性有機物であるトリニトロトルエン（TNT）を、高感度、高速度、高選択的に検出することを目的とした。TNTは爆薬に用いられており、工場、工事現場、空港、港湾などでは、迅速、高感度の爆薬の検出・管理が重要な課題となっている。

2.方法

トリニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム二水和物（TNBS）とニワトリ由来のガンマグロブリン（CGG）を結合し、免疫原（TNP-CGG）とし、マウス腹腔に注射した。この後、常法に従い、マウスの脾臓細胞とマウスの癌細胞の融合を行い、ついで抗体産生細胞の選別を行い、アフィニティークロマトにより精製をおこない目的の抗TNTモノクローナル抗体を得た。一般にタンパク質は280nmの吸収を持ち、340nmでの蛍光を持つ。抗体もタンパク質であるのでこの性質を持っている。今回、抗原抗体複合物になると蛍光消光特性を示す抗TNTモノクローナル抗体を作製することできたので、この蛍光消光特性を検出原理に用いた。迅速性を重視して反応を溶液系のみにし、フローインジェクション方式のモデル装置を作製した。

3.結果

ELISAにより抗TNT抗体のTNTに対する検出曲線を得た結果、最終濃度で10^{-9}g/mlのTNTを検出できることがわかった。次に蛍光消光特性の優れている抗体で、蛍光消光法を用いることによってTNTを測定した。その結果、図1に示すように最終濃度10^{-9}g/ml以上のTNTを加えたときに蛍光強度が減少することがわかった。なお、最終濃度10^{-7}g/ml以上のTNTを加えると蛍光強度の減少は飽和した。最後にFIA方式のモデル装置による測定を行った。測定対象物の標準TNT溶液を連続的にモデル装置に吸いこませ、抗体液と順次混合させ、この間、蛍光強度の変化を分光光度計で調べた。この結果、TNTが10^{-9}g/ml以上あれば、約30秒以内にTNTを測定できることがわかった。

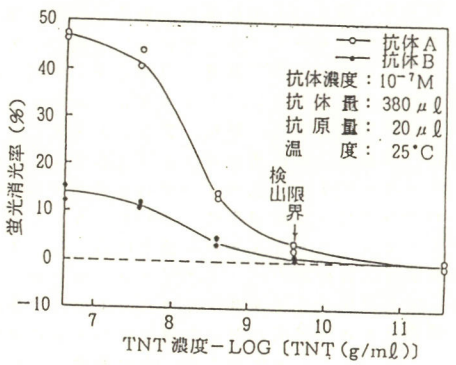


図１　蛍光消光法によるＴＮＴの測定結果

2C10

表面光電位測定を用いた新しいＩｇＧセンサ

埼玉大学　工学部　　内田　秀和、　原　正史、　勝部　昭明

New type IgG sensor with Surface Photovoltage Measurement.

H.Uchida, M.Hara and T.Katsube　Department of Electronics, Saitama University

【はじめに】　免疫センサの開発においてより高感度化を目指すためには信号の安定性に優れた測定法が要求される。我々はこれまで半導体集積化技術を活用して免疫センサの固体化・高感度化の検討を行ってきた。今回、光－半導体技術を活用した表面光電位検出型[1]の新しい免疫センサを試作し、安定性に優れた高感度なセンサを構成できることがわかったので報告する。

【原理】　ＭＯＳダイオードの接合面に強い光を照射すると、空乏層で多数の電子－ホール対が生成するためにＳｉのバンドの湾曲が減少し、光が十分に強い場合には完全にフラットバンドの状態となる。この時に生じる電位変化はダイオード両端の電位差の変化として外部に表われるため、Ｓｉの表面電位を直接測定することができる。このＳｉ表面に抗原（抗体）を固定化してセンサとして用いれば抗体（抗原）の結合量に応じてＳｉの表面電位が変化し、免疫反応の検出が可能となる。

【実験】　図１に試料の構造および測定システムを示す。試料はＰ型Ｓｉ基板上にＬＢ法または共有結合法によりヒトＩｇＧ抗原を固定化したものである。この上にフローシステムにより微量の水溶液を導き、この中にAg/AgCl電極を挿入してコンタクトを取った。このシステムは誘導雑音の影響をあまり受けないため、高抵抗の水溶液を使うことができる。本実験では10ＭΩcm程度の脱イオン水を用いた。次にＬＥＤの点滅光をＳｉ表面に照射し、基準極（Ag/AgCl）とＳｉ裏面のＡｌ蒸着電極との間に表われる表面光電位をＬＥＤの点滅に同期してLock-in Amp.により測定した。免疫反応の測定は、反応セル中に抗ヒトＩｇＧ溶液を注入して90分間Ｓｉ上の抗原と反応させた後、再び反応セル内を脱イオン水で置換することにより反応前後の表面電位の変化を測定した。

【結果】　共有結合法による試料を用いた場合、10^{-8}mol/lの抗体濃度において30mVの表面光電位変化が観測された。この電位変化は従来の電荷検出法[2]で同様な試料を測定する場合に比べると３桁程度大きな値である。これは本手法の特長として表面電位を脱イオン水中でも安定して測定することができるため、余分なイオンの影響を受けずに高感度な測定が可能になったものと思われる。

また、ＭＯＳ－ＦＥＴ構造においても表面光電位の原理を応用可能であり、現在免疫センサとしての特長を検討している。

【文献】1) Y.W.LAM J.Phys.D:Appl.Phys. 4(1971)1370.
2) T.Katsube,M.Hara,H.Uchida,T.Kawaguchi and T.Shiro:Technical Digest of THE 8th SENSOR SYMPOSIUM,1989.pp.103-106

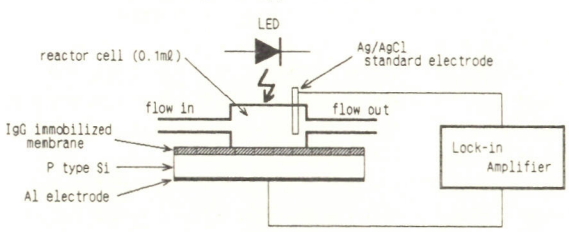


Fig.1　Measurement system of an immuno sensor

2C11 固定化抗体を用いる蛍光偏光免疫測定法

（東京大学先端科学技術研究センター、＊東洋紡績（株）総合研究所）
鶴岡　誠＊、民谷栄一、軽部征夫

Fluorescence Polarization Immunoassay Employing Immobilized Antibody

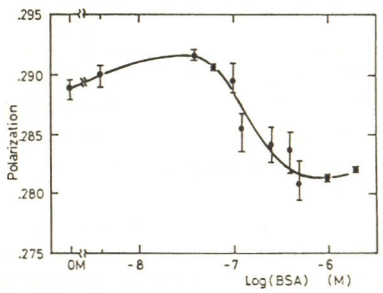
M.Tsuruoka*, E.Tamiya, I.Karube
(Research Center for Advanced Science and Technology, University of Tokyo, *TOYOBO Co. Research Center)

1．目的　免疫分析の分野においては、迅速・簡便な測定法の普及が望まれている。蛍光偏光免疫測定法は、主としてハプテン等の比較的低分子量の抗原の迅速な測定法として知られている。この方法は、蛍光標識抗原と特異抗体との結合による見かけ上の分子量変化を蛍光偏光度の変化として測定する原理であり、抗原抗体結合体と遊離体の分離操作（B／F分離）を必要としない。しかし、抗原の分子量が抗体と比較して同程度かそれ以上の場合には、抗原抗体反応前後の見かけ上の分子量変化が小さいために、測定が困難である。そこで、演者らは抗体をラテックス粒子等に固定化して抗体の実効的分子量を増大させ、大きな分子量の抗原をも測定する方法について検討している。

2．方法　装置は蛍光偏光測定装置（日本分光）を用いた。標識蛍光物質にはＦＩＴＣを用い、波長４８５ｎｍにて励起し、５２５ｎｍの蛍光を受光した。励起、受光とも分光バンド幅は５ｎｍとした。試薬は、牛血清アルブミン（ＢＳＡ），FITC標識ＢＳＡ、抗ＢＳＡ・ＩｇＧ抗体（いずれもカッペル社製）を使用した。希釈液にはリン酸緩衝液（ｐＨ７．０）を用いた。反応は２２℃にて行った。ＢＳＡとの競合反応に用いるFITC標識ＢＳＡの濃度は、緩衝液のバックグラウンド値に対してほぼ１０００倍の蛍光強度を示す濃度に定めた。ＩｇＧの濃度は、上述のFITC標識ＢＳＡの濃度に対して偏光度のＩｇＧ濃度依存性を測定し、そのグラフの勾配の大きい点の濃度とした。

ＢＳＡの検量は、まずＢＳＡにＩｇＧを加え３分間インキュベートした。その後FITC標識ＢＳＡを加え、１分後、２分後、３分後の蛍光偏光度をプロットした。これらの値の最大、最小および平均値を表示した。また蛍光偏光度は、装置の偏光板を３回セットして測定した値の平均値を採用した。

3．結果　図にＩｇＧ抗体とFITC標識ＢＳＡ試薬を用いて従来の蛍光偏光免疫測定法により測定したＢＳＡの検量線を示す。１サンプルの測定に要する時間はインキュベーション時間も含めて６分であり、迅速測定が可能であった。検量可能な濃度はおよそ4×10^{-8}～1×10^{-6} mol/lであった。偏光度変化の最大値は、約５％と小さい。これは、ＢＳＡ（分子量67000）に対してＩｇＧ（分子量150000）が１分子ずつ結合すると仮定すると見かけ上の分子量変化が３倍程度しかないためである。偏光度の変化を大きくとるためには、抗体をラテックス粒子等に固定化することによって抗体の実効的な分子量を増大する方法が考えられた。したがって、大きな分子量の抗原を測定する場合でも、測定感度やダイナミックレンジを向上できることがわかった。



2C12 SAWデバイスを用いた匂いセンサの開発

張　尚睦＊，民谷栄一，軽部征夫＊＊（＊東工大総合理工，＊＊東大先端研）

Development of odour sensor using SAW device

S.M.Chang*,E.Tamiya,I.Karube**(*Tokyo Institude of Technology, **The Univ. of Tokyo)

1。目的　演者らはこれまでに天然脂質を被覆したATカット水晶振動子を用いて匂い物質を用いて匂い物質を測定することを試みてきた．本研究ではより高感度な匂いセンサーの開発を目的としてＳＡＷ（surface acoustic wave）デバイスをトランスデューサとして用いた。ＳＡＷデバイスを用いたセンサーの特徴はＡＴカットの水晶振動子を用いたセンサーに比べて小型であり，共鳴周波数もより高周波数であるため原理的には10^3倍の感度の向上が期待できる．さらに現在の半導体加工技術を利用すれば多数のセンサーを一つの基板上に集積することができ，大量生産も可能である．そこで本研究では発振周波数310ＭＨｚのＳＡＷデバイス表面上に脂質を被覆子，種々の匂い物質の測定を行った．

2。方法　図．１に匂いセンサーシステムを示す．ＳＡＷデバイス上への脂質膜の固定はホスファチジルエタンノールアミンをクロロホルムに溶解し，これを被覆した後，静置，乾燥して行った．実験は窒素ガスを流しながら共振周波数が一定となるまで放置し，一定に達した後，窒素ガスを停止し，試料をフラスコ中に注入した．注入した試料をフラスコ内で気化させ，その注入量からガスの濃度を算出した．試料に対する共振周波数の応答がいっていとなった後，再び窒素ガスを流し，共振周波数変化が元の値に戻るようにした．

3。結果　まず脂質を被覆したＳＡＷデバイスの応答の変化を調べたところ図．２に示す結果が得られた．これにより本デバイスが被覆した脂質の量に比例して特性が変化することが明かとなった．次にホスファチジルエタンノールアミンを被覆したＳＡＷデバイスの匂い物質に対する共振周波数の変化を調べた．その結果，図．３に示されるように脂質を被覆したデバイスにおいて、匂い物質の添加後，応答値の変化がみられ，約５分で定常となることがわかった．図．４は β-Ionone, citral, menton, n-amyl acetate の濃度と共振周波数の関係を示したものである．同じ応答値を与える濃度は β-Ionone, citral, menton, n-amyl acetate の順に大きくなることが示された．子の結果はすでに報告されている動物の臭覚細胞のしきい値の順序や，膜電位測定から得られたしきい値の順序とよく一致しており，脂質と匂い物質との親和性を反映していると考えられる．

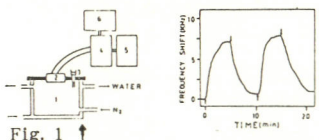
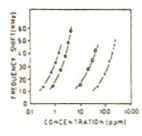


Fig. 1 ↑

Fig. 3 ←

Fig. 4 →



↓ Fig. 2

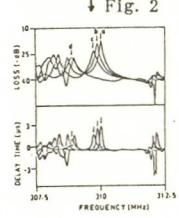


Fig. 1 Schematic diagram of experiment
1. themostatted vessel 2. SAW resonator 3. septum 4. analyzer 5. printer 6. computer
Fig. 2 Typical insertion loss and delay time versus frequency for two-port SAW resonator
a. reference, b. 40 ng, c. 100 ng, d. 150 ng coated
Fig. 3 Typical response of phosphatidylethanolamine coated SAW resonator exposed to consecutive pulses of 390 ppm of butanol
↑ nitnogen inlet ↓ air inlet
Fig. 4 The correlation between odorants concentration and resonant frequency shifts for phosphatidylethanolamine coated SAW resonator
β-Ionone (△), citral (o), menthone (□), amyl acetate(+)

特 2C17

海洋生物汚損対策からみたバイオとの接点

栗田工業株式会社　川辺允志

Biotechnology on marine biofouling contral

A.KAWABE (KURITA WATER TREATMENT CO.)

電気化学協会海生生物汚損対策懇談会は１９８３年に発足以来、化学と金属と機械と生物との学際協力の仲人役を自任して精力的に活動を続けてきた。[1][2]発足当初は大型汚損生物に取組んだが、その後微生物にも重点を移して現在に至っている。

本懇談会では汚損対策としてあらゆる分野を視野に入れており、化学的方法、物理的方法と並んで生物的方法も対象にしているが、生物的方法としても天敵による方法という至って即物的な方法－これはムラサキイガイをたべるロブスター[3]，フジツボをたべる巻貝[3]という安易なやり方から、細菌をたべる原生動物やファージ[10]、さらにはデロビブリオ[11]（小型のグラム陰性桿菌だが、生きた細菌細胞に吸着－侵入－増殖－放出のライフサイクルを有する偏性寄生細菌）、ミクソバクテリア[11]（グラム陰性桿菌だが、細菌細胞の外側に寄生あるいは粘質物を分泌して細菌細胞を捕捉して溶菌利用する）の利用まで考えられ、さらに高度化したやり方では溶菌酵素産出菌[13]の産出する溶菌酵素の利用が考えられる。

化学的方法においては人工薬品は使用しないようにとの傾向から、生物が産出する物質を利用すれば問題なかろうとのことから、生物から抽出した物質の忌避作用や誘引作用[3]を利用しようとの方向での研究も行われ始め、既にムラサキイガイの忌避物質が発見されている。[4]

忌避物質や誘引物質を化学走性の観点から探求し、カギとカギ穴の関係を逆手にとって、人工的にカギ穴を供給してカギに全部カギ穴をあてがってしまい、生物がやってきてもカギがないため、付着－変態のひき金をひくことができないようにするということも考えられる。[5]

このやり方は、微生物付着防止にも、大型汚損生物の付着防止にも適用できる。

生物的方法としては農薬でのホルモンや酵素による害虫防除技術を海生生物に応用するのが実現性の高い方法として推奨されている。[6]具体的には、成熟防止ホルモンや酵素、不妊ホルモン、産卵不能、奇形産卵、変態阻止、逆に変態を促進（着生以前に変態させてしまう）ホルモンや酵素の分泌を阻害するとか、重合架橋反応を阻害する酵素等が考えられる。

しかし海生生物防除の新技術の商品化には１０年～１５年の年月が必要である[6]。というのは次に記すプロセスを踏まねばならないからである。

アイデア

有効性の確認（室内実験）

再現性の確認（実海域での浸漬テスト－最低春夏秋冬の一年間必要）

実際に適用できるようにするためのバックアップ技術があること（例えば忌避剤をどのようにして壁面へひっつけるか）

安全環境上問題ないことの確認

現在のシステムとの両立性をはかること（例えば防食塗装を駄目にしない）

コスト的に妥当であること

商品化

実機で何年か使用された実績

こうしてやっと最新の技術ということになる。

なお、電気化学協会に海生懇があってもおかしくない理由の一つとして、Marine Electrochemistry[12]という本が出ている。

生物の受精とか産卵とかには電気化学的特性が関与しているのではないかと予想する方もおられる[7]が、この点について国内では全く、研究されていない。例えば受精可能時期には電位が変化しているとかということについてである。電気化学に携っておられる皆様には今後是非この方面での研究もお願いしたい。

以上海生懇での催しをを通じてえられた知見を海生懇の主査として海生懇を代表して報告したが、今後の開発の方向等の意見については私見であり、海生懇としての意見ではないことを注記します。

1）電化，54，４１０（１９８６）

2）電化（投稿中）

3）Crisp,D.J.,Overview of Research on Marine Invertebrate Lavae,1940-1980,Marine Biodeterioration; An Interdisciplinary Study,103,Naval Institute Press

4）伊藤，海洋付着防止の化学的研究，セミナー無公害生物付着防止対策の最近の進歩予稿集，１２２，海生懇，１９８６

5）川辺，化学と工業，41，№７，１１１（１９８８）

6）Fisher,E.C.他,Technology for Control of Marine Biofouling - A Review,Marine Biodeterioration; An Interdisciplinary Study,261,Naval Institute Press

7）柿沼，personsl communication

8）橋高，天敵による付着生物の捕食，シンポジウム無公害生物付着防止対策予稿集，１２４，海生懇，１９８６

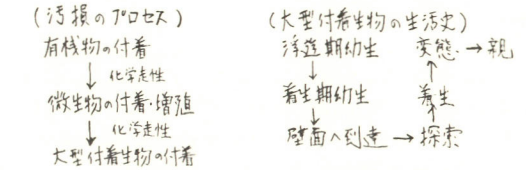
9）吉川，山下，イワフシツボの付着とその捕食者，同上，１２９，

10）日高，海洋細菌－ファージ系の生態，海生懇，１９８９

11）綾面，海洋科学，２０，№１，７（１９８８）

12）Whitfield,M.,他 Marine Electrochemistry, A Practical Introduction,John Wiley & Sons,1981

13）菅原，海洋科学，２０，５７，（１９８８）



2C20 **食品用の味センサーの開発**

（ニチレイ・電気化学計器*）林　研司・金谷昌敏・船崎菜穂美*・要藤　健*・浅野泰一*

Development of Sensing System for Taste Evaluation

K.Hayashi,M.Kanaya,N.Funasaki*,K.Youdo*,Y.Asano*(NICHIREI CORPORATION,DKK CORPORATION*)

1．目的：食品の品質、特に味等については、各種の研究が行われており、各種呈味成分と味との関係が明かにされつつある。現在食品の品質は、官能検査等を中心に管理されているが、コストなどの点から呈味成分や香り成分を計測して管理する方法の開発が要望されている。そこで本研究では基本的な食品の一つであるコンソメについて、呈味成分、及び香りの強さなどをセンサーで測定し、官能値との相関性の検討を行なった。またその結果に基づいて、複数のセンサーを用いた呈味評価値測定システムの検討を行った。

2．方法：コンソメの官能値の測定は、15名の専門パネルにより、9項目について評価を行い、総合的な評価値(CE)を官能値として用いた。呈味成分の測定は、L-glutamate,L-lactate,β-D-glucoseについては、各オキシダーゼを固定化した膜をそれぞれポーラロ型酸素電極に装着して行い、イノシン酸については、八尾らの方法（分析化学、37,236(1988)）により、alkaline phosphatase,nucleoside phosphorylase,xanthine oxidaseを用いた、バイオリアクターＦＩＡによって測定した。香りの強さは、酸化物半導体ガスセンサーを用いて、サンプル容器内のヘッドスペースガスについて測定し、Bxについては、フロー式のBx計を用いて測定した（Fig.1）。

3．結果：合成試料を用いた予備的な官能検査（オミッションテスト）により、グルタミン酸塩、イノシン酸、グルコースなど糖類、乳酸及び香りが、ビーフコンソメの味の評価にとって重要と考えられた。そこでこれらに経験的な指標のBxを加えた6成分の測定値と官能値（CE）の重回帰式をビーフコンソメ30検体について求めたところ（濃度の単位はmg/dl）、

$Y = 0.687 \cdot Bx - 0.00086 \cdot SE - 0.0013 \cdot gl + 0.0205 \cdot la - 1.59 \cdot G - 8.85$

（Bx:糖度、SE:旨味の相乗効果＜[MSG]・(1+1.2[IMP])＞、gl:グルコース濃度、la:乳酸濃度、G:ガスセンサー出力比）（1）によって表されることがわかった。この回帰値Ｙを呈味評価値ＴＥとしてＣＥとの相関性をFig.2に示す。この結果Fig.1に示したＴＥ測定システムによって、ビーフコンソメの品質が評価できると考えられたのでその詳細についても報告する。

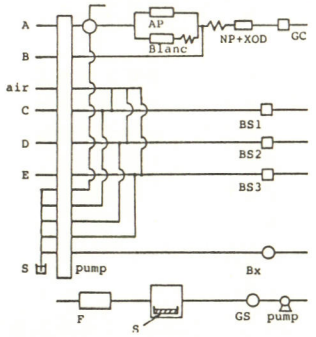


Fig.1 Sensing System for Determination of TE
A:0.1M glycine buffer(pH8.5;containing 3mM $MgCl_2$);B:0.2M phosphate buffer(pH7.5) C:0.1M phosphate buffer(pH6.0);D,E:0.1M phosphate buffer(pH7.0);BS1~3:electrode for glutamate(BS1);glucose(BS2);lactate (BS3);GS:gas sensor;GC:glassy carbon electrode;S:sample solution;F:activated carbon column;Bx:brix flow meter

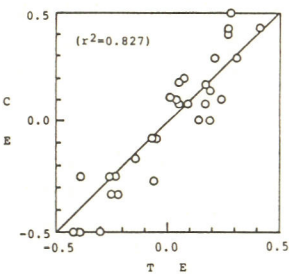


Fig.2 Relationship between C E and T E

2C21 **層状無機化合物中へのリン脂質のインターカレーション**

東京工業大学理学部　○神崎　愷・阿部　光雄

Intercalation of Phosopholipids into Layered Inorganic Compounds

(Tokyo Institute of Technology)　○Y. Kanzaki and M. Abe

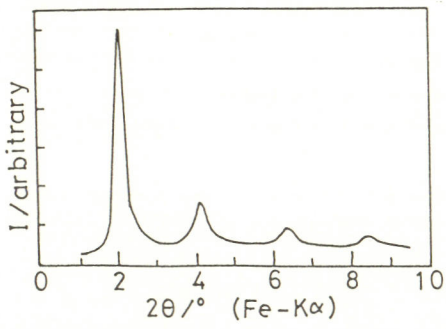
1．細胞膜を形成するリン脂質の２分子膜は生体を機械的に保持するだけでなく各種生体機能性物質を選択的に透過したり、染色体の遺伝子情報を基にしてタンパク質を合成するときの基体として重要な役割を担っている。本研究はこのリン脂質を、層状無機化合物中にインターカレーションさせ、細胞膜と同じ２分子膜を無機化合物中に形成させることを目的としている。

前報においてセファリン（ﾎｽﾌｧﾁｼﾞﾙｴﾀﾉｰﾙｱﾐﾝ）を少量のアミンと共存させることによりインターカレーションすることに成功したが、明確な２分子膜を確認することは出来なかった。本実験ではもう一つの代表的な脂質であるレシチン（ﾎｽﾌｧﾁｼﾞﾙｴﾀﾉｰﾙｺﾘﾝ）のインターカレーションを試みた。

2．層状化合物としてはγ-リン酸ジルコニウム（γ-ZrP）を取り上げ、リン脂質としてタマゴ由来のレシチン（PEC-E）を用いた。インターカレーションはPEC-E の溶解度の大きいエタノールおよびクロロホルム中で行なった。生成物はスライドガラス上に展開し、Ｆｅ-Ｋα線を用いた低角度Ｘ線回折（$2\theta \geqq 0.9°$, $d \leqq 120$Å）により面間隔を求めた。

3．PEC-E を溶媒に溶かし、スライドガラス上に展開したものはd=51ÅのPEC-E の２分子膜形成を示す回折図形を示した。PEC-E のインターカレーションは少量のｼﾞ-n-ﾃﾞｼﾙｱﾐﾝ(DDA)を共存させることにより行なった。混合モル比は（層状化合物:PEC-E:DDA=1:0.6:0.17)で行なった。図－１にγ-ZrP、エタノールの場合のＸ線回折図形を示す。４つのピークは(00n) 面に基づく回折線で、単一相であることを示し、その面間隔は52Åであった。前報のPEA とは異なり顕著な共存アミンの濃度依存性は見られなかった。脂質２分子膜の場合親水基間のスペースは7~8Åと見積られており、ブランクの２分子膜の厚さ51Åとγ-ZrP自身の厚さ12Åを考慮すると、PEC-E は層状化合物中で２分子膜を形成しているものと考えられる。

次にこの系でγ-ZrP とPEC-E の直接反応を試みた結果単一相の２分子膜形成インターカレーション化合物が得られた。



図－１　γ-ZrP,PEC-E(ﾒﾀﾉｰﾙ中)ｲﾝﾀｰｶﾚｰｼｮﾝ化合物のＸ-線回折図形（Ｆｅ-Ｋα）

2C22

チトクロム c の電極反応に及ぼす表面修飾物質の濃度の効果

横浜国大工学部　°相樂隆正、五十嵐　聡、村上　光、仁木克己

Effect of Concentration of Surface Modifiers on Electrode Reaction of Cytochrome c

Takamasa Sagara, Satoshi Igarashi, Hikaru Murakami, and Katsumi Niki (Yokohama Nat. Univ.)

1．目的　チトクロム c（cyt. c）の電極反応に対する表面修飾物質のプロモータとしての効果は、cyt. c 分子を適切に配向させた状態でプロモータ吸着層に結合させる能力によるとされてきた。しかし、我々のこれまでの各種ピリジン誘導体を用いた研究で、①表面修飾物質存在下でのcyt. c分子の電極表面上への吸着状態には少なくとも3種類の形態があり、②それぞれの形態に応じた酸化還元電位（formal potential, E°'）を示すこと、および③ E°'に応じて溶液中の cyt. c が反応しうるかどうかが決まることが明らかになった。[1] 表面修飾物質存在下での cyt. c の反応機構を知るためには、修飾電極表面上で cyt. c がどのような構造をとっているのかを、cyt. c の機能と関連づけて解明することが重要である。

本研究では、金電極上において、cyt. c および表面修飾物質の濃度により、表面吸着状態と E°' とがどのように変化するのかを詳細に検討した。実験には、吸着 cyt. c の構造と電子授受反応に極めて敏感な可視紫外表面反射法（Electro-reflectance法、ER）による in situ 測定をも適用した。

2．実験　馬心筋 cyt. c（Sigma Type VI）を精製して用いた。ピリジン誘導体は特級のものをそのまま用いた。指示電解質はすべて0.03M リン酸緩衝溶液（pH 7.0）、参照極は銀／塩化銀電極（ +197mV vs NHE ）である。ER測定は前報に用いた装置[2]を更に改良して行った。

3．結果と考察　140μM cyt. c ＋ 10mM 4,4'-bipyridine (4-bipy) 混合溶液中の金電極において、二つの E°' が観測できる。$E°'_1$ = +60mV は native な cyt.c の E°' に等しく、この電位での電極反応は拡散律速である。一方、$E°'_2$ = -165mV にも cyt. c の酸化還元反応が観測され、これは金電極表面に吸着した cyt.c の反応である。cyt.c の濃度を一定に保ち、4-bipyの濃度を減少させてゆくと、$E°'_1$ の値は変化しないが、対応する反応電流は 10μM 以下では観測できなくなった（図1－a）。これに対し、$E°'_2$ は、4-bipy 濃度の減少とともに卑電位方向に大きくシフトし、裸の金電極上に直接吸着した cyt. c の E°' に近づいた（図1－b）。これらの結果は、$E°'_2$ で反応する cyt.c は金電極上に 4-bipy と共存吸着したものであり、隣接した 4-bipy 分子の数の増加とともにその unfolding の程度が小さくなって構造は native なものに近くなることを示している。ER測定による観測もこれらの結果に一致した。

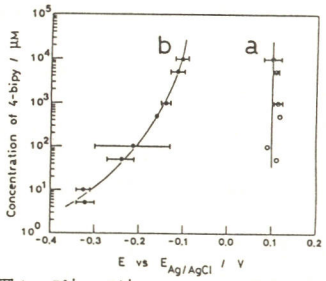


図1　$E°'_1$, $E°'_2$ の 4-bipy 濃度依存性
(in 140μM cyt. c , pH 7)

（参考文献）
1．T. Sagara, K. Niwa, A. Sone, C. Hinnenn, and K. Niki, Langmuir, in press.
2．丹羽、五十嵐、仁木、'８８電気化学秋季大会講演要旨集 A２２４.

2C23

（チトクロムｃ－ジアホラーゼ）固定化電極によるNADH酸化反応

東京農工大・工　°鈴木達明・山元宏一・中島真嗣・赤池敏宏

NADH Oxidation Using (Cytochrome c-Diaphorase) Immobilized Electrode

Tatsuaki Suzuki, Kouichi Yamamoto, Shinji Nakajima, and Toshihiro Akaike

1．目的　NADHデヒドロゲナーゼであるジアホラーゼ（DIA,EC 1.6.99.-）は 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。この酵素とチトクロムc（Cyt.c）固定化電極を組み合わせると、電気化学的なNADH酸化反応を行なうことができる(Fig.1)。これまでの実験から、DIA が反応溶液中にフリーな状態で存在する場合には、その固定化 Cyt.cへの電子移動が律速段階であることが示唆されてきた。そこで電極表面のDIA濃度を高めるという観点から、DIAの電極被覆膜への固定化法について検討した。

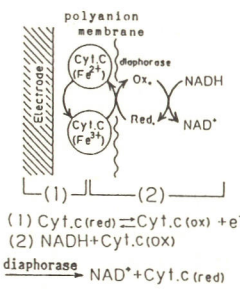


Fig.1　Schematic representation of cytochrome c-immobilized electrode coupled with diaphorase.

2．方法　電極系へのDIAの固定化法としては、Cyt.c固定化用担体であるポリアニオン膜のカルボキシル基の一部を利用した共有結合による方法を試みた。反応にはジエポキシ化合物デナコール(Fig.2)を用い、所定の反応時間、温度でゆるやかに攪拌しながら行なった。固定化後のジアホラーゼ活性は2,6-DCIPを用いて分光学的(不均一系)にもとめた。

3．結果　反応はまずデナコールEX-810，EX-841について室温で24h行なった。修飾後の酵素活性はEX-810を用いたほうがEX-841よりも高い値を示した。これは、EX-810のほうが EX-841よりタンパク質中の官能基に対する反応性が高いことに起因する修飾効果の違いであると考えられる。次に、EX-841の場合に温度を上げて反応を行なったところ、EX-810に匹敵する活性を示した(Table 1)。このDIAは耐熱性を有しており、反応温度50℃では室温での処理と変わらないだけの活性を保持できると考えられる。一方、本来固定化酵素の活性には酵素の自由度も影響すると思われるが、現段階では DIA固定量がまだ十分ではないため、電子伝達過程におけるEX-810と841のPEO鎖長の差異についてはまだ議論できないものと思われる。デナコールによる処理はCyt.cの固定量を多少減少させるものの電極との反応性は保持されることが確認されていることから、スムーズな電子移動のためには今後さらに修飾条件の検討が必要であると考えられる。

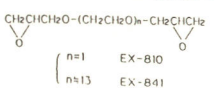


Fig.2　Molecular structure of immobilizing reagents. (DENACOL, Nagase chemicals Ltd.)

Table 1　Activities of immobilized diaphorase.

	EX-810	EX-841
Activity (mU/cm²)	6.8	7.5
Condition*	room temp. 24h	50°C, 4h

* The solution was stirred slowly during the reaction.

2C24 磁性細菌粒子をモデルとしたリポソームによるマグネタイト粒子の生成

東京農工大工 ○田所文彦、中村徳幸、松永 是

Magnetite formation with liposomes simulating bacterial magnetic particle.

F. Tadokoro, N. Nakamura, and T. Matsunaga; Tokyo Univ. of Agri. and Tech.

1．目的 走磁性細菌が菌体内に生成するマグネタイト微粒子は形状、粒径が均一で、まわりを非常に強固な有機薄膜で覆われている。この有機薄膜はマグネタイト微粒子が生成される前に小胞として形成され、内部にマグネタイト微粒子が生成されることによって、その形状、粒径が制御されると推察される。また、この有機薄膜の成分はほとんどが脂質であり、その膜厚から脂質二重膜を形成していると考えられる。そこで、この磁気微粒子生成のモデルとして、リポソームを用い、磁気微粒子の生成、解析を行った。

2．方法 走磁性細菌はすでに単菌分離されている淡水性らせん菌の一種である Aquaspirillum magnetotacticum を使用し、そのマグネタイト微粒子を菌体より抽出して、透過型電子顕微鏡によって観察を行った。マグネタイト微粒子を覆う有機薄膜は2：1クロロホルムーメタノールで抽出し、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィーなどによって分析した。次に、50-100mMの $FeCl_3$ と $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (1:1) を含む水溶液中にホスファチジルコリン（レシチン）などのリン脂質を加え、超音波破砕機によって懸濁して、鉄イオン含有リポソームを生成した。さらに、リポソーム外部の鉄イオンを除き水酸化ナトリウム水溶液を滴下してｐＨ１２以上にして磁気微粒子を生成した。生成した磁気微粒子は透過型電子顕微鏡による観察で解析を行った。

3．結果 走磁性細菌から抽出したマグネタイト微粒子は粒径500 Å 程度であり、マグネタイト微粒子を覆う有機薄膜の膜厚は約 40 Å であった。このマグネタイト微粒子を覆う有機薄膜は2：1クロロホルムーメタノールで処理すると、マグネタイト微粒子から分離、抽出することができるため有機薄膜の主成分は脂質であることがわかった。これを薄層クロマトグラフィーによって分析したところ、3種のリン脂質が検出され、そのうちの1つはホスファチジルエタノールアミンであることが確認された。またリン脂質は全脂質の５８％を占めていた。次に抽出した脂質をメチル化し、ガスクロマトグラフィーによって分析したところ、$C_{12:0}$, $C_{14:0}$, $C_{15:0}$, $C_{16:0}$ の４つの飽和脂肪酸と $C_{16:1}$, $C_{18:1}$ の２つの不飽和脂肪酸が同定された。これらのことからマグネタイト微粒子を覆う有機薄膜は炭素数12 - 18 の直鎖脂肪酸をもつリン脂質が主成分であり、その膜厚から脂質二重膜を形成していると考えられた。

そこで、この走磁性細菌のマグネタイト微粒子を覆う有機薄膜をモデルとして、リン脂質であるホスファチジルコリンを用いたリポソームによって、その内部にマグネタイト微粒子の生成を行った。２価と３価の鉄イオンを含む水溶液中にホスファチジルコリンを加えて超音波破砕機によって懸濁したところ、ほとんどが直径数十ｎｍから数百ｎｍの鉄イオン含有リポソームが生成された。これを遠心分離、イオン交換樹脂などで外部の鉄イオンを除去し、水酸化ナトリウム水溶液を滴下したところ、黒色の強磁性物質であるマグネタイトの微粒子が生成された。その粒径は 80 - 200 Å 程度であり、まわりをリン脂質の膜で覆われていた。

2C25 ＤＮＡに対する抗腫瘍剤の作用機構に関する電気化学的研究

（東工大工）○碇山義人，酒井伸晃，篠原寛明，相澤益男

Electrochemical study on the effect of anti-tumor agents on DNA replication

○Y.Ikariyama, N.Sakai, H.Shinohara, M.Aizawa (Tokyo Inst.Tech.)

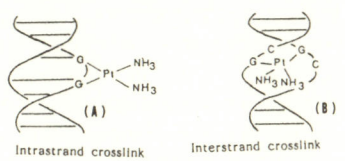
1．抗腫瘍剤のなかにはＤＮＡの複製過程に直接作用するものが多い。ところで、ある種の蛍光物質は二本鎖ＤＮＡの内部にインターカレートすることが知られている。このことに着目すると、非放射性で、しかもリアルタイムでＤＮＡ複製を測定できる方法が開発でき、さらに電気化学的手法と組み合わせると抗腫瘍剤の作用機構を調べられるとともに一次スクリーニングにも応用できることが期待できるので報告する。

2．ＤＮＡ複製のテンプレート・プライマー系として、poly dAd(dT)$_{10}$あるいは M13mp18(+)strand DNA･M13primerH4 を用い、複製酵素としては Klenow enzyme を用いた。蛍光性インターカレータとしてはエチジウムブロミド(EB)、あるいはアクリジンオレンジを用いた。抗腫瘍剤としてシスプラチン、アクチノマイシンＤ、ヘマトポルフィリンを選んだ。蛍光物質共存下でのＤＮＡ複製に伴う蛍光強度変化を調べるとともに、複製過程に及ぼす抗腫瘍剤の影響を調べた。最後に、二本鎖ＤＮＡに結合したシスプラチンの結合様式を電気化学法によって検討した。

3． PolydAp(dT)$_{10}$の複製をＥＢの共存下で行うと、二本鎖形成にともない蛍光強度が増加した。この蛍光強度の増加の初速度は複製酵素の活性に比例して直線的に増大し、しかもリアルタイムで測定できることが示された。テンプレート・プライマー系を M13mp18(+)strand DNA･M13primerH4 の場合にも上記の方法が有効であることが確かめられた。そこでこの複製系を用いて三種の抗腫瘍剤の作用機構を調べたところ、表１に示すように二本鎖形成を抑制するものと酵素活性を抑制するものに大別できることが分かった。そこで主にＤＮＡに結合して薬効を発揮すると考えられるシスプラチンについて、上記二種のテンプレート・プライマー系を用いて詳しく検討したところ、シスプラチンは A-T対を形成する二本鎖には結合せず、 G-C対を形成する M13の系のみに結合することがわかった。シスプラチンの結合様式については図に示す２種の結合が想定されている。もし二本鎖内に結合していれば電気化学還元され難く、逆に一本鎖部分に結合していれば還元されるものと考えられる。そこでＤＮＡに結合したシスプラチンをカーボン電極を用いて電解還元したところ、電極には白金が析出しないことがわかり、シスプラチンは二本鎖内部に結合する（図1(B)）ことが示された。

Table 1 Effect of anti-tumor agents on DNA replication processes

	Inhibition of DNA polymerase	Inhibition by intercalation
cis-platinum(II)	−	++
Actinomycin D	−	++
Hematoporphyline	+	+



Intrastrand crosslink　Interstrand crosslink

Fig.1 Two possible binding forms of cis-platinum to DNA helix

2C26

マルチチャンネル電気化学検出器を用いた生体サンプルの測定

東北大学工学部　　○青木　純、末永智一、内田　勇

Determination for Biosamples with the Multi-channel Electrochemical Detector

A.Aoki, T.Matsue, and I.Uchida, Dept. of Mol.Chem. & Eng., Tohoku Univ.

1．　HPLCｼｽﾃﾑの検出器として電気化学的手法を用いたものは高感度・高選択的であり、極微量物質を扱う臨床・生化学分野で使われてきた。しかし従来の電気化学検出器は印加電位に対する応答電流を測定するものであり、電位に関する情報を得られなかった。そこで近年、電位、電流に関した情報が同時に得られるｸﾛﾏﾄﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘｰに関心が集められ、様々な角度から研究が行われている。演者らは、前大会においてﾊﾟﾗﾚﾙ型ﾏｲｸﾛｱﾚｲ電極を利用したﾏﾙﾁﾁｬﾝﾈﾙ電気化学検出器の作成と基本的動作特性について報告した。[1]本大会では、電流検出速度の高速化を計り、流れに対するﾎﾞﾙﾀﾓｸﾞﾗﾑの同時性を向上させた。[2]

2．　ﾏｲｸﾛｱﾚｲ電極は、電極長さ7.0mm、電極幅100μm、ギャップ幅50μm、電極数16本の形状から成り、Au/ｶﾞﾗｽ基板を用いて、ﾌｫﾄﾘｿｸﾞﾗﾌｨｰにより作製した。測定は、ｺﾝﾋﾟｭｰﾀ制御の関数発生器でｽﾃｯﾌﾟ状の電位を発生させ、ﾏﾙﾁﾎﾟﾃﾝｼｵｽﾀｯﾄの電位を制御して、80ﾁｬﾝﾈﾙ(ch)ﾏﾙﾁ電気化学検出を行った。各電極の応答電流はﾏﾙﾁﾎﾟﾃﾝｼｵｽﾀｯﾄで検出後、A/D変換して、ﾃﾞｰﾀをｺﾝﾋﾟｭｰﾀに転送し、時間、電位、電流に関して三次元処理を行った。

3．　前大会では、測定時のﾃﾞｰﾀ転送にASCIIｺｰﾄﾞを用いて行っていたが、ﾃﾞｰﾀ転送が簡便である反面、ﾃﾞｰﾀ転送が律速となり、80chの測定に0.85sec費やした。ﾃﾞｰﾀ転送をﾊﾞｲﾅﾘ形式で行うことで、80chの測定時間を0.37secと短縮できた。そのため流れに対するﾎﾞﾙﾀﾓｸﾞﾗﾑの同時性が向上され、ﾌﾛｰｲﾝｼﾞｪｸｼｮﾝ分析(FIA)にも十分対応できる。そこで、図１にﾌｪﾛｾﾆﾙﾒﾁﾙﾄﾘﾒﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑ(FA⁺)とﾌｪﾛｾﾆﾙﾒﾁﾙｱﾙｺｰﾙ(FcOH)の混合溶液をｻﾝﾌﾟﾙとして、FIAにおいて得られたｸﾛﾏﾄﾎﾞﾙﾀﾓｸﾞﾗﾑ(A)とﾋﾟｰｸ時のﾊｲﾄﾞﾛﾀﾞｲﾅﾐｯｸﾎﾞﾙﾀﾓｸﾞﾗﾑ(B)を示した。80chの測定時間が短くなったため、(A)より電流波形が明瞭になったことが分かる。また(B)から２つの拡散限界領域が認められる。これはFA⁺とFcOHの半波電位が異なるためであり、本ｼｽﾃﾑでは半波電位による物質の定性と拡散限界電流による定量が可能となる。またHPLCの場合、本ｼｽﾃﾑを用いると、カラムによる分離だけでなく、電位による分離が可能となる。現在、本ｼｽﾃﾑを用いて生体ｻﾝﾌﾟﾙ中の尿酸、ｶﾃｺｰﾙｱﾐﾝ類の定量を検討中である。

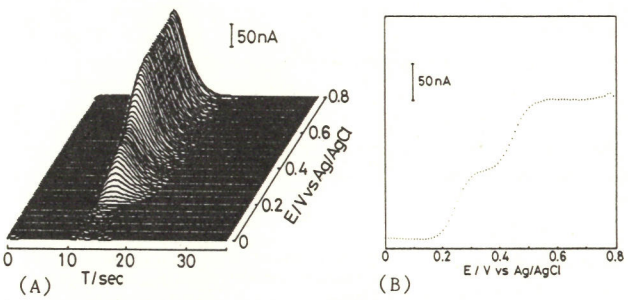


Fig.1 Chromatovoltammogram(A) and Hydrodynamicvoltammogram(B).

1) 末永ほか、'89電気化学春季大会予稿 1125,p252(1989).
2) T.Matsue et al.,Anal.Chem.,submitted.

2C27

光合成系II膜固定化－メディエータ保持電極．光酸化電流応答挙動の解析

京都大学農学部，＊京都大学食糧化学研究所　○池田篤治，尼子克己，白石卓夫*，浅田浩二*，千田貢

PhotosystemII membrane-modified electrode with entrapped mediator.

T.Ikeda,K.Amako,T.Siraishi*,K.Asada*, and M.Senda; Depatrment of Agricultural Chemistry, Kyoto University, *The Research Institute for Food Science, Kyoto University.

１）葉緑体チラコイド膜の光合成系II(PSII)膜画分を固定化したカーボンペースト電極はジメチルベンゾキノン（ＤＭＱ）存在下で光電流応答を示す［１］。　ここでは、この光電流応答を種々の条件下で測定しその挙動をメディエータを用いるバイオカタリスト電極の理論に基ずいて説明することを試みた。

２）ＤＭＱを含むカーボンペーストを電極とし，その表面にPSII膜を沈着させ透析膜で覆って固定化した。この電極を２５°Ｃに保った電解質溶液中にいれ、三電極方式で電気化学測定を行った。光照射にはハロゲンランプを用いカットフィルター及び水を満たした集光フラスコを介して650nm 以上の可視光を照射した。電極面での光強度はThermocouplerを用いて測定した。

３）作成した電極は、サイクリックボルタンメトリーにおいてＤＭＱの電解還元，再酸化に対応する還元，酸化波を与えた。光照射によって酸化電流が増大し、+0.5Ｖ付近で限界電流，I_l，に達した（図１）。I_lはPSIIの阻害剤であるＤＣＭＵの添加によって認められなくなり、また溶液のｐＨが6.5 付近で最大値を示し、高濃度（50 mmol/dm³ ）のＴｒｉｓ存在下でI_lが減少する等、PSIIによる水の光酸化反応の場合に予想される挙動を示した。これらの結果は電流Ｉが電極上に固定化されたPSII膜による水の光酸化分解によるものであり、ＤＭＱがPSII活性中心からの電子受容体として、またPSIIと電極間の電子伝達メディエータとして働いていることを示唆している。ＩのPSII膜固定量，ＤＭＱ濃度及び光強度依存性を調べ、これらの結果の定量的な解析を試みた。ＤＭＱ以外の各種キノン類についてもそのメディエータ効果を調べ（図１），特にＩの電極電位依存性と用いるメディエータの酸化還元特性との関係について考察した。

［１］T.Ikeda, M.Senda,T.Shiraishi,M.Takahasi and k.Asada,Chem.Letters,913,1989.

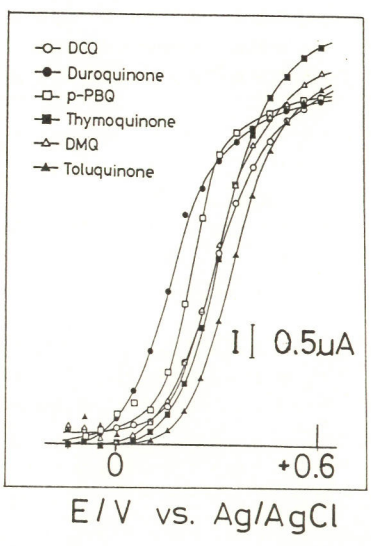


Fig.1 Effect of various quinones as mediators on I vs. E curves.

2C28

植物ガスセンサー用蛍光測定システムの開発

東京農工大学応用生物工学*，浜松ホトニクス（株）**　○斉藤美佳子*、武川征弘*、松岡英明*、伊藤博康**

Development of Fluorescence Measurement System for Plant Gas Sensor

M.Saito*,Y.Takekawa*,H.Matsuoka* and H.Itoh** (*Dept.Biotechnology, Tokyo Univ. Agricul. Technol.,**Hamamatsu Photonics Co.Ltd.)

1．目的：植物の葉は、100%CO_2ガスに応答して、蛍光強度が変化することがわかった。さらに、その変化は励起光強度とCO_2濃度変化に依存していた。この方法を用いれば、葉のガス応答が非接触型で、光学的に測定を行うことができ、従来の電極法よりも有望である。本研究は、蛍光測定法によるガスセンサーを開発するための基礎的応答特性の解析を目的としている。

2．方法：タバコ（Nicotiana tabacum “Xanthi nc”）の葉の蛍光強度の時間的変化をFig.1に示す装置で測定した。つまり励起光はλ_{ex}=570nmを用い、減光（ND）フィルターで光強度を調整し、葉の裏側から照射した。蛍光はレンズで集光しクロロフィルの蛍光のみを測定するために、フォトダイオードの前にフィルターをおいて640nm以下の光を遮断した。さらに蛍光の強度が極微弱であるため、アンプで増幅した後にオフセット回路を用いてレコーダーに記録した。実験は、NDフィルターの透過率を変えることによって励起光強度依存性を調べ、CO_2濃度は0.03（空気）～20%の範囲、あるいは100%の条件下で行った。

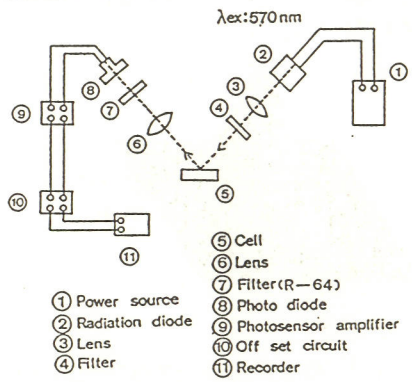


Fig.1 Fluorescence measurement system of plant leaf

3．結果：暗所下で励起光をあてて100%CO_2ガスを供給したところFig.2(A)に示すようにすみやかに蛍光強度が増加し（ΔV_1）、引続きゆるやかに増加し続けた（ΔV_2）。100%CO_2ガスを遮断すると徐々に蛍光強度が減少し始め反応前のレベルにまで戻った。励起光の強さを変化させるとその強度を弱くするにつれて応答も小さくなった。また応答パターンが変化する例も観察された。CO_2濃度を0.03～20%の範囲で様々に変化させたところFig.2(B)に示すようにCO_2濃度0.03～10%の範囲では濃度の増加と共に応答が小さくなり、10～20%の範囲では逆に応答が大きくなった。しかし、これは電極法の応答特性とは異なるので今後、この点を解析する必要があると結論された。

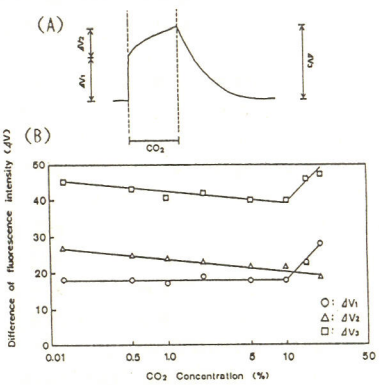


Fig.2 Dependence of CO_2 concentration (less than 20%) on the response of the fluorescence

2C29

単一細胞（プロトプラスト）中での電気化学測定

東北大学工学部　○板橋武之、阿部孝之、末永智一、内田　勇

Electrochemical Measurement in a Living Protoplast.

T.Itabashi, T.Abe, T.Matsue, I.Uchida (Faculty of Eng., Tohoku Univ.)

1．目的　実際の生きた単一細胞内での電気化学測定は、生体内で発現している複雑で巧妙な機能の解明にとって大変重要である。しかし、このような非常に微小な領域での電気化学測定は、その微小さ故に大変困難であった。一方、演者らは既に単一細胞内での測定に使用可能な超微小電極の作製法に関する検討を行い[1]、銀の無電解メッキ法を応用することにより電極の作製に成功している[2]。そこで、今回はこの電極を用いて単一細胞（プロトプラスト）中での酸素濃度の測定を行ったので報告する。

2．方法　電極は、細線化したガラスキャピラリーの内部に、銀鏡反応により銀を析出させ、作製した。この電極の先端部の電子顕微鏡写真をFig.1に示した。細胞には、クダモ目ハネモのプロトプラストを用い、海水をみたしたシャーレ内で測定を行った。電気化学測定はＳＣＥを対極とした二極式で行い、アルミニウム製シールドボックス内で顕微鏡観察下、大気開放で行った。

3．結果　Fig.2a,bに海水中での酸素還元反応のサイクリックボルタモグラム（ＣＶ）を示す。酸素飽和下での電流値は、大気開放下での電流値の５倍になっており、測定される電流値は酸素濃度に対してよい直線性を示した。これらの結果から、検量線を作製した。Fig.2cにプロトプラスト中での酸素還元反応のＣＶを示す。測定された電流値から、プロトプラスト内の酸素濃度はほぼ大気中の酸素濃度に等しいことがわかった。また、海水中での測定電流値には、プロトプラスト中での測定前後で、相違がみられないことから、測定中、電極の被毒はほとんどないと思われる。

現在、光照射や、外的状況（酸素濃度、二酸化炭素濃度）の変化に対するプロトプラスト内の酸素濃度変化について検討中である。また、細胞膜を介したインピーダンス測定についても検討中である。

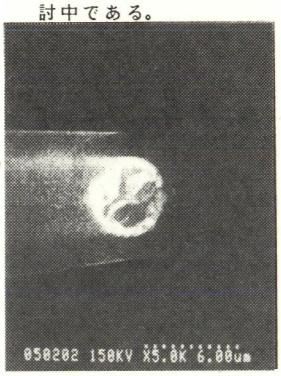


Fig.1 SEM of the electrode.

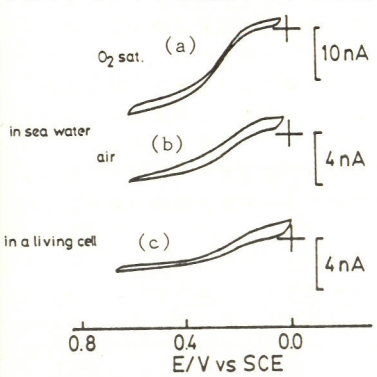


Fig.2 CV of the O_2 reduction.

1)板橋、阿部、末永、内田、本協会56回大会要旨集 p.251.
2)板橋、阿部、末永、内田、第4回生体機能関連化学シンポジウム要旨集 p.285

2C30

固定化タバコプロトプラストの表面電位測定

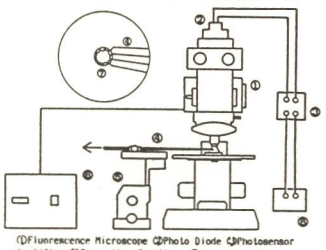
東京農工大学応用生物工学*，岡崎国立共同研究機構基礎生物学研究所**　○谷　洋之*，松岡英明*，長田敏行**

Surface Potential Change of a Immobilized Single Tobacco Protoplast Detected with Potential Sensitive Dye

H.Tani*,H.Matsuoka* and T.Nagata**(*Dept.Biotechnology,Tokyo Univ.Agricul.Technol.,**Okazaki National Institute for Basic Biology)

1．目的：細胞電位と細胞活性は相互に関連している。この関係を基に細胞電位変化の解析を行えば、細胞活性に関する重要な知見をあたえると考えられる。そこで本研究は細胞単位での電位変化の解析を行うために電位感受性蛍光色素を用いて、刺激に対する応答を光学的に解析することを目的としている。

2．方法：タバコ(Nicotiana tabacum "Xanthi nc")の葉より酵素処理を二段階に分けて行い、最初の酵素処理（マセロザイムR-10，0.5%;デキストラン硫酸K塩，0.5%;マンニトール,0.6M;pH5.8）で細胞壁のある単離細胞を調製し、次の酵素処理（セルラーゼオノズカR-10，2.0%;マンニトール，0.6M;pH5.2）でプロトプラストの調製を行った。この単離細胞及びプロトプラストを電位感受性蛍光色素、メロシアニン540：5-[(3-sulfopropyl-2(3H)-benzoxazolylidene)-2-butenylidene]-1,3-dibutyl-2-thiobarbituric acid（λ_{ex}=500nm,λ_{em}=572nm(水))20μMを含む水溶液に懸濁させた。これをFig.1のように落射蛍光顕微鏡下（励起フィルターBP545,吸収フィルターDM580+0530）で細胞一個を吸引固定した。この細胞に励起光をあてた。蛍光強度は鏡頭に設置したフォトダイオードで連続的に測定した。



①Fluorescence Microscope ②Photo Diode ③Photosensor Amplifier ④Supporting Capillary ⑤Micromanipulator ⑥Lamp Box ⑦Protoplast ⑧Recorder

Fig.1 Experimental Setup for the Measurement of the Fluorescence Intensity Change of a Single Cell of Tobacco Leaf

3．結果：二段階酵素処理法により、柵状組織細胞、海綿状組織細胞、プロトプラストを各々調製することが出来た。これらの細胞をM540で染色し蛍光観察を行ったところ、細胞の形状が整っているものよりも、つぶれている細胞の方が強く蛍光を発しているのが観察された。そして、励起光を照射し続けると、蛍光強度が減衰することが認められた。Fig.2に示すように励起光をあてた瞬間、極めて強い蛍光を発するが、次第に減衰して2～3分後に定常になった(Fig.2)。また励起光を30秒間あて、1分間励起光を止めた後、再びあてる操作を繰り返し行ったところ、Fig.3に示すように励起光をあてた瞬間は強い蛍光を発し、引き続き強度が減衰することが観察された。この蛍光強度変化は、そのまま細胞電位変化を反映していると思われる。次に励起光照射下でプロトプラストにCO_2ガスをあてたところガスを供給している間蛍光強度が増大することが観察された。

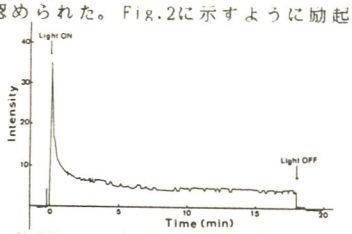


Fig.2 Fluorescence of a Intensity of a Single Cell of Tobacco Leaf in Responce to Successive Excitations

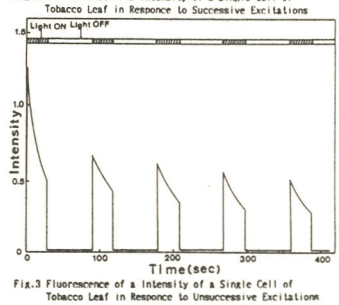


Fig.3 Fluorescence of a Intensity of a Single Cell of Tobacco Leaf in Responce to Unsuccessive Excitations

D 会 場

シンポジウム：**分子機能電極に関する新展開**

1D03～1D30

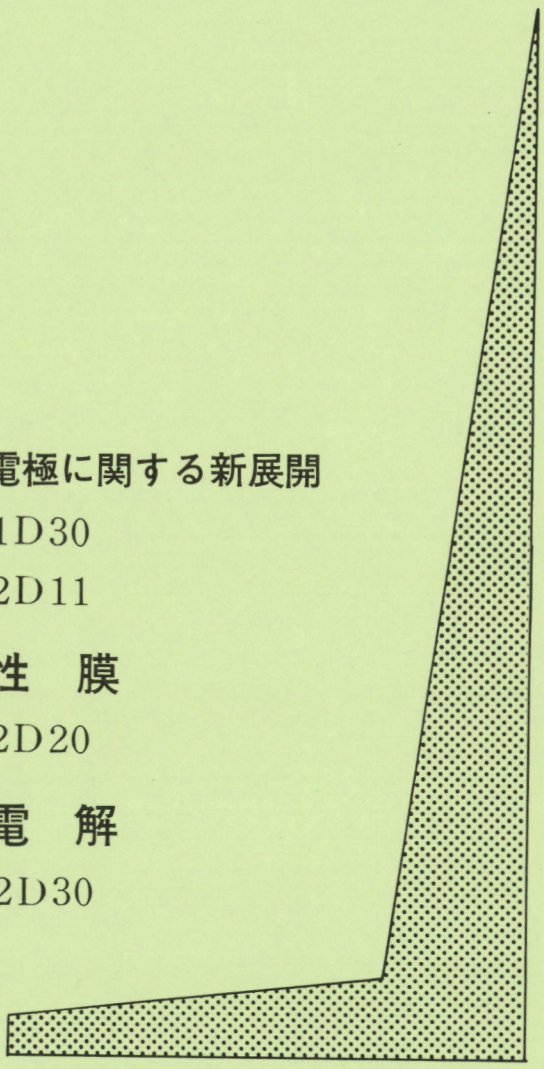
2D01～2D11

機 能 性 膜

2D17～2D20

工 業 電 解

2D23～2D30



1D03 **種々の金属で修飾したCu電極上でのCO_2の電気化学還元（II）**

（千葉大学工学部）　○村田　暁、堀　善夫

The Electrochemical Reduction of CO_2 at Cu Electrodes Modified with Various Metals.

Murata A. and Hori Y. (Chiba Univ.)

1）　Cu電極上でCO_2を電気化学的に還元すると、メタンやエチレンなどが生成する。このCu電極に、ここでは4種のsp金属を同時電析法により修飾し、CO_2還元生成物の変化を調べ、反応機構に関する検討を行った。
2）　0.1～2.0μMの金属イオンを電解液に添加し、CO_2を還元すると同時にCu電極を修飾した。CO_2をカソード溶液に流通させながら、一定電流、18℃で還元を行った。その他は既報による。
3）　図1にHgイオン1.0μMを添加した場合の、CO_2還元生成物の経時変化を示す。ぎ酸の電流効率は、100からその時間での気相生成物の合計値を引いて求めた。顕著な経時変化はみられないが、時間と共にぎ酸の生成が優勢になってくる。COも約25%程度生成している。Snイオン1.0μMを添加した場合には、約25分でCOが最大値約60%に達し、それ以降にぎ酸の生成が有利になってくる。図2にはSnの電着量に対する、COとぎ酸の電流効率を示す。Snイオン濃度の違いにより、ばらつきがあるが、前回報告したCd修飾の場合と同様に、見かけの被覆率が1～2のところでCOの電流効率が最大値を示し、さらに電着量が多くなると、ぎ酸の生成が有利になる。

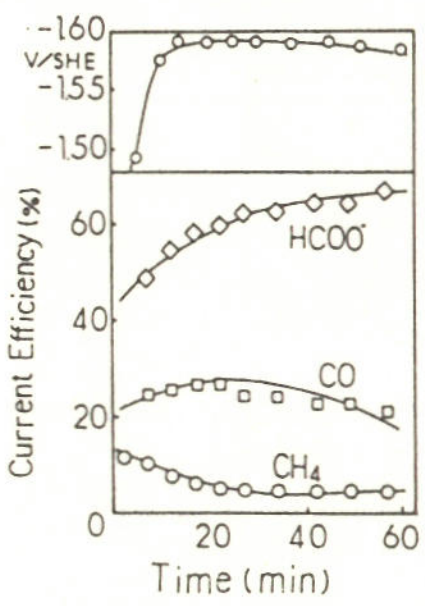


図1　Hg^{+} 1.0μM共存時のCO_2還元生成物の経時変化
0.1M $KHCO_3$, 18℃, 5.0mA/cm²

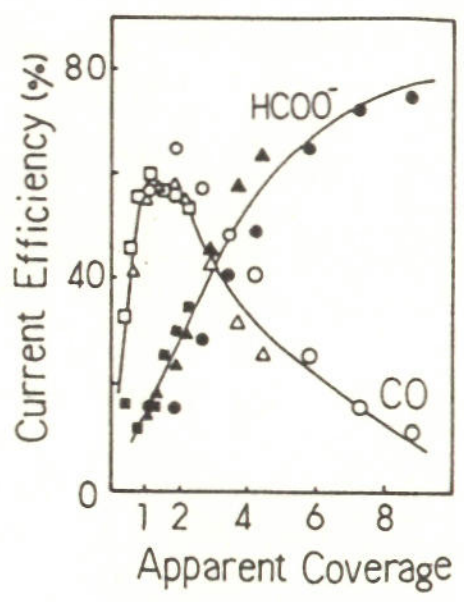


図2　Snの見かけの被覆率に対するCOとぎ酸の電流効率
0.1M $KHCO_3$, 18℃, 5.0mA/cm²
Sn^{2+} = ■□ 0.5μM ▲△ 1.0μM ●○ 2.0μM

Cd,Sn,Hg,Pb等のsp金属の単独電極上では、ぎ酸が主生成物であり、COの生成は10%以下である。Cu電極上でもCOの生成は5%以下に過ぎない。ところが、Cd,Sn,HgをCu電極上に修飾すると、CO生成の顕著な増加が見られた。微量の電着で生成物分布が大きく変化することから、析出金属はその量が少ないときは、分散してad-atom状であると考えられる。CO生成は見かけの被覆率が1～2のところで最大となった。一方、Pbを修飾した場合には、電着量が少ない領域で、若干のCOの増加(～10%)があったが、主としてぎ酸の増加が見られた。Cd,Sn,Hg修飾によってCOの生成が増加する理由とは次の二つが考えられる。1)電着した金属上でCOが生成している。2)修飾金属の触媒毒作用。（図3にCu電極上での反応機構モデルとともに示す。）修飾金属の存在により、②の反応が何等かの妨害を受けるか、あるいはCOの吸着力が弱められるかで、中間種COが、③により生成物として出てくる。また、電着量が多くなることで、①の経路も妨害され、④としてぎ酸が生成するとも考えられる。いずれの仮説が正しいかについては、Sn電極へのCuやCdの修飾によって、現在検討中である。

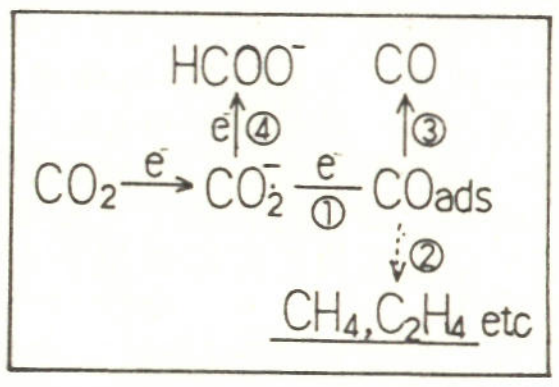


図3　Cu電極上での反応スキム

1D04 **種々の金属で修飾したPt電極上でのCO_2の電気化学還元**

（千葉大学工学部）　○村田　暁、堀　善夫

The Electrochemical Reduction of CO_2 at Pt Electrodes Modified with Various Metals.

Murata A. and Hori Y.　(Chiba Univ.)

1）　CO_2の電気化学還元を、過電圧の切下げという観点から、Ptを基板電極とし、種々の金属を修飾して行った。その結果を、AuやNi基板電極へのCu修飾の場合と比較した。
2）　Pt平滑電極（2cm×2cm,99.99%）は、熱濃硝酸で処理した。修飾法は主に同時電析法を用いた。実験方法は既報による。
3）　Pt電極でCO_2の還元を行うと、メタンが0.1%程度生成するだけで、副反応の水素生成がほとんどである。表1に金属イオンを5.0μM添加した場合の、30分後のCO_2還元生成物の電流効率を示す。電位は十分に負であり、拡散律速で金属の電析が進み、Pt表面を十分に覆っていると考えられるが、生成物の大きな変化はみられない。Ag修飾の場合にCOが、Cu修飾の場合にぎ酸が生成している。このうち、Cuを修飾した場合について詳しく検討した。図1にCu^{2+}を25.0μM添加した場合の気相生成物の電流効率の経時変化を示す。開始直後には水素の生成が大部分を占めるが、次第に減少し、メタン、エチレン、COが増加してくる。しかし、その量はCu電極での値に比べて小さい。液相の分析により、ぎ酸が平均して40%程度生成しており、CO_2の主還元生成物となっている。表2にCu^{2+}の濃度を変えた場合の、通電開始30分後の電流効率を示す。Cu^{2+}濃度の増加と共にCO_2還元生成物は増加しているが、いずれの場合もぎ酸が主生成物である。5.0μM添加した場合には10層程度のCuの電着が期待されるが、ほとんど炭化水素は生成していない。電極電位がCu単独の場合よりも貴であるためとも考えられるが、電流密度を15.0mA/cm²（この時の電位約-1.48Vvs.SHE）としても、ぎ酸が20%程度生成するだけで、メタンとエチレンの生成はほとんど見られなかった。表3にはAuやNi電極へのCuの修飾の結果を示す。5.0μMのCu^{2+}を添加したときに、炭化水素の生成がほとんどないのは同じ傾向である。しかし、Ptへの修飾の場合のような顕著なぎ酸の増加はみられなかった。Ptへの修飾によるぎ酸の増加の原因については検討中であるが、ぎ酸の生成に吸着水素が関与しているとも考えられる。この他、ad-atomで修飾した電極についても検討した。

表1　金属修飾Pt電極でのCO_2還元の結果

	V/SHE	CH_4	CO	HCOO⁻	H_2
Ag/Pt	-1.44	0.1	23.6	4.0	70.4
Cu/Pt		0.0	0.8	15.8	87.0
Cd/Pt	-1.41	0.1	2.0	0.0	90.6
Zn/Pt	-1.24	0.0	0.5	2.4	96.5

金属イオン5.0μM添加、通電開始30分の値
0.1M $KHCO_3$, 18℃ , 5.0mA/cm²　エチレン 0.0%

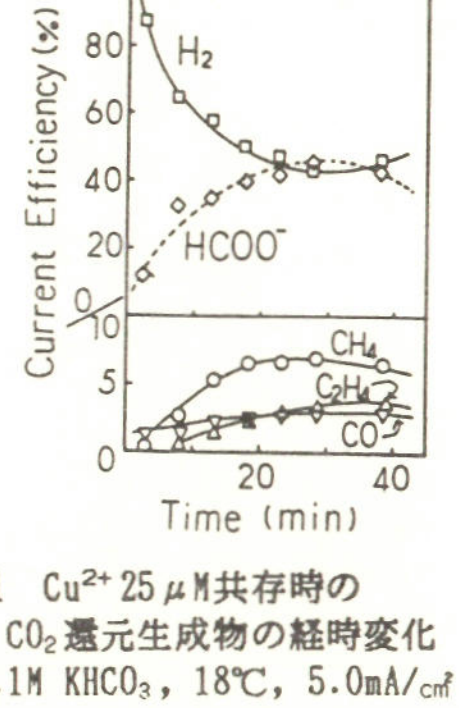


図1　Cu^{2+} 25μM共存時のCO_2還元生成物の経時変化
0.1M $KHCO_3$, 18℃, 5.0mA/cm²

表2　Cu修飾Pt電極でのCO_2還元の結果

Cu^{2+}	V/SHE	CH_4	C_2H_4	CO	HCOO⁻	H_2
2.5μM	-1.24	0.1	0.0	0.1	7.9	95.2
5.0μM		0.0	0.0	0.8	15.8	87.0
10.0μM	-1.34	1.5	0.2	0.0	35.4	62.9
25.0μM	-1.32	6.6	3.1	2.7	46.1	42.6

0.1M $KHCO_3$, 18℃ , 5.0mA/cm²

表3　Cu修飾Au,Ni電極でのCO_2還元の結果

	V/SHE	CH_4	C_2H_4	CO	HCOO⁻	H_2
Cu 5μM/Au	-1.33	0.0	0.0	55.5	9.1	35.4
Cu25μM/Au	-1.45	24.7	8.3	28.5	13.1	25.5
Cu25μM/Ni	-1.60	7.7	0.8	0.0	12.6	73.5
Cu25μM/Pt	-1.32	6.6	3.1	2.7	46.1	42.6

0.1M $KHCO_3$, 18℃ , 5.0mA/cm²

1D05

電極表面上へのシランカップリング剤を用いたCoTPPの固定化とCO_2還元反応

北海道大学　触媒化学研究センター、獣医学部* ○後口隆、荒又明子、数坂昭夫*、延与三知夫

CoTPP Fixation on SnO_2 Electrode by Silane Coupling Reagent and CO_2 Reduction

Takashi Atoguchi, Akiko Aramata, Akio Kazusaka* and Michio Enyo
(Catalysis Research Center, Faculty of Veterinary Medicine*, Hokkaido University)

1、目的；CoTPPは炭酸ガス電解還元に有効な触媒である事が知られている。また金属ポルフィリンに関して、塩基性化合物の配位による触媒活性の向上が報告されている。そこで我々は、高活性な炭酸ガス還元電極を得る事を目的とし、シランカップリング剤(Si-Py)によりピリジンを導入した酸化スズ(SnO_2)電極上へのCoTPPの固定化を行い、電極表面の分光学的観測およびこの電極の炭酸ガス還元反応に対する活性を調べた。

2、方法；酸化スズ(SnO_2)電極の製法は既報[1]によった。電極の調製は以下の方法で行った。(1)Si-Py修飾。電極をH_2O、CH_3OHおよびC_6H_6で洗浄し、(4-[2-(trichlorosilyl)ethyl]pyridine25%-toluene溶液10ml+乾燥$C_6H_6$40ml)混合溶液中で1晩放置した後、真空排気(100℃、1時間)した。(2)CoTPPの固定化。この電極を(CoTPP(1.57×10^{-3}M)-CH_2Cl_2溶液5ml+乾燥$C_6H_6$20ml)混合溶液中で2時間refluxする事により行った。これをC_6H_6および0.5M H_2SO_4で洗浄した後、電極として用いた。(1)および(2)による表面修飾はそれぞれFT-IRおよびUV-VISの、拡散反射スペクトルで確認した。サイクリックボルタモグラム(CV)の観測は3電極式電解槽およびポテンシオスタットを用い、He あるいは CO_2で0.5M Na_2SO_4aq (pH=5)を飽和した後行った。以下、電位はSCEで表示した。

3、結果；上記(1)の処理後の電極表面の拡散反射FT-IRスペクトルに、ピリジン環とSi-O-Siに帰属される吸収が観測された。この事から、Si-Pyは電極表面でのシロキサンポリマー生成により固定化されている事が確認された。また上記(2)の処理をした電極を反応に用いた後、拡散反射UV-VISスペクトルを測定したところ、CoTPPに特有なSoret帯(420nm)の吸収が見られた事から、CoTPPはこの電極上に安定に固定化されている事がわかった。

図1にHeおよびCO_2存在下でのCVを示す。この図に見られる様に、He存在下-0.79Vに見られたピークが、CO_2存在下ではより低電位側の-0.57Vへシフトし、また還元電流が増加した。この電位は水溶性金属ポルフィリンをメディエーターとして用いた系(-1.4V、pH=8.0)[2]や、高い電流効率の得られる金属電極(-1.14～-1.66V、1.0M $KHCO_3$)[3]上での炭酸ガスの還元電位よりも低い。この事から、今回われわれの調製した電極は炭酸ガス電解還元に対し活性である事、およびSnO_2電極のSi-Py修飾は、CoTPPの固定化および活性化に対して有効な方法である事がわかった。

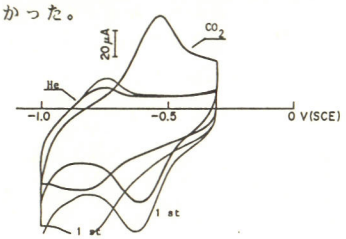


図　1、CV　100mV/sec、0.5M Na_2SO_4aq中 pH=5、室温。

1) A. Katayama, J. Phys. Chem., 84, 376 (1980).
2) K. Takahashi, K. Hiratuka, H. Sasaki and S. Toshima, Chem. Lett., 305 (1979).
3) Y. Hori, K. Kikuchi and S. Suzuki, Chem. Lett., 1695 (1985).

1D06

マクロサイクル錯体-粘土修飾電極の挙動

北海道大学触媒化学研究センター○荒又　明子，東京大学教養学部 金吉　正実，山岸　皓彦，分子科学研究所 木村　栄一

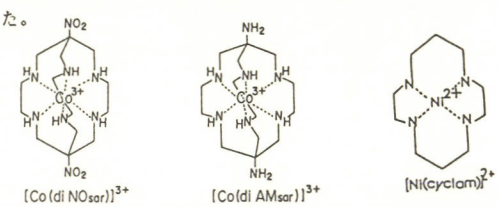
Study of Macrocyclic Metal Complex Ion Modified Clay-Coating Electrode

A. Aramata*, M. Kaneyoshi**, A. Yamagishi**, E. Kimura*** (*Catal. Res. Center, Hokkaido Univ., **School of Arts and Sci., Univ. of Tokyo, ***Inst. for Molecular Sci.)

[緒言] 錯体を取り込んだ粘土修飾電極上の電極反応に関していくつかの興味ある結果が報告されている。これら報告ではカチオン交換性の粘土に金属錯体カチオンを担持させているが、錯体カチオンのリガンドはbpyやphenなどであった。本報告では図1のマクロサイクル金属錯体カチオンを担持した粘土(合成ヘクトライト)修飾電極の電気化学的挙動などを観測し、興味ある結果を得たのでそれらについて報告する。

[実験] 既報の合成法によって金属錯体は作られた。両面研磨したglassy carbon(東海カーボンSC-1,サイズ7×25mm)上に粘土コロイド溶液を載せて室温で乾燥後、これを所定の金属錯体溶液に数10分～数時間浸すことにより錯体-粘土修飾電極が作成された。三極室型電解セルで定電位法により電気化学的測定がなされた。基準電極はSCE、対極はPt電極であり、室温で観測された。

図1.



I　II　III

[結果と考察] 図1における錯体のいずれも上記粘土にイオン交換によって入り込むとサイクリックボルタモグラム(CV)の結果から判断された。図1の錯イオンIとIIではformal電位E_Fとして-0.3V(pH4)と-0.7V(pH9)のレドックスピークがそれぞれ観測され、これらは$Co^{2+/3+}$の反応に基ずくピークであり、錯イオンIIIではE_F=+0.7Vのピークは$Ni^{2+/3+}$に伴うピークであると判断される。錯イオンIの負電位の下限を変化させて観測したCVが図2に示されている。負電位下限が-0.6VではE_F=-0.3Vの可逆なピークであるがその下限が-1.2Vにまで引き下げられると第1回電位掃引時には-0.9Vに大きな負電流ピークが現れた。しかし、第2回目からはそのピークは低くなった。これとともにE_F=-0.3Vのピークは消えてしまい、E_F=-0.5Vに新しいピークが現れた。-0.5Vのピークは第2回目以降電位掃引回数には依存しなかったので電位-0.9Vにおけるピークは錯イオンIの-NO_2→-NHOHへの反応に基ずき、その生成した-NHOH錯体は粘土中では安定であると理解される。これは溶液バルク中での錯イオンIでは観測されなかった複雑な電位依存性である。錯イオンIIとIIIのそれぞれのレドックス反応をメディエータとする反応の定電位電解も試みられた。

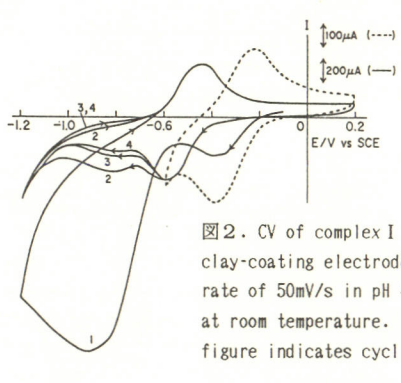


図2. CV of complex I modified clay-coating electrode at sweep rate of 50mV/s in pH 4 buffer solution at room temperature. Number in the figure indicates cycling sequence.

1D07

長鎖ニッケルサイクラムＬＢ膜修飾電極を用いた CO_2 の電気化学的還元 （2）

東京工業大学　工学部　○中村康朗・平田芳樹・秋葉宇一・菅　耕作・藤平正道

Electrocatlytic Reduction of CO_2 on Modified Electrode with LB Films of Long Alkyl Substituted Nickel Cyclam Complexes (2)

Y.Nakamura, Y.Hirata, U.Akiba, K.Suga, M.Fujihira (Tokyo Institute of Technology)

1．目的　演者らは、炭酸ガス還元能を有するニッケルサイクラム(Ni-Cy)の触媒還元メカニズムを探る目的で、Ni-Cy の窒素原子に長鎖アルキル基を導入した両親媒性化合物を合成し、そのＬＢ膜修飾電極を用いて表面濃度や配向、長鎖アルキル置換基の数などの炭酸ガス還元への影響を研究してきた。[1,2]その結果電極表面に吸着した Ni-Cy の重要性が明らかになった。本報では水溶液中の Ni-Cy の炭酸ガス還元に対する pH 依存性や電極材料依存性を調べ、さらに Ni-Cy の６位の炭素原子に長鎖アルキル基を導入した誘導体(C-Cy)を合成してそのＬＢ膜修飾電極の炭酸ガス還元能を検討した。

2．方法　サイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）は$NaHCO_3$ を含む 0.1M $NaClO_4$ 水溶液または、 0.1M TEAP DMF:CH_2Cl_2=1:1 溶液を用いて N_2 下と CO_2 下で、グラシーカーボン（ＧＣ）または金ｱﾏﾙｶﾞﾑ(Au-Hg)電極を用いて行った。

3．結果　Fig.1,2 に Au-Hg 電極とＧＣ電極上の Ni-Cy のＣＶを示す。明らかに CO_2 の還元能に対して電極材料依存性が認められ、表面に吸着した種が活性でることを示している。Fig.3 に、 C-Cy ＬＢ膜修飾電極のＣＶを示す。N_2 下でのＣＶからは、C-Cy の Redox 波は観測できなかった。しかしながら、 CO_2 下で -1.2 V から電流の立上がりがみられる。そこで、溶液中の Ni-Cy と C-Cy の酸化還元電位を調べた。その結果を Table 1 に示す。非水系でのカソードピーク電位は、ほぼ同じ値を示していることから、酸化還元電位のアルキル置換基の影響は少ないと思われる。水溶液中での C-Cy ピーク電位値は測定できないが、 Ni-Cy のそれとほぼ同様であると推定される。Fig. 2(B) の Ni-Cy による CO_2 還元の触媒電流が -1.3 V 付近から立上がることを合せて考えれば、Fig.3 の結果が説明される。

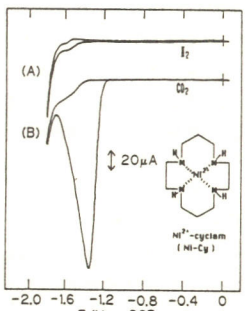


Fig. 1　Au-Hg電極でのNi-Cyの CV

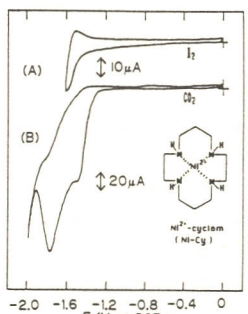


Fig. 2　GC電極でのNi-Cyの CV

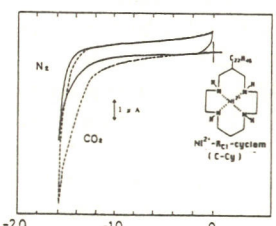


Fig. 3　C-Cy LB膜修飾電極のCV

Table 1　各種ニッケルサイクラムのカソードピーク電位

cyclams	0.1M TEAP in DMF/CH_2Cl_2=1/1 (E / V vs. Ag/AgCl)	0.1M $NaClO_4$ in H_2O (E / V vs. SCE)
1 mM Ni-cyclam-$(ClO_4)_2$ (Ni-Cy)	-1.36	-1.58
1 mM Ni-R_{C_1}-cyclam-$(ClO_4)_2$ (C-Cy)	-1.34	?

(1) 平田、菅、藤平、電化第56回春季年会予稿集、1E32、(1989)
(2) Y.Hirata, K.Suga, M.Fujihira, Thin Solid Films, in press,

1D08

複合めっき電極による有機電解反応（第１報）

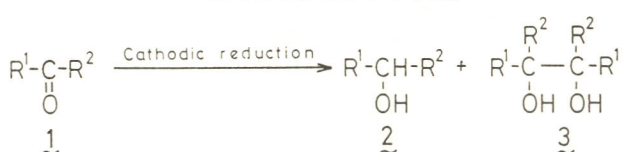
○辺刀義人・淵上寿雄・野中勉・市川宏（東工大・総理工，日本カーボン㈱）

Electroorganic reaction using Composite-plated Electrodes(1)

Y.Kunugi*,T.Fuchigami*,T.nonaka* and H.Ichikawa**(*Tokyo Institute of Technology,**Nihon Carbon,Ltd.)

1目的　水系、特に酸性水溶液中での電解還元反応において、水素発生を抑えるということは、目的反応の電流効率を向上させるという観点で重要である。水素発生を抑えるためには水銀・鉛等の水素過電圧の高い電極を用いる，あるいは４級アンモニウム塩支持電解質を用いる等の常法があるが、いずれも実用的には問題を内包している。本研究では電極として取扱い易いが低水素過電圧のニッケル基板にＮｉ－Ｔｅｆｌｏｎ複合めっきをし、電極表面の疎水性を利用して水素発生を抑えることの可能性の検証を目的とした。

2実験　Ｎｉ－Ｔｅｆｌｏｎ複合めっき電極は、めっき浴としてメタフロンＦｓ（上村工業㈱）を用い、電流密度２０ｍＡ／cm^2，浴温４５℃，通電量４３２ＣでＮｉ電極上に複合めっきをした。作製した電極の水との接触角は１０８－１２１°であった。この複合めっき電極を用い，５％硫酸水溶液：ＭｅＯＨ＝４：１溶液中種々のカルボニル化合物，活性オレフィン類等の陰極還元反応を行い非めっきＮｉ電極を用いた場合の電流効率と比較した。電解は、Ｈ型セルを用い基質濃度５０ｍＭ，通電量１Ｆ／ｍｏｌで定電流電解をおこなった。



3結果　表１に示すように複合めっき電極を用いた場合には非めっきＮｉ電極を用いた場合に比べて著しく電流効率が向上しており、疎水性機能が発現されたものと思われる。なお、複合めっき電極で得られた電流効率は鉛電極のそれに匹敵するものであった。

Table 1　Cathodic reduction of carbonyl compounds(1) at Ni-Teflon composite-plated and unplated Ni cathodes in aqueous sulfuric acid

Entry no.	Carbonyl compound 1	Current density mA/cm^2	Current efficiency for reduction product(%) At composite-plated cathode 2	3	At unplated cathode 2	3
1	Ph-C(=O)-H	10	72	0.0	32	0.6
2[a]	Ph-C(=O)-H	10	77	0.3	35	0.6
3	Ph-C(=O)-H	5	79	0.0	41	1.5
4	Ph-C(=O)-Me	10	46	0.0	13	0.0
5[b]	Me-C(=O)-Me	10	18	0.0	1	0.0

a)Repeated electrolyses using the same cathode as those used in Entry 1.
b)260C of charge were passed through 50ml of 5% sulfuric acide containing acetone in 50 vol.%.

1D09

微小くし形電極（5）：積層段差くし形電極による高感度ボルタンメトリ

（ＮＴＴ基礎研究所）○丹羽　修、森田　雅夫、田部井　久男

Interdigitated Array Electrodes (5) : High Sensitive Voltammetry of Vertically Separated Interdigitated Array Electrodes

Osamu NIWA, Masao MORITA and Hisao TABEI, *NTT Basic Research Laboratories*

（緒言）　かみ合ったくし形電極で、一方の電極を測定物質の酸化電位に他方を還元電位にして得られる限界電流は、ほぼ電極間隔に逆比例して増加する。２本の電極が薄い絶縁膜により分離されたくし形電極では電極間隔を通常の平面くし形電極より小さくすることができ、大きな電流密度が得られる。また、電極間を短時間で活性種が拡散するため後続化学反応の影響を受けずに目的物質の酸化還元反応を調べることができる。今回はｻﾌﾞﾐｸﾛﾝｵｰﾀﾞｰの電極間隔を持つ段差くし形電極を用いた酸化還元種の高感度測定、及び選択性について報告する。

（実験）　段差くし形電極（図１）は既に報告した方法に準じて作製した(1)。くし形電極をﾃﾞｭｱﾙﾎﾟﾃﾝｼｵｽﾀｯﾄに接続し、種々の濃度のﾌｪﾛｾﾝのCyclic Voltammetry (CV)を測定して感度を評価した。また、水溶性ﾌｪﾛｾﾝとL-ｱｽｺﾙﾋﾞﾝ酸の混合溶液を測定し、ﾌｪﾛｾﾝの選択的な検出についても検討した。

（結果）　電極幅：１μm、電極間隔：0.3μmの段差くし形電極を用いてＣＶの限界電流のﾌｪﾛｾﾝ濃度依存性を測定した結果を図２に示す。酸化側電極でﾌｪﾛｾﾝ濃度100nMから１mM,還元側で10nMから１mMの範囲で良い直線性が得られた。還元側電極は０Ｖに固定しており充電電流の影響を受けないため酸化側より高い定量性が得られた。段差くし形電極では電極間を活性種が短時間で拡散するため後続化学反応に影響されずに目的物質を測定できる。図３に１mMの水溶性ﾌｪﾛｾﾝと６mMのL-ｱｽｺﾙﾋﾞﾝ酸を含むリン酸緩衝溶液のＣＶ測定結果を平面くし形電極（電極幅：５μm、間隔：５μm）の結果と比較して示す。平面くし形電極では酸化側にﾌｪﾛｾﾝにﾒﾃﾞｨｴｰﾄされたL-ｱｽｺﾙﾋﾞﾝ酸の酸化ﾋﾟｰｸが観測され、還元側に現われるﾌｪﾛｾﾝの還元電流は小さい。一方、段差くし形電極では酸化、還元側ともに限界電流が観測され、捕捉率も大きい。電極間隔の小さい段差くし形電極では酸化されたﾌｪﾛｾﾝがL-ｱｽｺﾙﾋﾞﾝ酸へ電子移動を起こす前に還元側電極に捕捉されるため、L-ｱｽｺﾙﾋﾞﾝ酸の影響の少ない電流応答が得られるものと考えられる。

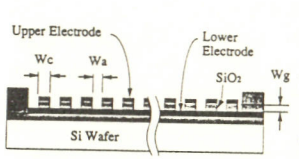


図１．段差くし形電極の構造

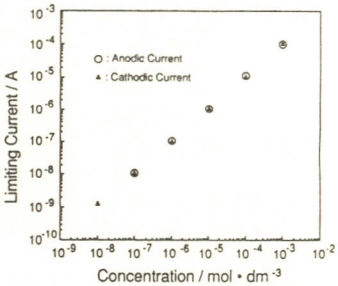


図２．限界電流のﾌｪﾛｾﾝ濃度依存性

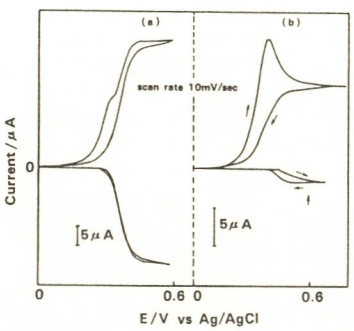


図３．水溶性ﾌｪﾛｾﾝ,L-ｱｽｺﾙﾋﾞﾝ酸水溶液のＣＶ測定結果
ａ．段差くし形電極
（電極幅５μm、間隔 0.5 μm）
ｂ．平面くし形電極
（電極幅５μm、間隔５μm）

1. O.Niwa, M. Morita and H. Tabei, J. Electroanal. Chem., Preliminary note in press.

1D10

ＰＱＱ酵素と電極との電子移動制御

東京工業大学工学部生物工学科　○篠原寛明，GOLAM FARUQUE KHAN，相澤益男，碇山義人

Electron Transfer Control of PQQ-enzyme on Electrodes

H.Shinohara, G.F.Khan, M.Aizawa, Y.Ikariyama (Tokyo Inst. of Tech.)

１．ピロロキノリンキノン（ＰＱＱ）を補酵素とする酵素は、呼吸鎖脱水素酵素として重要な働きを担うものが多く、ユビキノンやチトクロムｃへの電子伝達を行うことが報告されている。本報ではＰＱＱを補酵素とする酸化還元酵素を電極上に電位印加により吸着固定し、電子移動制御の可能性を検討した。さらにＰＱＱ酵素と電極との電子移動を効率よく行い得る分子機能電極の設計を目的として、酵素を吸着した電極上に分子インターフェイスとしてポリピロール薄膜を被覆形成し、電子移動特性を明らかにした。

２．ＰＱＱを補酵素とする酸化還元酵素としてGluconobacter sp.由来のD-フルクトースデヒドロゲナーゼ（ＦＤＨと略す。 EC 1.1.99.11、東洋紡製）を用いた。5 mg/mLのＦＤＨを溶解したリン酸緩衝溶液(pH 6.0)に表面を清浄にした白金板電極（0.5 cm x 0.5 cm）を浸漬し、電位設定下所定時間ＦＤＨを電極上に吸着固定した。対極には白金板、参照電極には銀塩化銀電極を用いた。作用極に吸着した酵素量は、加水分解後o-フタルアルデヒドを用いて蛍光定量した。吸着酵素の活性は、フェリシアンイオンを電子受容体とする比色法により測定した。吸着したＦＤＨと白金電極との電子移動は、電極を十分洗浄後、緩衝溶液(pH 4.5)中でサイクリックボルタンメトリー、微分パルスボルタンメトリーを行い検討した。ポリピロール薄膜の被覆形成は、0.1 M ピロール，0.1 M 塩化カリウム水溶液中で定電位電解酸化によって行い、電気量で形成量を制御した。

３．白金電極の電位を10分間一定に保持し、ＦＤＨの吸着固定を行った後、電極表面に吸着したＦＤＨのタンパク質量と活性を測定した結果をFig.1 に示す。ＦＤＨの等電点は5.0 であり、吸着溶液中では負に荷電していると考えられ、静電作用により設定電位が正になるほど吸着量が増大するものと期待したが、自然電極電位（約0.36V vs.Ag/AgCl）より正および負方向の電位に設定することにより吸着量が増大することが示された。一方吸着したＦＤＨの酵素活性は0.5 Ｖおよび０Ｖで極大を示した。0.5 Ｖより正および０Ｖより負の電位域では、タンパク質構造の不可逆的変化が生じ、活性低下が生じたものと考察された。0.5 ＶでＦＤＨを電気吸着した白金電極の緩衝液での微分パルスボルタモグラムをFig.2 に示す。0.15 Ｖに酸化ピーク、0.12 Vに還元ピークが認められ、ＦＤＨのＰＱＱ部位と白金電極との間で電子授受が可逆的に行われることが示された。しかしピーク電流値は掃引ごとに減衰し、酵素の脱離が示唆された。次いでＦＤＨの吸着後6 mC/cm²の重合電気量でポリピロール薄膜を電極上に被覆形成した。ポリピロールを被覆後電極のＦＤＨ活性は、薄膜形成前に比べ約1/10となったが、緩衝液中で安定なＦＤＨの酸化還元波が測定され、ピーク電位もＰＱＱの酸化還元波のそれにより近づいた。

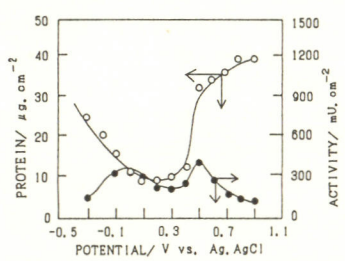


Fig.1 Dependence of FDH adsorption on electrode potential.

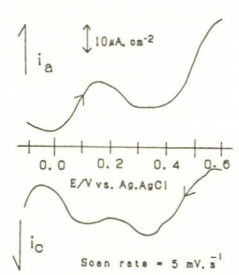


Fig.2 Differential pulse voltammograms of FDH adsorbed on Pt electrode.

1D11

ＧＯｘ固定高分子修飾電極のＦＩＡ検出素子としての特性評価

東京農工大学　工学部　○池田　信，大坂　武男，小山　昇

Characteristics of GOx-Immobilized Polymer Modified Electrode as an Electrochemical FIA Detecter

S.Ikeda,T.Ohsaka,N.Oyama(Tokyo Univ. of Agr.&Tech.)

（目的）酵素の基質に対する優れた特異性および選択性と電気化学的検出法の利点を結び付けた”酵素固定化学修飾電極”が注目されてきている。最近我々は，炭素電極上にコバルトポルフィリン電解重合膜とグルコースオキシダーゼ酵素膜を積層被覆した全固体型アンペロメトリックグルコースセンサの作製および特性評価について報告した[1]。ここでは，この積層被覆グルコースセンサのフローインジェクション分析（ＦＩＡ）検出素子としての特性評価について述べる[2]。

（方法・結果）本センサ系では，酵素反応にて消費される酸素量をアンペロメトリックに測定し，その減少電流値より基質であるグルコース濃度を求めることができる。内膜であるmeso-tetra(o-aminophenyl)cobalt porphyrin（Co(Ⅱ)TAPP）の電解重合膜（poly-Co(Ⅱ)TAPP）膜は酸素を触媒還元する(Fig.1)。

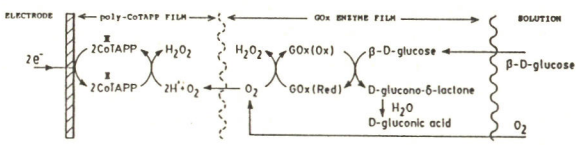


Fig.1 A schematic depiction of the overall electrode/enzyme reactions.

本センサはグルコースの各インジェクションに対して再現性の良い，そして濃度・流速依存性のある電流応答を与えた。

Fig.2にグルコース濃度に対する減少電流値のプロットを示すが，ダイナミックレンジは酵素固定化量（Γ GOx）に依存しΓ GOx = 0.071mgcm⁻²の時に1～100mMであり，これは１カ月以上にわたって安定であった。また１時間以上にわたる連続インジェクションにおいても安定な応答を与え，以上のことより本センサが全固体型ＦＩＡグルコースセンサとして有効であることがわかった。

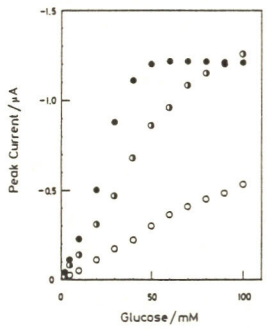


Fig.2 Typical calibration curves for glucose. The amount of GOx in the enzyme film: (●)0.71, (▲)0.14, (○) 0.071mg cm⁻².

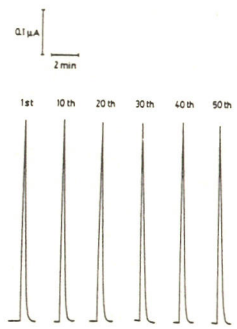


Fig.3 Responses for repetitive injections of glucose.

1) N.Oyama,T.Ohsaka,M.Mizumuma and M.Kobayashi; Anal. Chem.,60,2534(1988).
2) N.Oyama,T.Ohsaka and S.Ikeda; J.Macromol.Sci-Chem., in press.

1D12

機能性修飾電極を用いたチトクロムｃの in-situ 分光電気化学測定

（熊本大工）　○谷口　功，吉田健二，安河内一夫

In-situ spectroelectrochemical measurements of cytochrome c using a promoter modified electrode

I. Taniguchi, K. Yoshida, K. Yasukouchi (Kumamoto Univ.)

１．チトクロムｃは、機能性プロモーターを修飾した電極上で直接的な電子移動が生じる。この機能性プロモーター修飾ミニグリッド電極を光透過性薄層電極（ＯＴＴＬＥ）セルに用いると、チトクロムｃの in-situ 分光電気化学測定が可能となる。本研究では、このＯＴＴＬＥセルを用いて紫外－可視（UV-Vis）及び円偏光二色性（CD）スペクトルを測定し、チトクロムｃの酸化還元に及ぼす構造変化や溶液条件の影響を評価した。

２．ＯＴＴＬＥセルは、２枚の合成石英板の間にスペーサーを挟み合わせたものを作製した。作用極には、６－メルカプトプリン修飾金ミニグリッド電極を用いた。また、チトクロムｃの修飾剤には、４－クロロ－３，５－ジニトロ安息香酸（CDNP）を用いた。

３．本研究で用いたＯＴＴＬＥセルは、200 nm 程度の紫外部までの測定が可能であり、また、還元剤などの添加剤を加える必要がないので、高感度に、しかも容易に還元体のスペクトルが測定できる。Fig. 1 にこのセルを用いて測定したチトクロムｃの UV-Vis 及び CD スペクトルを示す。低濃度（～ 20 μM）のチトクロムｃ溶液を用いて UVスペクトルより求めた酸化還元電位（Ｅ°'）は、pH が 4～7 の間ではほぼ一定であるが、pH=3より酸性側及び pH=8 よりアルカリ性側に於て陰電位シフトした。また、支持電解質や緩衝溶液の違いによってもＥ°'は異なった値となった。これらは、0.2 mM チトクロムｃを用いて可視部のスペクトルから算出した値とよく一致した。

このセルを用いてpH，支持電解質，緩衝溶液の違い及びチトクロムｃの精製過程で生じる各種成分について、チトクトムｃの200～400 nm の CD スペクトルを測定すると、220 nm の負のピークの大きさが pH，支持電解質，緩衝溶液などの違いやチトクロムｃの各種成分によって異なることが認められた。例えば、チトクロムｃのオリゴマー成分や CDNP 修飾チトクロムｃについて、修飾剤の導入量が多くなるにつれてＥ°'は陰電位シフトし、CD スペクトルの 220 nm のピーク強度が減少した（Fig. 1）。CD スペクトルにおいて、250 nm より短波長側のシグナルは蛋白質の骨格構造の違いを反映することを考えれば、220 nm のピーク強度の低下は、チトクロムｃの骨格構造が幾分ルーズになっていることを示している。

また、ヘムに基づくと考えられる 400 nm付近の CD スペクトルも各種溶液条件によって違いが見られ、ヘム周辺の状態の変化も認められた。

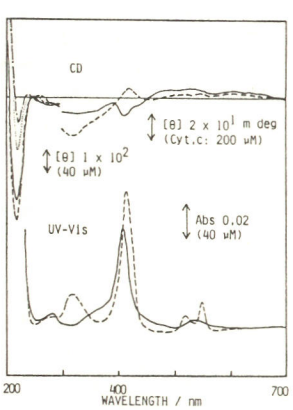


Fig. 1 UV-Vis and CD spectra of purified (ferri:——, ferro:----) and oligomeric (ferri:-·-·, ferro:·····) cytochrome c in B & R buffer solution (pH=7) containing 0.1 M NaCl.

1D17 分極性油水界面のリン脂質単分子膜による修飾

京都大学　農学部　○垣内隆　近藤徹弥　小谷充慶　千田貢

Modification of polarized oil-water interface with phospholipid monolayers

Takashi KAKIUCHI, Tetsuya KONDO, Mitsuyoshi KOTANI, and Mitsugi SENDA, Department of Agricultural Chemistry, Kyoto University

［目的］油水界面はそれ自体、生体表面のもっとも単純なモデル系と見なすことができるが、界面にリン脂質単分子膜を導入することにより生体表面の機能をよりうまく再現できる場が得られると期待される。演者らは、分極性油水界面にリン脂質単分子膜を作り、その基本的諸性質（相変化、、加電圧に対する安定性、イオン透過性等）を電気化学的に検討してきた。それによると、油水界面に形成されたリン脂質単分子膜は、イオンの透過をほとんど阻害しない。この事実は、界面の修飾により分極性油水界面に機能性を付与していくという点からも、また、脂質二分子膜のイオン透過機構を考える上でも重要である。本研究では、鎖長のことなる三種のフォスファチジルコリン（ＤＬＰＣ、ＤＰＰＣ、ＤＢＰＣ）について、ＰＣ単分子膜の相変化にともなうイオン透過性の変化を交流インピーダンス法を用いて詳細に調べることを目的とした。

［方法］ 0.1 mol dm^{-3} テトラペンチルアンモニウムテトラフェニルボレート（TPnATPB）と 10 μmol dm^{-3} DLPC, DPPC, またはDBPCを含むＮＢ＋１０％トルエン－クロロホルム（３：２）溶液を 0.1 mol dm^{-3} LiCl水溶液に接触させて、吸着法により界面にPC単分子膜を作った。交流サイクリックボルタモグラムの実成分と虚成分を周波数分析器で記録した。

［結果］ ＤＬＰＣ単分子膜は、TMA^+ TEA^+ のk^0 を大きく増加させた。この傾向は温度が高いほど、またTMA^+よりもTEA^+の方が顕著であった。これは、脂質単分子膜がイオン移動の障壁になるという直観的な予想とは逆の結果である。この見かけのk^0の増大はいわゆる二重層効果で説明できる。飽和ＤＬＰＣ単分子膜は界面の零電荷点を１７０ｍＶ負（油相に対して水相の電位が負）にシフトさせることがわかっている。このために，TEA^+の移動電位では膜の存在によって表面電荷密度が0.9 μC cm^{-2} から-1.2 μC cm^{-2} に逆転する。これを考慮して二重層補正を行うと、TEA^+のk^0は同じオーダー（～５ｘ10^{-1} cm/s、２５℃）となる。二重層効果を別とすると、リン脂質膨張単分子膜自体はイオン移動の速度論的な障壁とはならず、速度はおもに水→油（ＮＢ）への移動過程できまる。これとは対照的にＤＢＰＣ膜は測定した全温度範囲でk^0 を低下させた。その大きさはほとんど温度に依存しない。さらに、TMA^+とTEA^+を比べると、膜なしやＤＬＰＣ膜では$k°$（TEA^+）＞k^0（TMA^+）であるが、ＤＢＰＣ膜では$k°$（TEA^+）＜k^0（TMA^+）となり、イオンのサイズ効果が明確に出てくる。また、膜がない場合やＤＬＰＣ膜の場合には、αが０．５近傍にあるのに対して、ＤＢＰＣ膜では特に低温側で0.25付近にまで減少した。これらの事実は、ＤＢＰＣ膜ではイオン移動過程が、水→油への単純な移動とは異なる膜律速過程であることを示唆する。ＤＬＰＣ膜とＤＢＰＣ膜との差異が、単に炭化水素鎖長の違いによるのでなく膜の相転移によるものだとすれば、ＤＰＰＣ膜の温度変化による相転移にともなって同様の変化が見られるはずである。事実、微分容量変化を指標としたＤＰＰＣ膜の相転移とTEA^+の速度定数の比k^0（ＤＰＰＣ）／k^0（ｂａｓｅ）変化はよく対応した。

1D18 細胞膜酵素修飾電極における間接及び直接バイオエレクトロカタリシス

京都大学農学部　○池田篤治，宮岡修二，三原達也，千田貢

Indirect and direct bioelectrocatalysis at electrodes modified with membrane-bound dehydrogenases.

T.Ikeda,S.Miyaoka,T.Mihara and M.Senda; Department of Agricultural Chemistry, Kyoto University

１）いくつかの細菌細胞膜酵素の反応は、膜中のユビキノンを介して呼吸電子伝達鎖にリンクし、酸素を最終電子受容体とする。ここでユビキノンを電子伝達メディエータとして、電極を電子受容体とすれば基質の電気化学的酸化が出来る。我々は、グルコン酸デヒドロゲナーゼ（ＧＡＤＨ）修飾カーボンペースト電極においてこのことが可能であることを示した［１］。我々は又ＧＡＤＨが直接電極との電子伝達共役をすることも見出している［２］。ＧＡＤＨは３つのサブユニットからなる複合タンパク質で、基質反応部位とユビキノンへの電子供与部位が異なるとされている。ここでは同様な構造を持ついくつかの細菌細胞膜酵素について、電極との間接及び直接電子伝達共役の可能性について調べた。カーボンペースト以外の電極を用いた場合についても検討を行った。

２）ＧＡＤＨ、アルコールデヒドロゲナーゼ（ＡＤＨ）は精製標品を、フルクトースデヒドロゲナーゼ（ＦＤＨ）は市販の部分精製標品を用いた。これらの酵素をカーボンペースト等の電極上にディップコーティング等の方法で吸着固定化修飾した。電気化学測定はAg/AgClを参照電極とする三電極方式で行った。

３）図１にＦＤＨ固定化カーボンペースト電極を用いて記録したサイクリックボルタンモグラム（ＣＶ）を示す。ｐ－ベンゾキノン（ＢＱ）の酸化還元波（図１ａ）は溶液中にフルクトース（Ｆｒｕ）を加えると酸化ピークより正の電位でアノーディック電流の顕著な増加が見られ（図１ｂ）、ＢＱをメディエータとする間接電子伝達共役が示唆される。図１ｂはまた酸化ピークより負の電位においても小さいがアノーディック電流が増大することを示しており、直接電子伝達共役も起こることを示唆している。このことはＢＱ非存在下での実験で確かめられた。電気化学的挙動はＧＡＤＨの場合とよく似ており、ＡＤＨの場合にも同様な結果を得た。電極にPyrolytic Graphite（basal面），Auを用いた場合にも直接電子伝達共役が見られた。

［１］T.Ikeda,K.Miki,F.Fusimi,M.Senda,Agric.Biol.Chem., 51 (1987)747.

［２］T.Ikeda,F.Fushimi, K.Miki,M.Senda,Agric.Biol. Chem.,52(1988)2655.

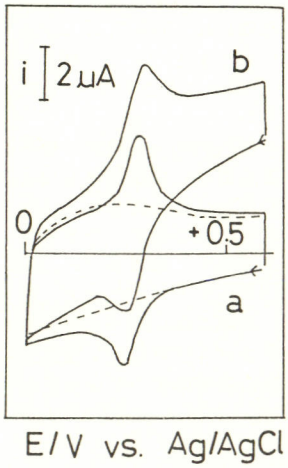


Fig.1 Cyclic voltammograms recorded with a film-FDH-CPE in pH 4.5 MacIlvaine buffer(broken line) and 0.1 mmol/dm^3 BQ in the absence (a) and presence(b)of 20 mmol/dm^3 fructose.

1D19 固体型基準電極（II）　固体膜及び電気化学的性質の検討

テルモ㈱技術開発部　埼玉大学工学部*　山口秀一郎、内田直人、下村　猛、石塚知生*、勝部昭明*

Solid-state reference electrode (II).A study for membranes and electrochemical properties.

Terumo Co. Ltd., Saitama Univ.*　S.YAMAGUCHI,N.UCHIDA,T.SHIMOMURA,T.ISHIZUKA*,T.KATSUBE*

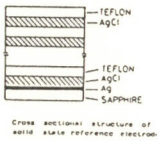
＜はじめに＞半導体微細加工技術を利用してセンサーの微小化及び固体化に関する研究開発が盛んに行なわれている。有機薄膜作製技術としてポテンシャルの高い中性原子ビームスパッタ法を用いて作製したＰＴＦＥ（ポリ四フッ化エチレン）とＡｇＣｌとの薄膜積層体について調べた結果、これを用いる電極が固体型の基準電極として作用することを、先の本学会において報告した。[1] 電極電位の安定は、積層膜中のＡｇＣｌ層が基準電解質層として機能するためと考えられるが、その電極特性はＰＴＦＥ膜の性質に大きく影響される。今回は、積層体薄膜の膜質や膜厚が電極特性に与える影響について報告する。

＜実験方法＞サファイア基板表面にＡｇ層とＡｇＣｌ層とを真空蒸着装置を用いて形成したのち中性原子ビームスパッタ装置を用いてＰＴＦＥ膜を形成して基準電極を作製した。ＰＴＦＥは、高真空下（3×10^{-5}Ｔｏｒｒ）で５－８ｋＶの高電界により加速したＡｒ原子ビームをＰＴＦＥターゲットに照射し、このときスパッタされた粒子を堆積することにより膜成長させた。

＜結果＞膜厚２００－３００ＡのＡｇＣｌおよびＰＴＦＥの薄膜を３－９回累積した電極は、溶液中のＰＨ値およびＣｌ⁻イオン濃度の影響を受けずに一定電位を示した。この電極を飽和塩化ナトリウム水溶液中に１日間浸漬したのち０．１５Ｍ　ＮａＣｌを含む燐酸緩衝溶液中（ＰＨ７．３８）に移して電位測定した結果は図１に示すように、累積回数３回の電極では３－４時間、９回のものでは９－１０時間にわたり理論値に近い電位を維持したのち緩やかに上昇し、約０Ｖ　ｖｓ．ＳＳＣＥで安定した。更に、これらの膜電極が、理論値に近い起電力を示している間に、交流インピーダンスを測定した。測定結果は、Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅプロット（図２）が示しているように、１－９回累積のものでインピーダンスの大きな増大は観測されず、したがって、ＰＴＦＥ膜は完全絶縁体膜ではなく、イオン透過性あるいはイオン伝導性の膜であることが分る。このイオン透過性は、ＰＴＦＥ薄膜中のピンホールに起因すると考えられる。　銅デコレーション法を用いてピンホール密度を測定した結果、膜厚２－３００ＡのＰＴＦＥ薄膜では、数百個／ｍｍ² 以上存在し、ピンホールは、ほぼ揃った大きさで、かつ均一に分布してることが分かった。[2]

＜参考文献＞

１）電気化学春大会（１９８９）１Ｉ０３
２）電気化学秋大会（１９８９）２Ｄ１８



Cross sectional structure of solid state reference electrode

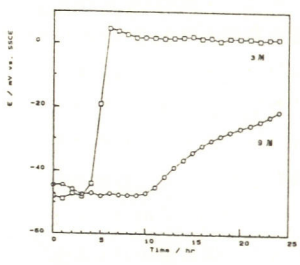


図1．起電力の経時変化

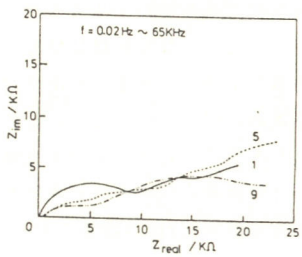


図2．Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅ　プロット

特1D20

白金電極上の吸着水素原子

（北海道大学理学部）喜多英明

Adsorbed hydrogen atom on platinum electrode

Hideaki KITA (Faculty of Science, Hokkaido University)

白金は万能触媒として知られている。白金電極上の吸着水素に注目し、報告されている文献を参考にしながらその吸着状態と反応性について述べる。

Ⅰ　吸着状態[1)]

最近実験室的に単結晶の作成が可能になったことから、各格子面におけるサイクリックボルタモグラム(以下ＣＶと略)が報告されている。

Ⅰ－1) 白金低指数面電極における吸着水素

Pt(111),(100),(110)－H_2SO_4系のＣＶを図1に示す。各面に共通していえることは、吸着水素原子（以下H(ａ)と略）の生成・酸化脱離は極めて可逆的であること、Langmuir吸着等温線から予想されような単純なピークではなくいずれも複数のピークからなることである。とくにPt(111)のＣＶは台形型のスパイクを伴った複雑な形をしている。各面のピーク面積から求められる電気量は、Pt(111),(100),(110)でそれぞれ240,210,200μCcm^{-2}であり、理論量の243,208,148μCcm^{-2}と前二者において極めてよい一致を示す。

これらの波形が電位走査によってどのような影響をうけるかについても述べる。

Ⅰ－2) 白金高指数面電極における吸着水素

低指数面のterrace と step からなる高指数面の吸着水素についても、いくつかの報告がなされている。系統的にstepを導入してえられる高指数面と、stepを含まない低指数面の結果と対比することにより新らしい知見が求められる。古屋は[2)]詳細にわたる測定結果を表面金属原子の配位数によって整理している。

Ⅰ－3) アニオン特異吸着の影響

以上はH_2SO_4中における結果であるが、SO_4^{2-}は特異吸着を示す。国松らのＦＴＩＲ 測定によれば[3)]、Pt(poly)でHSO_4^-、SO_4^{2-}の特異吸着が0.1Vより正で観測され、酸素領域で前者はさらに増大し後者は減少する。特異吸着を示さない$HClO_4$中のPt(111)のＣＶは全く異なった形を示す。他のアニオンの影響についても述べる。

Ⅰ－4) 水素の吸着状態

Clavilierらは[4)]吸着種間の相互作用を考慮した吸着等温式

$$[\theta/(1-\theta)]\cdot exp(A\theta)=k\cdot exp(-f\cdot\phi)$$

を用いて、Pt(111)を除く各面のピークの deconvolutionを試みている。ここにθ は吸着率、Ａ,k は定数(パラメーター)であり、ｆはＦ／ＲＴである。結果の一例を図2に示す。いずれの場合もＡは負となり、相互作用は引力的であることに注目される。上式においては相互作用はθに比例すると近似されているが、演者は統計的に厳密に相互作用を取り扱っている[5)]。またPt(111)の特異性にもふれてみたい。

Ⅱ　吸着水素の反応性

単結晶表面上の吸着水素について、それらの反応性に関する報告はほとんどなされていない。ここでは Pt(poly)の吸着水素についての反応性について述べる。

Ⅱ－1) 水素電極反応

周知の事実であるが、白金電極における水素発生の Tafel 線は酸中で30mＶの傾斜をもつ。この値は

$$H(a)+H(a)\rightarrow H_2$$

が律速段階でθが十分小さいときにのみ成立する。しかしながらこの領域でのθはほぼ1で既に飽和値に達している。この矛盾は長い間解決されずにきた。最近Bewickらは[6)]ＦＴＩＲにより、on-topについた弱吸着水素原子のみが反応に関与しているとしている。われわれは、この吸着水素はＣＶに現れるH(ａ)とは異なるものと考えている。

Ⅱ－2) 水素添加反応

電気化学系における不飽和炭化水素の水素化を詳細にしらべ、Pt(poly) でみられる複数の吸着水素原子の反応性を検討した[7)]。最も安定なH(ａ)は反応に寄与しない。いずれにしても今後単結晶表面での研究がまたれる。

1) 喜多英明、葉深、表面26、561(1988)　2) 古屋長一、電化56、166(1988)　3) K.Kunimatsu et al., J.Electroanal. Chem., 243、203(1988)　4) D.Armand and J.Clavilier, ibid、225、205(1987)　5) H.Kita、J.Res.Inst.Catalysis, HokkaidoUniv., 17、77(1969)　6) R.J.Nichols and A. Beurick、J.Electroanal.Chem., 243、445(1988)　7) K. Shimazu and H.Kita、Electrochim.Acta、24、1085(1979)

図1

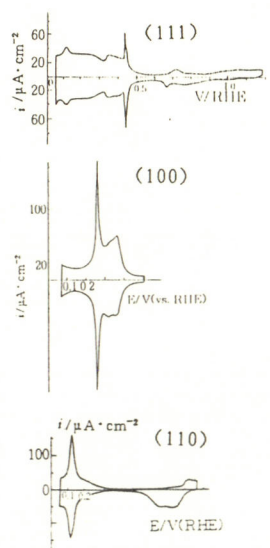


図2

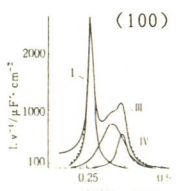
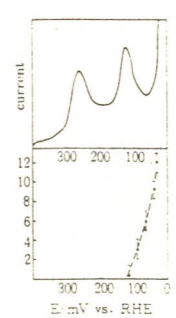


図3



1D22 光電応答機能性ビオロゲンポリシロキサン／フタロシアニン二層膜電極

（早稲田大学理工学部、理化学研究所*） 山田和伸、上野幸彦、池田幸治、高宮信夫、金子正夫*

Bilayer Membranes Coated Electrode Composed of Polysiloxane-viologen/Phthalocyanine for Photoresponsive Function.

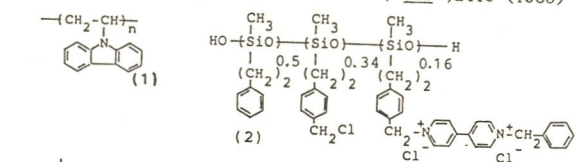
(Waseda University, The Institute of Physical and Chemical Research*)
K.Yamada, Y.Ueno, K.Ikeda, N.Takamiya, M.Kaneko*

1． 主鎖が柔軟な無機系高分子であるポリシロキサンに注目し、電子機能性を持たせるため、側鎖にビオロゲン構造を導入した。電気化学特性を調べ、また光機能材料への応用を試みた[1]。金属フタロシアニン(MPc)は光励起状態の反応性や半導体としての物理的特性を利用すると、電極に膜化することにより光機能電極への応用が可能である[2]。ZnPc膜と、電子受容体ベンジルビオロゲン型ポリシロキサンを組合せて二層膜構造とし、光電応答機能を調べた。ZnPcは高分子に分散させ膜化した。

2． ZnPcとポリビニルカルバゾール(PVCz(1))混合ジメチルアセトアミド溶液をキャスト法によりITO電極上(1cm²)に膜化し、ITO/PVCz[ZnPc](膜厚:0.6μm)単層膜電極を作製した。この単層膜電極上にベンジルビオロゲン型ポリシロキサン（PPhS-BV²⁺(2))を膜化し(膜厚:1.0μm)、二層膜電極 ITO/PVCz[ZnPc]/PPhS-BV²⁺ を作製した。これら高分子被覆電極を電解質水溶液に浸漬し、三極式で可視光を照射し光電流特性を調べた。また、この水溶液中の酸素濃度([O_2])を変化させZnPc単層膜電極における光電流の[O_2]依存性を調べた。

3． ITO/PVCz[ZnPc] 単層膜電極においては、アルゴン雰囲気下では光電流は観測されないが、酸素共存下（空気下）ではO_2が電子受容体として作用することによりカソード光電流が生じる[2]。この光電流の[O_2] 依存性をFig.1 に示す。プロットは上に凸の曲線となり、[O_2] の増加につれ光電流が飽和する傾向を示した。これより、O_2がZnPc膜に吸着され、電子受容体として働くと考えられる。これらに反して、ITO/PVCz[ZnPc]/PPhS-BV²⁺ 二層膜電極においては、無酸素下でもカソード光電流を生じ、二層目膜中のビオロゲンが電子受容体となっていることがわかる(Fig. 2)。酸素共存下では、単層膜系より二層膜系の方が光電流が約４倍大きく、ビオロゲン高分子がZnPc 膜からO_2への電子伝達体として機能していることが分かった。

1） 山田、上野、池田、高宮、金子、日本化学会第５８春季年会予稿集 P.1107 (1989)
2) M.Kaneko et al., Makromol. Chem., 189 ,2419 (1988)



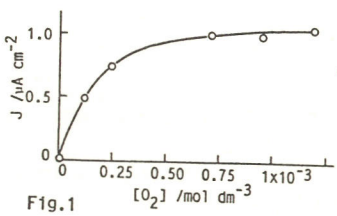


Fig.1

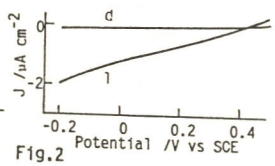


Fig.2

Fig.1 Dependence of photocurrent on [O_2] at ITO/PVCz[ZnPc] in a 0.1M KCl aqueous solution. Applied potential,0V vs SCE.
Fig.2 Potential current curve at ITO/PVCz[ZnPc]/PPhS-BV^{2+} in a 0.1M KCl aqueous solution. d,in the dark; l,under illumination.

1D23 微小櫛形電極を用いる高分子固体電解質中のレドックス種の電荷輸送の研究

（慶大理工*、ノースカロライナ大**）○西原 寛*、Royce W. Murray**

Charge-Transport Kinetics for Mixed-Valent Redox Species in Solid Polymer Electrolyte Measured at Interdigitated Array Electrodes

H. Nishihara*, R. W. Murray** (Keio Univ.*, Univ. of North Carolina**)

1．目的：高分子イオン伝導体であるポリ（エチレンオキシド）とアルカリ金属塩の複合体は種々のレドックス種を取り込むことが可能であり、その電荷輸送挙動に興味が持たれる。本研究ではレドックス種の混合原子価状態での濃度勾配に基づく定常電流を、電荷の見かけの拡散定数（D_{app}）の小さい系でも短時間で定常電流が得られる微小櫛形電極(IDA)を用いて測定することによって、高分子電解質中での電荷移動を定量的に評価し、高分子の電荷輸送挙動を明らかにすることを目的とする。

2．方法：レドックス対として[$(C_5H_5)_2Fe$]⁺(BF_4)⁻/(C_5H_5)$_2$Fe [$(C_5Me_5)_2Fe$]⁺(BF_4)⁻/(C_5Me_5)$_2$Fe,[TMPD]⁺(ClO_4)⁻/TMPD, TCNQ /Li⁺TCNQ⁻, DDQ/(Et4N)⁺DDQ⁻を用いた。低分子量のポリエチレングリコールジメチルエーテル（MPEG, 分子量1000,ワックス状、または400,液体）にLi/O=0.16になるようにLiClO_4を加え、更に1：1のモル比のレドックス対を加えたのち、MeCNで定容にした。この溶液の一定量をIDA（フィンガー長：l = 0.51cm、幅：w = 45um、間距離：d = 15um、高さ：h = 0.1um、数：N = 50）に滴下した後、溶媒を蒸発させ電極薄膜を作製した。

3．結果：レドックス対を含むMPEG-1000/LiClO_4について定電位法で測定した定常状態における２電極法での電流電位曲線はNernstの式から得られる理論曲線とほぼ一致し、隣合うフィンガー（電極）上にそれぞれ酸化体と還元体のみが存在する場合の濃度勾配による限界電流，i_{lim},が現れた。限界電流値は、膜厚、δ_f、が小さいとき（< 2um）膜厚に比例したが、膜が厚くなるにつれて次第に電流値の変化が小さくなった。膜厚が小さいとき、D_{app}はサンドイッチ電極に用いられる式1から見積られると考えられ、[1] $D_{app} = di_{lim}/nF(N-1)Cl\delta_f$ (1)
膜が十分厚いときはAokiらにより報告された無限拡散時の理論式[2]に近似されると考えられる。実際に膜が薄い場合と厚い場合（δ_f = ca. 0.5 mm）にそれぞれの式から得られたMPEG-1000 /LiClO_4中の0.1M [$(C_5H_5)_2Fe$]⁺/⁰ のD_{app}は 6 x 10^{-10} cm^2/s でほぼ一致した。

種々のレドックス対についてのD_{app}の濃度依存性をFig. 1に示した。D_{app}はレドックス種の種類や濃度に大きく依存している、この結果はDahms-Ruff理論などを考え合わせてもレドックス種の高分子中の拡散度がそれらのパラメータに大きく依存していることを示している。イオン伝導度が加えるレドックス種の種類によって異なることが交流インピーダンス測定により明らかになった。

また、温度や高分子の結晶化に基づくD_{app}の変化についても考察する。

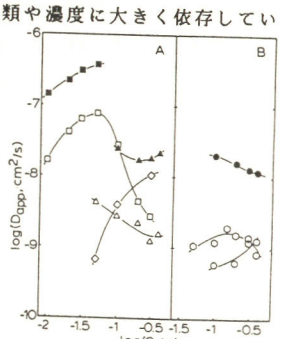


Fig. 1. Plots of log D_{app} vs. log C for [$(C_5H_5)_2Fe$]$^{+/0}$ (circles), [$(C_5Me_5)_2Fe$]$^{+/0}$ (hexagons), TMPD$^{+/0}$ (squares), TCNQ$^{0/-}$ (triangles) and DDQ$^{0/-}$ (diamonds) in MPEG-1000/LiClO_4 (empty marks) or in MPEG-400/LiClO_4 (filled marks).

1) B. J. Feldman et al. Anal. Chem., 58, 601 (1986).
2) K. Aoki et al. J. Electroanal. Chem., 256, 269 (1988).

1D24　　シアノ基による環修飾ビオロゲンの分光電気化学

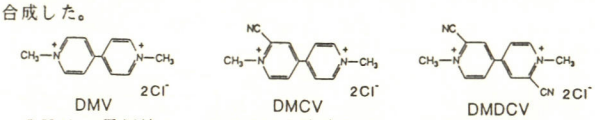
（京都大学工学部）　○雑賀哲行、彌田智一、清水剛夫

Spectroelectrochemistry of α-Cyano Substituted Viologenes

T. Saika, T. Iyoda, T. Shimidzu (Kyoto Univ.)

1.目的　ビオロゲンは、二段の電解還元反応を示し、その一段目は可逆性に優れ、鮮明な着色を示すことから、有機エレクトロクロミック材料として期待されている。改良すべき点としては、還元電位が比較的卑であり、そのため空気中の酸素の消色を受けやすいこと、着色が青系に限られることなどが挙げられる。従来、多種のN置換ビオロゲン誘導体について研究されてきたにもかかわらず、大きな置換基効果が期待される環修飾誘導体の報告例は多くない。本報では、シアノ基による環修飾ビオロゲンのエレクトロクロミック特性について詳細に検討した。

2.方法　4,4'-ジピリジンより、次式に示すDMV, DMCV, DMDCV[1]を合成した。



CVは、電解液として1M KCl水溶液を用い、作用極、対極に白金線を、参照電極としてSCEを用いて測定した。

3.結果　Table 1 に半波電位を示す。ビオロゲンの第一還元電位はDMVより、DMCVでは295mV、DMDCVでは495mVアノードシフトした。この大きなアノードシフトは、生成したカチオンラジカルが、シアノ基の電子吸引性により大きく安定化されることを示している。第二還元電位も同様なシフトを示した。

Table 1 Half wave potentials of viologens.

CN	Viologen	$-E^1_{1/2}$/mV	$-E^2_{1/2}$/mV
0	DMV	685	1000
1	DMCV	390	720
2	DMDCV	190	490

Fig. 1に、これらのビオロゲンを、水溶液中で$Na_2S_2O_4$により還元したカチオンラジカルの吸収スペクトルを示す。DMCV, DMDCVは、700nm 以上の近赤外領域に吸収を示した。これは、カチオンラジカルのダイマー形成による吸収と考えられる。さらに、可視吸収帯においても、ダイマー形成による吸収が認められた。しかしながら、400nm、610nmのラジカルカチオンモノマーの吸収帯は、あまりシフトしなかった。DMDCVでは、ダイマー吸収の方がモノマー吸収より大きく、シアノ置換が進むと、よりダイマーが形成されやすくなる傾向が見られた。ITO電極を用いた電解吸収スペクトルでも同様の結果が得られた。

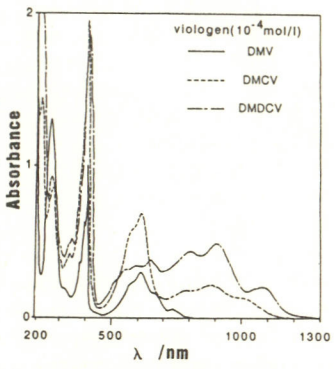


Fig. 1 Absorption spectra of cation radicals.

シアノ基置換による環修飾ビオロゲンの表示色は、DMCVでは深青色、DMDCV では青黒色であり、大きく変化させることはできなかった。しかしながら、還元電位を大きく貴にシフトすることができ、還元体の酸素に対する安定性を改善することができた。

1) L. A. Summers et.al. Experimentia 30, 843(1974).

1D25　ガラス質炭素への窒素イオン注入による構造改質と電極特性

（理化学研究所，東邦大学理学部*）　○高橋勝緒，　関口　敦*，　岩木正哉

Electrode Properties and Surface Structure of Glassy Carbon Modified by Nitrogen Ion Implantation

(RIKEN, Toho Univ.*)　Katsuo TAKAHASHI, Atsushi SEKIGUCHI*, and Masaya IWAKI

1．はじめに

真空中で加速したイオンを固体材料に照射し、種々の表層特性を改質することを試みている1]。これまでに、炭素材、主にガラス質炭素(GC)について、種々のイオン（Li^+, Zn^+, Ti^+, O^+, N^+, F^+, etc.）を注入し、電極特性や、機械的性質（耐摩耗性など）に及ぼす効果を調べ、注入元素による相違、および、イオンビーム照射に起因する結晶構造変化との関連を検討してきた2-4]。

その結果、電極特性としては、種々のイオン注入において、水素および酸素過電圧の増大、残余電流の低下、redox 系での可逆性の低下などが認められ、その原因として、表層構造の変化、特にアモルファス化が重要性を持つことが分かった。

本報では、N^+-注入の注入量依存性、および注入中の基板温度の影響を調べ、ラマン分光により調べた構造変化との関連を述べる。

2．結果と考察

図1は、ラマンスペクトルに及ぼすN^+(150 keV) の注入量依存性を示す。注入量の増大に伴い、1590 cm^{-1}（グラファイト構造）ピークおよび1360 cm^{-1}（不規則性グラファイト）ピークが消失し、$1x10^{16}$ ions/cm^2程度の注入量でアモルファス化することが分かる。

アモルファス化した状態についてスペクトルの波形分離を行なうと、1585, 1360 および 1500 cm^{-1}のピークに分割できる。　この1500 cm^{-1}ピークは、注入中温度による構造の相違を特徴付けるもので、さらに解析を進めている。

図2は、電極特性の一例として、酸素発生反応のボルタンモグラムに及ぼすN^+-注入量依存性を示す。注入量の増加に伴い過電圧の増大が見られ、ラマン分光によって得られたアモルファス化の傾向との相関が認められる。水素発生についても類似の変化が見られる。

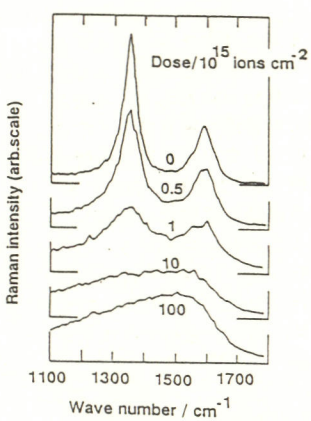


図1　GC表層のラマンスペクトルのN^+-注入量依存性（室温注入）

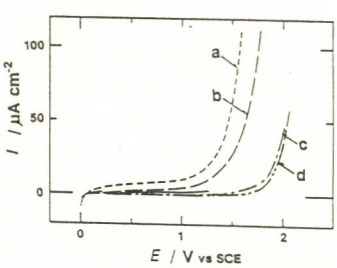


図2　N^+を室温で注入したGC電極の0.2M 硫酸中での酸素発生のボルタンモグラム
a:$5x10^{14}$ ions/cm^2, b:$1x10^{15}$, c:$1x10^{16}$, d:$1x10^{17}$.

1]「イオン注入表層処理技術」吉田他監修、サイエンスフォーラム、(1987).
2] K.Takahashi, et.al.; Nucl.Instrum.Methods in Phys.Res., B7/8,526(1985).
3] M.Iwaki, et.al.; ibid.,B39,700(1989).
4] K.Takahashi, et.al.; Electrochim.Acta,　投稿中.

1D26 In-Situ Quartz Crystal Microbalance Investigation of Mass Transport in Osmium Poly-4-Vinyl Pyridine Complexes

A.J. Kelly, T. Ohsaka and N. Oyama, Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology

The piezoelectric quartz crystal microbalance has been recently shown to be of great utility in monitoring the in-situ mass changes occuring in electroactive polymer films (1).

In this study, the quartz crystal microbalance, QCM, was applied to measuring the mass changes during oxidation / reduction of the $Os^{2+/3+}$ couple. We have been particularly interested in applying this technique to this polymer, [Os-(bpy)$_2$PVP Cl]Cl (where bpy = 2,2'-bipyridine, PVP = poly-4-vinylpyridine and the Os = pyridine ratio is 1:10) because of the large variation of the apparent diffusion coefficient for charge transport, D_{app} with anion type and concentration in the supporting electrolyte (2).

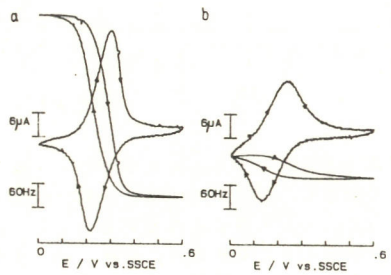
The frequency change, df, of a QCM can be related to the change in areal mass, dm, of a rigid layer deposited on the crystal by the Sauerbrey equation (3).

$$df = -f_0^2 dm / N\rho$$

Where f_0 is the fundamental frequency of the crystal, N is the frequency constant for AT quartz and ρ is the density of quartz.

We have used 5 MHz AT cut crystals operating in the fundamental shear mode with a mass sensitivity of 17.7 ng/cm^2 for a decrease in frequency of 1 Hz. The associated mass change of the above film required for electroneutrality during oxidation reduction have been analysed with respect to ion type and concentration of the supporting electrolyte.

Figure 1 shows the frequency change observed (decrease in frequency corresponds to an increase in mass) using cyclic voltammetry of a film of surface coverage of osmium sites of 1.73×10^{-8} mol/cm^2. The mass increase corresponding to anion movement shows a disproportionately large value for the para toluene sulphonate anion, 591 g/mol compared to it's molecular mass of 171 g/mol (Figure 1a). The mass equivalent change for the perchlorate anion, 84 g/mol is close to the molecular mass of (99.4 g/mol) (Figure 1b).



References
(1) D.Orata and D.A.Buttry, J.Am.Chem.Soc., 1987, 109, 3574.
(2) R.J.Forster, A.J.Kelly, J.G.Vos and M.E.G.Lyons, accepted for publication J.Electroanal.Chem.
(3) G.Sauerbrey, Z.Phys., 1959, 155, 206.

1D27 水晶発振子マイクロバランス法によるパラジウム薄膜電極の酸化還元応答の検討

東京農工大学・工学部 ○山本 信重、大坂 武男、小山 昇

Investigation of Redox Reactions at Palladium Thin Film Electrodes by in situ Quartz Crystal Microbalance Technique

N. Yamamoto, T. Ohsaka, N. Oyama (Tokyo Univ. of Agr. & Tech.)

1． 水晶発振子に物が付着すると、発振周波数が変化することは、昔から知られていた。最近この性質を電気化学に応用して、非常に微量の重量変化をin situに測定することが行われている[1]（これを水晶発振子マイクロバランス法と呼ぶ）。本研究は、水素吸蔵金属として知られているパラジウムの薄膜を水晶発振子上に被覆し、この測定法を用いて軽水および重水中での電極反応を調べた。その結果について述べる。

2． ATカットした基準発振周波数5MHzの水晶発振子へ、イオンコーティングまたは蒸着によってパラジウムの薄膜(500~5000Å)を被覆した。電位掃引電解あるいは定電流電解によって、この膜の電極反応を調べた。

3． Fig. 1は、0.1M LiOH水溶液中において10mVs^{-1}で電位掃引した時のサイクリックボルタモグラムおよび周波数－電位曲線を示す。電位を負に掃引することによって、周波数が減少し薄膜の重量が増加していることが判る。次に定電流電解したときの結果をFig. 2に示す。同様に、時間経過と共に周波数は減少し、電極の重量は増加した。重水中と軽水中では周波数変化の比はほぼ２：１であった。これは、重水素と軽水素との質量の差に起因していると考えられる。この様に、電位を印加することによってパラジウム金属内に水素が吸蔵されることが判った。吸蔵された水素のパラジウム金属内での状態挙動についても検討している。

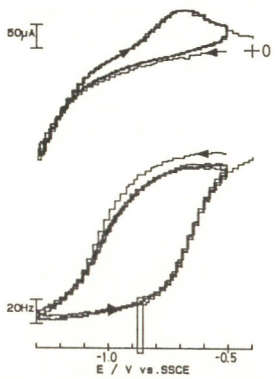


Fig.1 Cyclic voltammogram and frequency-potential curve for Pd film-coated quartz crystal electrode in 0.1M LiOH aqueous solution. Scan rate:10mVs^{-1}.

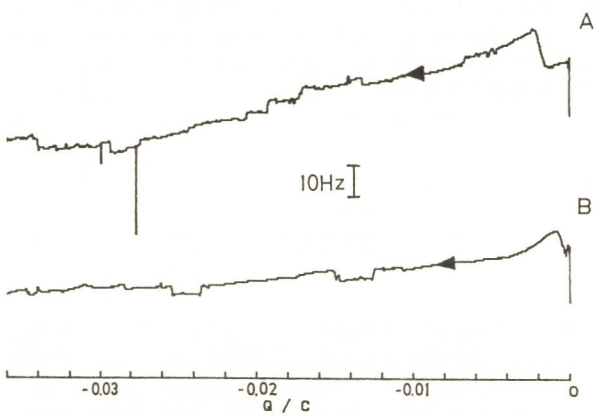


Fig.2 Frequency changes observed during a constant current electrolysis in (A)0.1M LiOD/D_2O and (B)0.1M LiOH/H_2O. Pd film thickness:450A. Current density:-122 -122μAcm^{-2}. Pd active area:0.687cm^2.

1) 例えば、D. Orata and D.A. Buttry, J. Am. Chem. Soc.,1987,109,3574. 小山、水沼、大坂、電気化学協会第５６回大会講演要旨集P.129(1989).

1D28

アントラキノン部位を含むポリイミドＬＢ膜の電気化学的挙動

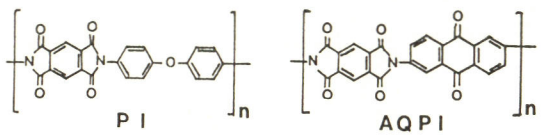
日産自動車㈱中央研究所　○ 青木　克徳、大澤　康彦

Electrochemistry of polyimide Langmuir-Blodgett films containing anthraquinone moiety

K. Aoki, Y. Ohsawa (Nissan Motor Co., Ltd.)

1　目　的

長鎖アルキル基を含まないポリイミド（PI）ＬＢ膜に、酸化還元電位の異なる機能性部位を取り込んだヘテロＬＢ膜は、光エネルギー変換や触媒機能の観点から興味深い。従って、異なるRedox部位を持つポリイミド膜の合成とその電気化学的特性の検討が望まれる。ここではアントラキノン部位を含むポリイミド（AQPI）ＬＢ膜の作製とその酸化還元挙動について報告する。



2　方　法

AQPIの前駆体であるアントラキノンポリアミド酸（AQPAA）は文献[1]に従って合成し、PI及びAQPIのＬＢ膜は柿本[2]らの方法によって作製した。イミド環の生成をＦＴ－ＩＲによって確認し、これらＬＢ膜をＩＴＯ電極基板に累積した。参照電極にAg/$AgNO_3$、対極に白金を用い、電位はＳＣＥ基準に変換した。0.1Mの$(CH_3)_4NPF_6$を含むアセトニトリル中で膜の酸化還元挙動を調べた。測定はＡｒ下、室温で行なった。

3　結　果

Fig. 1に22℃、純水上におけるAQPAAとジメチルヘキサデシルアミン（モル比1:2）の表面圧－面積曲線を示す。立ち上がり部分を外そうして求めたAQPAAの繰り返し単位当りの占有面積は約1.1nm²であり、ポリアミド酸の値（1.4nm²）に比べてやや小さく、アントラキノン分子面はイミド環に対して、かなりねじれていると思われる。

Fig. 2に29層積層した時のPI及びAQPI膜のサイクリックボルタモグラムをそれぞれ示す。どちらの膜においても電流値は掃引回数が増えるにしたがって徐々に減少して行った。

PIに見られる２つのRedox波はイミド環の酸化還元に対応しており、その電位はキャスト膜に対して報告されている値とほぼ等しい。一方AQPIではイミド環の波に加え、Ｅ＝-1.0Ｖにアントラキノンの Redoxに対応する波が観察できた。

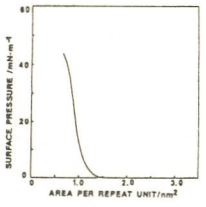


Fig. 1. AQPAAの表面圧－面積曲線. 22℃.

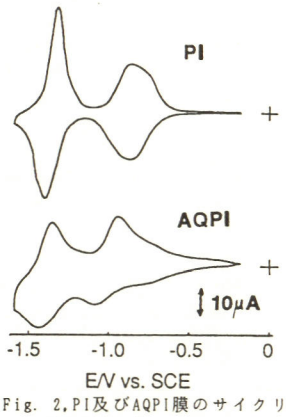


Fig. 2,PI及びAQPI膜のサイクリックボルタモグラム. V=10mV/s.

1)P. Delvigs, NASA Technical Note, No. 5832 (1970).
2)M. Kakimoto et al., Chem. Lett., 823 (1986).

1D29

フェロセンとイオン性界面活性剤をブレンドしたポリスチレン修飾電極の酸化還元反応速度に及ぼす支持電解質の影響

（阪大工）○浜本貴洋，　桑畑　進，　米山　宏

Effects of Supporting Electrolyte on Redox Reactions of Electrode Coated with Polystylene Film Containing Ferrocene and Surface-active agent.

T. Hamamoto, S. Kuwabata, H. Yoneyama (Osaka Univ.)

１．これまでにレドックス化学種と適当なイオン性界面活性剤とをブレンドしたポリスチレン被覆電極がレドックス活性を示す機能性電極として働くことを明らかにした[1]。本研究ではこのようなポリスチレン被覆電極のレドックス反応速度に及ぼす要因について調べることを目的とし、フェロセンをブレンドしたポリスチレン被覆電極について膜中の電荷の拡散ならびに基体電極表面での反応速度に及ぼす支持電解質の影響を調べた。

２．6.0×10^{-5}M ポリスチレン（平均分子量 176800）および 0.025M フェロセン（Fc）を溶かしたベンゼン溶液にアニオン性界面活性剤として 0.025M ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（DBS）を溶解し、これをグラッシーカーボン電極上に20μｌ塗布し乾燥させることによりポリスチレン被覆電極を作成した。

高分子層中の電荷の拡散速度については、クロノアンペロメトリーによって得られる電流変化をコットレルの式を用いて求めた$D^{1/2}C$の値によって評価し、また基体電極表面での反応速度については、ノーマルパルスボルタモグラムの解析により得られたｋＣの値から評価した[2]。ここでＤは電荷移動拡散係数、ｋは標準電極反応速度定数、Ｃは膜中のレドックス化学種濃度である。

３．支持電解質として１Ｍの KCl,NaCl,LiCl,HClを用いた時の電位ステップ(-0.4→0.8V vs. SCE)によるクロノアンペロメトリーから得られた$D^{1/2}C$値とノーマルパルスボルタンメトリー解析を行なうことにより得られたｋＣ値を支持電解質カチオンの水和半径に対してプロットしたものをFig. 1 および Fig. 2に示した。Fig. 1において支持電解質カチオンの水和半径が大きくなるにつれて電荷の拡散が遅くなっていく傾向があるにもかかわらず Fig. 2 から支持電解質カチオンの大きさに無関係にｋＣが一定すなわち電極反応の速度は一定であることがわかる。プロトンを用いた時に$D^{1/2}C$がこの傾向に従わないことはプロトンの拡散が膜中に浸透した水分子間のプロトンホッピング機構で起こっているためであると考えられる。これらの結果より支持電解質カチオンの膜中の拡散がこの修飾電極において全体のレドックス反応を強く支配することが明らかとなった。

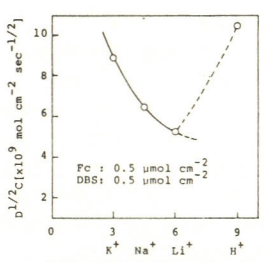


Fig.1 $D^{1/2}C$ value as a function of radius of hydrated electrolyte cation.

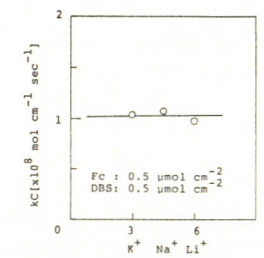


Fig.2 kC value as a function of radius of hydrated electrolyte cation.

1)浜本ら、電気化学協会第５６回大会要旨集，p132 (1989).
2)H. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 3439 (1980).

1D30

表面結合脂質を用いる電極反応の機能化

東北大学工学部　末永智一、沢口隆博、西沢松彦、内田　勇
Functional Electrode Reactions Using Lipids Bound on the Surfaces
T.Matsue, T.Sawaguchi, M.Nishizawa, I.Uchida, Dept. of Mol.Chem. & Eng., Tohoku Univ.

1．LB膜を用いた単分子膜修飾電極が注目されているが、電極の安定性に問題があった。演者らは、チオール類は金属と強固に結合することに着目し、電極表面をチオール類で単分子修飾し、その機能化を検討している。ここでは、チオール類修飾電極の安定性、レドックス反応に及ぼす効果に関してこれまで得られた結果を報告する。

2．電極は、金をスパッタリング（膜厚1000A）したガラス基板を用いた。チオール修飾Au電極は、0.5mM n－アルキルチオール（$CH_3(CH_2)_nSH$, n=3,7,11,15）溶液に30分間浸積して作製し、エタノール及び水で十分洗浄後使用した。電気化学測定は3電極系で行い、各種レドックス（$Fe(CN)_6^{4-/3-}$、$Co(phen)_3^{2+/3+}$、フェロセン誘導体）を含む溶液中で行った。

3．図1に$Co(phen)_3^{2+}$のサイクリックボルモグラム(CV)を示した。表面に固定したチオールのアルキル鎖が長くなるにつれて電極反応が不可逆になり、電極表面に固定された単分子膜が電極反応を阻害していることが分かる。ACインピーダンス法による解析を行ったところ、電極反応における電荷移動抵抗はアルキル鎖の長さと共に指数関数的に増大し、C_{16}S-Auではbare Auの10^5倍であった。同様の現象が、$Fe(CN)_6^{4-}$のＣＶ図でも認められた。これらのチオール修飾電極は、+1.0～-0.6Vの電位範囲で非常に安定であり、CVの形状は変化しなかった。また、C_{16}S-Au電極でのフェロセンの電極反応を検討したところ、単分子膜のブロッキング効果は$Co(phen)_3^{2+}$の場合に比べ小さく、疎水性の高い有機物質の膜内への進入は比較的容易であると考えられる。

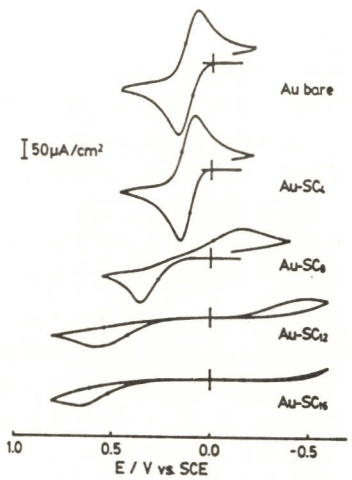


図1　各種チオール単分子膜修飾電極上での 1mM $Co(phen)_3^{2+}$ のCV図.
Scan rate ; 0.1 V/s.　電解液 0.1M Na_2SO_4.

特 1D32

マクロ電解用修飾電極の製作と利用

東北大学薬学部　長 哲郎

Preparation of Preparative Modified Graphite Felt Electrodes and Their Application to Organic Electrosynthesis

T. Osa (Tohoku Univ.)

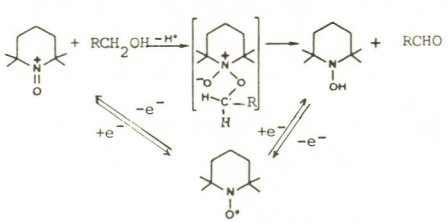
1．はじめに

1975年以来修飾電極の基礎および応用の研究は広く展開されているが、マクロ有機電解への利用に関しては、安定性および高電流密度電解に問題があり、有機合成の一手法として利用できる段階に至っていない。演者のグループではグラファイト電極の表面を酸化することにより生成した含酸素基にシクロデキストリンを化学修飾し芳香族化合物への位置選択的反応を実現したが[1]、表面へのシクロデキストリンの修飾密度が低く、高い電流密度での電解反応を達成できなかった。数年前より表面積が大きく、化学的に安定なカーボンフェルトへのメディエーターの修飾を試み、ある程度の進展がみなれている。今回はメディエーターの電極への修飾法および修飾電極の有機電解反応への利用について、演者らの研究を中心に紹介する。

2．カーボンフェルトへのメディエーターの修飾

2･1 化学結合法による電極表面へのメディエーターの直接修飾　カーボンフェルト（Union Carbide Corp., WDF Graphite felt）の表面を酸素化するために、$KMnO_4$，$K_2Cr_2O_7$などによる試薬酸化、空気酸化、電解酸化を試みた。しかし、含酸素基の導入と同時に生成した含酸素基の分解を伴い、酸性の官能基濃度を$10^{-9\sim-10}$eq／電極cm^3 以上にすることはできなかった。また、スルホン化、ニトロ化、塩素化では、それらの官能基濃度は上記の値より低かった。いづれにしろ電解合成用の電極としては官能基密度が低すぎるものと考えられる。

2･2 高分子被覆電極へのメディエーターの化学修飾　被覆する高分子としてはメディエーターと反応する官能基を有し、伝導性、基質などの透過性がよいことが好ましい。種々の高分子を検討した結果、ポリアクリル酸(PAA) が好ましいことが明らかとなった。メディエーターには、まず、4-amino-2,2,6,6,-tetramethylpiperydinyl-1-oxyl (4-amino-TEMPO)を選んだ。これはアルコール類を電気触媒的



に酸化する。4-amino-TEMPO をアミド化した PAA／EtOH液を dip法によりカーボンフェルトへ被覆後乾燥した電極はアセトニトリルに不溶で、ネロールの酸化に対しturnover数約 200の触媒能を示した[2]。安定性、触媒活性をさらに高めるため、次の修飾法を用いた。1）まず、PAA を被覆する。被覆量は PAA／MeOH液の PAA 濃度に依存するが、2～5％がよい。2）アルキレンジアミンでcrosslinkingを行ない溶解性を低下させる。3）4-amino-TEMPO をアミド結合で固定する。4）残存する遊離の COOH 基をジアゾメタンでメチルエステル化する。PAA 被覆量 3wt％の場合、TEMPO 密度は 1.6μmol/電極cm^3 となる。TEMPO 修飾量は条件によりさらに増大できる。Table 1 に 3種の修飾電極の特性を示す。

Table 1　Characterization and catalytic activity of TEMPO modified graphite felt electrode

Electrode	Used COOH(%) of PAA				Oxid. pot V vs. Ag/0.2MAg$^+$	Turnover number*
	Free	Cross-linked	TEMPO-modified	Methylated		
1	51	0	49	0	0.40	270
2	15	33	52	0	0.46	520
3	0	33	52	15	0.84	1560

＊2×nerol consumption(mole)/TEMPO moiety(mole)

アミノフェロセン、アミノメチルビオローゲンのメディエーターも同様な方法で PAA被覆電極に修飾でき、それぞれ酸化および還元の電気触媒作用を有する。

3．有機電解反応への利用

2･2 の電極２を用い、各種アルコール類の電解酸化結果を Table 2 に示す。

Table 2　Results of electrocatalytic oxidation of alcohols on electrode 2 at 3 hr electrolysis

Substrate	Product	Charge passed C	Current effic. %	Selectivity %	Turnover number
1-undecanol	1-undecylaldehyde	424	91.5	98.2	500
nerol	neral	452	95.7	100	520
cyclohexanol	cyclohexanone	161	61.7	57.4	148
benzyl alcohol	benzaldehyde	437	93.6	100	528
4-methylbenzyl alcohol	4-methylbenzaldehyde	523	92.2	100	622
4-methylbenzyl alcohol	4-methylbenzaldehyde	468	84.5	77.7	510
2-phenylethanol	acetophenone	171	99.0	100	288
2-tetralinol	2-tetralone	561	35.3	33.5	252
benzhydrol	benzophenone	294	99.0	100	386
1,5-pentanediol	6-valerolactone	498	39.0	37.1	496

電極３を用いた場合は、電流効率93.8％、選択率 100％でネラールが生成される。しかし、9h電解（Turnover数 1370）すると、電流値は徐々に減少するので、より高能率の電極を作製する必要がある。

4．結語

このような修飾電極を用いる有機電解合成は、有機合成手法として、また環境的、経済的にも有効な方法と考えられる。しかし、なお解決すべき問題点は多い。

文献

1) T. Matsue, M. Fujihira and T. Osa, J. Electrochem. Soc., 126, 500 (1979) ; 128, 1473 (1981)

2) T. Osa, U. Akiba, I. Segawa and J. M. Bobbitt, Chem. Lett., 1423 (1988)

2D01

ポリピロール被覆膜電極の定電位酸化過程

(福井大学工学部)　○ 青木幸一,　(東京理科大学理学部)　手塚美彦, 石井忠浩
Chronoamperometric Response to Potentiostatic Doping at Polypyrrole-Coated Electrodes
K.Aoki (Dept. of Applied Physics, Fukui University), Y.Tezuka, T.Ishii (Dept. of Applied Chemistry, Scienece University of Tokyo)

［目的］ポリピロールは酸化状態またはドーピング状態で導電体となる．そのボルタンメトリーを説明するのに，以前の報告で電荷移動速度支配による導電体部の伝播モデルを提唱した．本研究ではそれをクロノアンペロメトリーに応用した結果を報告する．

［モデル］酸化ポリピロール自身が電極として働き、還元ポリピロールを酸化することにより導電部が拡大していくモデルを考える．ポリピロール膜は多孔性のためドーパントイオンの物質移動は律速にならないとする．酸化体はオーミック損失がない・均一膜である・電荷移動速度はバトラー型 (その速度を $u = (k^0 c/c^* \exp(\frac{\alpha n F(E-E^0)}{RT}))$ である等の仮定をする．基板電極からポリピロール膜内 x の距離にある還元体の濃度 c は Δt の間に $c^* u(x)\Delta t$ だけ酸化される．そのとき Δx 内にある酸化体の増加量 $\Delta t\, c^*[u(x+\Delta x) - u(x)]/\Delta x$ は $c(t+\Delta t) - c(t)$ に等しい．すなわち

$$\frac{\partial c}{\partial t} + k^0 \exp(\frac{\alpha n F(E-E^0)}{RT})\frac{\partial c}{\partial x} = 0$$

これを基板電極に定電位ステップを与えた条件で解いた．電流ー時間曲線はパラメータ，$\delta k^0/k_h$ をもち (k_h:基板電極がポリピロールを酸化する速度定数, δ:膜厚)，その変化を図１に与える．その特徴量であるピーク時間 t_p は膜厚と電位で変わり、

$$t_p = \delta/[k^0 \exp(\frac{\alpha n F(E-E^0)}{RT})]$$

［実験］ピロールを減圧蒸留し，窒素置換した容器に保存した．ピロールおよび 0.1mol/dm^3 $LiClO_4$ を含むアセトニトリル中でグラッシーカーボンまたは白金上に 1.0V vs.SCE でポリピロールを電解重合した．膜厚測定した結果，1C/cm^2 の重合電気量当り 2.75μm であった．膜を電気化学的に還元した後、クロノアンペロメトリーを行った．

［結果］測定した電流時間曲線（図２）はピーク状であり，その電気量と重合電気量とは比例した．種々の電位におけるピーク時間はδに比例した．一方，$\ln t_p$ を Eに対してプロットしたところ，切片がδに依存する直線関係が得られた．その傾きは等しく、$\frac{(\alpha-1)nF}{RT}$ で与えられる．

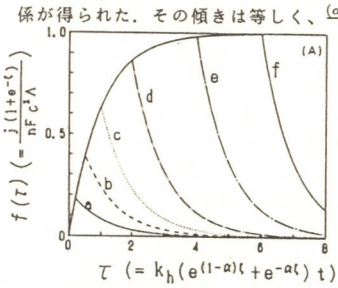


Fig.1 Dimensionless chronoamperometric curves for $\delta k_h/k^0$=(a)0.2, (b)0.5, (c)1, (d)2, (e) 4, (d) 6.

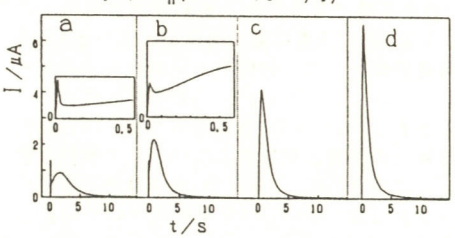


Fig.2 Chronoamperometric curves at a polypyrrole-coated electrode with a 3.26μm thick film when the potential was stepped from -1.0V to (a) 0.2, (b) 0.4, (c) 0.6, (d) 0.8 V vs.SCE.

2D02

電解重合膜の可逆なドーピング過程を利用した電気的可塑性素子

（三洋電機㈱ 筑波研究所）　○井関正博，久原孝一，水上敦夫
Electrically Plastic Device using reversible doping process of Electropolymerized film
M. Iseki, K.Kuhara, A.Mizukami (Tsukuba Research Center, SANYO Electric Co.,Ltd.)

1．目的　電解重合法によって合成される高分子薄膜は、その酸化還元反応の際に引き起こされるイオンの出入りによって様々な機能が期待される。我々は、生物の神経におけるシナプス伝達の可塑性（インパルス頻度による伝達効率の変化）に類似した挙動を既に報告した[1]。今回は、アニオン補捉可能な電解重合ポリピロール(PPy) 膜とカチオン補捉可能な PPy膜を組み合わせることにより、電解質溶液の電気化学的脱イオンが可能[2]である点に注目し、この性質を利用した電気的可塑性素子の検討を行った。

2．方法　塩素イオンをドーピングした PPy(PPy/Cl)、及びポリビニル硫酸イオンをドーピングしたPPy(PPy/PVS)は、それぞれのカリウム塩水溶液中でのピロールの電解酸化重合によってグラッシーカーボン(GC)電極上に作製した。電気化学的脱イオン実験には、PPy/PVS 電極と、塩素イオンを電気化学的に脱ドーピングしたPPy電極(PPy/Clred.) を用いた。

3．結果　上記２つの PPy電極と、電解質溶液の導電率測定用電極（裸のGC）からなる４極セルを作製した（図１）。この素子の特徴は、PPy/Clred.を陽極、PPy/PVS を陰極として電流を流すことにより電解質中のイオンが PPy膜中にドーピングされ、同時にもう１対の裸の電極でその電解質水溶液の導電率の変化を測定するところにある。この結果、電解質イオンの濃度が下がり、導電率が徐々に減少することが確認された。また、PPy電極の 極性を反転するか、短絡放電することにより、容易に逆の反応が起こり、導電率が可逆的に戻った。図２にパルスの電圧を印加した時の導電率応答曲線を示す。この導電率変化のスピードは主に電解質溶液の濃度に依存し、導電率変化の大きさは PPy膜の膜厚（イオン補捉容量）、電解質溶液の濃度、電解質溶液の体積に依存することが明らかとなった。これらの結果は、 PPy膜の酸化還元反応による可逆なイオンの出入りを in situで検証したという観点からも興味深い。

本研究は、次世代産業基盤技術研究開発の一環として (財) 新機能素子研究開発協会（ＦＥＤ）が、新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）から委託を受けて、実施したものである。

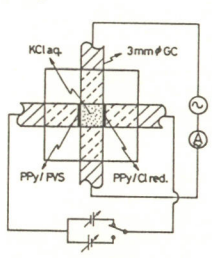


図１　４極セル

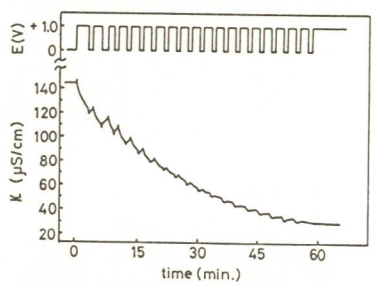


図２　４極セルを用いた応答曲線
(+ PPy/Clred. |1mM KCl aq. |PPy/PVS -)

1) 井関，斉藤　他，日化第57秋季年会 2E527, 2E528(1988).
2) T.Shimidzu, A.Ohtani and K.Honda, J.Electroanal.Chem., 251(1988)323.

2D03

電解重合ポリピロール/p-トルエンスルホン酸のドーパント置換における電気化学的挙動

（三洋電機㈱・筑波研究所）○斉藤浩二、井関正博、久原孝一、水上敦夫

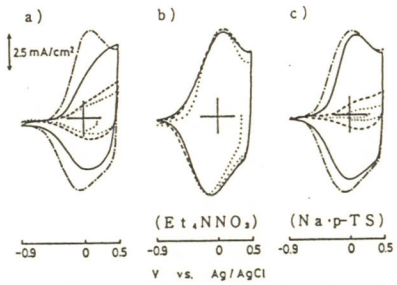
Electrochemical Behavior of Electropolymerized Polypyrrole/p-toluenesulfonate in Aqueous Solution

K. Saito, M. Iseki, K. Kuhara, A. Mizukami (Tsukuba Research Center, SANYO Electric Co.,Ltd)

１．p-トルエンスルホン酸イオン（p-ＴＳ⁻）を含む電解質水溶液中でのピロールの電解重合によって白金電極上に作製したポリピロール/p-トルエンスルホン酸(ＰＰｙ/p-ＴＳ)は、電解液の種類により特異なサイクリックボルタングラム(ＣＶ)挙動を示す。これは、ドーパントとしてＰＰｙ内に取り込まれているp-ＴＳ⁻が電位掃引により電解液中の他のアニオンと入れ替わる（ドーパント置換）過程を反映しているものと考えられる[1]。ここでは、ＰＰｙ/p-ＴＳの電位掃引を行わない電解液浸漬処理によるドーパント置換を確認したので報告する。

２．ＰＰｙ/p-ＴＳはモノマーとして0.1Mピロール、支持電解質として0.02Mp-トルエンスルホン酸ナトリウム（Na·p-ＴＳ）を含む水溶液中で1.0V vs.Ag/AgCl定電位電解法、または、1.0～5.0mA/cm²定電流電解法で白金線電極（0.5mmφ×5.0mm）上に250mC/cm²の電荷量で重合した。電解液浸漬処理、および、ＣＶ測定は、0.1Mの支持電解質水溶液中、掃引速度200mV/sで行った。支持電解質として、硝酸テトラエチルアンモニウム（Ｅｔ₄ＮＮＯ₃）、および、Na·p-ＴＳを使用した。

３．ＰＰｙ/p-ＴＳをＥｔ₄ＮＮＯ₃水溶液中で電位掃引を行うと掃引毎に徐々に酸化還元電流が増大していくＣＶ挙動が観察される（図ａ）。この場合、Ｅｔ₄ＮＮＯ₃水溶液中で電気化学的不活性なＰＰｙ/p-ＴＳのp-ＴＳ⁻が電解液中のＮＯ₃⁻と入れ替わり、電気化学的活性なＰＰｙ/ＮＯ₃へ変化していく過程を反映していると考えられる。次に、ＰＰｙ/p-ＴＳのＥｔ₄ＮＮＯ₃水溶液中での浸漬処理後のＣＶ挙動を観察した。その結果、図ａのようなＣＶの変化は認められず、初期掃引から、大きな酸化還元電流が流れ、図ａの掃引200回目以降に相当するＣＶが観察された（図ｂ）。これより、ＰＰｙ/p-ＴＳは浸漬処理によってドーパント置換が行われていることが考えられる。次に、Na·p-ＴＳ水溶液中での浸漬処理の効果について調べるため、ＰＰｙ/p-ＴＳを電位掃引によってドーパント置換したＰＰｙ/ＮＯ₃を用いて、Na·p-ＴＳ水溶液中での浸漬処理後、Ｅｔ₄ＮＮＯ₃水溶液中でＣＶ挙動を観察した。その結果、図ａの場合と同様のＣＶ挙動が観察され(図ｃ)、ＰＰｙ/ＮＯ₃が浸漬処理によってＰＰｙ/p-ＴＳに変化したと考えられる。



図）ＰＰｙ/p-ＴＳのＣＶ挙動

本研究は、次世代産業基盤技術の一環としてＮＥＤＯからＦＥＤを通じて委託された。

1)井関，斉藤 他，日化第57秋季年会 2E527,2E528 (1988).

2D04

白金・パラジウムの超微粒子を固定した導電性ポリマー修飾電極

神奈川大学工学部応用化学科　門松　直哉　新井　五郎　安盛　岩雄

Nucleation/growth of Pt,Pd microparticles in a conductive quinonoid polymer

N. Kadomatsu, G. Arai, I. Yasumori (Kanagawa Univ..)

1．導電性ポリマーであるキノノイドポリマーのキノン部位にピリジン環またはメルカプト基を導入し、これらにＰｔあるいはＰｄを固定した修飾電極を作製し、それぞれの核成長と電気化学的特性を検討する。

2．キノノイドポリマーは、基板電極にＧＣを用いメルカプトヒドロキノンの電解酸化重合法により作製した。ピリジン環の導入は、２mMの４－メルカプトピリジン（４－Ｐｙ）を含む脱酸素したＢｒｉｔｔｏｎ－Ｒｏｂｉｎｓｏｎ緩衝溶液（ｐＨ 5.0）に、３時間浸せきすることにより、またメルカプト基（－ＳＨ）の導入は、１０mMの水硫化ナトリウムを含む脱酸素した水溶液に、３時間浸せきすることによりおこなった。十分水洗した後、Ｐｄを固定する場合、０．４mMのＰｄＣｌ₂を含む１M塩酸溶液に撹拌しながら３時間浸せきし、Ｐｔを固定する場合、０．４mMのヘキサクロロ白金酸カリウムを含む１M塩酸溶液に撹拌しながら３時間浸せきすることによりおこなった。このようにして得られた電極をそれぞれ、ＳＱ－Ｐｙ－Ｐｄ，ＳＱ－Ｐｙ－Ｐｔ，およびＳＱ－Ｓ－Ｐｄ，ＳＱ－Ｓ－Ｐｔと省略する。Ｐｄの核成長は、０．４mMのＰｄＣｌ₂を含む溶液中で、またＰｔの核成長は、０．４mMのヘキサクロロ白金酸を含む１M塩酸溶液中で、－０．１V対Ａｇ/ＡｇＣｌで定電位電解還元をおこない、ＳＥＭにより、粒子成長を観測した。

3．定電位電解還元による核成長をおこなう前のＳＱ－Ｐｙ－Ｐｄ，ＳＱ－Ｐｙ－Ｐｔ，ＳＱ－Ｓ－Ｐｄ，ＳＱ－Ｓ－ＰｔのＳＥＭ測定（５０００倍）では、微粒子および表面の形状変化は認められなかった。しかし図１に示すように、固定Ｐｔ，Ｐｄによる水素発生電位の貴方向への移行は、明瞭にあらわれた。また、核成長とともに水素発生電位は、貴方向へ移行し、ＳＱ－Ｐｙ－Ｐｄ および ＳＱ－Ｓ－Ｐｄにおいては、明瞭な水素吸着波が現れた。ピリジン錯体固定型とメルカプチド固定型との核成長過程における初期段階での大きな差異は、前者が球形を維持したまま成長するのに対して、後者はそれぞれ独立した微粒子は認められず、ＰＨ₂Ｑ膜表面に明るさを増した起伏が生じ、それらが時間とともに複雑な形状を示すことである。一方、ＰＨ₂Ｑ膜のみの場合は核成長速度が遅く、電解還元数分後に、球状微粒子がまばらに認められた。粒子の成長には、液温、金属塩の濃度などが大きく関与した。図１には、ＳＱ－Ｐｙ－ＰｔにおけるＰｔ微粒子成長にともなう還元ボルタモグラムの変化を示した。

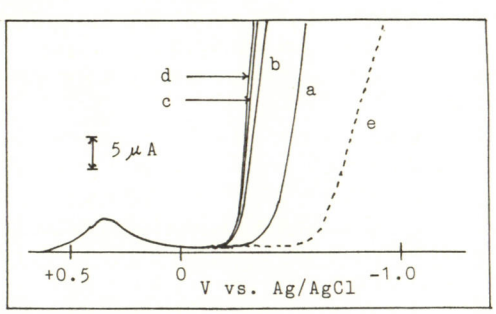


Fig. 1
DC voltammograms of the SQ-Py-Pt in 1 M H_2SO_4
Scan rate : 5 mVs^{-1}
Nucleation time : (a) 0 min (d) 10 min
(b) 1 min (e) SQ film
(c) 3 min

2D05

電解重合ポリ－Ｎ－メチルピロールを用いたＭＩＭ素子

（早大理工）　逢坂哲彌、○大内潔、福田俊広

Preparation of MIM Non-linear Device Using Electropolymerized Poly-N-methylpyrrole

T.Osaka, K.Ouchi, T.Fukuda (Waseda Univ., School of Sci. and Eng.)

1.　我々はすでに電解重合ポリ－Ｎ－メチルピロール(PMPy)膜を誘電体として用いた、ITO/PMPy/ITOという対称な構造を持つMIM(Metal/Insulator/Metal)素子の非線形な電流－電圧(J-V)特性について報告した[1]。今回、素子作製条件による特性の差異を見るため、PMPy膜重合時の支持塩として新たにLiBF$_4$を用いて、以前報告したLiClO$_4$の場合とJ-V特性の比較を行った。

2.　PMPy膜を電解重合したITO電極は、ガラス基板にITOをスパッタし、フォトリソグラフィーにより直径300μmの電極部分を作製した。この電極を作用極とし、0.2M N-メチルピロール、及び支持塩として0.2M LiBF$_4$またはLiClO$_4$を含むプロピレンカーボネイト溶液中において、約0.22mAcm^{-2}の電流密度で30分間電解酸化重合を行った。重合時膜中にドーピングしたBF$_4^-$、ClO$_4^-$イオンは、PMPyのレドックス電位より十分卑な電位(-1.2～-0.6V vs. Ag/Ag$^+$)で電気化学的に脱ドーピング処理をした。更に、膜をアセトンまたはエタノール洗浄、N$_2$雰囲気での乾燥を行った後、ITOをスパッタしてITO/PMPy/ITO型のMIM素子を作製した。J-V特性の評価はFig.1に示した測定回路を用いて、端子間電圧0～±15Vの範囲で0.5Vステップで測定した。

3.　ドーピング状態の膜を用いた素子では、J-V特性はほとんどオーミックであった。これはPMPy膜の導電率が高いためと考えられるので、アニオンの脱ドーピングを行った。前述の条件により作成したPMPy膜を用いた素子のJ-V特性を、支持塩BF$_4^-$、ClO$_4^-$についてそれぞれFig.2,3に示す。Fig.1において、下側のITO電極側に正の電圧を加えたときを⊕方向として Fig.2,3において実線で示し、逆を⊖方向として破線で示す。両素子共に非線形なJ-V特性が得られ、ClO$_4^-$の素子では⊕、⊖方向でほぼ対称な特性で、約5桁の電流変化が得られた。それに対し、BF$_4^-$の素子においては完全に対称なJ-V曲線にならず、⊕、⊖方向の電圧が0.5Vから15Vまでで、それぞれ5桁、4桁の電流変化が見られ、支持塩によるJ-V特性の差異がみられた。この電流値の極性差はPMPy膜中のドーパントイオンの濃度勾配、あるいはITO/PMPy膜の両界面の違いのためと思われる。また素子特性の再現性については LiBF$_4$の素子はClO$_4^-$と比較して優れており、同じ条件で作製した素子は一様な特性を示した。

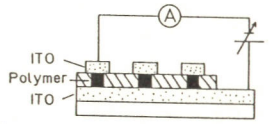


Fig. 1. Schematic representation for the MIM device experiments.

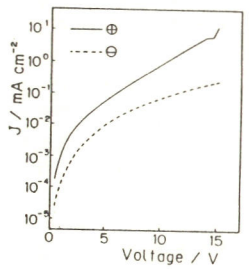


Fig. 2. J-V characteristics of ITO/PMPy(BF$_4^-$)/ITO cell.

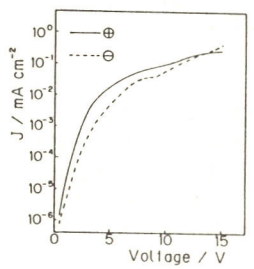


Fig. 3. J-V characteristics of ITO/PMPy(ClO$_4^-$)/ITO cell.

1)　逢坂ら，日化第58回春季年会予稿集Ⅰ，418，(1989).

2D06

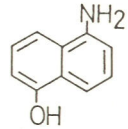
1-アミノ-5-ナフトールの電解重合による薄膜電極の作製および電気化学的挙動

（東京農工大学・工学部，*日本女子大学）○佐藤真紀子，田中智子*，大坂武男，中村節子*，小山昇

Preparation of Polymer-Film Electrodes by Electropolymerization of 1-amino-5-naphthol and Their Electrochemical Behavior.

M.Sato, T.Tanaka*, T.Ohsaka, S.Nakamura*, N.Oyama (Tokyo Univ. of Agr.& Tech., *Japan Women's Univ.)

（目的）種々のアミノ芳香族化合物（アニリン，o－フェニレンジアミンなど）の電解重合による薄膜被覆電極の作製および特性評価に関する一連の研究の中で[1]，今回は－ＮＨ$_2$基および－ＯＨ基を有する1-アミノ-5-ナフトール（1,5-ＡＮＴ）を電解酸化して得られる薄膜電極の電気化学的挙動，物性について報告する。



1,5-ＡＮＴ

（実験）電解重合および電気化学的測定には通常の方法を用いた[1]。電解重合膜は20mM 1,5-ＡＮＴおよび0.2MＮａＣｌＯ$_4$を含むアセトニトリル(ＡＮ)溶液中で作製された。

（結果）Fig.1は，1,5-ＡＮＴの電解酸化（電極:basal-plane pyrolytic graphite(ＢＰＧ)）の際に得られたサイクリックボルタモグラム(ＣＶ)である。第１電位掃引において，+0.5および+0.8Vvs.ＳＳＣＥ(飽和塩化ナトリウムカロメル電極）にモノマーの酸化に相当すると考えられる非可逆な酸化ピークが観察された。この酸化電流値は，第２電位掃引以降減少し，ＢＰＧ電極上に赤褐色の薄膜が得られた。膜被覆電極をＡＮおよび水で洗浄した後，支持電解質のみを含む酸性水溶液中に移した際のＣＶをFig.2 に示す。可逆な酸化還元応答を示し，式量酸化還元電位Ｅ^0'は+0.75Ｖvs.ＳＳＣＥであり，電極表面に電気化学的活性な重合膜ポリ（1-アミノ5-ナフトール）（ＰＡＮＴ）が生成したと考えられる。ＰＡＮＴ膜（Ｏｘ）は空気中で安定であり，空気中で放置，乾燥した後でさえ，酸性水溶液中で安定した酸化還元応答を示した。また，溶液のｐＨが高くなるに従い，Ｅ^0'は負電位側にシフトし，ｐＨvs.Ｅ^0'のプロットは傾き約-50ｍＶ/ｐＨの直線を示した。また電流応答は，中性付近まではｐＨの増加とともに減少するが，ｐＨ10以上では再び増加した。したがって，酸性領域ではプロトンと電子がほぼ１対１で膜の酸化還元反応に関与し，アルカリ性領域ではヒドロキシルイオンが関与する別の反応機構の存在が考えられる。膜の構造については，現在検討中である。

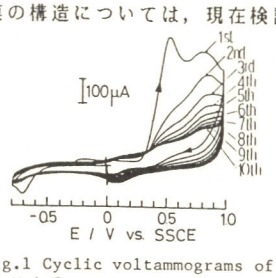


Fig.1 Cyclic voltammograms of 20mM 1,5-ANT at BPG electrode in 0.2M NaClO$_4$/AN. Scan rate:50mV·s^{-1}.

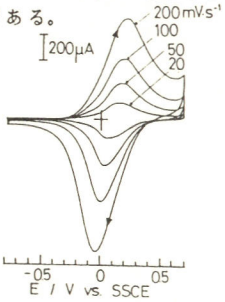


Fig.2 Cyclic voltammograms of PANT film in 0.2M NaClO$_4$ aqueous solution(pH1.0).

1)例えば，K.Chiba, T.Ohsaka, Y.Ohnuki and N.Oyama, J. Electroanal.Chem., 219,117(1987);S.Kunimura, T.Ohsaka and N.Oyama, Macromolecules,21,894(1988);N.Oyama, M.Sato and T.Ohsaka, Synth.Metals,29,E501(1989).

2D07 酸化タングステン粉末粒子を取り込ませたポリピロール膜の光応答特性

（阪大工） ○小路良浩 ，米山 宏

Photoresponse Properties of Polypyrrole Film Incorporating WO_3 Particles.

Y.Shoji, H.Yoneyama (Osaka Univ.)

1．導電性高分子の機能化の試みの一つとしてこれまでにポリピロールに金属粉末を取り込ませることを検討した。その結果WO_3のような Zero Point of Charge の小さな金属酸化物を蒸留水中に懸濁させてピロールの電解重合を行なうと、これらはドーパントとして取り込まれることを見出した[1]。ここでは、そのようにして作成したWO_3を取り込んだポリピロール膜(これをWO_3/PPyと記す)の光応答特性について検討した結果を報告する。

2．0.1Mピロールと0.1g WO_3を50mlの蒸留水中に懸濁させたものを析出浴とし、AuまたはAuをコートしたITOを電極に用い、1mA cm^{-2}の定電流電解によりPPy/WO_3を作成した。比較のために塩化物イオンをドーパントとしたPPy膜(Cl^-/PPy)を0.1M ピロールと0.1MKCl水溶液を析出浴に用いて調製した。

3．ITO電極上に析出させたPPy膜を電極基板からはがしGa-In合金電極を取り付けたガラス板上に固定した。電極に0.1Vを印加し、UV光を照射したときの電流変化を測定するとFig.1に示す結果が得られた。光照射することにより、電流は△I増加し、暗時に流れる電流の数%の変化が生じた。Cl^-/PPyでも光応答が見られたが、WO_3/PPyに比べて小さく、ドーパントとして取り込まれたWO_3がWO_3/PPyの光導電性に寄与していることは明らかである。

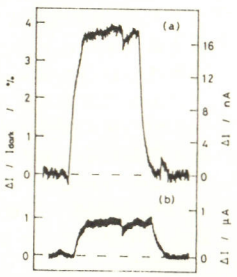


Fig.1 PPy膜の光による導電率変化
(a) WO_3/PPy (b) Cl^-/PPy

Fig.2に、WO_3/PPy および Cl^-/PPy膜電極の0.5mMフェロセンカルボン酸を含む0.1MKCl水溶液中で測定したサイクリックボルタモグラムを示す。測定中、電極を断続的に光照射したWO_3/PPy膜では、光増感電流が観測され、その立ち上がり電位は、報告されているWO_3のフラットバンド電位の値にほぼ一致した。

一方、Cl^-/PPy膜では光照射を行なっても光電流は見られなかった。さらに、0.1MH_2SO_4水溶液中でWO_3/PPy膜に0.5V vs. SCEの電位を印加し、光電流の波長依存特性を調べると、WO_3のバンドギャップ(2.8eV)に相当する波長以下でアノード光電流が観測された。これらより、PPy膜に取り込まれているWO_3がn型半導体として働き、光増感しているものと考えられる。また、WO_3は酸化還元に伴って色変化を行なうことからWO_3/PPy膜のクロミズム特性も検討した。

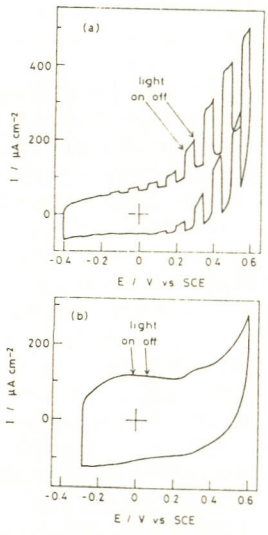


Fig.2 PPy膜の光照射時と暗時でのサイクリックボルタモグラム
(a) WO_3/PPy (b) Cl^-/PPy

1) H. Yoneyama, Y. Shoji and K. Kawai, Chem. Lett., 1967(1989)

2D08 導電性を有するLangmuir-Blodgett フィルム(XV)
両親媒性ポリチオフェン誘導体の合成とＬＢ膜の調製

（京都大学工学部）安藤昌儀・○匂坂重仁・吉田智之・彌田智一・清水剛夫

Conducting Langmuir-Blodgett Film (XV)
Synthesis of An Amphiphilic Polythiophene Derivative and Preparation of Its LB Film

M. Ando, S. Sagisaka, S. Yoshida, T. Iyoda, T. Shimidzu (Kyoto Univ.)

1．高次構造を制御した導電性高分子薄膜の調製は、導電性高分子を用いた電子デバイスの構築において重要な研究課題である。われわれはＬＢ法を用いて、ポリピロール[1]ならびにポリアニリン[2]を対象として、大きな電導度異方性を発現する薄膜の調製法を開発してきた。今回、バルキーな側鎖によっても高分子主鎖の電子的機能が損なわれ難い３－置換チオオフェンの重合体に着目し、親水基としてエステル基を有する新規な両親媒性チオオフェンを用いて、ポリチオフェン(PTh)ＬＢ膜の調製を試みた。

2．3．新規な両親媒性チオフェン誘導体、H3T (Figure)は、3-thiophene-acetic acid の酸塩化物とheptadecanolのエステル化によって合成し、^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, IR, 紫外吸収スペクトル、および元素分析により同定した。

H3T は単独または長鎖アルカンとの混合系では安定な凝縮単分子膜を形成しなかったので、PTh ＬＢ膜の調製は重合－ＬＢ膜化の方針に従って試みた。

H3T の重合体(poly-H3T)はEt_4NClO_4(0.1 mol/l) を含むCH_3CN 溶液を電解液に、定電位電解(1.9または2.0 V vs. SCE)により、白金電極上に電極被覆膜として得た。重合膜は$CHCl_3$ に可溶であった。$CHCl_3$ 溶液中でのpoly-H3Tの紫外－可視吸収スペクトルは396nm に吸収ピークを示し、600nm 以上では殆ど吸収を示さなかったが、H_2SO_4 のEtOH溶液を加えることにより、吸収ピークは消失し、近赤外領域まで連続したブロードな吸収帯が現れた。これはH_2SO_4 によるドーピングを示唆する。

poly-H3Tは純水subphase上で、表面圧14mN/mに明確な屈曲点(A) を有するπ-A 曲線を示した(Figure, a) 。これに対して、poly-H3Tのアルキル鎖部分のパッキングを改善するために、モノマー残基１個に対して0.25-2.0の割合でoctadecane (C_{18}) を混合した場合のπ-A 曲線は、混合比が0.25-0.5ではpoly-H3T単独との違いは小さいが、0.56-1.0では屈曲点(A) よりも高い表面圧領域での占有面積が徐々に増大し、C_{18} がアルキル鎖部分のスペーサーとして機能していると推測される(Figure, b,c) 。混合比1.1-2.0 では立ち上がりからのπ-A 曲線の傾きが大きくなり、アルキル鎖部分が最密充填した膜の形成を示唆する。約20mN/mの新たな屈曲点(B) よりも高い表面圧領域では単分子膜に何らかの形態変化が起こっていると考えられる(Figure, d-f)。このπ-A 曲線の変化ならびに極限占有面積から、混合比1.1-1.2 においてチオフェン環が膜面にほぼ平行に配向した最密充填の単分子膜が得られることが示唆され、精密に分子配向を規制したポリチオフェンＬＢ膜の構築が期待される。

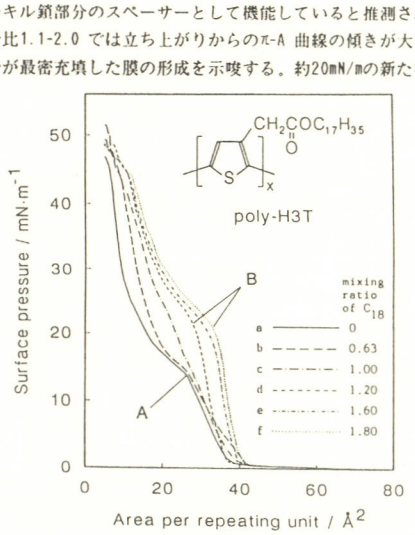


Figure Surface pressure-area isotherms for poly-H3T and mixtures of poly-H3T and C_{18} (subphase, pure water; 25°C).

[References]

1)T. Iyoda et al., Tetrahedron Lett., 27, 5633 (1986).
2)M. Ando et al., Thin Solid Films, in press.

2D09　電解合成薄膜の膜厚方向組成制御（６）
１００Ａオーダーの積層構造をもつ導電性高分子複合薄膜
（京大工）○弸田智一・豊田英雄・本多健一・清水剛夫

Depth Profile Controle of Electropolymerized Thin Film (6)
Conducting Polymer Composite Thin Film with 100A-order Layered Structure
T. Iyoda, H. Toyoda, K. Honda, T. Shimidzu (Kyoto Univ.)

1．膜厚方向の組成変化をﾅﾉｵｰﾀﾞｰで自在に設計制御することは、バルクにない薄膜機能を際だたせる重要な薄膜形成技術である。われわれは、電位走査下電解重合法[1]を開発し、その100 Aｵｰﾀﾞｰに及ぶ膜厚方向組成の制御分解能を導電性高分子、poly(pyrrole-co-3-methylthiophene)の積層構造薄膜によって評価した。

2．Pyrrole(Py) 25 mM, 3-Methylthiophene(Th) 50 mM, $LiClO_4$ 0.1 M を含むCH_3CN電解液、機械研磨した白金電極を用い、電位走査下電解重合法を適用した。得られた重合膜の膜厚方向組成は、各種depth profile測定によって評価した。

3．電位走査関数として、Fig. 1に示した矩形波の場合の重合膜のdepth profile結果を例示する。膜断面のＳＴＥＭ(scanning TEM)像(Fig. 1)に、上下方向に５本の暗い縞が確認された。これは電子線の透過率が低いＳの組成が高い領域を反映している。この断面膜構造が視認できる最低倍率のＴＥＭ像より、このdepth profileは少なくとも膜面内数十μm以上にわたって保持されていた。重合膜の電極側からのArｲｵﾝスパッタリングによるオージェ電子分光（ＡＥＳ）では、ＳとＮの信号強度比が、電極側から減衰しながらも５つの周期構造を与えた。さらに、400μm²のCsｲｵﾝラスタースパッタリングによるＳＩＭＳ測定においても同様なdepth profileが得られ、以上３種のdepth profileによって、約600-700 AのPy層とPy-Th複合層の５周期交互積層構造が確認された。現在のところ、3.5×10^3 Aの膜厚に10周期の250AのPy層，100 AのPy-Th複合層の交互積層構造を膜断面のＴＥＭ像で確認した(Fig. 2)。

高品位な組成制御は、電極表面の物理的平坦性や化学的均質性の向上ならびにモノマーのカチオンラジカルの安定性やラジカルカップリングの反応性などの重合機構に関わるモノマー、溶媒、支持電解質の選択においての最適化が要求される。

以上、電位走査下電解重合法によって、100 Aｵｰﾀﾞｰの膜厚方向の組成制御を導電性高分子複合薄膜で確認した。さらなる制御分解能の向上によって、バルクにない特異な電気的・光学的薄膜機能の発現が期待される。

4．膜厚方向の組成分析に関して、日東技術情報センターの土屋榮氏、東レリサーチセンターの石谷炯氏、富田茂久氏、佐々木弥生氏に感謝します。

1) 第10回ｴﾚｸﾄﾛｵｰｶﾞﾆｯｸｹﾐｽﾄﾘｰ討論会講演要旨集、p.34 (1988).

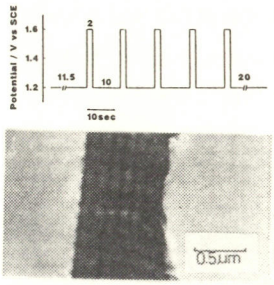


Fig. 1 The potential sweep function and TEM cross section.

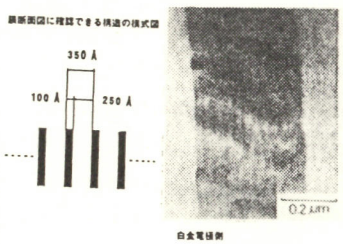


Fig. 2 The TEM cross section of the film with the highest control resolution.

2D10　電解合成薄膜の膜厚方向組成制御（７）
Ｓｉウエハー電極を用いた高品位積層導電性薄膜
（京大工）弸田智一・○藤塚　守・清水剛夫

Depth Profile Control of Electropolymerized Thin Film (7)
Advanced Layered Structure of Conducting Polymer Thin Film on Silicon Wafer Electrode
T.Iyoda, M.Fujitsuka, T.Shimidzu (KYoto Univ.)

1、緒言　電位走査下電解重合を導電性高分子薄膜に適用することによって、その膜厚方向の構造制御が100 Aオーダーで可能なことを前報[1]で報告した。本報では、電極、モノマー、溶媒の改善によって膜厚および積層構造が均一な高品位膜が得られたので報告する。

2、方法　電位走査下電解重合法は前報と同様であるが以下の点を改良した。i)作用極には機械研磨したPt板の代わりにより平坦性の優れたシリコンウエハー(信越化学 Sbドープ 0.0025 Ω 7X7 mm² 0.4 mm厚)を2 % HF水溶液でエッチングして用いた。ii)3-methylthiophene(Th)より製膜性の良い2,2'-bithiophene (BT)をモノマーとして用いた。iii)オリゴマーの電解液への溶出を抑制するためにacetonitrileをpropylene carbonate(PC)に変更した。モノマー単独系で電流－電位(I-E)曲線を各種濃度で測定し(Fig.1)、BTの電流分率変化が大きくなる電位走査範囲と濃度を選んだ。ここでは、0.1 M $LiClO_4$ を支持電解質とし、75 mM pyrrole(Py)と50 mM BTを含むPC溶液で電位走査下電解重合を行った。得られた膜の膜厚方向の組成変化は、各種depth profileによって評価した。

3、結果　前報のPy-Th系で得られた膜の断面TEM像では膜厚が$(14.4\pm3.8)\times10^3$ A、溶液側に5000 A以上の突起が3.6X6.2μm²の視野内にみられ、積層構造が溶液側になるほど乱れていたのに対し、本系によって得られた重合膜の断面TEM像(Fig.2b)においては膜厚が$(11.8\pm0.6)\times10^3$ Aであり、膜厚の均一性は26 %の乱れが5 %に改善された。さらに、電極界面に平行な5本の暗い縞が膜全体にわたって確認できた。暗い層はPyとBTの複合層、明るい層はPyのみを含む層に相当しており、それぞれ0.8×10^3 A、1.4×10^3 Aであった。これらのことは上記改良により膜厚及び積層構造の均一性が著しく向上したことを示している。本系においては PyとBTの複合層のthiophene分率がI-E曲線より66 %と予測されるが、XMAのSの線分析によると約10 %しか含まれていなかった。1000 A周期の積層膜のAES測定においてもSに関する信号強度が低く、明確な組成変化が得られなかった。これらのことはPy-Th系と異なり、単独系のI-E曲線における電流分率が複合層の組成を直接反映しないことを示している。PyとBTの混合系でいくつかの電位で定電位電解重合した膜のAES測定によると、thiophene分率は重合開始後、比較的長時間(2-8 s)かけて増加した後、I-E曲線よって予想される値に漸近した。故にFig.2aで示すような走査関数ではPyとBTの複合層のthiophene分率が予想より下回ったと推測される。以上、本改良は積層構造を反映した特異な薄膜機能を発現させる基礎技術の指針を示すものである。

4、謝辞　膜厚方向の組成分析に関して、日東技術情報センター、東レリサーチセンターに感謝します。

1)電気化学秋期大会講演要旨集　2D09(1989)

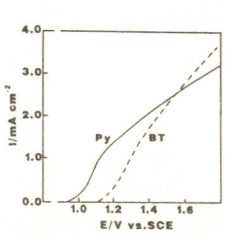


Fig.1 The current-potential curves of oxidative electropolymerization of 50mM 2,2'-bithiophene(BT) and 75mM pyrrole(Py) in propylene carbonate containing 0.1M lithium perchlorate. Potential sweep rate is 500mV/min..

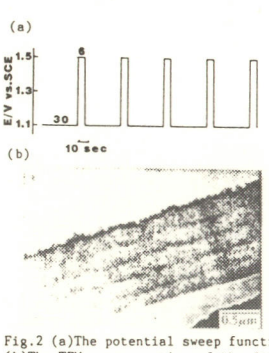


Fig.2 (a)The potential sweep function. (b)The TEM cross section of the film.

特2D11

光機能化電極の分子設計

（理化学研究所） 金子 正夫

Molecular Design of Photofunctional Electrodes

(The Inst. Phys. & Chem. Res.) Masao Kaneko

1．緒言

光電気化学的応答などの光機能持つ電極は、従来は半導体に限られてきた。しかしながら、光機能が生ずる過程の解析から、分子レベルに基づいた光機能化設計が行われるようになり、新しい有機高分子材料や、半導体の光物理過程以外の光化学的過程による新しい光機能化電極が登場し始め、設計バリエーションの飛躍的向上を見た[1,2]。有機材料系は、特性的には無機半導体の光機能にはまだ劣るものの、設計の圧倒的多様性、デバイスの作り易さ、簡便性、などの特徴を生かせれば、新しい光機能化電極のみならず、従来無いような光情報記録材料などへの道を開く可能性を秘めている。さしあたって無機半導体と競合する利用分野ではなく、有機素材の特徴を生かした特異な分野での利用がはかられるべきであろう。この場合光電気化学的研究は、設計、開発の為のきわめて有効な手法を提供する。本講演では、光機能化設計の原理を先ず明らかにし、次いで演者らの結果をまとめる。

2．光機能化設計

電極で光機能が生ずる原理は、半導体の光物理過程と、化合物間の光化学過程とに大別される（表１）[2]。共通する過程は、光励起、続いて起こる電荷分離（合わせて光電荷分離と呼ばれる）、分離した正負両電荷の引き離し、電極での電荷授受である。これらの過程をシステム的に電極上の分子で実現できるように設計する。光物理系では、大抵の高分子半導体が利用でき、これを光機能化するために、ｐｎやショットキーなどの接合を作ってやる。高分子半導体膜上に、仕事関数の小さい金属（ＡｌなどＡ）を膜化するか、或は半導体膜をそのまま電解質溶液に浸漬するだけで、光電応答機能化する。

光化学過程を利用する光機能素子は新しい分野に属する。まだ研究例は少ないが、多彩な分子設計が可能な点と、設計次第では光のエネルギーや情報を、反応生成物の形に置き換えられる点に、従来見られない特徴がある。最近再び注目され始めた人工光合成システム[3,4]に挑戦する手法としても興味が持たれる。

3．光機能化電極

演者らの光機能化電極例を表２に示す。電解重合高分子膜は半導体として、電解質水溶液に浸漬するだけで光電応答機能を発現する。光化学系では、Ｒｕ（ｂｐｙ）$_3^{2+}$や金属フタロシアニンを光励起中心とし、これを高分子膜化して、電子受容体としてﾋﾞｵﾛｹﾞﾝ（ＭＶ$^{2+}$）やﾌﾟﾙｼｬﾝﾌﾞﾙｰ（ＰＢ）の膜、酸素を含む溶液などと組み合わせると、光電応答機能化する[1,2,5,6]。光を電荷の形で貯蔵出来る光蓄電素子を多層膜により構築した[7]（図１）。

文献）1)Kaneko,Wohrle,Adv.Polym.Sci.84,141(1987). 2)金子、化学総説”機能性有機薄膜”,p.183(1984). 3)金子、光がかかわる触媒化学シンポ、p.9(1989). 4)Fujihira,Yamada,Thin Solid Film,160,125(1988). 5)Kaneko,Wohrle,Schlettwein,Schmidt,Makromol.Chem.189,2419(1988). 6)山田、上野、池田、高宮、金子、本大会要旨(1989). 7)金子、電子通信学会誌、68,1113(1985);Kaneko,Takahashi,Tsuchida,j.Electroanal.Chem.227,255(1987);Kaneko,Okada,Minoura,Sugiura,Ueno,Electrochim.Acta (in press).

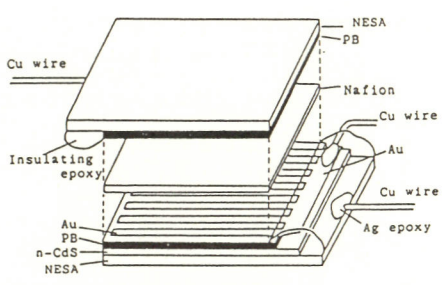


Fig. 1. Photochargeable device.

Table 1. Basic concepts for molecular design of photosensing electrodes

Processes	Photophysics of semiconductor: Band mechanism	Photophysics of semiconductor: Exciton mechanism	Photochemistry
Excitation	Electron transition from valence band to conduction band, Electron trnasition between bands and impurity level, etc.	Exciton formation	Electron transition from ground state to excited state
Charge separation (Carrier generation)		Ion couple formation (*a)	Electron transfer between excited state and acceptor (or donor)
Transport of carriers	Transport of electrons and holes by electric field gradient (*b) (Band or hopping model)		Electron transfer with another donor (or acceptor), or electrode
Output (Electricity)	Electrode reaction		

*a) By ionization of exciton, external field, or reaction with impurities

*b) By pn-, Schottky junctions etc., or by external field

Table 2. Photosensing and photochargeable devices based on molecular design

Photophysical design	Polyaniline/aq.electrolyte
	Polythienylene(PT)/ 〃
	Polypyrrole/ 〃
	Polythienylene/Al
Photochemical design	Poly-Ru(bpy)$_3^{2+}$/Poly-MV^{2+}
	Poly-Ru(bpy)$_3^{2+}$/Prussian Blue (PB)
	Poly-ZnPc/O_2
	Poly-ZnPc/Poly-MV^{2+}
	Poly-ZnPc/Poly-MV^{2+}/O_2
Photochargeable device	
	ITO/PT/PB//PB/ITO
	ITO/CdS/PB/Nafion/PB/ITO

2D17 金属ナフタロシアニン薄膜へのインターカレーション挙動

東京都立大学工学部、関東学院大学工学部、志村美知子、上久保　敬、大谷繁樹、志村幸雄

Intercalation Behavior of Metal Naphthalocyanine Films

M. Shimura, T. Kamikubo, S. Ohtani, and Y. Shimura (Tokyo Metropolitan Univ. Kanto-Gakuin Univ.)

1．平面分子の金属ナフタロシアニン(MNc)は結晶化に際して層状構造をとりやすい。高い導電率と触媒作用は層状構造に起因している。そこで MNc微結晶内への金属イオンのインターカレーションを試みたところ、非水系では溶媒自体のインターカレーションが先行すること、金属イオンのインターカレーションはエレクトロクロミズム現象を伴って生起し、酸素還元反応がこれに関与する等の知見が得られたので報告する。

2．　本研究で用いた MNcはCoNc, H_2Nc, AlNcCl, AlNcF 等で、すべて既報の方法により合成した。合成 MNcは真空蒸着法により薄膜化（NESA基板上）した後赤外線真空炉内（10-6 torr)で熱処理（5 ℃/minにて380 ℃とし10 min間保持）して供試した。電解液は初めプロピレンカーボネート（PC）を溶媒とする1MLiClO4液を用いたが、後述の問題を生じたので、1M KCl水溶液に変えAr通気状態で使用した。参照電極はAg/AgCl,対極はPt箔であり、定電位法によりカソード分極した。MNc の結晶性はX線回折測定(RAD-1C , Cu-Kα , 平板モノクロ使用、θ：1° 固定）より検討した。

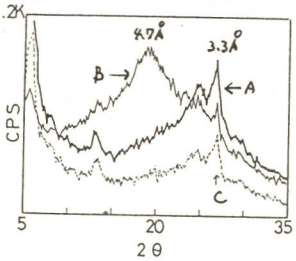


Fig. 1 CoNc薄膜のX線回折像
A:original, B:PC30 min浸漬後、C:PC除去後

3．　Fig. 1 はCoNc薄膜をPC中に浸漬した時の結果で、PCの有無に依存して可逆的に回折像が変化した。それ故以下の実験は水溶液中で行なった。Fig. 2 は-1.0 Vを1 hr印加した後、洗浄乾燥後、測定した時のCoNc膜の回折像で24～27°付近（3.7 ～3.3 A ）に多少の変化が生じており、Nc環の積層構造に変化のあったことが示されている（in situ な測定－ CuKαの透過度の高いNi箔上にMNc 錠剤を固定しセルの窓にはり付け裏側より測定－成功しなかった）。Fig. 3 はCoNcをカソード分極した時の色の変化を示したものでgreen のCoNcがred へと変化した。同様の現象はH2Ncでも観察された。これは溶存酸素の存在下では起こらず、酸素の通気によって消失することから電子受容体への電荷移行で消滅する。恐らくπ電子系のアニオンラジカルと推定される。

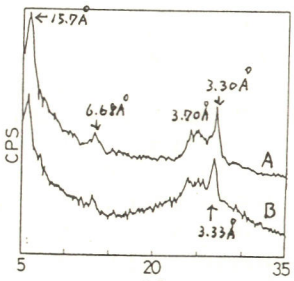


Fig. 2 CoNc薄膜のX線回折像
A:original　B:1 M KCl 水溶液 -1.0V にてカソード分極後

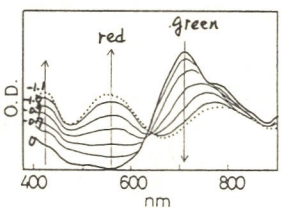


Fig. 3 CoNc薄膜のEC挙動
1 M KCl 水溶液、
カソード分極時

2D18 中性ビームスパッタによって作成したテフロン薄膜の特性

埼玉大工　テルモ㈱*　　石塚知生、門井義治、原正史、勝部昭明、山口秀一郎*、内田直人*、下村　猛*

The Characteristics of Tefron Film Prepared by Neutral Atomic Beam Sputtering

T. Ishizuka, Y. Kadoi, M. Hara, T. Katsube, S. Yamaguchi*, N. Uchida*, T. Shimomura*　　Saitama Univ. Terumo Co., Ltd.*

（はじめに）前回、我々は中性原子ビームスパッタ法によりＰＴＦＥ（テフロン）の薄膜成長を試み、成長条件を最適化することにより化学組成においてはテフロンに非常に近い薄膜が得られることを示した。しかし、これまでのところ膜成長速度が極めて低いことなどの検討課題も残っている。今回は高品質の薄膜を高速に得る条件を調べた。

（実験方法）真空中（3×10^{-5}Torr)で数ｋＶの高電界によって加速されたＡｒの原子ビームをテフロンターゲットに照射し、叩き出されたテフロン分子を常温でガラス基板上に累積させ、薄膜を成長させた。（図１）成長条件による高速成長の可能性を検討し、同時にＸＰＳ、銅デコレーション法、電気抵抗などから膜の特性を調べた。

（結果）本法で作成したテフロン薄膜の特性について今回あらたに次の点が明らかになった。 (1)膜厚の面内変化が著しく大きい。図２にターゲットと基板間距離 d を変化させたときの膜厚分布を示した。この分布はターゲットから飛び出すテフロン分子の飛行方向が $\cos$ 分布をもっていると仮定すると説明できる。このことは分子の飛行程を短くすることにより膜の高速成長が可能であることを示している。 (2)膜厚が薄い部分ではピンホールが一様に分布している。図３に膜厚を変化させたときのピンホール密度を示す。膜厚が増加するほどピンホールは少なくなり5000Å程度でほとんど無くなっている。またアニーリングによっても減少する効果が見られる。

このような膜によって作成されたＭＩＭ型素子は優れた絶縁性を示すが、抵抗率 $\rho\sim10^{14}\,\Omega$ m とバルクのテフロンにくらべると若干低い値である。

以上の結果から、中性ビームスパッタ法を用いると化学組成では良好な膜を得ることが出来るが、成長時に隣接する粒子間の結合が充分に進まず、粒界がピンホールの増加や抵抗率の低下をもたらすと考えられる。

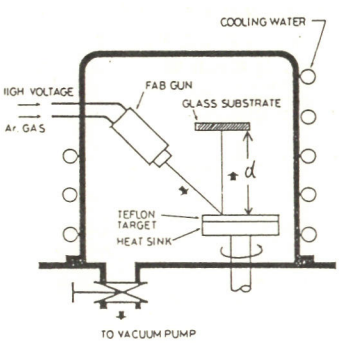


図１　スパッタ装置概略図

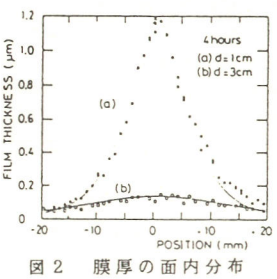


図２　膜厚の面内分布

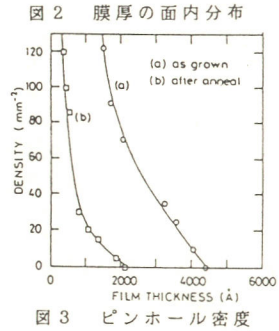


図３　ピンホール密度

2D19　分子集合系での光誘起電子移動消光に及ぼす界面電場の影響

東京工業大学工学部　○柳沢　匡浩、近藤　敏啓、藤平　正道

Effects of Interfacial Electric Field on Photoinduced Electron Transfer Quenching in Molecular Assembly Systems.

Masahiro YANAGISAWA, T. KONDO, M. FUJIHIRA (Tokyo Inst. of Tech.)

1．目的　我々の研究室では、光合成をモデルとした光電変換素子の作成を目的として、電子アクセプター（A）、増感色素（S）、電子ドナー（D）をLB膜内に空間規則的に配置した分子デバイスの研究を進めてきた。[1,2]これまで、種々の酸化還元電位をもつ両親媒性フェロセン誘導体を電子ドナーとして、両親媒性トリスビピリジンルテニウム錯体誘導体を増感色素として、LB膜中に一定の距離で固定し、その光誘起電子移動過程を検討してきた。しかし、両誘導体の酸化還元電位の差（自由エネルギー変化ΔG^0）がup-hillの反応でさえも消光が観測されたことにより、LB膜中の両誘導体の接触部（親水基同士で向き合っている部分）に電場が発生していることが示唆された。[3]今回は、種々のミセル中にフェロセン(Fc)および2－エチルアントラキノン（EAQ）を可溶化し、酸化還元電位の測定によりミセルの界面電場の影響を検討した。

2．実験　今回、界面活性剤として、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド（DTAB）、Triton X-100（TX-100）、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を用いた。2mM Fcおよび2mM EAQをこれらに可溶化させ、窒素雰囲気下でグラッシーカーボン回転ディスク電極を用いた電位走査法により酸化還元電位を測定した。

3．結果と考察　測定したボルタモグラムをFig.1に、酸化還元電位の結果をTable 1に示す。これよりEAQおよびFcの半波電位は、SDS、TX-100、DTABの順にアノード方向にシフトしていることが分かる。この差はミセル表面の電荷の違いによるものと考えられる。つまり、DTABとSDSではミセル表面に界面電気二重層による電位勾配が生じている。これによりDTABでは水相からミセル内への電子移動が起こりやすくなり、逆にSDSでは起こりにくくなる。また、TX-100は非イオン性のためミセル表面に電位勾配は生じない。したがって、このミセル表面を介した電子移動の起こりやすさが電位の差にあらわれたと思われる。

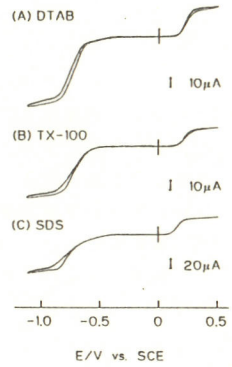


Fig. 1

Table 1　ミセル溶液中のEAQ及びFcの半波電位（V vs. SCE）

	DTAB	TX-100	SDS
$E_{1/2}$ (EAQ)	-0.708	-0.715	-0.757
$E_{1/2}$ (Fc)	0.227	0.221	0.166
ΔE	0.935	0.936	0.923

1) M. FUJIHIRA, K. NISHIYAMA, K. AOKI, Thin Solid Films, 160 (1988) 317.
2) M. FUJIHIRA, H. YAMADA, Thin Solid Films, 160 (1988) 125
3) T. KONDO, H. YAMADA, K. NISHIYAMA, K. SUGA, M. FUJIHIRA, Thin Solid Films, in press.

2D20　高感度BF_4^-イオン電極の試作とホウ素のフローインジェクション電位差分析

九州大学工学部　○吉塚武司，今任稔彦，石橋信彦

Development of highly sensitive BF_4^- ion-selective electrode and its application to flow injection determination of boron

T. Yoshizuka, T. Imato, N. Ishibashi (Kyushu Univ.)

1.目的　テトラフルオロホウ酸(BF_4^-)イオン電極を用いるホウ素の電位差分析法がすでに報告されている[1]．これは，ホウ素をフッ化水素酸との反応によりBF_4^-イオンに転化し，イオン電極により定量するもので，すでに環境水，鉄鋼あるいは土壌試料の分析に応用されている．この分析法は従来バッチ系で行なわれているが，これをフロー系で行なえば迅速な分析法となる．本研究では，疎水性の高い第四級アンモニウム塩を膜内イオン交換体とする高感度なPVC膜型BF_4^-イオン電極を作製し，これを検出器とするホウ素のフローインジェクション分析法を開発した．

2.方法　疎水性の第四級アンモニウム塩をイオン交換体として含みフタル酸ジオクチルを可塑剤とするPVC膜型のBF_4^-イオン電極を試作し，電極の性能を検討した．またこの電極を用いて HFによるホウ素のBF_4^-イオンへの転化率，転化速度を調べた．さらに試作電極を検出器として図1のフロー系を構成し，ホウ素の迅速定量についての諸条件の検討を行なった．

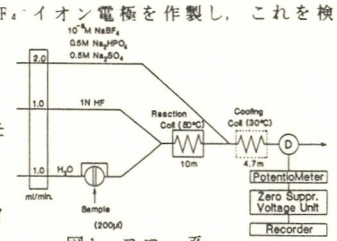


図1　フロー系

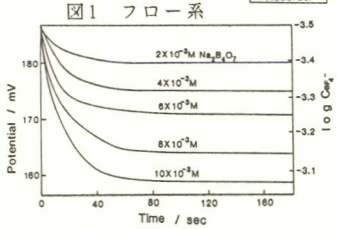


図2　転化速度

3.結果　トリオクチルメチルアンモニウム，テトラドデシルアンモニウム，トリドデシルヘキサデシルアンモニウム(TDHA)をイオン交換体とするBF_4^-イオン電極のうちTDHAを交換体とする電極が最も高感度で，10^{-1}M～10^{-6}Mの濃度範囲においてネルンスト応答を示めす．また，検出下限は5×10^{-7}Mであった．図2は50℃の1M HF溶液に$Na_2B_4O_7$溶液を添加した時のBF_4^-イオン電極の電位の経時変化である．$B_2O_7^-$イオンのBF_4^-イオンへの転化は極めて速く，約1分後には一定の電位に到達し，約80%以上が転化する．図1のフロー系で，反応コイル温度が30℃，50℃，80℃の時の転化率はそれぞれ12.8%，93.1%，94.3%であった．反応コイル温度が80℃の場合，ピーク高は10^{-2}M～3×10^{-6}M $Na_2B_4O_7$の範囲において濃度の対数値に対して56mV/decadeの傾きをもつ直線関係を示した．10^{-6}Mレベルの検量ピークを図3に示す．0.04mg/lのホウ素の迅速定量が可能である．3×10^{-6}M $Na_2B_4O_7$試料に対する相対標準偏差(n=10)は1.8%で，20試料/hrの分析が可能であった．P, Al, Siの共存はホウ素の定量にほとんど影響を与えず，本FIA法は選択性にも優れている．

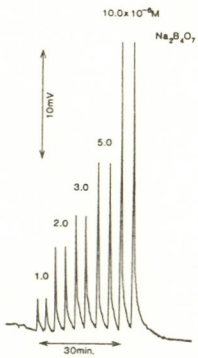


図3 検量ピーク

1. R.M. Carlson, J.L. Paul: Anal. Chem., 52, 2235 (1968)

2D23

フッ素電解用低分極性電極について

[（財）応用科学研究所] ○東城 哲朗 ・ 鄭 容宝 ・ 渡辺 信淳

Low Overvoltage Electrode for Fluorine Cell

(Applied Science Research Institute) T. TOJO, Y. CHONG, N. WATANABE

1．目的

フッ素電解における陽極過電圧の原因は、炭素と発生するフッ素の反応により生ずるフッ化グラファイトの表面エネルギーが低いことにある。したがって、電極表面上における$(CF)_n$生成の抑制が過電圧低下の要因となる。電極にLiFを含浸すると上記の効果が著しいことが見いだされている[1),2)]。これはLiFが$C_n^+F_n^-$なる電荷移動型の層間化合物生成に触媒作用を持っており、$C_n^+F_n^-$の生成により電気伝導度および浴とのヌレが向上することにその論拠があると考えられる[3)]。従来、フッ素電解の実用電極は電極の割れを起こさない等の理由で黒鉛化度の低い材料が良いとされており、上記LiF含浸の効果がより多く発現されるような炭素材料を選択し、LiF含浸効果を検討した。

2．実験

被含浸材の分極特性と割れに対する耐性を調べるために、工業槽スケールの電解槽にて、定電流電解を行ない、浴電圧、発生フッ素ガス中のCF_4濃度を追跡した。次に、本炭素材に溶融LiFを圧入含浸し、20Aスケールの電解槽にて分極特性を測定した。なお、上記のいずれの実験においても電解浴の組成がKF·2HFとなるように無水HFを浴に供給し、電解浴温度は85～90°Cに保った。

3．結果および考察

500Aスケールの電解槽にて、まずNi電極を用いてフッ素発生を行なわせ浴中の水分を充分取り除いた後、等方性炭素を用いて7～10 A/dm²の電流密度で電解を行なった。CF_4の発生量は通電直後より10～20ppm以下になり、その状態が継続した。次に、浴電圧の変化であるが7 A/dm² にて8.0～8.5V，10 A/dm² にて10.0Vであった。総通電量739,000AHの時点で電極に割れはなく安定に電解が継続した。

次に、上記等方性炭素材に溶融LiFを圧入含浸させた。母材の気孔率10.4%であったがLiFを含浸後はその値が0となり、含浸率は100%になっていることが判った。本電極およびLiF無含浸電極の分極特性を求め、得られた結果をFig.1に示した。aが未含浸電極、bがLiF含浸電極の分極特性である。陽極とスカート間の電圧は16A/dm² にて約0.5V，8A/dm² にて約0.7VLiF含浸電極の方が低くなっていることが判った。今後は、LiF含浸効果の持続性を検討する必要があろう。

文献1)T.Tojo et al., Abstracts 12th International Symposium on Fluorine Chemistry, 408(1988)
2)K.Ikari et al.,ibid, 411(1988)
3)T.Nakajima et al., J.Electrochem.Soc., 134, 8(1987)

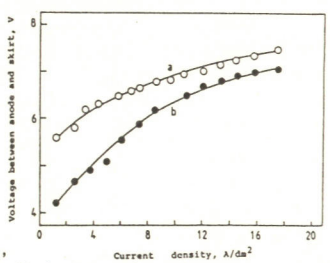


Fig. 1 Steady state anodic polarization curves obtained on isotropic carbon electrode (a) and LiF-impregnated one (b) in molten KF·2HF at 90°C

2D24

フッ素系カチオン交換膜の選択透過性の検討

東ソー（株） 化学研究所 毛利 隆、吉田節夫、土井正治、○坂本健二

Study of Relationship between Permselectivity of cation Exchange Membrane and Hydrated Number of Cation.

T.Mori, S.Yoshida, M.Doi, K.Sakamoto (Chemical Research Laboratories, TOSOH, Co.)

1．目的

フッ素系カチオン交換膜のイオン選択性は膜／液界面に於ける、膜内の固定イオン濃度と溶液のイオン濃度に支配されると考えられている。

膜内固定イオン濃度は、膜内の含水率や透水量と関係しているが、我々は膜内の含水率がイオンの水和水と関係があると予想し、カチオンの選択透過性を、そのカチオンの持つ水和水により整理することを試みた。

2．実験方法

フッ素系カチオン交換膜として、DUPONT社製のナフィオン® 膜を用い、静的輸率を測定した。

静的輸率の測定は、次の系での膜起電力Emを測定した。

測定系：HClx(0.1N)/ 膜 /HClx(1.0N)

Mとしては、Li、K、Na、Ca、Mgを用い、液温は、25℃で測定した。さらに、求めたEmより、次式を用いて静的輸率を算出した。

$t^+ = 1/2\,(1 + Em/Ecalc.)$

$Ecalc. = RT/F \cdot \ln\, a/a'$

平均活量係数（a、a′）は電気化学便覧（第四版）の値を用いた。

3．結果と考察

ナフィオン® を用い25℃に於ける各種カチオンの静的輸率を測定した。その結果を以下にまとめた。

カチオン種	Li	K	Na	Ca	Mg
静的輸率	0.98	1.00	0.98	0.78	0.72

この結果を各々のカチオンが持つ水和水により整理すると図1．の様になり、水和水と輸率の間に良好な直線関係が見られた。

選択透過性は、膜内固定イオン濃度に支配され、この固定イオン濃度は膜の含水率により支配されると考えられる。すなわち、含水率が大きければ大きいほど、固定イオン濃度は減少しカチオンの選択透過性が減少する。

図1．は、膜の含水率がカチオンの輸率に支配されるためと考えれば理解される。

なお、本発表で用いた水和水は、J.O'M Bockris and P.P.S.Saluja:J.Phys.Chem.76,2140(1972)のデータを参照した。

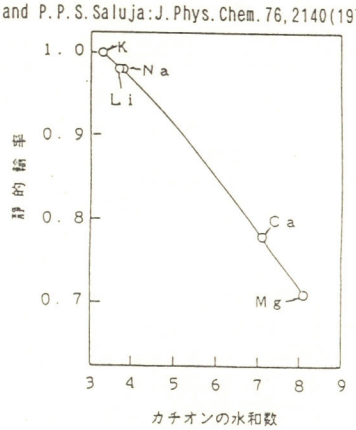


図1．水和水と輸率の関係

2D25

イオン交換膜における有機物の透過

（京大・工）小久見善八、○砥山浩司、竹原善一郎
Transport behavior of aniline through perfluorosulfonate ion exchage membranes
Z.Ogumi, K.Toyama, and Z.Takehara (Kyoto University.)

1．近年パーフルオロスルホン酸系カチオン交換膜は、その優れた特性のため種々の分野での応用が進められている。このような応用を進めるにあたり膜の特性や、その特性と膜の構造の間の関連性を調べることが重要となる。パーフルオロスルホン酸系カチオン交換膜におけるイオンの透過については無機のイオンについては数多くの研究が行なわれているが、有機化合物に関しては少ない。またそれらの研究の大部分は濃度勾配だけか存在する場合であり外部電場が存在する条件下の研究はほとんどない。ここでは、パーフルオロスルホン酸系カチオン交換膜Nafionにおけるアニリンの透過について通電を行なった状態で調べ、さらに溶液のpHの影響を詳細に検討した。

2．実験に用いた装置をFig.1に示す。Nafion 117（膜厚170μm、有効膜面積3.14cm²）をはさんでB室にアニリンSource液（1L）C室にReceiver液（50mL）を9mL/minで流した。さらにA、D両室にはアニオン交換膜（セレミオンＡＭＶ（旭硝子（株）製））を介してReceiver液と同じ液を入れた。定電流の通電を行い、膜を通ってReceiver液に透過するアニリン量を吸光光度計（測定波長 250-280nm）でモニターした。

3．Source液が各々pH=4.0 10mM, pH=4.0 5mM, pH=2.0 10mMの時のReceiver液に透過したアニリンのフラックスの電流密度依存性をFig.2に示す。pH=4.0の時には電流密度 0.64mAcm⁻²においてフラックスの立ち上がりがみられた。一方 pH=2.0では、アニリンの透過量は電流密度に対して大きな変化はみられなかった。膜中の濃度が一定で膜内のイオンの易動度が一定であればアニリンのフラックスは直線となるはずである。しかしここでは電流密度に対して変化がみられた。この原因としては、(1) Nafion膜の構造の変化、(2) Nafionとアニリンの間の疎水性相互作用の変化 (3) 中性分子のアニリンの電気浸透、などが考えられる。

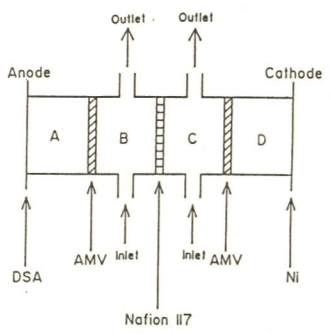


Fig.1 Schematic diagram of a cell for transport mesurements.
A:Anode chamber B:Source C:Receiver D:Cathode chamber

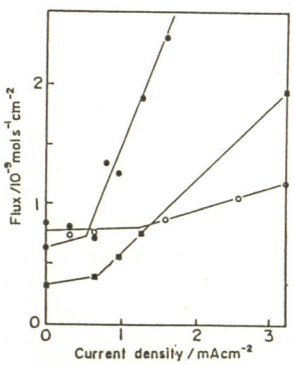


Fig.2 The dependences aniline fluxes on the current density.
●:Source 10mM pH=4.0 ■:5mM pH=4.0 ○:10mM pH=2.0

2D26

炭素繊維を基体に用いた白金被覆電極の性能

（横浜国大工）○大村有功，広末康一，神谷信行，太田健一郎
Characteristics of platinum coated carbon electrodes
○K.Ohmura , K.Hirosue , N.Kamiya , K.Ota (Yokohama Nat. Univ.)

1.目的

白金族被覆炭素電極は、りん酸型燃料電池、メタノール燃料電池や亜鉛－塩素型二次電池の電極として現在開発が進められている。炭素材料として各種の材料が用いられているが、本研究ではシート状炭素繊維を用いて電極を作製し、その性能の検討を行った。

2.方法

電極の作製はチタン基体の時と同様にして熱分解法を用いた。H_2PtCl_6 / n-ブタノール溶液をガラス管密封下で100℃で1h加熱処理を行い、これを塗布液とした[1]。シート状炭素繊維（王子製紙社製）を短冊状に切り出し、これを塗布液に浸漬し、空気中373Kで乾燥、473～773Kで熱分解を繰り返し電極を作製した。XRDにより白金金属の生成の確認を行った。そして、1M硫酸中においてRHE基準でサイクリックボルタモメトリー及び酸素過電圧測定を行った。また、比較のためにチタン基体の電極も作製し同様の測定を行った。

3.結果

Fig.1に773Kで熱分解を行ったときの炭素繊維基体電極のサイクリックボルタモグラムを示す。チタン基体の時に比べ二重層容量が大きいのが特徴である。この電極のラフネスファクター（RF）は131である。これまでのチタン基体に関する研究と同様に熱分解温度をさげることにより、RFは増大した。また同じ温度で作製したチタン基体の電極のRFは7.9であるのでチタン基体に比べ炭素繊維基体の電極は非常に大きな表面積を持っていると言える。

Fig.2に773Kで熱分解を行った電極の酸素過電圧特性を示す。これより、低電流密度では炭素繊維基体の方が過電圧が低く有利であるが、高電流密度ではチタン基体の方が有利であると思われる。

1) 鎌田，神谷，太田 電気化学協会第56会大会講演要旨 3E31 (1989)

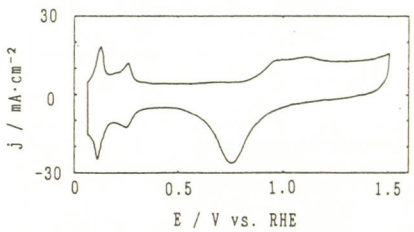


Fig.1 Cyclic voltammogram of Pt coated carbon electrode

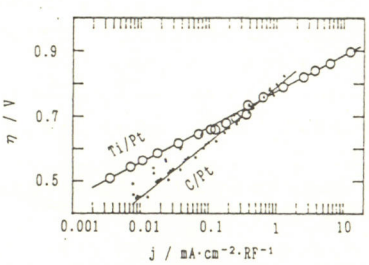


Fig.2 Tafel plots of Pt coated electrode on O_2 evolution

2D27

厚膜により硫酸耐久性の改善を図ったチタン基不溶性電極の試作

東京大学生産技術研究所　　虫明克彦、　増子　昇

Insoluble Anodes fortified with glass-bonded Thick-Film Conductors

K.Mushiake, N.Masuko (Institute of Industrial Science The Univ. of Tokyo)

目的　硫酸溶液中でのチタン基不溶性電極の損傷には基体の腐食に起因するものがある。溶液が浸入し内部の界面で基体の皮膜破壊が進行したものと見ることができる。いま琺瑯を考えてみる。溶液の浸入防止、化学的安定性、基体金属との密着性など電極が当面する問題を解決する上で注目すべき機能を持つ。このような観点から本研究では、シリサイド微粒子との複合化により導電機能も備えた皮膜をチタン金属上に焼結し、琺瑯による基体安定化の可能性を探ることを試みた。

方法　1.琺瑯（厚膜）の作成－シリサイド粉体（$TiSi_2$、$MoSi_2$、WSi_2、粒度、2～5μm）とガラスフリット（粒度、－10μm）とを所定比に配合後ビークルを加えて混練し、気泡が抜けるのを待って基体上にスクリーン印刷あるいは滴下し塗布した。炉中でビークルの乾燥・燃焼を行った後、　アルゴン雰囲気に替え850℃で15分間加熱し、徐冷（約1.5h）した。 2.比抵抗の測定－皮膜上に円形の金属接点を設け、チタン基板との間の抵抗値を測定して求めた。3.皮膜の溶解試験－96%アルミナ基板（15mm×25mm）の片面に皮膜をコートしたものを沸騰する50%硫酸溶液（約7.1M）中に浸漬し、時間経過における重量の変化を求めた。4.触媒被覆－貴金属化合物のブタノール溶液（金属濃度、50mg/ml）を皮膜上に塗布、450℃で熱分解し被覆した。塗布回数は5、10回である。

結果・考察　図1はチタン基板上に印刷法で作成した複合皮膜（厚さ約30μm）で、 面に垂直方向に電流が流れる場合の比抵抗ρと皮膜の組成 V_f/V_c（フリット容積／シリサイド容積）の関係である。ρはV_f/V_cの減少とともに減少するが、V_f/V_cがさらに小さくなれば焼結の状況が悪化する。ρの値は電解通電時において皮膜内に生じるオーム損を見積る上でも重要である。例えば電流密度500A/m²で亜鉛電解を行うとき、図1の皮膜で組成がV_f/V_c = 1.5($TiSi_2$)、2.25($MoSi_2$)、1.5(WSi_2)の場合それらは0.01mV,0.06mV,0.13mVという値になる。このように琺瑯と電極基体というふたつの機能が両立する条件で組成と厚さが決まる。 図2は硫酸溶液中でのガラス皮膜と複合皮膜の溶解特性を示す。複合組成は上記に同じである。 $TiSi_2$複合皮膜では重量変化がやや大きいが、概ねシリサイドはガラスと同様硫酸に対して極めて安定しており、素材として適しているといえる。

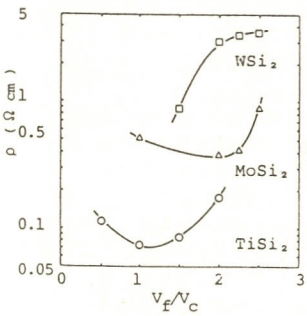


図1

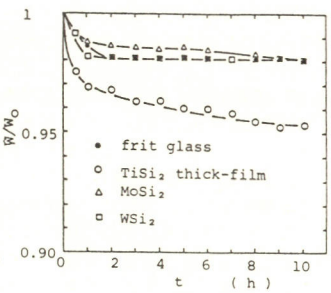


図2

2D28

中性ナトリウム塩水溶液中におけるオゾンの電解生成

（横浜国大工）　○鈴木　匠、尾形　賢宏、神谷信行、太田健一郎

Electrolytic ozone generation in neutral sodium solutions

○T.Suzuki, M.Ogata, N.Kamiya, K.Ota (Yokohama Nat. Univ.)

目的: 現在オゾンは主に無声放電法により作られているが、電解法も新たな製造法として注目されている。演者らは電解法によるオゾンの生成反応の報告を行ってきたが、ここでは電極として比較的安定な白金、電解質として中性塩を選んだときの挙動について解明する事を目的とした。

実験方法: 本研究では電解質としては従来報告の少ない中性の過塩素酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを用い、アノードとしては白金を使った。電解は液温0℃～40℃、電流密度0～2．0Acm^{-2}で行った。実験では主にオゾン濃度と電位を測定した。オゾン濃度はオゾンメーター（荏原実業DOA300）により測定し、電位はカレントインタラプター法により計測した。

結果: 硫酸ナトリウム水溶液を濃度0．5M、液温10℃、電流密度1．8Acm^{-2}という条件で電解したがオゾンは全く得られなかった。次に硫酸ナトリウムの濃度を1Mにして20℃、2．0Acm^{-2}で電解しても電流効率は0．16%であり、ほとんどオゾンは得られなかった。硫酸ナトリウムの水に対する溶解度は低い（10℃で0．6M程度しか溶解しない）ことを考慮すると硫酸ナトリウム水溶液と白金アノードの組み合わせでオゾンを生成することは困難であると考えられる。

Fig．1は過塩素酸ナトリウム水溶液を白金で電解した場合の電流密度、濃度とオゾンの電流効率の関係である。この図からオゾンの電流効率は電解質の濃度が高くなるほど大きくなることがわかる。そして液の濃度が比較的薄い（1、4M）時は電流密度の上昇に従い電流効率も高くなるが、高濃度（8M）の場合は1Acm^{-2}より電流密度を高くしても電流効率は大きくならない事がわかった。高電流密度でのこのような傾向は過塩素酸についても観察されている。

Fig．2は過塩素酸との比較である。これより液温が高い場合は過塩素酸と過塩素酸ナトリウムはほとんど差がないが低温、高電流密度になると過塩素酸ナトリウムの方が優れている事がわかった。

過塩素酸ナトリウムを用いて、0℃という比較的低温でも安定な白金では最高効率は5%であり、二酸化鉛に比べて小さな値をとっている。更に一層の効率向上が望まれるところである。

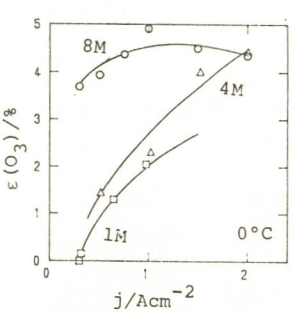


Fig.1 Ozone yield in $NaClO_4$

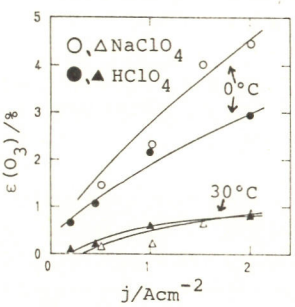


Fig.2 Ozone yield in $NaClO_4$ and $HClO_4$

2D29

軽水溶液中でのパラジウム電極の水素過電圧

（横浜国立大学工学部）○苅込時夫、神谷信行、太田健一郎

Hydrogen overpotential of palladium in aqueous solutions.

T.Karikomi, N.Kamiya, K.Ota (Yokohama Nat.Univ.)

1.目的　パラジウムをカソードにして水電解を行うことによりパラジウムに容易に水素を吸蔵させることが出来ることは良く知られている。この電解による水素吸蔵現象に於いて、過電圧は把握しておかなければならない重要因子である。本研究に於いてはいくつかの電解質溶液中でのパラジウムカソードの過電圧を測定し比較検討することを目的とした。特に水素吸蔵により過電圧は大幅に上昇するので、この点に留意することにした。

2.方法　用いた金属パラジウム電極は純度９９.９％、１ｍｍφの線である。このパラジウム線をリードである銅線と接合し銅線部分は収縮チューブで被覆して用いた。対極は白金を用い、参照電極は可逆水素電極（ＲＨＥ）を用いた。　電解質としては酸として$HClO_4$、H_2SO_4、H_3PO_4、アルカリとしてＬｉＯＨ、ＮａＯＨ、ＫＯＨ、中性塩として$NaClO_4$を用いた。過電圧はカレントインタラプター法を用い、電流密度５～２００ｍＡ・ｃｍ$^{-2}$の間で測定した。温度はいずれも２５℃である。

3.結果・考察　Ｆｉｇ．１には各電解質溶液中でのパラジウムカソードの水素過電圧のＴａｆｅｌ ｐｌｏｔを示す。溶液濃度はアルカリ、$NaClO_4$では０.１Ｍ、酸では水素イオン濃度を一定とするために$HClO_4$、H_2SO_4、H_3PO_4は各々０.１、０.０５、０.０３３Ｍとした。全体的な傾向として、アルカリでは酸に比べて大幅に過電圧が大きくなっており、中性ではその中間の値になっているのがわかる。これは従来報告されている白金等の電極触媒の有する傾向と同じである。更にこの図よりこの濃度ではアルカリ、あるいは酸の中では大きな差は見られない。Ｔａｆｅｌのｂ係数を求めると、酸では８０ｍＶ／ｄｅｃ、アルカリでは２００ｍＶ／ｄｅｃ、中性では２２０ｍＶ／ｄｅｃとなり、三者の間で大きな違いがあった。これらは同一のパラジウムカソードでも反応機構が異なるためと思われ、更に詳細な検討が必要であると考えられる。　０.１Ｍではアルカリの種類による過電圧の大きな差はなかった。ＮａＯＨ、ＫＯＨに関しては過電圧の溶液濃度依存は少なかったが、ＬｉＯＨでは顕著な濃度依存がみられた。Ｆｉｇ．２にはＬｉＯＨの濃度によるパラジウムカソードの水素過電圧の差を示す。傾きは各濃度で同一であるがＬｉＯＨの濃度を増すと過電圧が大きくなるのがわかる。通常ではアルカリ濃度が上がると過電圧は減少するはずである。結果はこれと逆の傾向を示しており、パラジウムとリチウムの相互作用が強く、電極表面の性質が大幅に変化するのでこのような結果を得たと考えられる。

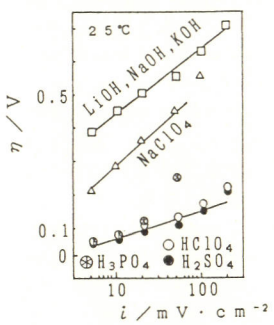


Fig.1 Tafel plots in various electrolytes

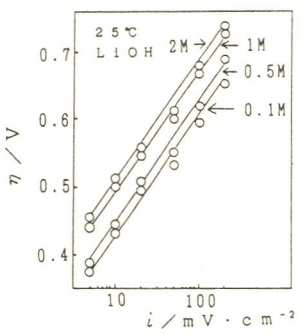


Fig.2 Tafel plots in LiOH

2D30

重水中におけるパラジウムカソードの特性

（横浜国立大学工学部）○末次益実，神谷信行，太田健一郎

Characteristics of Palladium Cathode in Heavy Water

M. Suetsugu, N. Kamiya, K. Ota (Yokohama Nat. Univ.)

1．目的　いわゆる「常温核融合」ではカソードにパラジウムを用いて重水電解を行なうことが提案されている。ここでこの重水溶液中のパラジウムの電極特性を知ることは重要である。本研究においてはアルカリ性及び酸性の重水溶液中でパラジウムの重水素発生の過電圧特性を求めることを目的とした。また参照極として使用した重水素化したパラジウム（Ｐｄ－Ｄ）の特性についても検討を行なった。

2．方法　電極に使用したパラジウムは市販の純度９９．９８％、直径１ｍｍのものを用いた。長さ約２５ｍｍのパラジウム線に銅線を熔着し、熱収縮性チューブで露出部の面積が０.５ｃｍ^{2}になるように規制した。参照極にはＰｄ－Ｄを、対極には白金線を用いた。電解液としては０.１Ｍと１Ｍの、ＬｉＯＤおよびD_2SO_4重水溶液を用いた。　ここでＬｉＯＤは金属Ｌｉを用いて作成、D_2SO_4は市販のものを用いた。温度は恒温槽で２５℃に保った。またこの液は試験前に７０時間以上予備電解を行なった。液抵抗、オーム効果の補正には、周波数応答分析器を用いた。

3．結果　Ｆｉｇ．１はパラジウムをカソードとして電流密度１００ｍＡ／ｃｍ^{2}で３０時間電解した後、回路を開いてパラジウム極の電位をＤＤＥ（Dynamic Deuterium Electrode）に対して測ったものである。０．１ＭＬｉＯＤ中が約５８ｍＶ、０．１ＭD_2SO_4中が約４４ｍＶで安定した。また安定するまでに１７０～２００時間以上かかっている。さらに、安定していても参照極として使用すると電位が変化してしまう場合もあった。０．１Ｍ$NaClO_4$でも同様の測定を行なったが、数百ｍＶｖｓ.ＤＤＥもの値を示し安定性もよくなかった。以上よりＰｄ－Ｄ極を参照極として用いるには十分な注意が必要であることが判った。

Ｆｉｇ．２にはＬｉＯＤ、D_2SO_4溶液中でのパラジウム極の分極特性を示す。D_2SO_4中での水素過電圧に対して、ＬｉＯＤ中での過電圧がたいへん高くなっている。またそれぞれの線の傾きも、ＬｉＯＤ中で、約１８０ｍＶ／ｄｅｃ、D_2SO_4中でおよそ９０ｍＶ／ｄｅｃと、軽水中での結果とほぼ同様な値が得られた。濃度依存性を見るとD_2SO_4中では０．１Ｍに比べて１Ｍの水素過電圧は低くなったが、ＬｉＯＤ中では０．１Ｍより１Ｍの過電圧が大きくなった。電解質濃度が増すと過電圧が大きくなることは予想に反した結果である。ここでも軽水中と同じ様にＰｄ－Ｌｉの強い相互作用が考えられる。

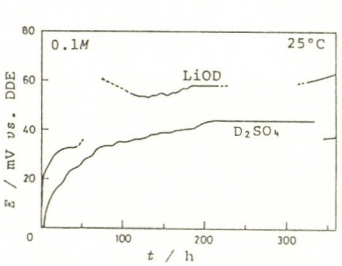


Fig.1 Potential of Pd-D electrode.

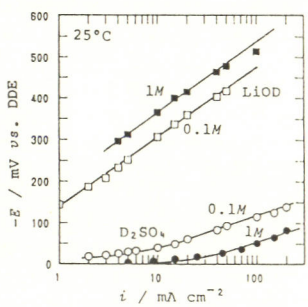


Fig.2 Tafel's plots of Pd.

E 会 場

エネルギー化学

1E03～1E08

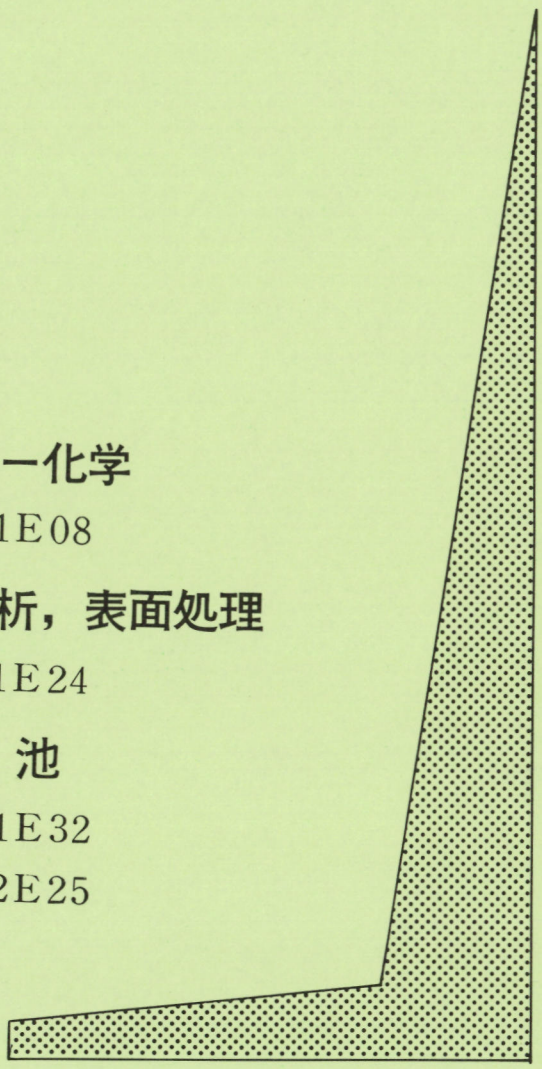
腐食，防食，電析，表面処理

1E09～1E24

電　　池

1E25～1E32

2E01～2E25



1E03

Pt/ZrO_2系高温空気極の性能に与える添加酸化物の影響

○村端　秀峰　・　見城　忠男　　(室蘭工業大学)

Performance controlling factors of high temperature air cathodes

H. Murahasi, T. Kenjo (Muroran Institute of Technology)

1　まえがき　固体電解質を用いる高温空気極の分極特性は吸着酸素の供給速度（触媒活性や吸着酸素の拡散速度）と電極の有効反応面積（主として電極ー電解質界面の接触面積）によって決まる。ある電極材と電解質の組み合わせに対して、どの因子が電極の性能に最も強く効いているかはパルス電流に対する分極の応答を解析することによって知ることが出来る。本研究は高温空気極として最も良く知られた白金電極と、実用材料として最も有望な$La_{1-x}Sr_xMnO_3$電極に種々の酸化物を添加したとき電極性能がどのように変わり、その変化が何に起因するかを調べたものである。

2　実験　市販のジルコニア粉末(東ソー、TZ-8Y)を圧粉後、空気中1500℃ 1h 加熱焼結して直径3cm、厚さ1.5mmのディスク状固体電解質とした。電極材として白金粉(徳力化学、TP-1)と$La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$を用いた。これら電極材と添加酸化物を原子比で10:1の割合で混合し、テレピン油で固体電解質上に分散塗布し、1000℃で焼きつけた。分極測定は700~900℃の一定温度の空気中で行い、インタラプター法でオーム損を除いた。またパルス電流に対する分極の応答をオッシロスコープ上で測定し、得られたデータを数値計算によって解析した。

3　結果　電極上での酸素分子の解離反応($O_2 \rightarrow 2O_a$)によって生成したO_aが電極表面を拡散し、$O_a + 2e \rightarrow O^{2-}$の反応によって酸素イオンに還元されると仮定すると、電流遮断時の分極の減衰曲線の形は交換電流I_0、限界電流I_L、および2重層容量C_{dl}などによって決まる。逆に分極の減衰曲線の実験データから試行錯誤法によってこれらのパラメータを決めることが出来る。I_0とC_{dl}を電極の有効反応面積の尺度、I_LをO_aの供給速度の尺度とすると、これらの値から性能決定因子を推定することが可能である。白金電極に$(CeO_2)_{0.8}(Sm_2O_3)_{0.2}$と$(Bi_2O_3)_{0.7}(Er_2O_3)_{0.3}$を加えたところ表1のような結果が得られた。セリアの添加によってO_aの供給速度が増加することが分かる。酸化ビスマスの添加はセリアと同様の効果に加えて電極と電解質の密着性を改善する事が明らかである。電極材料として$La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$（ＬＳＭＯ）を用いて、同じ酸化物を添加したときの結果も併せて下表に示した。白金電極の場合と同様に、セリアの添加はO_aの供給速度を高め、酸化ビスマスの添加はそれに加えて密着性の改善にも有効であることがうかがわれる。

表1　電極性能に与える添加物の影響　　温度:900℃

電極	$R_p(\Omega cm^2)$	$I_0(mA/cm^2)$	$I_L(mA/cm^2)$	$C_{dl}(\mu F/cm^2)$
Pt	1.06	288	64	57
Pt+BiEr	0.22	494	470	70
Pt+CeSm	0.32	318	350	36
LSMO	10.2	13.4	10.7	2.7
LSMO+CeSm	8.2	24	12	6
LSMO+BiEr	0.68	180	144	45

Rp=分極抵抗　BiEr=$(Bi_2O_3)_{0.7}(Er_2O_3)_{0.3}$　CeSm=$(CeO_2)_{0.8}(Sm_2O_3)_{0.2}$

1E04

ＭＣＦＣアノード電解質含有量の検討（２）

㈱東芝　総合研究所　　山下慶次郎　村田　譲二

Optimization of MCFC Anode Electrolyte Content (2)

K. Yamashita, K. Murata (Tosiba R&D Center)

1．目　的

溶融炭酸塩燃料電池（ＭＣＦＣ）アノードの多孔質構造及び電解質含有率とアノード分極特性の関係を解明する手法としてＡＣインピーダンス解析の可能性を検討している。前回の発表(1)においてＡＣインピーダンスの軌跡が電解質含有率により大きく変化することを明らかにしたが、この関係を定量的に把握するためには、ＡＣインピーダンスを表現する適切な等価回路の設定が不可欠である。試みに等価回路を仮定し、実験データとの比較を行ったので結果を報告する。

2．実　験

図1に実験に用いたセルの構成図を示す。作用極であるアノードは、平面積3㎠のＮｉ多孔体で、厚さ、気孔率、気孔径の異なる数種類について実験を行った。参照極は厚さ15μｍの金メッシュで、高純度アルミナのホルダーに設置されている。アノードの電解質量は実験前に含浸させておく量により調整し、実験後原子吸光法により求めた値と、実験後のアノードを酸洗後水銀圧入法により求めた細孔容量の値とから、測定中の電解質含有率（ＦＩＬＬ　ＲＡＴＩＯ）を推定した。ＡＣインピーダンスは開回路条件において測定し周波数は10ｍＨｚから100ｋＨｚの間で変化させた。

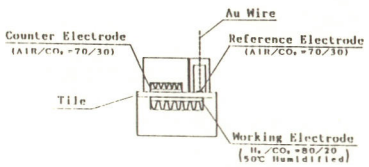


図1　セル構成図

3．解　析

図2に平均孔径8μｍ、気孔率74％の電極におけるＡＣインピーダンス実測値と、等価回路を仮定してフィッティングを行った計算値のＣｏｌｅ－Ｃｏｌｅプロットを合わせて示す。等価回路の設定に際しては、電極反応に関与する成分のうち2種類の電極孔中の拡散を考慮し、抵抗に関しては電解液抵抗を有限値、電極の電子伝導抵抗を0とした、円筒孔の集合を仮定した。図2にみられるとうり、図形的なフィッティングの精度はほぼ良好であり、これは異なる種類の電極において得られた実験結果に関しても同様であった。しかしながら得られたパラメータの中には、物理的な解釈が困難な値を示すものがあり、今後等価回路をさらに修正していく必要がある。

なお、本研究はムーンライト計画の一環として、ＮＥＤＯからの委託を受け実施したものである。

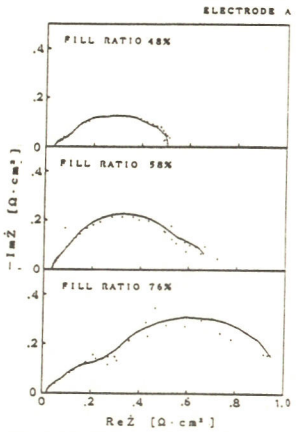


図2　電解質含有率を変えた際のインピーダンス軌跡変化

(1) 電気化学協会第56回大会口頭発表（1989）

1E05

燃料電池の電流－電圧特性に関する一考察

（大阪工業技術試験所）○宮崎義憲、柳田昌宏、棚瀬繁雄、谷本一美、小島敏勝、児玉皓雄

On the current-voltage characteristics of fuel cells

Y. Miyazaki, M. Yanagida, S. Tanase, K. Tanimoto, T. Kojima, and T. Kodama (Government Industrial Research Institute, Osaka)

1．目的

燃料電池は高いエネルギー変換効率が期待されており、新しい発電方式として、また、コージェネレーション機器として実用化に向けての研究が盛んに行われている。

燃料電池発電システムを設計する際には、燃料改質器等の補機に関する設計パラメータとともに、燃料電池本体についてもいくつかの設計データが必要となる。その代表は、電流－電圧特性である。ここでは、電極室でのガス組成の変化を考慮した電流－電圧特性について考察したので報告する。

2．解析

まず最初は、物質収支がもっとも単純な系としてリン酸型燃料電池の場合について検討した。検討するに当って次の仮定をおいた。

①全圧は１ atm
②カソードガス組成は一定
③アノードガス流方向(x- 方向)の１次元
④ガス利用率小における電流－電圧関係は線形
⑤電極面内抵抗　→０

基礎式(物質収支及び電圧収支)

$$d(\Phi P_H) = d\Phi$$

$$d\Phi/dx = -(iW/2F)$$

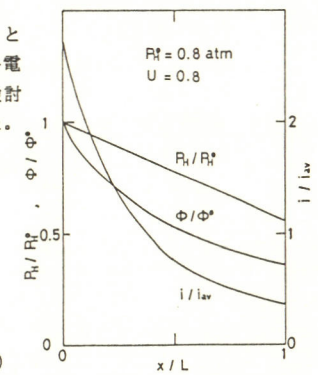


図１．Case (a) におけるP，i，Φ分布

$$Vc = V^\circ + (RT/2F)\ln P_H - iZ$$

利用率(U)及び平均電流密度(i_{av})は

$$U = (\Phi^\circ P_H^\circ - \Phi^e P_H^e)/\Phi^\circ P_H^\circ$$

$$i_{av} WL = 2F\Phi^\circ P_H^\circ U$$

である。ここで、i は電流密度(A/m²)、Lはガスの流れ方向の電極の長さ(m)、P_H°、P_H^eはそれぞれアノードの入口及び出口のH_2の分圧(atm)、Vcは作動電圧(V)、V°は(カソード平衡電位)－(アノード標準電位)(V)、Wはガスの流れに直角方向の電極の長さ(m)、Zは電池系の実効抵抗(Ω m²)、Φ°、Φ^eはそれぞれアノードの入口及び出口のガス流速(mol/s)である。

3．結果

(a)P_H分布が１次関数の場合

$$P_H = P_H^\circ + (P_H^e - P_H^\circ)x/L \equiv P_H^\circ + ax$$

このとき、Φ及び電流分布は次のようになる。

$$\Phi = \Phi^\circ (1 - P_H^\circ)/(1 - P_H^\circ - ax)$$

$$i = -(2F/W)\{\Phi^\circ a(1 - P_H^\circ)\}/(1 - P_H^\circ - ax)^2$$

これらの関係を図１に示す。$i = i_{av}$ となるときのx/L は、$P_H^\circ U$が0から1まで変化するときに0.5から0へと変化する。

(b)Φ分布が１次関数の場合

これは電流分布が均一ということと等価である。この場合にはP_Hは一定とならなければならないが、物質収支式より計算上ではP_H分布を生ずる。この結果、Vcを求めるときに最大 (RT/2F) $\times \ln(P_H^\circ/P_H^e)$ の誤差を生ずる。この誤差はUが大きくなるにつれて、またP_H°が小さくなるにつれて大きくなる。

1E06

イオン交換体による局所的電子交換加速効果

旭化成工業㈱ウラン濃縮研究所　　武田邦彦、°鬼塚初喜、小花和平一郎

Local acceleration of the electron exchange reaction on anion exchangers.

K.Takeda, °H.Onitsuka, H.Obanawa (Asahi Chemical Industry Co.Ltd., Uranium Enrichment Research Laboratory)

1．目的

酸化還元とイオン交換によるウラン同位体分離は、拡散法や遠心法といった物理的方法と異なり、電気化学的な方法である。本研究では陰イオン交換体を用い、ウラン同位体分離実験を電子交換が律速となる条件で行ない、得られた分離度と溶液中で測定した電子交換速度を比較検討した。　この結果、陰イオン交換体は、局所的に著しい電子交換加速効果をもつことが示唆されたので報告する。

2．方法

陰イオン交換体を充填した分離カラムを用い、電子アクセプター、ウラン、電子ドナーの塩酸溶液を順次展開してUO_2^{2+}吸着帯を移動させることにより^{235}U分離実験を行った。
次に各実験条件における電子交換速度定数(k_{et})を求める実験を行った。　測定は同位体比の異なるU^{4+}溶液、UO_2^{2+}溶液を恒温槽内の反応管で混合し、反応後U^{4+}とUO_2^{2+}に分離し、各々の同位体比を測定して McKay により示された次式を用いてk_{et}を求めた。

$$k_{et} = -\frac{\ln(1-f)}{C_{U^{4+}} + C_{UO_2^{2+}}} \cdot \frac{1}{t}$$

ここで$C_{U^{4+}}$、$C_{UO_2^{2+}}$はそれぞれU^{4+}、UO_2^{2+}の濃度、tは反応時間、fは同位体交換率を示す。

^{235}U分離実験で得られた分離度とk_{et}測定値の関係を分子仮想段の理論式を用いて比較検討した。

3．結果および考察

^{235}U分離実験から得られた分離度β(% h^{-1})とその実験条件における溶液中のk_{et}の関係をFig.１に示した。

また分子仮想段の理論を用い、電子交換が律速となる条件下での仮想段高さの理論式を展開して溶液中のk_{et}測定値から期待される分離度をFig.１に点線で示した。　さらにイオン交換体を均一電解質と見なし、イオン交換体内のCl^-濃度をDonnan浸透塩を含めた全濃度で評価した場合のk_{et}をFig.２の塩酸濃度とk_{et}の関係から求めた。固定相内k_{et}にこの値を用いた場合に期待される分離度を同様に一点鎖線で示した。　実測の分離度はいずれの計算値よりも高く、このことはイオン交換体内の電子交換場がイオン交換体の一部に限定され、そのCl⁻濃度効果により電子交換反応が著しく加速されるということを示唆している。

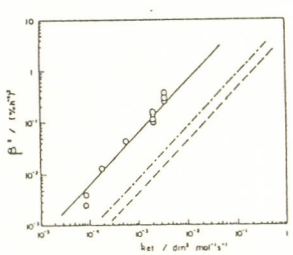


Fig.１．Plot of β^2 against k_{et}

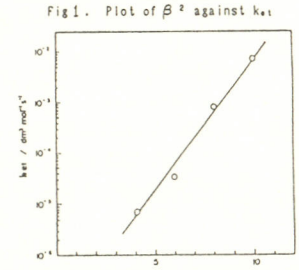


Fig.２．Relation between k_{et} and C_{HCl}

1E07　金属イオンによる電子交換加速効果

旭化成工業㈱ウラン濃縮研究所　武田邦彦、鬼塚初喜、°小花和平一郎

Acceleration effect of the electron exchange reaction by metal ions.

K.Takeda, H.Onitsuka, °H.Obanawa (Asahi Chemical Industry Co.Ltd., Uranium Enrichment Research Laboratory)

1．目的

陰イオン交換体を用いた酸化還元とイオン交換によるウラン同位体分離においては、１段の分離ユニット内の反応は電子交換反応とイオン交換反応が併発する複合反応系であり、１段の交換に要する時間を短縮するにはそれぞれの反応の加速が必要である。　本研究では、溶液中に金属イオンを添加し、金属イオンによる電子交換速度の加速効果を述べると共に、その加速機構について考察を加えたので報告する。

2．方法

同位体比の異なるU^{4+}溶液、UO_2^{2+}溶液に種々の金属イオンを添加し、所定の濃度に調整した後、恒温槽内の反応管で混合した。　一定時間後U^{4+}とUO_2^{2+}に分離し、各々の同位体比を質量分析計で測定した。　この測定値から McKay によって示された式を用いて電子交換速度(k_{ex})を求めた。

ウランの各酸化状態とそのポテンシャルから金属イオンを添加してk_{ex}が加速されるのはU^{4+}からUO_2^{+}への酸化速度(k_1)が加速されるからと考え、金属イオンとUO_2^{2+}の電子の標準付加ポテンシャル強度差($\Delta\mu^0_e$)とk_{ex}の関係を示す次式を導いて実測値と比較検討した。

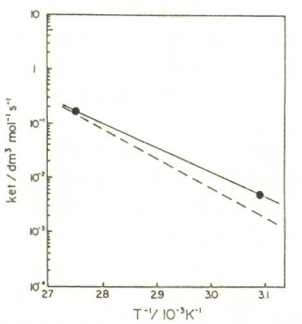
$$k_{ex} = k_1 \cdot \frac{C_M C_{H^+}{}^2 \exp\left(-\frac{\Delta\mu^0_e}{RT}\right)}{1 + C_{H^+}{}^2 \exp\left(-\frac{\Delta\mu^0_e}{RT}\right)} \cdot \frac{1}{C_{UO_2^{2+}}}$$

ここでC_Mは金属イオン濃度、C_{H^+}はプロトン濃度を示す。

3．結果および考察

$\Delta\mu^0_e$として約－70kJ・mol^{-1}から約150kJ・mol^{-1}の間の14種類の金属イオンを添加した系での$U^{4+}-UO_2^{2+}$間電子交換速度を測定した結果Mo、Cu、Ru等による電子交換加速効果が著しく、特にMo、Cuを添加した場合はk_{ex}が100倍以上に加速されていることがわかった。　また理論値と実測値は傾向はよく一致しているが、k_{ex}の極大を示す$\Delta\mu^0_e$値は実測値の方が理論値よりも10kJ・mol^{-1}程度高く、k_1が当理論以上に重要であることも明らかとなった。

次に加速効果の大きいMo添加系についてk_1および$\Delta\mu^0_e$の温度効果を測定し、理論値と絶対値の比較を行なった結果を右図に示した。　両者はかなりよい一致を示し、$U^{4+}-UO_2^{2+}$間電子交換加速機構はMo^{6+}によるU^{4+}からUO_2^{+}への酸化速度の加速交換によること、及び両者の傾きからMo添加系における電子交換反応は電子がCl$^-$ブリッジを通して移動するのではなく、いわゆる外圏型反応であると予想される。



Plot of k_{ex} against T^{-1} in the presence of Mo^{5+}

----- theoretical line

1E08

リン酸ガラスを電解質とする酸素ー水素燃料電池

○稲葉　公男　・　見城　忠男　（室蘭工業大学）

An application of metaphosphoric acid glass to the fuel cell electrolyte

K. Inaba, T. Kenjo (Muroran Institute of Technology)

1　まえがき　リン酸燃料電池の寿命と信頼性を改善するため、中程度の温度領域(200~400℃)で使用可能なプロトン導電性固体電解質が求められている。その目的に適う候補材としてβアルミナやNASICONのH^+イオン置換体や、種々のH型無機イオン交換体が提案されているが導電率と耐熱性の点で問題がある。先に発表したリン酸ーケイ酸共重合体は燃料電池にも応用可能な高導電性プロトン導電体であるが、加熱重合後に残存するリン酸の低分子量成分が導電率と吸湿性の制御を難しくしている。本研究では電解質の新しい製法として、メタリン酸を主成分とするガラスにリン酸を溶解含浸する方法を採用した。この方法によって電解質の信頼性と電極性能の再現性が向上したのでその結果を報告する。

2　実験　メタリン酸(HPO_3):シリカ(SiO_2)をモル比で3:1の割合で混合し、これを800~1000℃で加熱溶融後ステンレス板上に注ぎ出すことによって急冷してリン酸ガラスを作製した。これを粉砕後、ビーカーに移し300℃に加熱しつつリン酸を加えることによってガラス中にリン酸を溶解した。得られたリン酸含有ガラスを30mmφのディスクに成形した。カーボンブラック(三菱化成4000B)に白金を担持した後、これに少量のテフロン懸濁液を加え、電極に成形し電解質ディスクの両面に圧着した。電池は200℃に保ち1気圧で水素ガスと酸素ガスを両極に供給した。オーム損はインタラプター法で除去した。

3　結果　電解質としてそれぞれリン酸(液体)、メタリン酸(液体)およびリン酸ガラス(固体)を用いたときのアノード特性とカソード特性を図１に示す。電解質の影響は、水素電極よりも酸素電極の性能に対して、より強く現れる。特に固体電解質を用いた場合、電池全体の性能はほとんど酸素電極の性能によって決まる。リン酸ガラスを電解質とし、白金黒とカーボンブラックからなる２成分混合電極を酸素極として用いたとき、白金含有量と分極特性との関係は図２のようになった。白金含有量にほぼ比例して限界電流が増している。電解質が液体(リン酸)のときは電解質が電極細孔中に浸透するため、電極(触媒)ー電解質の接触は充分大きく保たれるが、電解質が液体であっても粘度が高かったり(メタリン酸の場合がこれに当たる)、さらに固体になると電極ー電解質の接触面積が著しく小さくなり限界電流が低下したものと考えられる。したがって電解質を固体にしたときの最も重要な課題は酸素極の接触面積をいかに大きく保つかであって、そのための何か新しい工夫が必要である。

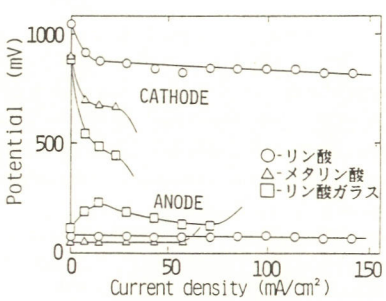


図１．分極特性に与える電解質の影響．

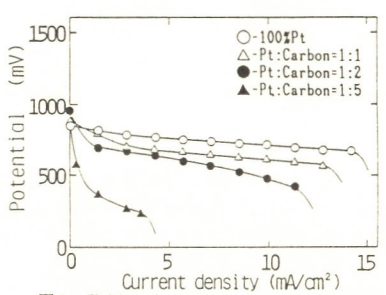


図２．酸素極の白金含有量と分極特性との関係．
電解質：リン酸ガラス．

1E09

無電解めっきにおける水素の挙動

大阪府立大学工学部　福本幸男・永井陽一・松岡政夫・岩倉千秋

Role of Hydrogen in the Electroless Plating

Y.Fukumoto, Y.Nagai, M.Matsuoka, C.Iwakura Univ. of Osaka Pref.

1．目的　無電解めっきは、水素のアノード酸化に対する析出金属の触媒活性により反応機構が変わる。パラジウム箔に触媒金属を電着したバイポーラ電極により、還元剤の分解・酸化、原子状水素の酸化挙動を調べ、銅、銀、パラジウム、ニッケルの無電解めっきにおける水素の役割の解明を試みた。

2．方法　厚さ 25 μm の Pd 箔の片面に 0.1～数μm の触媒金属を電析してバイポーラ法の試料極とした。電解液の基礎溶液にはアルカリのエチレンジアミン溶液を用いた。

還元剤の接触分解による水素生成は、試料極の触媒側に還元剤を加え、触媒側の電位 E_c と Pd 側へ透過した水素の酸化電流 i_d の変化から確認した。還元剤のアノード酸化による水素の生成量は、触媒側をアノード分極し、還元剤の酸化電流 i_c と、透過水素による i_d を測定して判定した。

金属イオンの還元挙動はそれぞれの金属イオンを基礎溶液に加え、電位走査法によるカソード分極曲線から求めた。

水素の挙動はバイポーラ法で Pd 側をカソード分極し、生じた透過水素による触媒側の電位変化を測定したのち、触媒側を電位走査法によりアノード分極したときの透過原子状水素の酸化の分極曲線から判断した。

3．結果と考察　触媒側へ水素化ホウ素ナトリウムを添加したとき、接触分解した水素の透過を示す酸化電流が Pd 側で認められ、触媒側をアノード分極した場合、水素の生成量の増加が確認できた（図 1）。ホルマリン、次亜リン酸ナトリウムを還元剤とした場合も水素の生成が認められた。

図 2～4 のカソード分極曲線は金属イオンの還元挙動を示す。また、アノード分極曲線は Pd 側のカソード分極によって触媒側に透過した原子状水素が酸化される様子を示す。水素の酸化に対する触媒活性は、パラジウムとニッケルに認められ、銀、銅の活性は小さい。図 2～4 のように金属析出のカソード分極曲線と水素酸化のアノード分極曲線を組合せると、パラジウム、ニッケルイオンは原子状水素の酸化により還元されるが、銀、銅イオンの還元は起りにくいことが分かった。

触媒側のパラジウムイオンは Pd 側のカソード分極で触媒側に拡散した水素によって還元されることが確認できた。

パラジウムやニッケルの無電解めっきでは、還元剤が酸化されるとき、水素のアノード酸化（ $H + OH^- \rightarrow H_2O + e$ ）を含む機構によって反応が進むが、銀や銅では水素の会合（ $H + H \rightarrow H_2\uparrow$ ）が優勢である。

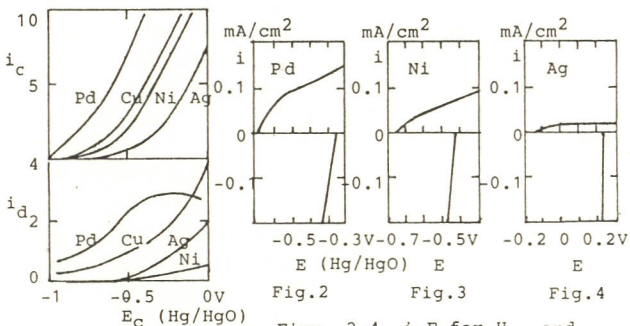


Fig.1 E_c-i_c, i_d

Fig.2　Fig.3　Fig.4

Figs. 2-4 i-E for H_{ox} and Me_{red}

1E10

ホウフッ化物浴からのPb-Sn-Si_3N_4系複合めっき

室蘭工業大学・工学部　○佐藤　忠夫、戸田　茂雄、嶋影　和宜

Pb-Sn-Si_3N_4 Alloy Plating from Fluoborate Baths

Tadao Sato, Shigeo Toda and Kazuyoshi Shimakage (Muroran Institute of Technology)

［目的］ 滑り軸受の表面に初期なじみ性、滑り特性、耐食性等の点からPb-Sn合金のオーバーレイを施すことはよく行われている。

本研究では、このオーバーレイの耐摩耗性の向上を目的としてSi_3N_4粒子を分散させたPb-Sn電析浴からの複合めっきを試みた。

［方法］ ○電析法：電解浴として$Pb(BF_4)_2$ 330g/dm³, $Sn(BF_4)_2$ 44g/dm³, HBF_4 80g/dm³, H_3BO_3 20g/dm³, ヒドロキノン4g/dm³のPb-Snめっき浴に複合材としてSi_3N_4粉末(平均粒径0.75μm)を0, 2, 5g/dm³を分散させたものを使用した。試料極には青銅板(表面積4cm×4cm)を、耐水研磨紙#1000仕上、電解脱脂の前処理を施し、電析面を上にして設置した。対極としてPb-10%Sn合金板を試料極の4cm 上方に設置し、電極片の落下防止用のガーゼの袋で覆って用いた。浴温は35℃、電析電流密度は-0.06A/cm²めっき厚さを20μmとした。浴の撹拌法として空気吹込みによる撹拌、超音波撹拌を採用した。○摩擦摩耗試験法：スラストカラー型摩耗試験機を用い摩擦係数と摩耗量を測定した。試験軸面形状は φ28mm×φ20mmのリングに幅4mmの切欠が4本切ってあるもので、試験軸材質はS45Cである。 試験荷重 24.5kg, 周速 0.515m/s, 潤滑油（モーターオイル10W-30）を用い、 試験温度は室温で行った。

［結果］ 表１に試料作成条件と摩耗量(試験時間 4時間、表示値は試験体数4～6の平均値)、摩擦係数の測定値、蛍光X線分析によるめっき被膜中のSnおよびSi_3N_4の定量値、マイクロビッカース試験機によるめっき表面の硬さを示した。

これよると、耐摩耗性については各試料の摩擦係数はほとんど変わらないにもかかわらず複合材(Si_3N_4)を含有している試料は含有していないものよりも、また、含有量が多いものほど優れていることが認められた。Sn含有量、表面硬さについては各試料間に大差は認められなかった。撹拌の影響は複合材を含有していない試料の場合に認められ、超音波撹拌が耐摩耗性に効果的であった。

表１　摩擦摩耗試験およびめっき皮膜の組成

NO	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4	NO.5	NO.6	NO.7
撹拌条件	無撹拌	Air撹拌	超音波撹拌	無撹拌	Air撹拌	超音波撹拌	Air超音波撹拌
複合材	−	−	−	○	○	○	○
摩耗量(g)	0.0059	0.0063	0.0047	−	−	−	−
2g/l Si_3N_4	−	−	−	0.0033	0.0040	0.0041	0.0025
5g/l Si_3N_4	−	−	−	0.0023	0.0023	0.0021	0.0031
Sn(wt%)	4.62	4.66	4.74	4.46	4.21	4.31	4.47
Pb-Sn比	↑	↑	↑	4.54	4.29	4.38	4.52
Si_3N_4 2g/l	−	−	−	0.78	0.81	0.86	0.91
(wt%) 5g/l	−	−	−	1.44	1.98	1.59	1.36
摩擦係数	0.011	0.013	0.011	0.012	0.012	0.012	0.011
表面硬さ (Hmv)	10.6	10.3	10.5	10.6	9.7	10.0	9.3

1E11

ジンケート浴からのZn－Co合金電析

名古屋市工業研究所　久米道之

M. Kume (Nagoya Mun. Ind. Res. Inst.)

Electrodeposition of Zn - Co alloys from zincate baths

1. 目的

カナダ，北米等の寒冷地では，冬期輸送力確保のため，大量の融雪塩が散布される。そのため自動車に対する防錆基準が一層厳しくなり，自動車部品についても従来の亜鉛めっき－クロメート処理では対応が困難な状況にある。そこで高耐食性Zn－Co合金めっき皮膜を，均一電着性の良好なアルカリジンケート浴から得ることを目的とし，各種電析条件の合金組成におよぼす影響，合金析出におよぼす浴中光沢剤および錯化剤の影響などを検討した。

2. 方法

本実験に使用したZn－Co合金めっき浴の基本浴組成を表1に示す。錯化剤として，テトラエチレンペンタミン（TEP）を使用した。また光沢剤は，ピリジンと4級化剤の重合反応により作成した。

Table 1 Basic bath composition

ZnO	0.123	mol/dm^3
NaOH	3.000	mol/dm^3
$CoSO_4$	0.012	mol/dm^3
TEP	0.024	mol/dm^3
Additives		

合金電析物組成は原子吸光法により決定し，分極測定は回転白金ディスク電極を用いる電位走査法により行った。他にインピーダンス測定も実施した。

3. 結果

上記光沢剤を含有する浴から，常用電流密度領域で光沢皮膜が得られることが，ハルセル試験により確認された。また分極測定から，Coの析出電位は，Znより約250 mV貴であること，合金の分極曲線はちょうど両曲線の中間に位置すること光沢剤の添加により，ZnおよびZn－Co合金は分極されるが，TEPと錯形成しているCoの分極曲線は，わずかに貴方向に移動することなどが明らかになった。図1は光沢剤含有浴における，合金電析物のCo含量および合金析出電流効率に及ぼす陰極電流密度の影響を示す。0.5 A/dm^{2}を除き，Co含量はCRLの下方にあり，周知の如く，本合金系は電気化学的に卑なZnが優先析出する，いわゆる異常型共析である。強アルカリ浴でも，酸性浴と同様低電流密度域では，異常型から，貴なCoが優先析出する正常型へ転移することがわかる。他にインピーダンス測定結果を報告する。

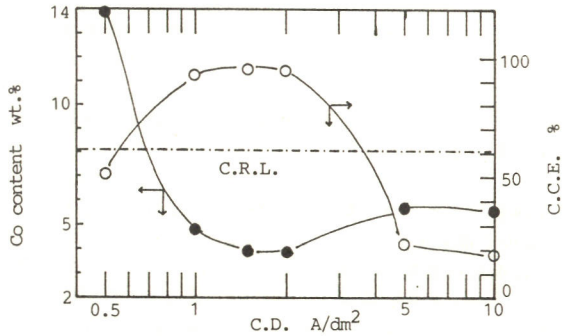


Fig. 1 Effect of C.D. on Co content and C.C.E.

1E12

常温型溶融塩浴からのNb合金の電析

東京理科大学理工学部　小浦延幸，○岩井正行

N. Koura, M. Iwai (Tokyo Univ. of Sci.)

Electrodeposition of Nb Alloy from the Ambient Temperature Melts

1．目的　Nb-Ti合金やNb_3Alは実用超伝導材料として用いられており，これらが電析により簡単に皮膜として得られれば，非常に有用である。

そこで，取扱の比較的容易な常温型溶融塩浴として，1-ブチルピリジニウムクロリド(BPC)を含む浴から電析を行うことにより，Nb-Ti合金およびNb-Al合金の電着を得ようと試みた。

2．方法　溶融塩浴として，Nb-Ti合金の電析には$TiCl_4$-BPC浴を，Nb-Al合金の電析には$AlCl_3$-BPC浴を用い，Nb塩として$NbCl_5$，$NbOCl_3$，K_2NbF_7，Nb_2O_5等を用いた。また，電解浴への有機溶媒（ベンゼン，トルエン，エチルベンゼン，アセトニトリル等）の添加も試みた。

なお，実験はアルゴン雰囲気グローブボックス中で行ったが，電析実験では，陰極にCu，Ni，Ptを，陽極にTi，Al，Nbを用い，浴温は室温から100℃までとして，浴を撹拌しながら，定電流および定電位で行った。

電析物の分析として，X線回折法による定性，ICP法による定量を行った。

さらに，溶融塩中でのイオンの挙動を調べるため，サイクリックボルタモグラムを測定した。

3．結果　表1，表2に，それぞれ，$NbOCl_3$，K_2NbF_7を添加した66.7mol%$AlCl_3$-33.3mol%BPC浴からのNb-Al合金の電析結果の一例を示す。これらの表より，浴温の高いほど，また，電流密度の高いほど，Nb含有率の高いことが分かった。

また，エチルベンゼン，トルエン添加により，無添加時に比べてNbの含有率が高くなっており，その有用性が示唆された。

なお，Nb含有率を高めてNb_3Alとして電析する条件，Nb-Ti合金を電析する条件等について，さらに検討を続けている。

表1　$NbOCl_3$添加浴からのNb-Al合金の電析
$AlCl_3$:BPC:$NbOCl_3$=2:1:0.05
浴温：常温

電流密度(mA/cm^2)	添加有機溶媒	Nb含有率(wt%)
5	———	1.3
10	———	2.3
20	———	2.4
20	トルエン50vol%	4.2
20	エチルベンゼン50vol%	3.0

表2　K_2NbF_7添加浴からのNb-Al合金の電析
$AlCl_3$:BPC:K_2NbF_7=2:1:0.01

電流密度(mA/cm^2)	浴温(℃)	添加有機溶媒	Nb含有率(wt%)
10	60	———	2.4
15	60	———	3.0
10	常温	———	1.0
10	常温	トルエン50vol%	1.5

1E17

微小白金極上での白金析出形態の検討

（職業訓練大学校、東洋大工*、国立リハ研**）○青柿良一、片山明秀*、吉田泰彦*、矢尾板仁**、山内　繁**

Morphological Study of Platinized Platinum Formed on Micro Electrode

R.Aogaki, A.Katayama, Y.Yoshida, M.Yoita, S.Yamauchi (The Inst. of Vocut. Train., Toyo Univ., Nati. Rehabil Ctr.)

1．目的　表面に多孔性構造を持った微小電極がセンサプローブとして有用であるとは既に報告したが、微小白金電極上に均一に白金黒を析出させることを目的として白金の析出形態の検討を行った。定電流電解法の他にパルス溶解析出法の採用を検討し、微小電極表面における白金黒の析出形態の制御条件ならびにその最適条件の検討を行った。

2．方法　微小白金線（φ≦50 μm）をソーダガラスに封入し、表面を研磨して微小白金電極を作製した。電極はその都度、1M 硫酸中で電気化学的処理を行ってから実験に供した。電解液としては塩化白金酸、酢酸鉛の混合溶液を用い27 ℃で電流規制法により、電解液濃度、パルス条件を変えて白金黒を析出させた。白金黒析出後、CVおよびSEM観察によって特性評価を行った。

3．結果　定電流条件で微小電極上に白金黒を析出させると一般に著しいエッジ効果が認められる。図1に直径 50 μmの微小電極上に析出させた場合の電極表面のSEM写真を示すが、電流分布の不均一に依ると思われる粉末集合体が周縁部に約7 μmの幅で析出しているのが認められる。次に、定電流パルス電解法による白金黒の析出を試みた。析出パルス電流が限界拡散電流の場合には均一な組織の白金黒の析出が認められた。溶解析出パルスの比を考えるとパルスの比が溶解側に増加するに従ってエッジ効果が抑制されるとともに二次粒子径の小さい白金黒が析出した。また、溶解・析出パルス比一定で、溶解電流を高くした場合も、エッジ効果が抑えられ、粒径の小さい白金黒が析出した。一方、溶液濃度を下げてゆくと白金黒粒子の粒成長が認められ、表面積も増加したが密着性は悪くなった。

図2には -1.5 μA 9 ms、 +10 μA 1 ms の条件で溶解析出を繰り返して、得られた電極表面を示すが、二次粒子の析出形態は平坦であり、かつ、粒径も著しく小さくなっていることがわかる。パルス溶解析出法で電析させた白金黒は平坦で非常に粒子の細かいものになり、エッジ部の幅も約1 μm となり、著しい改善が見られる。パルス溶解析出法によりエッジ効果が抑えられ、粒子形態が制御されていることがわかる。

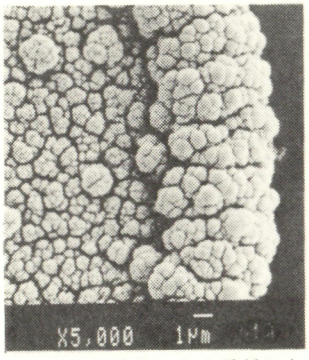


図1　定電流法により電析した白金黒のSEM写真

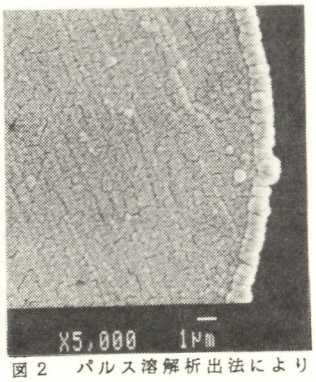


図2　パルス溶解析出法により電析した白金黒のSEM写真

1E18

光音響的手法を用いた金めっき過程のin situ観測

○高橋亮二、小高将広、三浦育子、吉原佐知雄、佐藤栄一、藤嶋　昭*（宇都宮大工、東大工*）

In situ Observation of the Gold Plating Process by Using Photoacoustic Technique

R. Takahashi, M. Odaka, I. Miura, S. Yoshihara, E. Sato, A. Fujishima* (Utsunomiya Univ., *The Univ. of Tokyo)

1．緒言－われわれは、銅めっき、ニッケルめっきに関し、そのめっき過程のin situ観測が光音響分光法（PAS）を用いて可能となることをすでに報告した。本報告では同様の手法を用いて、亜硫酸浴からの無酸素銅板上への金めっき過程について検討した。

2．実験方法－セルの詳細をFig. 1 (a)に示した。基板には無酸素銅板を用いた。裏面中央部には光音響（PA）信号検出用の圧電素子(NPM,N-21, TOKIN)をｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ剤（高真空用ｼﾘｺﾝｸﾞﾘｰｽ(DOW CORNING)）を用いて圧着した。亜硫酸金めっき浴組成は、$Na_3Au(SO_3)_2$ $3x10^{-2}$mol/dm³, EDTA $1.4x10^{-1}$mol/dm³, Na_2SO_3 $3.3x10^{-1}$ mol/dm³ (pH10) である。対極には白金ネットを使用し、ｶﾞﾙﾊﾞﾉｽﾀｯﾄを用いて0.5～2 mA/cm² の電流密度で定電流電析した。実験系概略をFig. 1(b)に示す。圧電素子からのPA信号はｼﾝｸﾞﾙﾌｪｲｽﾞﾛｯｸｲﾝｱﾝﾌﾟに入力され、その強度及び位相差（ﾁｮｯﾊﾟｰからの参照信号に対する）をX-Yﾚｺｰﾀﾞｰに出力した。また、めっき表面の観察はSEM及び倒立型金属顕微鏡によった。

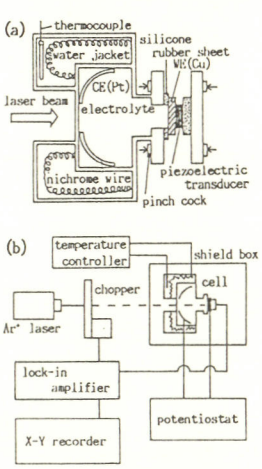


Fig.1 Schematic diagrams of the photoacoustic cell(a) and the experimental arrangement(b)

3．実験結果及び考察－Fig. 2に30℃において、定電流密度0.5,1,2 mA/cm²でめっきした時のPA信号の経時（通電電気量）変化を示す。そのPA信号がほぼ定常値に収束している4C/cm²付近で電極を取り出し、その表面をSEMで観測した。その結果をFig. 3に示す。　0.5→1→2 mA/cm²　と電析電流密度が大きくなるにつれて、その表面は照射光の波長（488nm,514nm）オーダーでroughnessの増大が見られる。このことと各電析電流密度におけるPA信号の収束値の大小関係とを対比することによりPA信号強度は、めっき表面の照射光波長オーダーのroughnessに対応しているものと考えることができる。次に、30℃,2 mA/cm² の条件で銅板に金を電析させながら位相差の変化の測定を行った結果をFig. 4に示す。これによれば、電気量の変化、つまりめっき厚の増加に伴い、そのPA信号の位相差は単調に減少している。これは、銅基板の裏面にPA信号の検出器である圧電素子を圧着してるので、めっきの進行とともにPA信号の発生領域（熱拡散長）と検出器との相対的位置が離れてくるため、PA信号の位相が遅れてくると解釈できる。

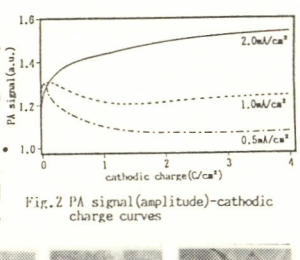


Fig.2 PA signal(amplitude)-cathodic charge curves

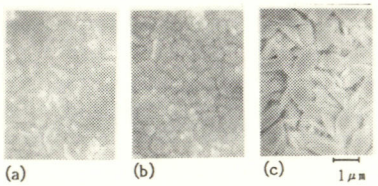


Fig.3 SEM photographs for the plated gold current density;0.5(a),1.0(b),2.0(c) mA/cm²

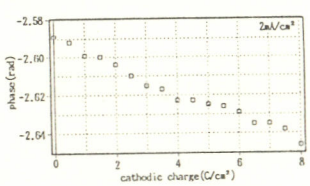


Fig.4 PA signal(phase)-cathodic charge plot

4．結論－亜硫酸浴からの金めっき過程に対してPASを適用しPA信号の"強度"からめっき表面の（可視光波長オーダーの）"roughness"を、"位相差"からめっき"厚さ"を同時にin situに測定できる新しい手法を見いだした。

1E19 水溶液中における銅の腐食に対する光の影響

神奈川大学工学部、東京大学工学部　○小早川紘一、渡辺幸雄、佐藤祐一、藤嶋　昭*

Influence of Light on the Corrosion of Copper in aqueous Solution

K.Kobayakawa, Y.Watanabe, Y.Sato and A.Fujishima*, (Kanagawa Univ.,*The Univ.of Tokyo)

1　銅の湿式腐食速度は光によって影響される。これは、腐食生成物である酸化銅,Cu_2O,が半導体であることによるが、これまでp型と考えられ、実験結果が議論されてきた[1]。ところが、最近、初めはp型であるが、すぐにn型に変わることが報告され[2-4]、これまでの説明に再検討を加える必要がでてきた。n-Cu_2Oの光アノード反応は、まだ報告されていないので、本報では、この反応を検討し、銅の湿式腐食に対する光照射の影響を考察した。

2　2cm角の銅板(純度99.9%)の一方の面を作用電極とした。0.3μmアルミナ粉末で表面を研磨し、アセトンで脱脂し、pH10のNaOH水溶液に15秒間浸し、水洗した後、実験に供した。実験は大気開放下、30℃の0.1 mol dm^{-3} Na_2SO_4水溶液(pH 5-6)中で行った。光源には400Wキセノンランプを用い、赤外線による試料表面の温度上昇を防ぐために光路に熱線カットフィルターを挿入した。溶出した銅の量は比色法によって定量した。腐食皮膜はX線回折法によって同定した。

3　n-ZnOの反応との類推から、n-Cu_2Oの光アノード溶解反応として(1)が推定される。　$Cu_2O + 4h = 2Cu^{2+} + 1/2O_2$ (1)　　また、p-Cu_2Oの暗所溶解反応　$Cu_2O + 4H_2O = 2Cu(OH)_2 + H_2O + 2H^+ + 2e$ (2)[5]　の電子を正孔に置き換え、pH 5-6における$Cu(OH)_2$の溶解度を考慮し、式を整理すると、$Cu_2O + 2h + H_2O = 2Cu^{2+} + 2OH^-$ (3)　も起こる可能性がある。反応(1)と(3)には、通過電気量と溶出した銅の量、OH^-の生成の有無に違いがある。そこで、Na_2SO_4溶液に1-2日間試料銅板を浸して生成したn-Cu_2O膜を光アノードとして動作させたところ、反応(1)を支持する結果を得た（表１）。また、反応(3)が40mC起こると電解室（Na_2SO_4水溶液量,15cm^3）のpHは約８となることが予測されるが、電解室のpHは変化しなかった。以上の実験結果から、n-Cu_2Oの光アノード溶解は反応(1)で起こると結論される。

試料銅板を暗所、および光照射下のNa_2SO_4溶液に浸したときの浸漬時間と溶出した銅の量の関係を図１に示した。光照射下の銅の溶出量は暗所の約２倍であった。光照射下でも、生成したCu_2O膜は、短時間のうちに（１時間以内）p型からn形に変わった。したがって、光照射下では、生成したn-Cu_2Oが反応(1)によって溶解するために、暗所よりも銅の溶出量が多くなると考えられる。暗所でも、かなり銅が溶出することから、暗所溶出反応が光照射下でも一部起こっている可能性がある。

Table 1. Relation between the amount of charge passed through n-Cu_2O film photoanode and the amount of Cu dissolved

Amount of charge / mC	Amount of Cu dissolved / μg		
	Estimated from Eq.3	Estimated from Eq.1	Observed
30.4	20.0	10.0	9.1
33.9	22.3	11.1	10.8
40.7	26.8	13.4	10.8
45.8	30.1	15.1	11.5
46.9	30.8	15.4	18.0

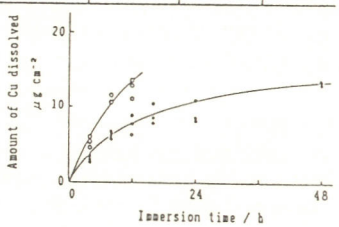


Fig.1 Relation between the amount of dissolved Cu and immersion time with(○) and without(●) illumination

1) J.Kruger, J.Electrochem. Soc.,111,1038(1966).
2) G.Trabanelli, et.al., Thin Solid Films,13,131(1972).
3) F.Di Quarto, et.al., Electrochim.Acta,30,315(1985).
4) A.Aruchamy, et.al., J.Electroanal.Chem.,in press.
5) E.J.Duwell, J.Electrochem.Soc.,113,763(1966).

1E20 自然電位変化速度の測定による低合金鋼の焼き戻し脆化検出の検討

神奈川大工，東芝電技研*　佐藤祐一，○大和丈浩，小早川紘一，斎藤　潔*

Investigation of Detection for Temper Embrittlement of Low Alloy Steel by Open Circuit Potential Measurement in Organic Acid Solution

Y. Sato, T. Owa, K. Kobayakawa, K. Saito* (Kanagawa Univ., *Toshiba)

1．目的　石油精製プラントや発電プラントの高温部に用いられているCrMoV鋼等の低合金鋼は、高温環境下で長時間使用されると焼き戻し脆化が生じることが知られており、非破壊的な脆化検出法の確立が急務となっている。本講演では、有機酸溶液中における攪拌停止後の自然電位の変化速度を測定する方法[1]を、廃棄処分となった数種の蒸気タービン・ロータ(CrMoV鋼)に適用した結果について報告する。

2．方法　測定セルに＃600まで研磨した試料電極(ロータの各部分から採取し、衝撃試験で脆化度を求めた試験片)をセットした後、電解液として7.07mM 2,4-ジニトロ安息香酸水溶液を入れて5分間攪拌し、攪拌後初期の自然電位の変化速度を測定して(Fig.1)、この値と衝撃試験で得られた脆化度との関係を調べた。

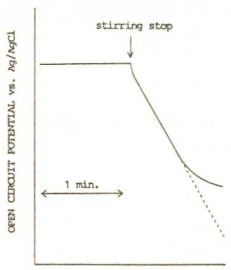


Fig.1 Changes in open circuit potential with lapsed time before and after solution stirring was stopped in 7.07 mM 2,4-dinitrobenzoic acid solution.

3．結果　自然電位の変化速度と脆化度との関係の一例をFig.2に示した。ロータⅠでは直線関係が得られ、一見、自然電位の変化速度から脆化度が予測可能かと思われたが、その他のロータでは同様の直線関係が得られなかった(Fig.3)。また、ロータⅠでも試料c(bの脆化回復処理試料)は直線から外れた。

高温環境下でCrMoV鋼の経年劣化をもたらす内部構造の変化としては、①炭化物の粗大化、②転位の再配列、③リン等の不純物の粒界偏析が挙げられる[2]。焼き戻し脆化は、①に伴う③によって粒界強度を弱め、粒界破壊が容易になることに起因すると言われている[3]。脆化回復処理によってリンは再び粒内へ拡散するが、①は変化しない[4]。自然電位の変化速度が③の影響についてのみ反映しているのであれば、脆化回復処理によりcはaの値と同程度になると予想されるが、aとの差は35mV/minあり、この差が①の影響を反映している可能性がある。このことを裏付けると思われるのがロータVであり、これは未使用ロータに人工劣化処理を施したもので、①のみが生じている(エッチング処理後SEMで確認)。処理試料(e)と未処理試料(d)の測定値の差は36mV/minであり、これはロータⅠのaとcとの差とほぼ一致している。これらのことから自然電位の変化速度は、焼き戻し脆化に関して炭化物の粗大化、およびリンの粒界偏析の影響について反映していると考えられる。

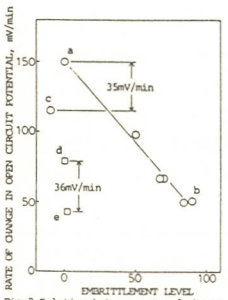


Fig.2 Relation between rate of change in open circuit potential and embrittlement level in 7.07 mM 2,4-dinitrobenzoic acid solution: Rotor: Ⅱ(○), Ⅴ(□).

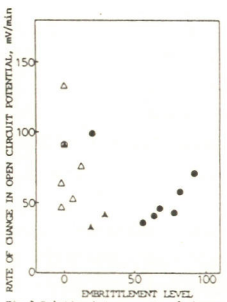


Fig.3 Relation between rate of change in open circuit potential and embrittlement level in 7.07 mM 2,4-dinitrobenzoic acid solution: Rotor: Ⅱ(●), Ⅲ(△), Ⅳ(▲).

1) N. Sato et al., Electrochim. Acta, 33, 1383(1988).
2) 高橋他，電気現場技術，23，39(1984).
3) 八重樫 他，構造用金属材料の劣化・損傷の実態と非破壊検査技術シンポジウム論文集，日本非破壊検査協会，p50(1984).
4) 斎藤他，日本機械学会講演概要集 No.880-7，1988.

1E21

硫酸塩水溶液中におけるSUS304ステンレス鋼のインピーダンス軌跡とSCC挙動

岩手大学工学部　八代　仁，○梅谷勝義，丹野和夫

Impedance Diagram and SCC Behavior of SUS 304 Stainless Steel in Sulfate Solution

H. Yashiro, K. Umegai and K. Tanno (Iwate University)

1、演者らは、これまで250℃までの硫酸ナトリウム水溶液中における鋭敏化SUS304ステンレス鋼の粒界応力腐食割れ(IGSCC)挙動に及ぼす環境条件の影響について検討してきた。本研究は、これらと同じ条件下で、溶体化材、鋭敏化材及び鋭敏化材のCr欠乏層を模擬した低Cr鋼のインピーダンスを測定し、先のSCC試験結果と比較検討した。

2、旗型に切り出したSUS304ステンレス鋼を、溶体化(1100℃×0.5h,水冷)および鋭敏化(650℃×24h,炉冷)後、エメリー紙0/6番まで研磨し、アセトン及びメタノールで脱脂・洗浄し作用極とした。これを、Pt対極及びAg/AgCl参照電極とともにテフロン製セルにいれ、アルゴン通気後オートクレーブ中で所定温度に昇温した。作用極を-1mA/cm²で10分間還元処理した後、所定の電位にアノード分極し、約10分間保持した後、周波数10^{-2}～10^{4} Hz、振幅 10mV$_{p-p}$でインピーダンスを測定した。

3、IGSCC感受性の電位依存性　150℃と250℃とでは、IGSCC感受性の電位依存性が異なり、150℃では不働態域の中央部でIGSCC感受性が最大になるのに対し、250℃では、活性態-不働態遷移域と不働態-過不働態遷移域で高いIGSCC感受性を示し、不働態の中央部では逆に感受性が低いことが示されている[1]。このような違いを明らかにする目的で、特に不働態域に着目してインピーダンス測定を行った。　熱処理の影響　図1に150℃及び250℃における不働態域のほぼ中央に当たる電位で測定したインピーダンスのCole-Coleプロットの例を示す。溶体化材と鋭敏化材のインピーダンスを150℃及び250℃で測定した結果、インピーダンス軌跡にほとんど違いはみられなかった。このことは、インピーダンス測定結果には、局部的な溶解速度の差や皮膜性状の違いは反映されにくいことを示している。合金組成の影響　図から明らかなように、150℃ではこの電位で18Cr鋼と8Cr鋼のインピーダンスが著しく異なっている。すなわち、18Cr鋼は強く不働態化して非常に大きいインピーダンスを示すのに対し、8Cr鋼は活性状態にあり約2桁高い速度で溶解していることがわかる。このように150℃の場合、不働態域の中央部でIGSCC感受性が高いのは、Cr欠乏層が選択的に溶解し易いためであるといえる。一方、250℃では8Cr鋼もこの電位で、弱いながら不働態を示すことがわかった。したがって腐食は粒界に集中しにくく、IGSCC感受性が低下したものと考えられる。

1) K. Tanno et al., Corrosion, 42, 559(1986).

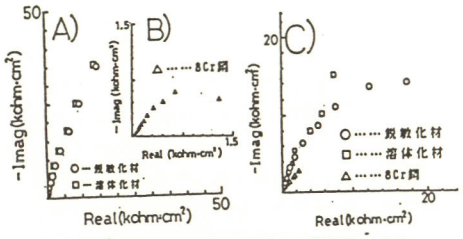


図1　0.01M Na_2SO_4溶液中の各温度の不動態域における複素インピーダンスの軌跡
A)150℃,-200mV:B)150℃,-200mV:C)250℃,-150mV

1E22

鉄の不働態皮膜に及ぼすアニオン吸着の影響とHSAB則

慶応義塾大学理工学部　溝口　真　　西原　寛　○荒牧国次

Effect of Anion Adsorption on Passive Film of Iron and the HSAB Principle

M. Mizoguchi, H. Nishihara, and K. Aramaki (Keio University)

1．目的　　すでに、腐食抑制剤に用いられる極性有機化合物の金属および酸化された金属表面への吸着と腐食抑制作用が「硬いおよび軟らかい酸塩基の法則」（HSAB則）に従うことを報告した[1]。また、金属表面へのアニオンの吸着についてもHSAB則と密接な関係があることを報告した[2]。本研究では、中性ホウ酸塩緩衝溶液中で不働態化された鉄表面への非酸化性アニオンの影響を不働態保持電流i_pと孔食電位E_pから求め、HSAB則との関係を検討した。

2．方法　　非酸化性アニオン（濃度1×10^{-4}～1×10^{-2}M）を含むホウ酸塩緩衝溶液（pH8．49，30℃，開放）中における99．99%Feのアノード分極曲線を動電位法（1mVs^{-1}）により測定した。

3．結果　　分極曲線より比較的再現性の良い0．4V　vs．SCEにおけるi_pと、E_pを求めた。i_pより不働態化された鉄に対する抑制率I_p（$=1-i_p/i_p^0$，i_p^0およびi_pはアニオン無添加および添加時の不働態保持電流）を求めた。不働態皮膜中に存在するFe^{3+}は硬い酸に属するので、硬い塩基であるアニオンが吸着しやすく、それによってi_pが抑制されるとすれば、

$$\log[I_p/(1-I_p)] = p'H + q' \quad (1)$$

が成立し、$p'>0$となるはずである。ただし、Hはアニオンの塩基としての硬さの尺度、p'、q'は定数である。Hとしてアニオンのプロトン酸の解離定数から求めた値[3]を用い、(1)式の関係をFig．1にプロットした。$\log[I_p/(1-I_p)]$とHの間にほぼ直線関係が得られ、$p'>0$であった。このことから、鉄不働態皮膜へのアニオンの吸着によるi_pの抑制はHSAB則に従うことが認められた。

E_pとHの関係をFig．2に示す。I_pの場合よりも複雑で、ハロゲンイオンと他の2つのグループに分類された。しかし、各グループごとに硬い塩基ほど不働態皮膜の破壊が起こりやすく、アニオンの吸着が破壊の原因であることを示した。これはアニオンの吸着に続く不働態皮膜への侵入、破壊等に対する影響が異なるためと考えられ、またE_pがイオン半径や電荷にも関係することが示唆された。

文　献　1. K.Aramaki and H.Nishihara,J.Electrochem.Soc.,134, 1059(1987). 2. K.Aramaki, M.Hagiwara, and H.Nishihara,J.Electrochem.Soc.,134,1896(1987). 3. J.O.Edwards,J.Amer.Chem.Soc., 76,1540(1954).

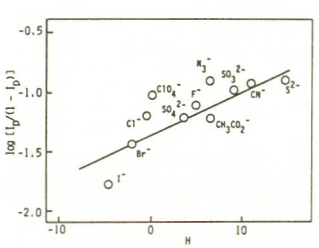


Fig. 1 Relationship between inhibition efficiency I_p and hardness of anion as a base, H for iron at 0.4 V vs. SCE in borate buffer solution at pH 8.49 with the anion at 1×10^{-4}.

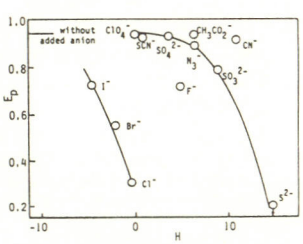


Fig 2 Relationship between pitting potential E_p and H for iron in borate buffer solution at pH 8.49 with the anion at 1×10^{-2}.

1E23　非水系におけるニッケルのアノード溶解、不働態化挙動

（旭化成工業（株）、*東京工業大学）　○中島　孝之、松坂　英二郎、水流　徹*

Anodic Dissolution and Passivation of Nickel in Nonaquious Electrolyte.

T.Nakajima,E.Matsuzaka,T.Tsuru*(Asahi Chemical Industry Co.,LTD,*Tokyo Institute of Technology)

1、目的　最近、非水電解液系電池の高エネルギー密度化に伴い電位の高い正極が検討されている。その為、正極側で用いられるケース、集電体等の金属材料には、高電位域での耐腐食性が要求される。　そこで、本研究では、金属の安定性を調べることを目的として、ニッケルの非水電解液中でのアノード溶解、及び不働態化挙動について検討した。

2、方法　厚さ 0.1mmの純ニッケル板（純度 99.9%）を試験極に、リチウムを対極、及び参照極に用いたガラス製セルをアルゴン雰囲気下で組み立てた。電解液に$LiClO_4$、又は$LiBF_4$のプロピレンカーボネート（PC）溶液（水分量＜20ppm）を用いた。ポテンショ／ガルバノスタット、ポテンシャルスイーパーにより、分極曲線、電流ー時間曲線を、又、ＦＲＡにより交流インピーダンスを測定した。液相に溶出したニッケル量は原子吸光法により求めた。

3、結果　Li塩ーPC中のNiの分極曲線をFig.1 に示す。$LiClO_4$系では、4.4V付近より急激な電流の立ち上がりが認められ、ニッケルの溶解が起こる。電流値はClO_4^-濃度の増加により大きくなることから、4.4Vより貴な電位ではClO_4^-が関与する反応が起こっていることがわかる。4.6V、又は、4.8Vでの定電位酸化による溶出ニッケル量と通過電気量を求めたところ、ファラデー則によるニッケル溶解よりも電流効率が100%を越え、ニッケルの価数はn=1.5～1.9と 2よりも小さくなる。このことより4.4V付近からの電流の立ち上がりは通常のNiの活性溶解（$Ni \rightarrow Ni^{2+}+2e^-$）ではなく$ClO_4^-$の酸化反応が関与する溶解が起こっているものと考えられる。即ち、ニッケルはClO_4^-の電極酸化で生成した$ClO_4^{\bullet}$と溶媒であるPCとにより形成されるNi錯体を経て溶解する。

一方、$LiBF_4$系では、5.6V付近に電流のピークが認められ、$LiClO_4$系に比較して電流値が小さく、高濃度のほうがより小さくなる。5.6V、又は、7.35V 定電位酸化でのニッケル溶解の効率が20% と低く、溶出が抑制される。定電位電解のlogi－logtプロットの傾きが-1であること、定電位酸化後の生成物が定電流還元される効率は80% 以上であること、及び交流インピーダンスの電気二重層容量の値が5.6V電解で1/4 に減少することより、ニッケル表面に何らかの不働態皮膜が形成されていると考えられる。

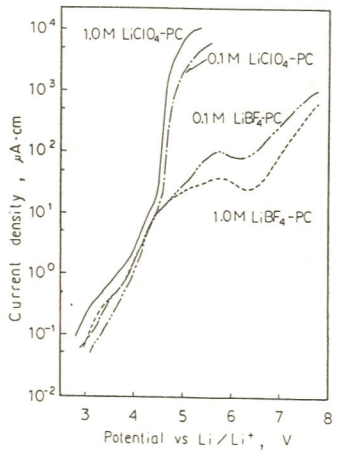


Fig.1　Anodic polarization curves of Nickel.

1E24　食品による包装材料の腐食（Ⅱ）

昭和女子大学家政学部　福島正子・早川保昌

Corrosion of Aluminum by Food Substances（Ⅱ）

M.Fukushima, Y.Hayakawa　(Showa Women's Univ.)

目　的

アルミニウムは安全性の極めて高い金属として、調理器具や容器および食品包装材料などに広く用いられている。なかでもガスバリヤー性や外観の美しさ、軽量性などから食品包装材料としてその用途は次第に広がる傾向にある。しかし、一方ではアルミニウムがアルツハイマー病の一因になっているのではないか[1]とも言われており、その安全性についての疑いもある。現時点ではアルミニウムによる人体への影響や生理作用は明らかになってはいないが、実際に包装材料のアルミニウムが食品を汚染しているのかどうか、また、食品中にどのくらいアルミニウムが含まれているのか、腐食傾向と微量アルミニウムを測定することにより検討した。

方　法

金属アルミニウムは純度99.8% の棒状のもので、底面0.64cm^2を試料面として用いた。エメリーペーパーで研磨後測定面以外にフロンテックスを塗り、1%水酸化ナトリウム溶液に20秒間浸漬して前処理を行った。

試料溶液は市販のビールと水道水を用いた。ビールは測定前に東洋濾紙5Cで濾過し二酸化炭素を取り除いた。

実験装置は、自然電極電位の経時変化の測定と分極曲線の測定に、北斗電工（株）のポテンショガルバノスタットおよび対数変換機を用いた。また微量アルミニウムの定量には原子吸光分光光度計（日立製作所製 Z-9000 形）を用いた。

結　果

1、市販ビールはいずれもアルミニウムを全面腐食しやすく、局部腐食は生じにくい。

2、市販ビールはビン詰より缶詰の方がアルミニウム溶存値は高い傾向にある。

3、水道水の中にはアルミニウム溶存値の高いものもある。

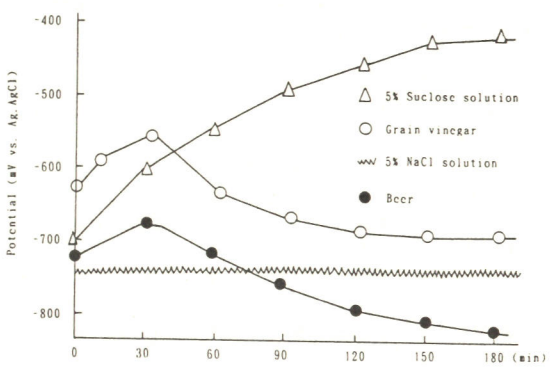


Fig. Electrode potential shifts in lapse of time.

1）和田攻：金属とヒト、218-230、朝倉書店(1985)

1E25

WO_2Cl_2へのリチウム挿入反応

慶應義塾大学理工学部　○河本　桂一，村主　欣久，美浦　隆，岸　富也

Lithium Insertion Reaction into WO_2Cl_2

K. Kohmoto, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi (Keio Univ.)

1．緒言　FeOCl，VOClなどのオキシハロゲン化物は、リチウムをはじめとする種々のゲスト物質と層間化合物を形成するが[1]、これらの反応性は対応する酸化数を有する遷移金属酸化物と比較して一般的に高いものと考えられる。本研究では、遷移金属が最高酸化状態にあり、常温において比較的安定な固体であるWO_2Cl_2を取り上げ、Liの電気化学的挿入について検討した。

2．方法　WO_2Cl_2は、市販の特級試薬（添川理化学）を用いた。この物質は絶縁体であるため[2]、実際にはWO_2Cl_2と0.005M LiI/CH_3CN溶液を反応させて、半導体的な導電性を有する$Li_{0.07}WO_2Cl_2$を合成し、200MPaで加圧成型して試料電極とした。又、比較としてWO_2Cl_2に20wt%の膨張化黒鉛を加えて加圧成型した電極についても測定を行った。

3．結果　$Li_{0.07}WO_2Cl_2$及びWO_2Cl_2電極について、1M $LiClO_4$/PC溶液を電解液として、G.I.T.T.(C.D.=-0.01mA/cm²)によりLi挿入量の増加による開回路電位の変化を求め、そのプロットを図1に示した。その結果、総Li量X=0.15 まで は$Li_{0.07}WO_2Cl_2$の方が高電位を有するが　X〉0.15 では、ほぼ同じ値を示すことが分かった。図2，3には$Li_{0.07}WO_2Cl_2$及びWO_2Cl_2について種々の電流密度(C.D.= -0.1,-0.05,-0.01mA/cm²)における放電曲線を示した。WO_2Cl_2の場合は、電流密度が大きくなるほど電位の降下が大きくなることが観察されたが$Li_{0.07}WO_2Cl_2$では、X値に対して表示した時にどの電流密度においても類似した放電曲線が得られた。この曲線から$Li_{0.07}WO_2Cl_2$はWO_3などの酸化物に比較して高い放電電位を維持することがわかった[3]。又、$Li_{0.07}WO_2Cl_2$は、放電と同時に分極し、その直後に回復してくる現象が見られたが、電解液に一定時間浸漬した後に放電を行うと直後の分極は観測されず、その後の放電曲線は図2に類似したものが得られた。更に、X線回折測定より$Li_xWO_2Cl_2$はX値が大きくなると不均化反応による分解生成物を生じ、それに対応するX値は$Li_{0.07}WO_2Cl_2$よりもWO_2Cl_2の方が小さいものと推定された。

これらの結果より、WO_2Cl_2と予めLiを挿入した$Li_{0.07}WO_2Cl_2$についてのLiの電気化学的挿入反応の違いについて検討した。

1)M.S.Whittingham et al. eds. "Intercalation Chemistry" p.361, Academic Press(1982). 2)J.F.Ackerman et al. Mat.Res.Bull. 23 (1988) 165 3)M.Boccoli et al. Solid State Ionics 7(1982) 65

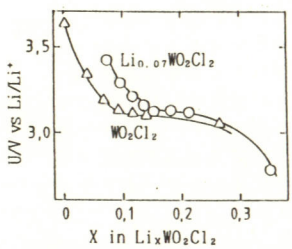


図 1　開回路電位の変化

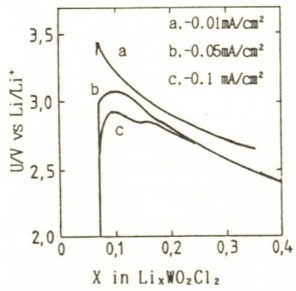


図 2　放電曲線($Li_{0.07}WO_2Cl_2$)

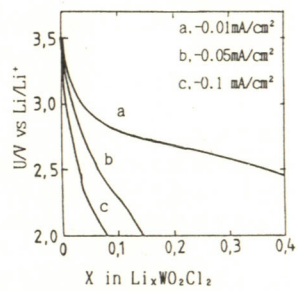


図 3　放電曲線(WO_2Cl_2)

1E26

有機電解液中におけるLi－Al合金系電極の電気化学的研究

（岩手大工）熊谷直昭、○菊地良弘、藤田　智、丹野和夫

Electrochemical behavior of Lithum-Aluminum alloy electrodes in organic electrolyte.

Naoaki Kumagai, Yoshihiro Kikuchi, Satoshi Fujita, Kazuo Tanno (Fac.Engineer.,Iwate Univ.)

1．目的　近年高エネルギー密度を有するリチウム二次電池の開発が盛んに行われている。その際、リチウム極の利用率を上げるために負極基体に他の金属の使用が試みられている。最近、アルミニウム基体を用いると、リチウムがアルミニウムと合金化し、高い利用率が得られることが報告されている[1]。本報では、多結晶性、高結晶性およびエッチング処理をしたアルミニウム箔を基体としてリチウムの充放電特性を調べた。さらに、アルミニウム上でのリチウム析出形態を電子顕微鏡で観察した。

2．実験　充放電特性の測定には、参照極付きビーカー型セルを用い、セパレーターのポリプロピレン不織布を介して上記の基体を2個のリチウム対極ではさんで対面させた。アルミニウム基体は、厚さ0.1mの箔からリードをとるために旗型（面積約2.04cm²）に切り出して用いた。リチウム対極および参照極はリチウムをリチウムブロックから適当量切り出し、ニッケル網に圧着成形したものを用いた。電解液は1M　$LiClO_4$－プロピレンカーボネイト（PC）溶液を用いた。リチウムの充放電試験は予め一定量のリチウムを析出させ、その一部をサイクルさせて行った。1サイクル当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_{cy}は1サイクル当りの充放電容量、Q_{ex}はサイクル開始時のリチウム過剰量、nは効率100%を示すサイクル数である。

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

3．結果　多結晶性、高結晶性及びエッチング処理をしたアルミニウム基体を用いたときの電流密度と平均効率Eaの関係をFig. 1に示す。電流密度が2.5mA/cm²付近までは全ての基体においてほぼ90%の高い値を示しているが、それ以上ではエッチングアルミニウムのみが～7mA/cm²まで80%以上の良い効率を与える。これは、エッチングにより他のアルミ基体よりも実際の表面積が増えていることおよびエッチング孔を通ってアルミニウム中へのリチウムの拡散が容易であることによる。表面処理、エッチング法および酸化皮膜の影響も検討した。多結晶性アルミニウム上でのリチウムの析出形態を電子顕微鏡で観察したところ2mA/cm²で金属用葉上から成長した析出物、4mA/cm²で樹枝状析出物が見られた。Eaが2mA/cm²で92%、4mA/cm²で77%あることから金属葉状析出はより理想的な析出形態とみられる。

1)H. Takata,Denkikagaku,49,96,(1981).

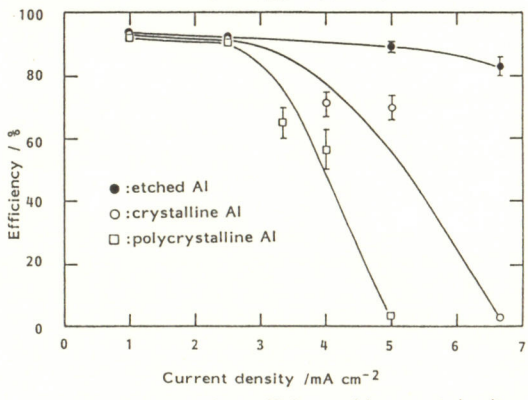


Fig.1 Variation of the efficiency with current density.

1E27

リチウム二次電池用正極材としての二酸化マンガン系複合酸化物の充放電特性

（岩手大学 工学部） 熊谷直昭、○谷藤修子、丹野和夫

Discharge-charge cyclic characteristics of mixed metal oxides based on Manganese dioxide as positive electrodes for lithium secondary batteries

Naoaki Kumagai , Shuko Tanifuji and Kazuo Tanno （Fac. Engineer., Iwate Univ.）

1. 目的　リチウム二次電池用正極材料として、高エネルギー密度を有し、資源的にも豊富であるMnO_2が注目され、Li-Mn複合酸化物が検討されている[1]。また、我々は層状構造を有するV_2O_5は良好な充放電挙動が得られることを報告した[2]。我々は二酸化マンガンの充放電挙動を改良するために、二、三の金属酸化物との複合化を検討した。その結果、電解二酸化マンガン(EMD)とNH_4VO_3を加熱処理したとき、良好な充放電挙動が得られることが見い出されたので報告する。

2. 方法　複合酸化物は、EMDとNH_4VO_3とを所定のモル比で混合し、350℃、4時間、空気中で加熱することによって得た。使用した電池セルは、参照極付きビーカー型セルで、ポリプロピレン不織布のセパレーターを介して正極を2個のLi負極ではさんで対面させた。正極は金属酸化物(0.037g)とグラファイトを重量比1:1で混合、圧着成型したものを用いた。負極および参照極は、塊状リチウムから切り出したものをNi網に圧着成型したものを用いた。電解液は1 M $LiClO_4$-プロピレンカーボネート(PC)を用いた。電気化学測定はAr雰囲気中25℃で行った。

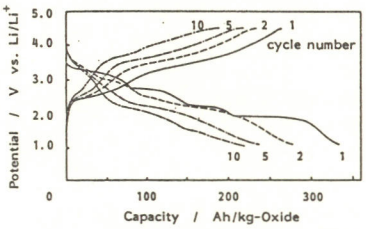


Fig. 1 Charge-discharge cyclic curves of the heated product of V/Mn=1.0 at 0.20 mA/cm²

3. 結果　Fig.1に最も良好な充放電挙動が得られた、原子比V/Mn=1.0で350℃4時間加熱したものの充放電挙動を示す。最初の放電容量は約330Ah/kg(活物質につき)で、10サイクル目でも約200 Ah/kgと大きな放電容量が得られ、再充電率も80%以上であった。また、40Ah/kgでの一定容量での充放電繰り返し試験においては、EMD(b)はわずか約20回であり、単にV_2O_5とEMDをV/Mn=1.0で混合したとき(c)は、約50回であった。一方、EMDとV_2O_5の加熱生成物(a)は、200回以上の充放電が可能であり、明らかに優れた特性を示している。この加熱生成物は、X線回折測定により検討したところ、おもにV_2O_5とMnO_2の混合物であるが、二、三の新たなピークの出現も見られた。これらのピークはV_2O_5がMnO_2の粒子表面で固溶した新たな複合酸化物が生成したことによると考えられる。この複合酸化物の生成が、酸化物の構造内部へのLiの挿入、脱離を容易にし、優れた充放電挙動が得られるものとみられる。複合酸化物の生成は反応温度に強く依存するので、充放電挙動も反応温度に依存した。

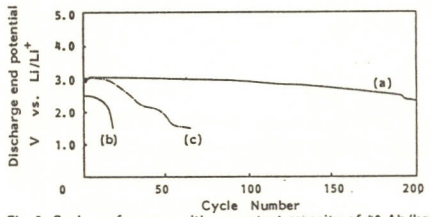


Fig.2 Cycle performance with a constant capacity of 40 Ah/kg and at 0.50 mA/cm² ; (a) heated product,V/Mn=1.0 ; (b) EMD ; (c) EMD + V_2O_5 ,V/Mn=1.0

1)古川ら，電気化学，57，533 (1989)
2)熊谷，丹野，電気化学，48，432 (1980)

1E28

固定ドーパント型導電性ポリマー正極の検討

（東ソー(株)化学研究所） 毛利 隆，○岡田昌樹

Cathodic behabiors of polypyrrole composite films with anionic polymers.

T.Mori , M.Okada (Chemical Research Laboratories,TOSOH,Co.)

1.目 的　前報[1]において、電解重合時に高分子アニオンをドープしたポリアニリン，ポリピロールのP型導電性ポリマーは、高分子アニオンの膜内固定化作用即ち固定ドーパント作用によって酸化還元に伴う移動イオンが通常のアニオンからカチオンに変化することを報告した。さらにこの固定ドーパント型導電性ポリマーは水溶液中で可逆な酸化還元反応を示し、そのレドックス容量は移動ドーパント型導電性ポリマーと同等であることを明らかにした。

今回、この固定ドーパント型導電性ポリマーの電池正極としての可能性を検討するために、ポリスチレンスルホン酸及びナフィオンをドープしたポリピロールについて検討を行なった。

2.実験方法　固定ドーパント型導電性ポリマーは、ピロール（Py）を含むポリスチレンスルホン酸水溶液、又はナフィオンを含むアルコール溶液中で、定電流電解重合法により白金電極上に析出させた。比較のために用いたポリピロール（PPy）は、Pyを含む有機電解液中から定電位重合法により合成した。電池正極としての評価は、主にサイクリックボルタンメトリー及び定電流分極法により、過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）を含むプロピレンカーボネート中で行なった。ポリマーの膜厚は重合時の通電電気量で規制した。

3.結 果　サイクリックボルタンメトリーの結果から固定ドーパント型導電性ポリマー正極は非水電解液中で移動ドーパント型に比べて可逆性が高いことが分った。また、図1に示すように定電流で分極を行なった場合、移動ドーパント型に比べ出力特性に優れ利用率（理論放電電気量に対する実際の放電電気量の割合）が高いという結果が得られた。さらに充放電挙動についても評価したところ、比較的高い充放電電流値においても安定したサイクル特性を示すことが分った。

詳細な検討を行なってはいないが、固定ドーパント型導電性ポリマーが移動ドーパント型に比べ正極特性に優れる理由としては、ドーパントアニオンの膜構造への影響及び移動イオンの変化に伴う効果と考えられる。

1)岡田、雨宮、毛利、桑畑、米山，電気化学協会第55回大会講演要旨集，p.155(1988)

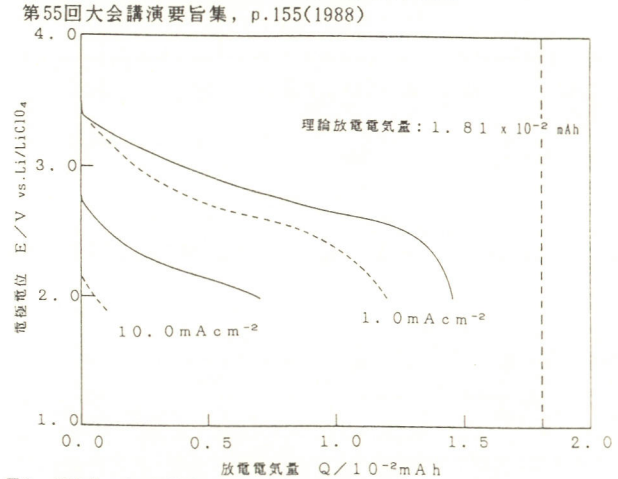


図1 固定ドーパント型ポリマーと移動ドーパント型ポリマーの分極特性
膜厚：1.0 Ccm⁻²　電解液：1M $LiClO_4$－PC
——— ：PPy·PSS　…… ：PPy

1E29

リチウム２次電池用電解液としてのプロピレンカーボネート／ＬｉＰＦ₆系の検討

ソニー(株)中央研究所　○藤田 茂、安田 章夫、西 美緒

Propylene Carbonate / $LiPF_6$ Electrolyte Systems for Lithium Scondary Batteries

S.Fujita, A.Yasuda, Y.Nishi (Sony Corporation Research Center)

１．はじめに　リチウム２次電池は、小型・軽量かつ高容量の電池として近年非常に注目されている。その実用化を阻む要因の一つは、負極リチウムの劣化によるサイクル寿命の短かさが挙げられる。我々はリチウム極劣化のパラメータとして負極充電時の過電圧に着目し検討を行ない、その過電圧の挙動から、ＰＣ（プロピレンカーボネート）／ＬｉＰＦ₆系電解液の特異性が明らかになったのでその結果を報告する。

２．方法　Ｌｉの充放電効率は基板をＳＵＳ３０４とし、5 mA/cm²の定電流でＬｉの析出、溶解を３電極式Ｈ型セルを用いて行ない、そのクーロン量の比から求めた。

ＸＰＳの測定は、ＳＵＳ３０４基板を電解液中に約15時間浸した後、ＤＭＥ（ジメトキシエタン）で洗浄し測定した。

３．結果と考察　ＰＣ／ＬｉＰＦ₆系電解液は、他の電解質（$LiClO_4$ など）をＰＣに溶かした電解液系と比較して、電解質の濃度変化に関して特異的な挙動を示した。すなわち他の電解質系の場合は、電解質濃度の増大とともに導電率が増大し、Ｌｉ析出時の過電圧は小さくなるのに対し、ＰＣ／ＬｉＰＦ₆系では、中濃度領域（0.2M~0.7M 位）で最も過電圧が小さく、１Ｍ付近では導電率は大きいのにもかかわらず過電圧も大きくなった。このことが充放電効率にどう影響するかを見るために、（５サイクルの）平均充放電効率、導電率とＬｉＰＦ₆濃度との関係を図１に示した。この図から、充放電効率の大小も過電圧の変化によく対応し、中濃度領域の最も過電圧の小さいところにおいて最も高効率となることがわかる。

ＰＣ／ＬｉＰＦ₆系電解液が特異的であるという原因として、電極表面への吸着種の影響が考えられる。そこで、ＰＣ／ＬｉＰＦ₆系とＰＣ／$LiClO_4$ 系電解液における電極表面の吸着量をＸＰＳにより測定するとともに、その濃度依存性を検討した。その結果、ＬｉＰＦ₆の濃度の上昇に伴って電極表面上のＰ，Ｆ原子は増加したが、$LiClO_4$に由来するＣｌ原子はほとんど存在しなかった。すなわち、これら電解質の吸着量は、

ＰＣ／ＬｉＰＦ₆系 ≫ ＰＣ／$LiClO_4$ 系

となった。また、その濃度依存性は、

ＰＣ／ＬｉＰＦ₆系 ： 0.2M ＜ 0.6M ＜ 1.0M

ＰＣ／$LiClO_4$ 系： 0.2M ≒ 0.6M ≒ 1.0M

となり、ＰＣ／ＬｉＰＦ₆系の特異性には表面吸着種の寄与が大きいと考えられる。

また、このＰＣ／ＬｉＰＦ₆系電解液の電極表面の吸着種は、ＰＣの直接的な還元を防ぐ効果があることがＦＴ－ＩＲの結果から示唆された。

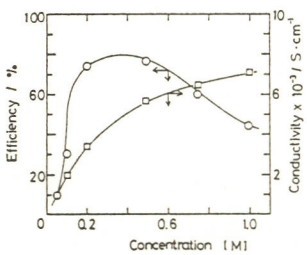


図１　充放電効率、導電率と電解質濃度との関係
（$LiPF_6$）

1E30

ポリアニリンの電気化学的劣化の検討

（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）西川信行、梅村文夫、渡辺恭史

Electrochemical degradation of polyaniline

K.Shinozaki, A.Kabumoto(Yokohama Lab.,Furukawa Electric), N.Nishikawa, H.Umemura, and K.Watanabe (Eng.& R Centor, Tokyo Electric Power)

1. はじめに：ポリアニリンは有機溶媒中において 0.7 V (vs.SCE)以上の電位で劣化が生じ、これがポリアニリン電池のサイクル劣化の原因の一つであることについては既に報告した。[1] 本報告ではこの挙動の電解質の種類、濃度依存性や ESR 測定の結果等について述べる。

2. 実験：ポリアニリンはアニリン 0.5 M, $HClO_4$ 1 M の水溶液中で 0.8 V で定電位合成により得た。劣化の程度は放電電気量の減少により評価した。ESR 測定サンプルは、劣化したポリアニリンを脱ドープした後、粉状にして100 ℃で真空乾燥し石英管に真空封入して得た。

3. 結果と考察

3-1. ボルタンメトリーによる評価：Table 1 にアニオンが BF_4^- 及び ClO_4^- の場合について劣化の速度を比較した結果を掲げる。劣化はポリアニリン電極を 1.2 V(vs.Ag/Ag^+)に30分間保持することによった。有機溶媒の場合にはBF_4^-の方が劣化が遅い傾向がある。電池用電解液としては、PC+DME または EC+DME が好ましいが、DME は劣化を速めることがわかっている。そこで電池特性を低下させない範囲で、DME混合比を低減させるの好ましい。この点を検討したのが Fig.1 である。劣化は 4.2 V(vs.Li/Li^+) に5時間置くことによった。どちらの混合溶媒も同様の挙動で、混合比は 50 % 以下にすることが好ましいことがわかる。

Table 1 Comparison of degradation rate

solvent	BF_4^-	ClO_4^-
AN	0.76	0.50
PC	0.93	0.87
THF	0.82	0.66
Aq.	0.83	0.88

3-2. ESR 測定：Table 2 に結果を掲げる。ドープされるとポーラロンからバイポーラロンが形成されることにより、ラジカル濃度が減少する。劣化すると更に減少する（水溶液系の場合）のは、バイポーラロン状態の不安定性のために分子鎖の切断が起こるためと思われる。PC+DME 系では劣化が遅いためラジカル濃度の減少は顕著ではない。

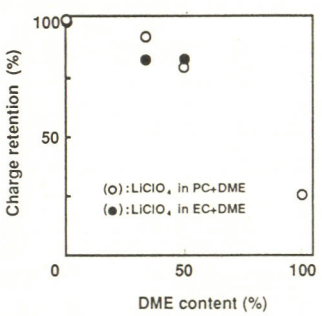


Fig.1 Charge retention vs. DME content

Table 2 ESR measurement on polyaniline

Sampling condition	radical density ×10¹⁸ spins/mg
undoped	6.1
undoped	5.9
doped at 1.0 V(vs.SCE)	2.0
doped at 1.0 V(vs.SCE)	2.2
degraded in aq. solution	1.6
degraded in PC+DME	4.7

1) A.Kabumoto et al. *Synth. Met.*, 26, 349 (1988)

1E31 ＥＣ／２ＭｅＴＨＦ電解液におけるリチウム析出形態の研究（Ｉ）

（ＮＴＴ電子応用研究所）○根本康恵、吉松　勇、荒川正泰、山本準一

Morphological Studies of Depositted Lithium from EC/2MeTHF Electrolytic Solutions.

(NTT Applied Electronics Laboratories) Yasue Nemoto, Isamu Yoshimatsu, Masayasu Arakawa, Jun-ichi Yamaki

1.目的　リチウム負極の充放電効率に影響を及ぼす因子の一つに充電時の負極のリチウム析出形態がある。我々は、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察から、析出リチウムの形態には針状と粒子状があることを報告している[1]。

本報告では、電池の充放電時の温度及び溶質濃度を変え、電解液の導電率を変化させた時のリチウムの析出形態への影響を観察した。

2.方法　負極にリチウム、正極にステンレス板を用いたコイン型電池を作製し、恒温槽内でリチウムを電析させた。この電池をArガス雰囲気のグローブボックス内で分解し、リチウムの電析したステンレスを精製した2-ﾒﾁﾙﾃﾄﾗﾋﾄﾞﾛﾌﾗﾝ(2MeTHF)で洗浄した後、SEM観察を行った。実験はすべて0.5mAcm^{-2}の電流密度で行い、電解液はｴﾁﾚﾝｶｰﾎﾞﾈｲﾄ(EC)と2MeTHFの混合溶媒に$LiAsF_6$を溶かして作製した。

3.結果　1.5M $LiAsF_6$電解液を用いて-10℃、0℃、30℃、60℃でリチウムを9.0c/cm^{2}析出させたところ、温度が高くなるほど粒子状リチウムが多く析出する傾向が見られた。また、-10℃では非常に密な針状リチウムが析出しており、0℃、30℃、60℃のときに見られるような粒子状リチウムは観察されなかった(図1)。

図2(a),(b),(c)に溶質濃度をそれぞれ0.2M、1.5M、～2.5Mと変え、25℃で0.9c/cm^{2}析出させたリチウムの形態変化を示した。1.5M、～2.5M、0.2Mの順に針状リチウムの析出が多くなる傾向がみられ、これは電解液の導電率減少の傾向と一致していた。

[1]I.Yoshimatsu, T.Hirai, and J.Yamaki, J.Electrochem. Soc., 135, 2422(1988)

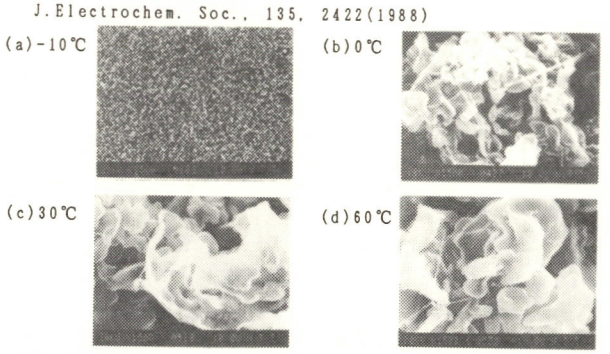


図1 温度を変えた時の析出形態変化　— 10.0μ

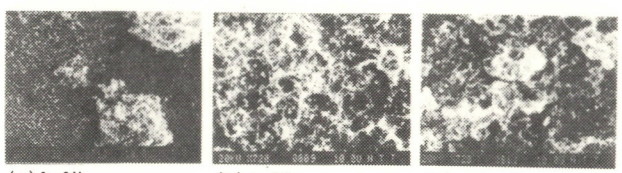


図2 溶質濃度を変えた時の析出形態変化　— 10.0μ

1E32 電解重合ポリパラフェニレン膜の電気化学的酸化還元

山口大学工学部　○駒口健治，森田昌行，松田好晴

The Electrochemical Oxidation and Reduction of Electro-polymerized Poly(p-phenylene) Films

K. Komaguchi, M. Morita, and Y. Matsuda (Yamaguchi University)

1．導電性高分子の中でもポリパラフェニレン（PPP）は電気化学的酸化によるアニオンのドープと還元によるカチオンのドープの両方が可能な興味深い材料である．演者らはPPPの二次電池への応用を目的として，粉末状PPPのカチオンおよびアニオンの電気化学的ドープ／脱ドープ挙動を各種有機電解液中で調べてきた[1]．本研究では，電解酸化法により合成したPPP膜の電気化学酸化還元挙動を粉末成型電極の挙動と比較して検討した．

2．PPP膜は，主として吉野らの方法[2]により合成した．すなわち，$LiAsF_6$と$CuCl_2$を含むニトロベンゼン溶液中からベンゼンを定電圧で電解酸化することにより得た．作製した膜の電気化学的酸化還元挙動を調べるため，各種リチウム塩を溶解したプロピレンカーボネート（PC）溶液中，対極および参照極にLiを用いたサイクリックボルタンメトリーおよび定電流下での充放電サイクル測定を行なった．なお，Kovacic法により合成された PPP粉末（三井石油化学㈱）も比較のため用いた．実験は乾燥 Ar 雰囲気下，室温（18～26℃）で行なった．

3．ベンゼン／ニトロベンゼン溶液からの PPP膜合成においては，膜厚は通電電気量にほぼ比例して増加した．SEM観察の結果，電解初期には PPPは繊維状に生長するが，電気量の増加とともに次第に緻密な膜を形成することがわかった．一例として，Fig.1 に $LiPF_6$/PC溶液中での PPP膜(通電電気量 5.3 C cm^{-2})のボルタモグラムを示す．約 4.5 V vs Li/Li$^+$以上でのアノード電流の急激な増加は，主として PPP膜中へのアニオンのドープをともなう酸化反応によるもので，脱ドープ過程は約 4 Vにカソード電流のピークを形成する．ボルタモグラムの形状は粉末 PPP電極のそれと類似していた．なお，膜厚が薄いものでは，これらの酸化還元応答が明瞭に現れない場合が多かった．定電流下で充放電サイクル（アニオンのドープ／脱ドープ）を行なったところ，サイクルのクーロン効率は電流密度および充電電気量（ドープ率）に依存して変化した．粉末成型電極と比較して，膜電極では高いドープ率が得られる可能性があることがわかった．

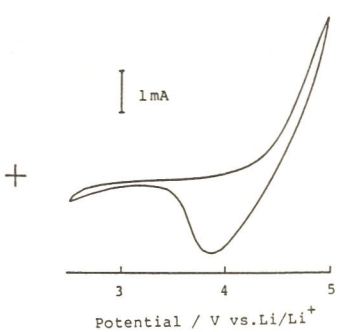


Fig.1 Cyclic voltammogram of PPP film in PC containing 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$. scan rate : 10 mV sec^{-1}

参考文献
1) 森田，駒口，松田；日本化学会第57秋季大会　講演予稿集Ⅰ（シンポジウム）P250（1988）
Chem.Exp.,投稿中
2) M.Satoh, M.Tabata, K.Kaneto and K.Yoshino., J. Electroanal.Chem., 195 (1985) 203-206

2E01 溶融炭酸塩－金属系の化学ポテンシャル図の構築と応用

（化学技術研究所、横浜国立大学工学部*）　○横川晴美、酒井夏子、川田達也、土器屋正之、加藤茂美*、太田健一郎*

Construction and Applications of Chemical Potential Diagrams for Molten Carbonate-Metal Systems
H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, National Chemical Laboratory for Industry
and S. Kato, K. Ota, Yokohama National University

1．目的　溶融アルカリ炭酸塩（A_2CO_3）と金属（M）との反応性を熱力学的に明らかにするために、A-M-C-O系の化学ポテンシャル図を構築し、4元系に含まれる各化合物間の相平衡が種々の条件下（二酸化炭素分圧等）でどのように変化するかを求める。典型例としてリチウム炭酸塩と鉄との反応を選んだ。

2．化学ポテンシャル図構築法　3元系の化学ポテンシャル図を平面上に描くことができるので，[1] 4元系の図を構築するには次の方法がある。①3次元座標を用いて各化合物の安定域を多面体で表す。Fig.1は座標として$\log P(O_2)$, $\log P(CO_2)$, $\log a(Fe)/a(Li)$を選んだ図である。②特定の化合物の活量を1に固定すると上記多面体を平面上に投影することができる。Fig.2はLi_2CO_3の存在領域を、Li_2CO_3と安定に共存できる（隣接する）化合物の安定域の和として表している。③二酸化炭素分圧を固定したときにどの様な相平衡ができるかを Fig.3に示す。この図はFig.1の断面図に相当する。

3．溶融塩と金属との反応性　鉄のリチウム炭酸塩による酸化反応を取り扱う場合でも、熱力学的には種々の条件が考えられる。溶融塩中での酸化反応では常に $a(Li_2CO_3)=1$の条件になるので Fig.2の相平衡が重要となる。また溶融塩の液滴が金属表面上にある場合などは、必ずしも$a(Li_2CO_3)=1$とはならないので Fig.3のような断面図が有用となる。

4．今後の課題　溶融塩中での金属イオンの拡散は速いので溶融塩中での酸化反応をより合理的に理解するためには溶存化学種も考慮に入れた取扱が必要となろう。

文献　1）横川、川田、土器屋、電気化学、56,751(1988).

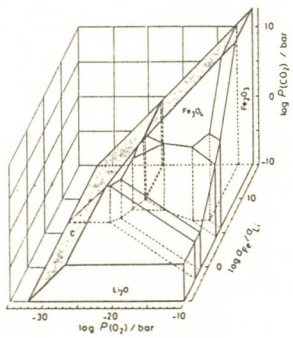


Fig.1 three dimensional diagram for Li-Fe-C-O system at 923 K.

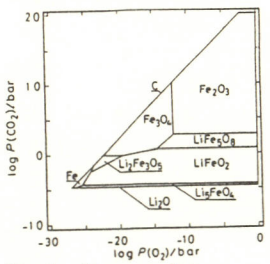


Fig.2 diagram for $a(Li_2CO_3)=1$ at 923 K.

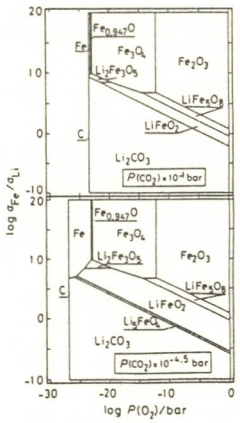


Fig.3 diagrams dissected at constant partial pressures of carbon dioxide at 923 K.

2E02 溶融炭酸塩中における酸化ニッケルの挙動

（横浜国立大学工学部）　○加藤茂実、神谷信行、太田健一郎

Characteristics of Nickel Oxide in Molten Carbonats
S.Kato, N.Kamiya, K.Ota (Yokohama Nat. Univ.)

1．目的　溶融炭酸塩型燃料電池（MCFC）のカソード材料としては、現在酸化ニッケルが一般に用いられている。この酸化ニッケルカソードへ電解質であるリチウム－カリウム系溶融炭酸塩中よりリチウムが浸入し、電導性が向上することは良く知られている現象である。ここではこの電導性に影響する酸化ニッケルへのリチウムドーピング量に注目し、溶融炭酸塩組成、中でもリチウム塩の濃度と酸化ニッケル中のリチウム濃度との関係について検討する。

2．実験　炭酸塩はドライボックス中において各種の組成に配合し、高純度アルミナタンマン管に入れ、常法により精製して使用に供した。タンマン管中の炭酸塩に浸漬した酸化ニッケルを取り出し、X線回折によりその格子定数変化を測定し、酸化ニッケル中のリチウム量を検討した。

3．結果および考察　Fig.1に 62mol%Li_2CO_3-38mol%K_2CO_3および42.7mol%Li_2CO_3-57.3mol%K_2CO_3の二種の溶融塩中に浸漬した酸化ニッケルのCu－Kα線によるX線回折の結果の一例を、浸漬前の結果と共に示す。酸化ニッケルは焼結体を平均粒径1mm程度に粉砕してから投入した。ここで浸漬の条件は溶解度測定のために温度873～1023K、二酸化炭素分圧0.1～1atmで変化させた後のものである。浸漬前のパターン(A)と比較すると、反応前の酸化ニッケルのピークの他に浸漬前にはなかった新しい酸化ニッケルのピークが高角度側に現われていることが判る。これは酸化ニッケルの表面にリチウムをドープした新たな層が生成したためと考えられる。また、(B)と(C)を比較すると、(C)すなわちリチウム塩の含有率の高い炭酸塩に浸漬した酸化ニッケルの方が、より高角度側にシフトしている。リチウムドープ量が多い方が格子定数のずれは大きいと思われるので、溶融塩中のリチウム濃度が高くなるとドープ量が多くなることを示していると思われる。これは酸化ニッケル中のリチウム量は溶融塩組成に依存し、溶融塩中のリチウム活量に相当するだけ固体酸化ニッケル中にリチウムが浸入することの表れであろう。

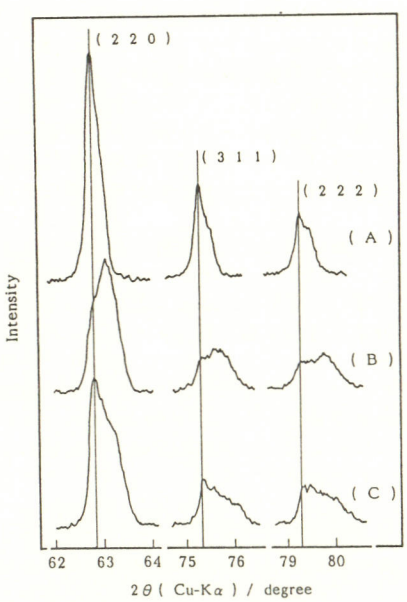


Fig.1 X-ray diffraction patterns of NiO
(A) Befor immersion
(B) After immersion in Li/K=42.7/57.3 carbonate melt
(C) After immersion in Li/K=62/38 carbonate melt

2E03 Ｎａ／Ｓｅ（Ⅳ）電池の正極集電子構造に関する研究

（九州工大工）　○盛満正嗣・松永守央・細川邦典

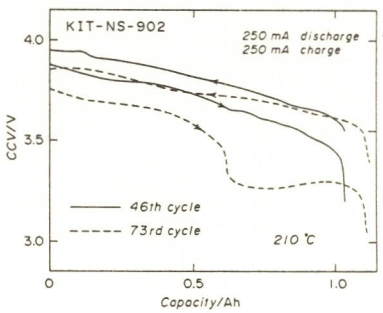
A Study of Positive Current Collector of a Na/Se(IV) Cell

M. Morimitsu, M. Matsunaga, K. Hosokawa (Kyushu Inst. of Tech.)

1．目的　Na/Se(Ⅳ)電池は高いエネルギー密度を有しており，電力の貯蔵や電気自動車用電源として有望である．しかし，この電池の作動特性を向上させるためには，正極集電子構造の改良とともに，耐久性のある正極集電子材料の開発が必要である．そこで本研究では，塩基性の$AlCl_3$-NaCl溶融塩中ではニッケルが安定な塩化物皮膜を形成することに着目し，多孔質ニッケル材料を正極集電子として用いた電池の作動特性を検討した．

2．実験方法　実験セルはパイレックスガラス製で負極集電子にはタングステンスパイラルを，正極集電子には発泡ニッケルの外面にニッケル板とタングステンスパイラルを巻き付けた構造のものを使用した．また，実験に使用したナトリウム及び溶融塩は所定の方法で充分に精製を行い，セレンは市販の高純度試薬を使用した．

3．結果及び考察　理論容量が1.6Ahの実験セルNS-902を250mA，210℃で作動させた場合に得られた代表的な充放電曲線をFig.1に示した．充放電サイクルの初期段階における放電電圧はFig.1の46サイクルのように3.55Vから3.85Vの間で緩やかな変化を示した．しかし，その後はサイクル数とともに放電時の分極は高くなり，Fig.1に示した73サイクルの放電曲線に見られるように，放電開始電圧が低下するとともに，約3.3Vの第二の電圧平坦部をともなう二段波が観察された．充電時に生成する$NiCl_2$の還元が生じた場合の起電力は約2.5Vであることから，第二の電圧平坦部は集電子に用いたニッケルの反応ではない．また，正極集電子にグラッシーカーボンを使用した場合にも，セレンの低次酸化種が関与すると予想される二段波が観察されているが，二つの波の放電容量から考えると，本研究で観察された第二の電圧平坦部が低次酸化種によるものとは考えにくい．そこで種々の放電状態における開回路電圧を測定したところ，いずれの条件でもⅣ価のセレン種が関与する電圧が観察された．すなわち，第二の電圧平坦部は主にオーム損の増大に起因しており，放電反応の正極室内での不均一性によるものと推測される．したがって，電流分布の解析と集電子の多孔質構造の最適化が今後の課題であると考えている．尚，ニッケル集電子のこの電池における安定性については現在研究を進めており，充放電特性のサイクル数依存性とともに報告する予定である．また，ニッケル集電子を用いた場合には放電容量の温度依存性は小さく，低温度特性に優れてることが明らかとなった．さらに本報告では，充放電特性の電流密度依存性やニッケル焼結体の正極集電子への適用の可能性について検討した結果も併せて報告する予定である．



Ｆｉｇ．１

2E04 溶融炭酸塩型燃料電池の開発（１２）実セル内におけるSUS316LとSUS310S材の腐食挙動

三菱電機（株）中央研究所　○藤田　洋司、漆畑　広明、佐藤　一直、村橋　俊明

Corrosion of SUS316L,SUS310S Stainless Steel in MCFC Stacks.

Y.Fujita,H.Urushibata,K.Sato,T.Murahashi(Mitsubishi Electric Corporation)

【目的】溶融炭酸塩型燃料電池の運転条件を制限する要因の一つとして空気極側材料の劣化がある。従来より空気極側の材料として一般に用いられているオーステナイト系ステンレス鋼のうちSUS316LとSUS310S製の空気極側コルゲート板（空気供給チャネル）を実際のスタック内で評価、比較することを目的とする。

【方法】空気極側の金属部材（穴あき集電板、コルゲート板、バイポーラ板）のうちコルゲート板、バイポーラ板にSUS316Lを用いたセルとSUS310Sを用いたセルを含むスタックを２台、３０００時間以上運転した後、分解し次のような手法によって材料の劣化を評価した。

①断面の観察による材料侵食量の測定。

②XRDによる酸化物の同定。

③湿式法による材料の腐食により消耗された電解質量の定量。

【結果】Fig.1に電池運転時間と空気極側のコルゲート板材料の侵食量の関係を示す。黒丸（●）はスタック内におけるSUS316Lコルゲート板の腐食侵食量、白丸（○）はSUS310S の場合をそれぞれ示す。点線は単セルにおける運転時間とSUS316L製コルゲート板の腐食侵食量の関係を示している。

SUS310S コルゲート板の腐食侵食量はSUS316L の場合に比べ半分以下であることがわかる。従って腐食侵食の観点からは溶融炭酸塩型燃料電池の空気極側金属部材としてSUS310S がSUS316Lに比して好ましい材料であるといえる。腐食侵食量が放物線則に従うとすると、SUS310Sの40000時間後の侵食量は30から40μmと予想される。この観点からはSUS310Sを空気極側の電池材料に用いることが可能と考えられる。

Fig.2 には電池運転時間と空気極側のコルゲート板材料表面から湿式分析によって見いだされたリチウムとカリウムの量より換算された電解質の消耗量との関係を示す。黒丸はスタック内におけるSUS316L コルゲート板上の電解質消耗食量、白丸はSUS310S の場合をそれぞれ示す。点線は単セルにおける運転時間とSUS316L製コルゲート板上の電解質消耗量の関係を示す。

SUS310S コルゲート板上での電解質消耗量はSUS316L の場合に比べ倍以上であることがわかる。この原因はSUS310Sのコルゲート板の表面にK_2CrO_4が生成するためであることがXRDによる分析から明かとなった。

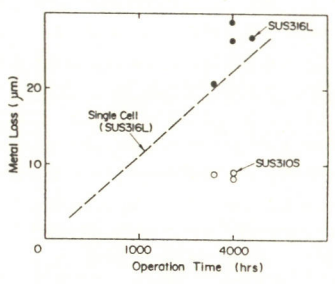


Fig.1 Metal Loss of Corrugated Plate Material in Cathode Gas Atomosphere of MCFC Stacks

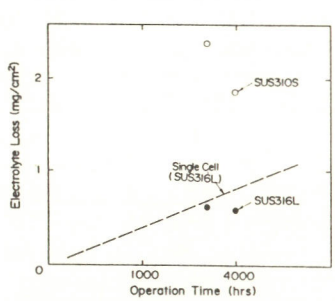


Fig.2 Electrolyte Loss of Corrugated Plate Material in Cathode Gas Atomosphere of MCFC Stacks

2E05 溶融炭酸塩型燃料電池新規電解質板の開発

川崎重工業（株）○永井千秋、森本勝哉、寺田誠二、伊東速水

Develop ment of a new MCFC matrix

Chiaki Nagai, Katsuya Morimoto, Seiji Terada, Hayami Itoh (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.)

1．目的

溶融炭酸塩型燃料電池の電池材料としてアノード、カソードにＮｉ系多孔質材料が開発され使用されているが、耐クリープ性、触媒能等を改善するため、第３種金属を添加する必要がありコスト高の要因となっている。我々は、電解質に金属塩、具体的にはタングステン酸塩を添加することにより、Ｎｉ電極のみにて、負極性能の維持、向上が可能なことを知見したのでその概要について紹介する。

2．試験方法

原理

本技術は、当社のＮｉ－Ｗアノードの挙動の検討過程で生れたものである。即ち、電解質中のタングステンが、負極近傍において溶存水素等の還元作用によりアノードへ析出することを利用したものである。

電解質板の調製

電解質板は、ドクターブレード法にて調整しＬｉ$_2$ＣＯ$_3$／Ｋ$_2$ＣＯ$_3$＝６２／３８ mol% にＫ$_2$ＷＯ$_4$を、重量比にて０．７～１．４%添加した電解質シート、およびＬｉＡｌＯ$_2$シートを電解質／保持剤＝６０／４０の重量比にて積層した。

評価方法

電解質板の評価は、３０φのＮｉアノード、ＮｉＯカソードをコンポーネントとする単電池により実施した。基本評価条件は、ガス組成、アノードＨ$_2$／ＣＯ$_2$＝８０／２０（利用率１５%）カソードＯ$_2$／ＣＯ$_2$＝３３／６７（利用率１５%）であり６５０℃、常圧にて１５０mA/cm^{2}の定電流負荷にて運転し、タングステン酸塩を含まないブランクと比較することにより実施した。

3．試験結果

タングステン酸カリウムを種々の濃度にて添加した電解質板を調製し、負極改質効果を調べた。

下記に試験結果の一例を示す。タングステン酸塩を添加しない電解質を使用したブランクと比較して、電池性能の向上、電池の長寿命化が、図れることが明らかとなった。

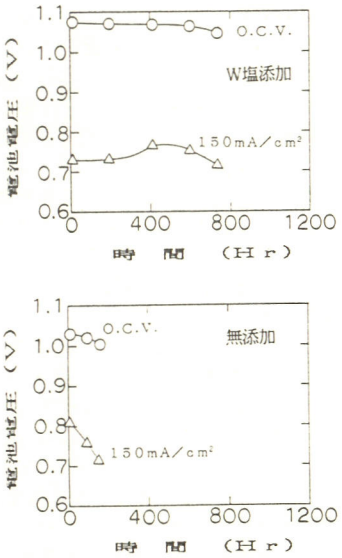


図　タングステン酸塩入り電解質板性能試験結果の一例

2E06 溶融炭酸塩型燃料電池用アノードの細孔分布制御と電極特性

山梨大学工学部　○並河芳昭、渡辺政廣

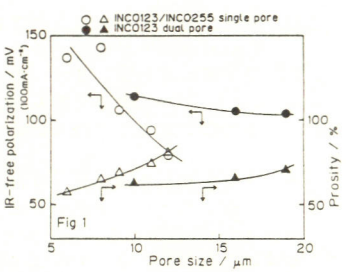
Effects of Micropore Distribution of Molten Carbonate Fuel Cell Anodes on the Performance

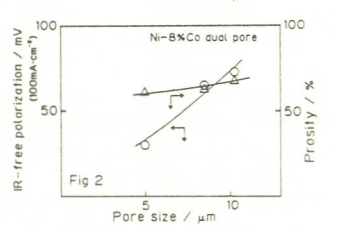
Y. Namikawa, M. Watanabe (Faculty of Engineering, Yamanashi University)

［目的］　溶融炭酸塩型燃料電池用の電極特性を向上させるためには、その多孔質電極の細孔分布を制御することが重要である。スラリー法を用いてガス拡散電極内に任意の細孔分布をもたせることを可能にした。通常のニッケル多孔質電極は単一径の細孔分布を有するが、電極内部に大小二種類の細孔分布をもたせれば、小孔径の孔は電解液ネットワーク用、大孔径の孔はガスネットワーク用として機能することが期待できる。これにより大小二種類の細孔にそれぞれ電極機能を、分担させることが可能になると思われる。これらの作製した電極の特性を測定し、細孔構造との関係を明らかにすることを試みた。

［方法］　平均粒径の異なる市販品のINCO123、INCO255のニッケル粉末を混合比を変え、混ぜたものをニッケル原料粉末とし、スラリー法により電極を作製した。又、一種類のニッケル粉末(INCO123)を予備シンターし、その後粉砕、分級しこれを二次原料粉末(Agglomerate)とし、スラリー法により電極を作製した。さらに、原料粉末をニッケル－８%コバルト合金に換え、同様に二種類の細孔を持つ電極を作製した。これらの電極の細孔構造は、水銀ポロシメーターで測定した。又、電極特性は半電池試験装置を用いて、作動温度６５０度、導入ガス組成H2:CO2=７０:３０（加湿）とし測定した。測定開始100～150時間後電極特性が最高特性となるよう、電極と接するマトリクッス層に電解質(Li2CO3:K2CO3=47:53)を添加した。さらにカレントインターラプタ法によりIR-freeの値を求めた。

［結果・考察］　INCO123･INCO255を混合したものを電極材料とした場合、それぞれのニッケル粉末が単独で示す細孔分布の範囲内で任意の細孔分布を電極内にもたせることが可能になった。それらのアノード分極値は図１に示したように空孔率が大きいほど小さい。これは空孔率が大きくなったことでガス透過能がより良好になったことに起因していると考えられる。一方、INCO123を用い大小二種類の細孔分布を有する電極を作製し、そのアノード分極値を測定した。図１に示したように上述の電極と同様空孔率が大きいほど、また細孔径が大きいほど分極値は小さい。しかし、その依存性は前者に比較し小さい。さらに、ニッケル－８%コバルト合金に於て、二種類の細孔を有する電極を作製し、アノード特性を調べた。図２に平均二次孔径に対するアノード分極値及び、空孔率との関係を示した。図２に示したように前者に比べ、分極値は半分以下、最大３分の１以下まで低下することがわかった。この場合、空孔率がむしろ低い電極に於て高特性が得られた。純ニッケルのINCO123のときと比べ、一次孔の細孔体積が３分の１以下と小さく、また平均二次孔径が小さいなどー、二次孔細孔体積比、細孔分布の違いがこのような特性の差として現れるものと考えられる。尚、詳細についてはただ今検討中である。





2E07

共焼結法による固体電解質燃料電池の製作

（化学技術研究所、富士電機総研*）　土器屋正之、○川田達也、酒井夏子、横川晴美、岩田友夫*

Co-firing process for solid oxide fuel cell

M. Dokiya, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa (National Chemical Laboratory for Industry)
T. Iwata (Fuji Electric Corporate Research and Development, Ltd.)

１．目的

平板型固体電解質燃料電池（ＳＯＦＣ）は現時点では最も先導的な燃料電池であると考えられる。しかし、これを現実のものとするためにはまずその製作技術を確立する必要がある。平板型ＳＯＦＣ製作上の技術的困難はいくつか指摘されているが、特に（１）**気密シール方法**、（２）**ジルコニア膜の脆弱性**（大型化への障害）が問題とされている。これに対する技術的シナリオとして、**一括共焼結法**があげられる。一括共焼結法では、（１）**全材料の焼結収縮挙動の一致**と（２）**製作過程における材料の両立**が必要となる。本報告では、一括共焼結法を最終目標とし、現時点までに得られた知見を報告する。

２．方法

２．１材料：イットリア安定化ジルコニア（ＹＳＺ）は市販のものを用いた。ランタンカルシウムクロマイトは粉混ぜ法、エタノール溶解法、クエン酸樹脂化法によって粉末を作製した。これらの粉末と、ポリビニールブチラール、ディブチルフタレート、トリトンＸ、魚油、イソプロピルアルコール、トルエンをボールミルで混合しスラリーを作製、ドクターブレード法によりグリーン膜を作製した。セラミックス発泡体グリーン膜は同じスラリーをポリウレタンフォームに含浸して作製した。

２．２焼結収縮挙動の検討：グリーン膜を５００℃で仮焼する。仮焼膜を所定の昇温速度で炉温をあげ、所定の温度に達した時点で急速に冷却する。この時の収縮率をこの昇温速度、焼結温度での収縮率とする。同一の試料に対しこの手順を繰り返し焼結曲線を得た。

２．３複合共焼結膜の製作：グリーン膜同士あるいは発泡体とのグリーン複合膜は溶媒、可塑剤を増加した薄い接合膜、電極膜を介在させて接合、焼結した。

３．結果

ジルコニアの焼結挙動は粉末の仮焼処理と作製法で大きく変動し、クロマイトは粉末作製法、カルシウムドープ量、粒径で変動はするがジルコニアほど大幅ではない。したがって、ジルコニアの仮焼処理により、ジルコニアの焼結挙動をクロマイトに近付ける方法が示唆される。しかし、この方法は**高温共焼結となり空気極ランタンマンガナイトの焼結を助長し**好ましくない。ランタンクロマイトをさらに易焼結性にするには焼結助材の添加が考えられるが、両立性に疑問があり、一括共焼結法の見通しを暗くしている。このため、空気極のシールは必要になるが、空気極部分を除く部分的な共焼結を行う方法が考えられる。

共焼結の傾向として、①縁取りを行おうとすると不良品率が増加する、②ジルコニアとニッケルジルコニアサーメットのような類似質同士では多層にすると平になるが、単接合膜であるとわずかに湾曲する、③発泡体膜をふくめ同質、同サイズのグリーン膜同士の共焼結には問題がない、④グリーン膜段階での全面にわたる良い接合が不可欠である、等のことが明らかになった。これらのことを配慮すれば、**空気極を除く部分共焼結法は可能であろう**と思われる。

2E08

平型固体電解質燃料電池の単セル特性

（富士電機総研*　化学技術研究所）　○岩田友夫*　酒井夏子　川田達也　横川晴美　土器屋正之

Single-cell performance of a planar solid oxide fuel cell.

T.Iwata (Fuji Electric Corporate Research and Development, Ltd.)
N.Sakai, T.Kawada, H.Yokokawa, M.Dokiya (National Chemical Laboratory for Industry)

１．目的　電流の流路方向がセルの積層方向と同一である平型固体電解質燃料電池（以下、平型ＳＯＦＣと略す）は、高効率、高出力の発電が期待されている。本研究では、製造コストが安価とされるテープキャスティング法により46mmφの薄膜電解質を作製し、単セル（有効電極面積30mmφ）特性を検討し、電流－電圧特性およびメタンを含む燃料多様性に平型ＳＯＦＣが優れることが認められたので、その結果を報告する。

２．方法　電解質はドクターブレード法によりYSZ(8mol%Y_2O_3-ZrO_2;東ソー製）を用いて厚さ300～500μmの薄膜を形成した。アノードは、粉混ぜ法によりNi-ZrO_2サーメットを調製し、これを電解質上にスラリー塗布、焼成により形成した。カソードは、酸化ランタン、炭酸カルシウム、炭酸マンガンの粉混ぜ法によりカルシウムドープランタンマンガネートを調製し、同じくスラリー塗布、焼成により形成した。単セル構成を図１に示す。

３．結果　図２に水素-空気の典型的な単セル出力特性を示す。電流密度0.2,0.5A/cm²におけるセル電圧は769,437mVで、開回路電圧と短絡電流はそれぞれ1072mV,約1A/cm²を示し、平型ＳＯＦＣの高出力特性が認められる。[1,2] 一方、アノードおよびカソード分極の経時変化から、アノードの分極はほとんど変わらないが、カソードは通電により分極を減少できる（電流密度0.5A/cm²で電解質の抵抗分極を含めて80mVに収束）ことがわかった。また、アノードおよびカソード電位の温度依存性からも、アノード、カソードいずれも温度が低下するにともなってその分極は大きくなり、特にアノードでは著しく、セル出力は1173K以下では急激に低下しセル運転が困難になることもわかった。

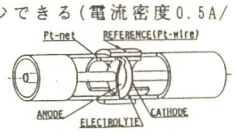


Fig. 1 Schematic view of single cell.

図３は燃料にメタンを用いたときのセル出力をあらわしたもので、メタンガスの加湿依存性を示している。加湿依存性は負荷電流の増大とともに増大し、加湿が3%から78%(加湿水温297Kから365K）の範囲ではセル出力はほとんどかわらない。このことから燃料にメタンのみを用いた場合、メタンガスの加湿量はわずか3%で十分であることがわかる。これは、アノードのNi成分がメタンの改質に優れることによるものと考えられる。

このようにテープキャスティング法で作製した平型ＳＯＦＣは、基本的に出力特性に優れ、燃料の多様性にも優れることが認められた。

文献 1)D.C.Fee et al., Proc. 1986 Fuel Cell Seminor, p40
2)丸山 他；電気学会全国大会予稿集, p11-176(1989)

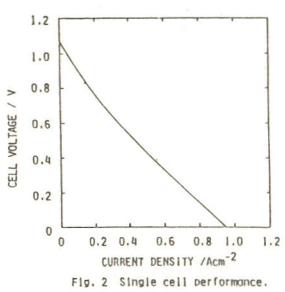


Fig. 2 Single cell performance.

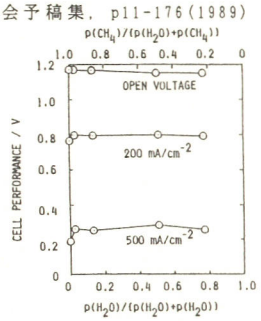


Fig. 3 Effect of humidity on cell performance.

2E09

ペロブスカイト型酸化物触媒を用いた二元機能酸素電極の検討

（九大総合理工） ○松田晴行，清水陽一，三浦則雄，山添　昇

Study on Bi-functional Oxygen Electrode Using Perovskite-type Oxide Catalyst

H. Matsuda, Y. Shimizu, N. Miura, N. Yamazoe (Kyushu Univ.)

1．緒言　高性能な金属－空気２次電池を開発するためには、酸素還元及び酸素発生を単独の電極でスムーズに進め得る二元機能を持った電極が必要であるが、従来この様な電極についての研究例は少ない。我々はすでにランタン系ペロブスカイト型酸化物を電極触媒に用いることにより、優れた酸素還元電極が得られることを報告[1)2)]しているが、本研究では構成元素の種類や組成比を変えた酸化物触媒を用いてガス拡散型カーボン電極を作製し、その酸素還元・発生の二元機能特性について検討を加えた。

2．実験方法　ペロブスカイト型酸化物触媒は、各種金属硝酸塩のクエン酸前駆体を600℃で2時間焼成するアモルファスクエン酸錯体法（ＡＣＰ法）[2)]により調製した。ガス拡散電極は反応層とガス拡散層の二層構造とし、ホットプレス法により作製した。ガス拡散電極の特性は25℃,30wt%KOH溶液中,空気流通下(60cm^3/min)で測定した。また、サイクリックボルタンメトリーは、酸化物を50wt%含むカーボンペーストを塗布したディスク電極を用い、回転数900rpmにおいて25℃,1MNaOH溶液中で測定した。なお、対極には白金,参照電極にはHg/HgOを用いた。

3．結果及び考察　以前に酸素還元能が高いと報告[2)]した$La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$のＢサイトに、種々の遷移金属を添加した$La_{0.6}Ca_{0.4}Co_{0.8}M_{0.2}O_3$(M=Mn,Fe,Co,Ni,Cu)を電極触媒として用いたガス拡散電極を作製し、それらの酸素還元、酸素発生に対する分極曲線を測定した結果を図１に示す。これより添加金属の種類により特性が異なることがわかるが、酸素還元に対してはMn,Fe,Ni,Coを添加した場合の活性が高いことがわかる。これらの添加系では、空気流通下で-150mV(775mVvs.RHE)において200～230mA/cm^{2}の電流密度が得られている。一方、酸素発生に対してはいずれの電極も良好な特性を示し、高電流密度領域における電極性能はFe>Co>Ni>Mn>>Cuの順であった。 Cu添加系以外では、酸素発生に対する過電圧が0.33～0.40Vにおいて、いずれも500mA/cm^{2}以上の高電流密度が得られており、充電用電極としても使用可能であると思われる。さらにサイクリックボルタンメトリーの結果からFe,Co系では -0.6V～+0.7V (vs.Hg/HgO)の電位領域において酸素還元,発生以外のピークはほとんど見られず、電気化学的に比較的安定であることがわかった。以上のことより、M＝Fe,Coのペロブスカイト型酸化物を用いた電極は比較的優れた二元機能を有しており、２次電池用の酸素電極として期待できると考えられる。

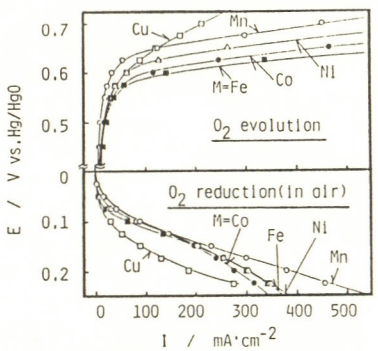


Fig.1 Polarization curves of gas-diffusion electrodes loaded with 25wt% $La_{0.6}Ca_{0.4}Co_{0.8}M_{0.2}O_3$ (M=Mn,Fe,Co,Ni,Cu) for O_2 reduction and O_2 evolution in 30wt% KOH at 25 ℃

1）三浦ら，日化，1986，751．2）Y. Shimizu et.al., Chem. Lett., 1988, 1979.

2E10

クエン酸錯体法によるMn_5O_8の合成と酸素還元電極触媒への応用

山形大学工学部　菅原陸郎　°大野正道　松木健三

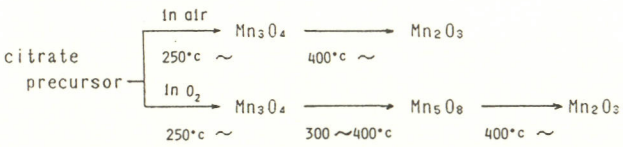
Oxygen Reduction Electrocatalysis of Mn_5O_8 Prepared by Citrate Process

Michio SUGAWARA, Masamichi OHNO, Kenzo MATSUKI Faculty of Engineering, Yamagata University

1.目的　クエン酸錯体法によるセラミックス酸化物の合成が注目され、種々の特徴ある結果が報告されている。この方法で、マンガン酸化物を合成したところ、容易にMn_5O_8を生成させることができ、アルカリ水溶液中における酸素還元の電極触媒に応用した。Mn_5O_8は、γ-MnOOHから得られ、トポタキシーな反応であるため、生成反応とともに結晶学的な研究が行われている。しかし、単一相のMn_5O_8を得るには、反応条件を厳密に規定する必要があり、γ-MnOOHからの合成法は、一般的とはいえない。そこで、本研究では硝酸マンガンから得られるクエン酸錯体の熱分解挙動とともに酸素還元電極の触媒効果について検討した。

2.方法　硝酸マンガンとクエン酸の等モル水溶液を、ロータリエバポレーターを用い、60～80℃で濃縮し、粉末のクエン酸錯体を得、酸化物合成の前駆体とした。この前駆体のTG/DTA分析に基づいて、種々の条件で熱分解した。酸素還元反応は、回転リング・ディスク電極を用いて検討した。

3.結果　XRDで生成物を同定したところ、次のような反応であることがわかった。



空気中の熱分解では、始めにMn_3O_4を与え、400℃以上の温度では、Mn_2O_3になる。一方、酸素気流中では、250～300℃でMn_3O_4が生成し、300～400℃でMn_5O_8、更に500℃以上でMn_2O_3を生成した。Mn_5O_8は酸素中、300～400℃での熱分解により得られ、しかも、γ-MnOOHから得られる針状結晶とは異なり、SEMから多孔質であったので、電極触媒に用いる酸化物の合成にクエン酸錯体法は有効であると考えられる。Fig.1はMn_5O_8をグラファイト(LONZA製)と混合した電極の酸素還元特性をみたものである。窒素及び、酸素を飽和させた電解液中での分極曲線の比較から、Mn_5O_8は酸素還元に対して活性であるのがわかる。Fig.2は回転リング・ディスク電極法による酸素還元とその中間体の過酸化水素の酸化挙動を示す。γ-MnOOHからよりも、クエン酸錯体法から得られるMn_5O_8を触媒として添加した方が酸素還元と過酸化水素の分解に対して活性であった。また、両者の酸素還元反応を速度論的に検討し考察した。

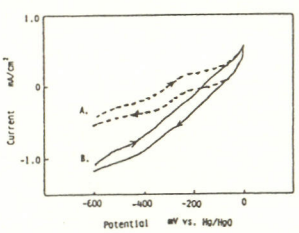


Fig.1 Cyclic voltammograms for Mn_5O_8 in 1M NaOH
A. N_2 saturated　B. O_2 saturated

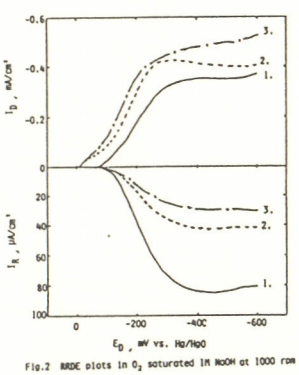


Fig.2 RRDE plots in O_2 saturated 1M NaOH at 1000 rpm
Sweep rate 5mV/sec　Ring potential ; 300mV
1. Graphite
2. Graphite : Mn_3O_4 (prepared by γ-MnOOH)
3. Graphite : Mn_3O_4 (prepared by citrate process)

2E11

電解二酸化マンガン(EMD)の表面構造と電気化学的特性(V)波形解析に及ぼす微粉化の影響

(同志社大工 ・東北大)山下正通、竹村英昭、○柳尾剛、正津秀明、八幡聡一、長縄俊樹、・小沢昭弥

Electrochemical Characteristics of EMD and of its Surface Structure (V) Effects of pulverizing time on analysis of adsorption waves for EMD and CDMO

M.Yamashita, H.Takemura, G.Kashio, H.Shozu, T.Yahata, T.Naganawa, ・A.Kozawa Doshisha Univ. ・Tohoku Univ.

1．実験目的

IBA(International Battery Material Association)電解MnO_2(EMD)とリチウム二次電池の正極活物質として期待されているリチウム含有二酸化マンガン(CDMO)(Composite Dimentional Manganese Oxide)の微粉化による比表面積に及ぼす影響を調べ、またモノソーブ測定における吸着段階の波形の変化を幾何学的に解析した。

2．実験方法

EMDサンプルとしてIBA No.15,19 および20を用いた。とくにCDMOは、IBA No.20 を用い硫酸リチウム水溶液とで、添加量、加熱時間、加熱温度を変え作成した。微粉化は乳鉢で、試料を0,5,10,15 分粉砕し、表面積測定には MONOSORB MODEL MS-12 (QUANTACHROME社製)を用いて、測定を行った。Carrier Gas としては、ヘリウム 70%、窒素 30%の混合ガスを用い、流出圧0.8kg/cm²で供給し、各サンプルは110℃で15分間脱気をした。また、データはいずれも2回測定を行いその平均値をもって表示した。なお各試料の粒形と個数は光学顕微鏡で観察した。

3．結　果

各々の粉砕時間に対する比表面積を測定した結果をFig.1に示す。これより、粉砕時間を増すとともに、比表面積は、増加することがわかった。そこで、これらの表面積の増加の現象をモノソーブの吸着段階の波形に対応させて解析した。その結果、その波形のピーク(voltage)値が比表面積に対応していることがわかった。さらに、EMDサンプルIBA No.20(○印)、CDMO(△印)の粉砕時間に対する比表面積(実線)と吸着波形(破線)のピーク値を比較したものをFig.2 に示す。これより、CDMOの場合は未処理の EMDよりも表面積が減少することが明かとなった。その他、(波形の歪みを表わす)3次中心積率、(裾野の広がりを表わす)4次中心積率の粉砕時間に対する変化についても検討を加えた。

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 I, p.118(1989)

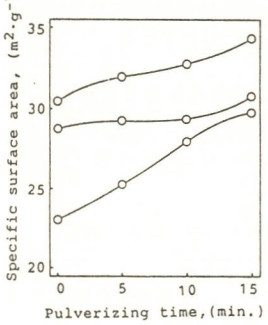


Fig.1

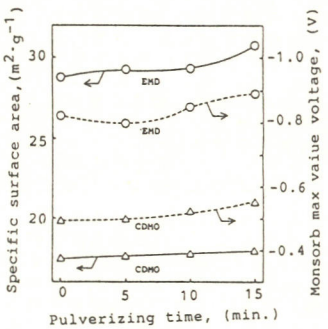


Fig.2

2E12

混合有機溶媒を用いた電気二重層型コンデンサー用電解液の特性

山口大学工学部　○後藤昌利、森田昌行、松田好晴

Characteristics of electrolytes with mixed organic solvents for electric double layer capacitors

M. Goto, M. Morita, Y. Matsuda (Yamaguchi University)

1．目的　電極／電解液界面に蓄積される電荷を利用するいわゆる電気二重層コンデンサーは、主として電子機器のバックアップ用電源として開発された。今後、二次電池のように多くの用途に対応するには、コンデンサー特性のなお一層の高性能化をはかる必要があり、そのため新しい電解液が探索されている。本研究では、化学的および電気化学的に安定であるエチレンカーボネート(EC)を溶媒主成分とする混合有機電解液を取り上げ、コンデンサー用電解液としての基礎物性ならびに電気化学的特性を評価した。

2．方法　エチレンカーボネートにスルホラン(SL)およびγ-ブチロラクトン(γ-BL)を共溶媒として加えた二成分系溶媒を用いた。電解質塩には、数種の四級アンモニウム塩を0.5 mol dm⁻³濃度で用いた。基礎物性として、電解液の伝導度を25℃で交流(10kHz)ブリッジ法により測定した。電解液を85℃で500時間加熱処理し、熱的変質を伝導度およびUVスペクトルの変化により評価した。電解液の安定電位領域を調べるため、試験極にグラシーカーボンを、参照極に SCEを用いたサイクリックボルタンメトリーを行なった。また、交流インピーダンス法により試験極の二重層容量を求めた。分極性電極に活性炭繊維布を用いたモデルコンデンサーを作製し、充放電挙動を調べた。

3．結果　Fig.1 にEC-γ-BL混合系電解液の電気伝導度を溶媒組成に対して示す。いずれの塩においても高い伝導度が得られた。伝導度の違いはイオンの大きさによるイオンの移動度の差によるものと考えられる。電解液の熱安定性は、TBA^+を含む系で安定であった。また、電解液の安定電位領域はいずれの系でも約5V以上の値が得られた。Fig.2 にEC-γ-BL混合系電解液を用いたモデルコンデンサーにおいて、端子電圧が1～2V の間で定電流(2mA)充放電を行なったときの放電容量と効率を充放電のサイクルに対して示す。安定した放電容量と高い効率が得られた。

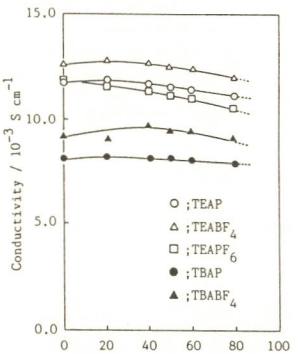


Fig.1 Conductivity of 0.5 mol dm^{-3} alkylammonium salts in mixed EC-γ-BL solvent at 25℃.

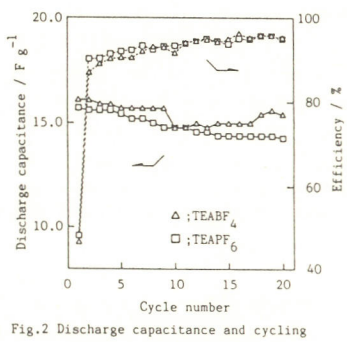


Fig.2 Discharge capacitance and cycling efficiency of the model capacitor with EC-γ-BL (EC 50mol%) containing 0.5 mol dm^{-3} alkylammonium salts. i=2mA

2E17

SOFC用酸素,白金/YSZ極における電極反応特性

中川紳好、黒田千秋、石田愈　(東京工業大学 資源化学研究所)

Modeling of electrode performance of Pt/YSZ for a SOFC

Nobuyoshi NAKAGWA, Chiaki KURODA and Masaru ISHIDA　(Research Laboratory of Resoueces Utilization, Tokyo Institute of Technology)

1目的　前報[1]において、上記電極に関して、インピーダンス法で得た電極反応抵抗(r_{iA})はカソード反応の抵抗であること、スパッタ法で製作した白金電極の1100K以上の高温領域では白金電極中の酸素の拡散過程が律速になることが示唆された。本報では、スパッタ白金電極および固定化したスパッタ白金電極[1]に対し、インピーダンス測定と直流分極測定とを行い、これまで得た結果と合わせて、上記の電極特性をモデル化することを検討した。

2方法　[1実験] $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$のペレット上にスパッタ法で取り付けた白金電極、またこの白金の上にセラミクスを溶射した固定化白金電極のそれぞれに対し、電極インピーダンスと直流分極測定とを温度範囲750K～1280K、酸素分圧(P_{O_2})範囲100Pa～100kPaで行った。[2モデルの検証] 組み立てたモデルに対し、パラメータフィティングを行って実験結果との整合性を調べた。

3結果　図1は実験で得たr_{iA}のP_{O_2}依存性である。r_{iA}は高温,低酸素分圧領域でP_{O_2}の-1乗依存性を、低温,高酸素分圧領域でP_{O_2}の1/4乗の依存性を示した。前者の依存性は酸素の拡散律速、後者の依存性は解離吸着した酸素が関与する電荷移動反応律速として導ける。そこで、カソード反応に対して図2のように、全体の反応過程が(1)白金層中の酸素の拡散過程、(2)酸素の解離吸着過程、(3)電荷移動過程からなるとし、(2)が平衡にあると仮定して過電圧-電流関係を導出した。このモデルに含まれる二つのパラメータをフィティングして実験結果をシミュレートしたのが図3である。また、その関係式から電極反応に起因するインピーダンスを導出し、ペースト白金電極の等価回路[2]を拡張して得たものが図4の回路である。この等価回路は四つの成分(Re:電荷移動抵抗、W_N:拡散のインピーダンス、C:容量、W:Warburg型インピーダンス)から成り五つのパラメータを含む。実験結果をシミュレートした結果を図5に示す。この等価回路を用いて、実験で得た結果のほとんどすべてを高い精度で再現することができた。

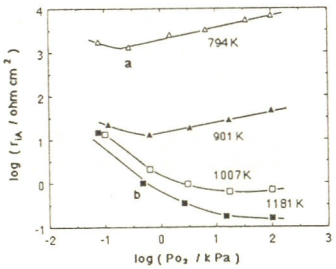


図1 r_{iA}の酸素分圧依存性

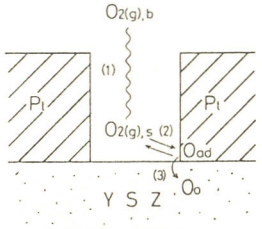


図2 電極反応過程のモデル

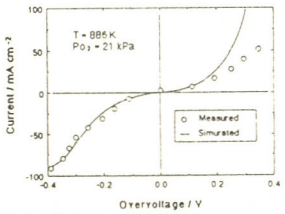


図3 過電圧-電流関係
(○:実測値,—:シミュレート値)

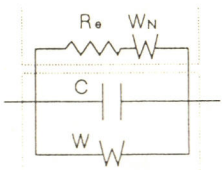


図4 等価回路

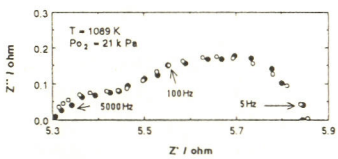


図5 電極インピーダンスプロット
(●:実測値,○:シミュレート値)

1) 中川、黒田、石田、第30回電池討論会要旨集
2) 中川、黒田、石田、燃料協会誌, 67, 846(1988).

2E18

Au焼結モデル電極によるMCFCカソード極のインピーダンス特性

(東北大工)○韮沢貴夫、仁科辰夫、J.R.Selman、内田勇

Impedance Characteristics of Cathode for MCFC using Porous Au Electrode.

T.Nirasawa, T.Nishina, J.R.Selman, I.Uchida. (Faculty of Eng., Tohoku Univ.)

1．目的　我々は、溶融炭酸塩型燃料電池(MCFC)のカソード用ガス拡散型多孔質電極について、電極性能に影響を及ぼす各因子をACインピーダンスからin-situ評価し、電極設計及び反応機構を解明する際の指針とすることを目的として研究を行っている。ここでは、濡れ状態とガス組成を変化させた場合のインピーダンス特性を、Au焼結電極をモデル電極として用いて測定し、モデル等価回路を用いたフィッティング解析の結果を報告する。。

2．方法　①電極　Auモデル電極は、粒径が0.72mm、直径が7.9mm、厚さが2.55mm、表面積が5.55cm^2、多孔率が48.9%である。②測定　ハーフセル内のタイル上にAu電極と参照極をセットし、(62:38mol%)(Li+K)CO_3融体中、650℃において、O_2,CO_2,N_2またはArの混合ガス（全圧1atm）を自然拡散条件で供給した。電極特性の評価は、定常分極法とACインピーダンス法により行なった。③電極のモデル化　電極構造をCandyら[1]の方法により、均一径のシリンダー状で近似し、半径が$8.85 \cdot 10^{-3}$cm、長さが$3.37 \cdot 10^{-1}$cmであるporeが735個、並列に連結している電極として解析に用いた。インピーダンス解析に用いた等価回路は、孔内の電解液filmの部分とfloodedした部分のそれぞれに有限拡散[2]を適用し、それを分布定数回路[3]として表現した。

3．結果　Fig.1は、ガス分圧O_2/CO_2=9/1(全圧1atm)において電極への融体含浸量を変化させた場合のコールコールプロットを示す。形状はすべて同じであるが、電極の濡れが大きくなるにつれ円弧は大きくなっている。これらのデータに等価回路を適用し、パラメータフィッティングを行なった。その結果、円弧が実軸に閉じる値は定常分極から求めた値と一致した。現在、ガス組成の影響に関して粒径100μmのAu電極についても同時に比較検討している。

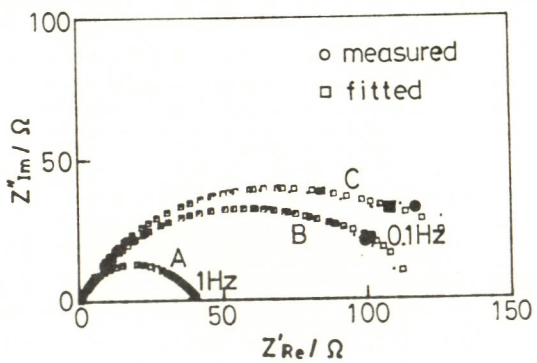


Fig.1 Cole-cole plots of oxygen reduction at sintered gold electrode as a function of the amount of melt occupying the pores.
Void volume: (A)97%, (B)67%, (C)5%.

参照文献　1)J.P.Candy and P.Fouilloux, Electrochim.Acta., 26, 1029(1981). 2)P.Drossbach and J.Schulz, ibid., 9, 1391, (1964). 3)R.De.Levie, ibid., 9, 1231, (1964).

2E19

鉛蓄電池における正極格子合金に関する研究

東京理科大学理工学部　小浦延幸，○山岡充典

Studies on the lead alloy positive grids of the lead acid batteries

N. Koura, M. Yamaoka (Tokyo Univ. of Sci.)

1．諸言　鉛蓄電池の正極格子としてPb合金が用いられているが、このようなPb合金の硫酸電解液中での酸化を防止することは電池性能の向上をめざす点で重要である。そこで、本研究では格子として用いられているPb合金中のSnについて注目し、主に電気化学的測定を用い、Sn添加による酸化皮膜の成長過程及び酸化皮膜厚さの影響を検討した。さらに、Sn添加により酸化皮膜がどのように抑制されるかも検討した。

2．実験　純Pb、Snを大気中で混合溶融後成形し、Pb-Sn二元系合金試料を作製して、樹脂でモールドし、試料電極（表面積1.0cm^2）とした。また、電解液には1.58Nの硫酸水溶液を、対極には白金板を、参照極には硫酸第一水銀電極を用いた。電流－時間曲線は、陽極酸化電位1.30Vvs. Hg/Hg_2SO_4において定電位で測定し、インピーダンス測定はポテンショスタットとFRAを組み合わせて、陽極酸化電位に±10mVの交流を印加して測定した。

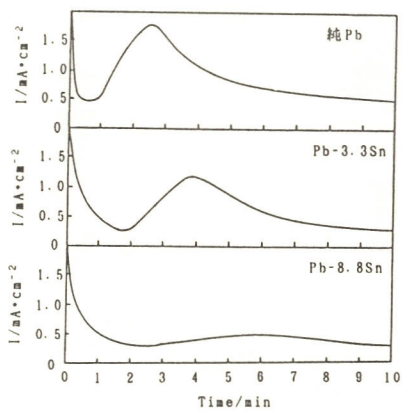


図1　純Pb及びPb-Sn合金の1.30V vs. Hg/Hg_2SO_4での電流－時間曲線

3．結果　Pb及びSnの添加量を変化させたPb合金を用いて、陽極酸化電位で測定した電流－時間曲線を図1に示す。Snの添加量に伴ってピーク電流値が減少しており、さらに、ピーク電流に達する時間が長くなっていることがわかる。また、ピーク面積は反応する電気量を表しており、Sn添加によりピーク面積が減少していることから、反応電気量の減少していることがわかる。図2は、図1で大きく差の生じた純PbとPb-8.8Sn合金の陽極酸化電位でのインピーダンス測定結果である。純Pb、Pb-8.8Sn合金でインピーダンス軌跡はそれぞれほぼ半円となり、Pb-8.8Sn合金のインピーダンス軌跡は、純Pbに比べてかなり大きくなった。さらに、酸化皮膜の生成状態を検討するため、酸化皮膜のSEM観察を行なった。

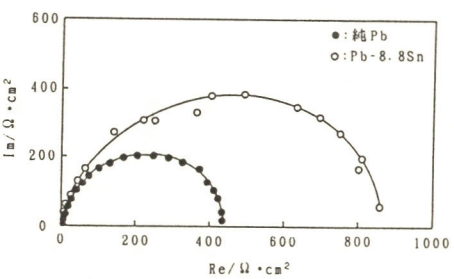


図2　純Pb及びPb-Sn合金の1.30V vs. Hg/Hg_2SO_4における複素平面プロット

2E20

ニッケル／水素化物二次電池の負極結着材と急速放電特性

（大阪工業技術試験所）境　哲男，栗山信宏，宮村　弘，石川　博　（豊田自動織機製作所）○高木　淳

The effect of anode binder on high-rate dischargeability for Ni/metal hydride battery

T. Sakai, N. Kuriyama, H. Miyamura, and H. Ishikawa (Gov. Ind. Res. Inst., Osaka) A. Takagi (Toyota Automatic Loom Works)

1．目的　水素吸蔵合金を負極に用いるニッケル／水素化物二次（Ni/MH）電池は、Ni/Cd電池の1.5～2倍と高エネルギー密度であるため、各種コードレス機器用として小型円筒電池を中心に研究開発が盛んである[1]。本研究においては、角型電池における高出力化を目的として、合金負極作製用結着材が高率放電特性に及ぼす影響について種々検討したので報告する。

2．方法　合金については、以前に報告したようにサイクル寿命と高率放電特性を満足するものとして$LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$を用い[2]、これを100メッシュ以下に粉砕後、湿式化学メッキ法によって銅メッキ（20wt.%）を施した。通常、これに5wt.%の結着材を加えて、十分混合後、結着材の溶融温度付近（CuやNiは300℃）で、300kgf/cm^{2}の圧力下、ホットプレスすることで、ニッケルメッシュ集電体と一体化し、平型負極（3×4cm, 1100mAh）とした。この両側に、ポリアミド不織布を介して焼結ニッケル正極を配し、これにアルカリ電解液（5M KOH, 1M LiOH）を満たし、正極規制の角型電池（公称容量700mAh）を構成した。この電池を、0.5Cで3時間充電後、0.5～5Cの電流範囲で0.8Vまで放電することで放電特性を調べた。

3．結果　Fig.1に示すように、電池の高率放電性能は、用いた負極結着材の種類に大きく依存し、FEP（四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合体）、PE（ポリエチレン）、PP（ポリプロピレン）、NL（ナイロン）粉末などより（C）、ニッケルや銅の粉末が良く（B）、これより更にPTFE（四フッ化エチレン樹脂）が良い（A）という結果が得られた。PTFEについては、ファイバー状となり合金粒子によく絡むため、結着力に優れ、シート状にしても脱落しにくいという特徴が見られた。このPTFEの最適な成形条件及び含有量について調べたところ、プレス温度については300℃付近（Fig.2）、プレス圧については300kgf/cm^{2}付近、また、含有量については5wt.%付近において、電池抵抗が最小となり、高率においても高い放電容量が得られることが明らかとなった。

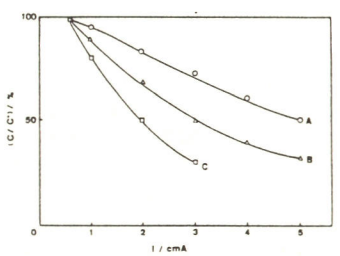


Fig.1 Discharge-rate dependences of capacity for Ni/MH battery using sheet-shaped anodes formed by various kinds of binders.

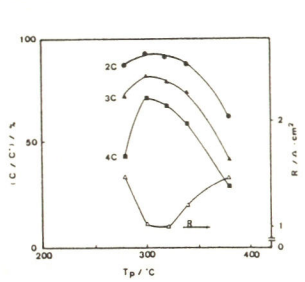


Fig.2 The influence of hot-pressing temperature of anode containing PTFE on rate-capability and resistance (R) for Ni/MH battery.

1)岩倉，境，石川，化学工業，3月号，p.48(1989).
2)T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, K. Oguro, H. Ishikawa and C. Iwakura, J. Less-Common Met., in press.

2E21　参照電極付りん酸型燃料電池におけるＣＶ解析 － 水素分圧の低下に伴うプロトン濃度の減少について －

三菱電機（株）中央研究所　○荒金　淳、　村橋　俊明

Investigation of proton deficiency in a PAFC using in-situ cyclic voltammetry

J.Aragane, T.Murahashi (Mitsubishi Electric Corporation)

１．目的　　リン酸型燃料電池の特性向上のためには、各ｺﾝﾎﾟｰﾈﾝﾄの特性把握に加えて実機セルの運転条件下での特性解析が重要である。その評価手法として参照電極を内蔵した小形単セルを開発し分極の解析を実施している。本報はﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘｰを実施してそのﾋﾟｰｸ面積、potential shift から電極特性に対する水素分圧の影響を検討した結果を報告する。

２．方法　　実験に用いた参照電極付小形単ｾﾙは、二枚の溝付ｶｰﾎﾞﾝｾﾊﾟﾚｰﾀ間にｱﾉｰﾄﾞを下にして電極、ﾏﾄﾘｸｽを挟持し（有効電極面積25cm²）上部ｾﾊﾟﾚｰﾀに貫通孔を開けﾃﾌﾛﾝ製の参照電極（水素電極）を設置した。電池は190℃で運転した。参照電極電位基準でｶｿｰﾄﾞ電位を走査してｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘｰを実施した。走査電位は＋50～＋800mV（RHE）、走査速度は50mV/secとした。この一連の実験において、ｶｿｰﾄﾞには窒素ｶﾞｽ を、ｱﾉｰﾄﾞに所定の水素分圧のｶﾞｽを供給し、白金表面からの水素脱離ﾋﾟｰｸの面積の水素分圧依存性・流量依存性、potential shiftを評価した。またｾﾙ外試験として、温度、電解質、雰囲気の影響を確認するため希硫酸中でのﾎﾞﾙﾀﾓｸﾞﾗﾑと比較検討した。

３．結果　　Fig.１にｶｿｰﾄﾞの水素脱離ﾋﾟｰｸ面積（被覆率θ：純水素を１として）とｱﾉｰﾄﾞ電位のｼﾌﾄ（ｶｿｰﾄﾞ電位+50mVと+800mVでの差）を水素分圧（流量）をﾊﾟﾗﾒｰﾀとして電池運転の前後にて調べた結果を示す。水素分圧が小さくなるにつれ面積（被覆率）が減少し、ｱﾉｰﾄﾞ電位ｼﾌﾄが大きくなった。このときｶｿｰﾄﾞ電位も高電位側にｼﾌﾄした。ｶｿｰﾄﾞでの脱吸着水素の供給源としては、ｱﾉｰﾄﾞからの水素ｶﾞｽのｸﾛｽﾘｰｸと付随して起こるｶｿｰﾄﾞでの溶解／吸着、及び、ｱﾉｰﾄﾞでの反応により生成し電解質を通じて伝導するﾌﾟﾛﾄﾝが考えられ、上述の現象の原因として、①ｸﾛｽﾘｰｸによるｶｿｰﾄﾞの水素分圧の変化②ｱﾉｰﾄﾞでの水素酸化反応速度の低下によるﾌﾟﾛﾄﾝ濃度の低下、が考えられる。①については前述のようにｶﾞｽ流量を下げたとき、及び電池反応を行わせた後（ｉＲ値低下）に支配的になる。Fig.１の結果には①②がともに含まれると考えられ、低水素分圧時に電池系内のﾌﾟﾛﾄﾝ濃度が低下する可能性がある。低水素分圧時のﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘｰにおいて、ｱﾉｰﾄﾞ電位とｶｿｰﾄﾞ電位の両者の変化をFig.２に示す。ｶｿｰﾄﾞ電位が低くなりｶｿｰﾄﾞでの水素の還元が進行するにつれ、逆反応である水素酸化反応に関わるｱﾉｰﾄﾞの電位はﾈﾙﾝｽﾄ項以上に上昇した。これらの結果はｱﾉｰﾄﾞでの水素の欠乏による水素ｲｵﾝ濃度／吸着水素濃度の低下によって分極が増大し電池特性が低下する可能性のあることを示す。ｶｿｰﾄﾞのﾋﾟｰｸ面積（θ＝１）から電極反応に対する白金利用率（面積基準）は約50％と見積もられた。(1)

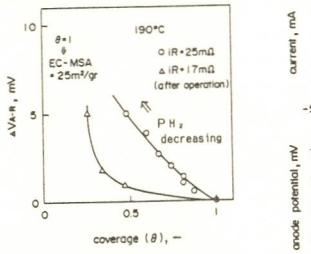


Fig. 1　Relation between an anode potential shift and a cathode hydrogen coverage

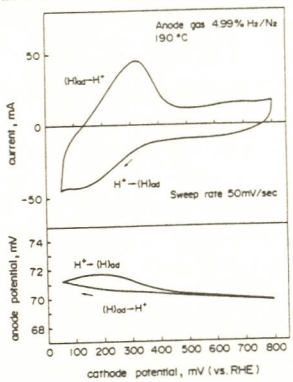


Fig. 2　Shift of anode potential in a cyclic voltammetry of a cathode of a PAFC with a reference electrode

文献　(1) 荒金、村橋、触媒研究発表会、1989、秋、長崎

本研究は通商産業省工業技術院大型プロジェクトの一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）殿からの委託を受けて、実施したものである。

2E22　架橋化ＳＢＲゴムベースイオン交換膜のイオン交換特性、メタノール透過性

山梨大学工学部　○笹本真司、渡辺政広、田中謙一

Ion-exchange Charactoristic and Methanol Permeability of Cross-linked SBR Membrane

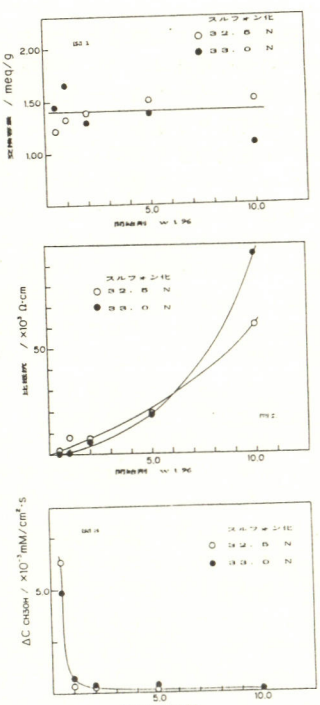
S. Sasamoto, M. Watanabe, K.Tanaka(Faculty of Engineering, Yamanashi University)

［目的］　我々は直接型メタノール燃料電池の実用化に向け、そのアノード特性およびカソード特性の向上を目指し、これまで触媒、そして電極の設計を行ってきた。しかし、それらだけでは解決できない問題点として、燃料のメタノールが隔膜を通してカソードに拡散することによる特性の低下がある。隔膜として、イオン交換膜を用いる。しかし、H_2－O_2燃料電池に用いられてきたdu Pont社のナフィオンなどはメタノールの透過度が大きく、膜抵抗も大きい。そこで、今回我々はメタノールの透過度、膜抵抗の小さいイオン交換膜の作製のための基礎実験として、比較的簡単な方法でできるＳＢＲ(ｽﾁﾚﾝｰﾌﾞﾀｼﾞｴﾝｺﾞﾑ)ベースのイオン交換膜を作製し、その製膜においての問題点の把握と、メタノール燃料電池に最適であるイオン交換膜の開発の指針を得るための検討を始めた。

［方法］　ＳＢＲ（日本ゼオン社、ＮＳ－２１８，ＮＳ２２０）をトルエン等の有機溶媒に溶解し、重合開始剤として過酸化ジクミルを加え、真空ポンプで溶媒を飛ばした後、３０分間、５０ｋｇ／ｃｍ²でホットプレス、架橋しベース膜とした。このベース膜を濃硫酸で５時間スルフォン化、１Ｎ塩酸でコンディショニングした後、膜抵抗、交換容量、およびメタノール透過量を調べた。

［結果および考察］　２種類のＳＢＲから製膜したベース膜をスルフォン化（スルフォン化温度７０℃）した。このとき、ＮＳ－２１８により作製されたベース膜は炭化し、イオン交換膜として今後の実験に用いることができないと判断したため、スルフォン化以降の行程に採用しなかった。よって、以下はＮＳ－２２０によるベース膜の結果である。

図１にＳＢＲに対するイオン交換容量の関係を示す。開始剤の添加量とは関係なく一定であることが分かる。図２に重合開始剤の添加率と比抵抗の関係を示す。開始剤の添加率が高いものほど比抵抗も大きくなっている。これは図１の関係より、プロトン数による抵抗の大小に起因するものでなく、架橋によって含水率が小さくなり膜抵抗が増大したものと考えられる。しかし、比抵抗が最も小さな値をとる膜でも約２００Ω・ｃｍと大きな値を示している。次に一定時間内での、重合開始剤の添加率とメタノール透過量の関係を示す（図３）。開始剤添加量が大きいとその含水率の低下からメタノールの透過量が小さくなると考えられる。上記のように今回、ＳＢＲを用いてイオン交換膜を作製、検討を試みたが、スルフォン化、膜抵抗などに材料に起因した問題があることがわかった。ＳＢＲ以外の素材を見つけ、研究する必要がある。これについては現在検討中である。



2E23

被覆ポリエチレンのフッ素化によるカーボンペーパーの撥水化処理と撥水特性

（山梨大学工学部*、田中貴金属工業㈱**）　○渡辺政廣*、志村千代香*、鶴見和則**、原　範明**

Hydrophobic Property of Carbon Papers Covered with Fluorinated Polyethylene

M. Watanabe*, C. Shimura*, K. Tsurumi**, N. Hara** (Yamanashi Univ.*, Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.**)

［緒言］　リン酸型燃料電池のガス拡散層には、現在リブ付き電極基材あるいは、カーボンペーパーなどの多孔質カーボン基材が広く用いられている。これらは、リン酸に対する完全撥水性と、高ガス透過性が必要不可欠な条件である。しかしながら現状広く用いられている撥水化処理、即ち粒径 0.3μ程度のＰＴＦＥディスパージョンを所定量(20～30wt%) 含浸、焼成するといった工程を経て得られた基材では、投入されたＰＴＦＥがカーボンペーパーの細孔を閉塞し、その結果基材中のガス拡散能を著しく阻害してしまう。もし上述の基材表面に均一な撥水性膜を形成できれば、従来に比較して著しく小量で完全撥水性が得られ、併せて良好なガス透過能が得れるはずである。本研究では、この概念に基づき試作されたフッ素化ポリエチレン被覆カーボンペーパーの諸特性について報告する。

［実験方法］　低密度ポリエチレンＰＥ "Ultzex"（三井油化(株)）をヘキサンに溶解する。その分散液の所定量を試料中に含浸、乾燥後、試料表面へのＰＥ固着を意図して窒素雰囲気中で、１６０度、３０分の焼成を行なった。カーボン基材にはカーボンペーパー（TORAY TGP-120）を用いた。ＰＥ被覆カーボンペーパーを反応用器中窒素ガスで20wt%に希釈したフッ素ガスを用いて反応させた。　撥水性の評価は、リン酸型燃料電池への適用を想定し、リン酸に対する、接触角及びその吸収量を求めて評価した。

［結果及び考察］　ＦＰＥ被覆カーボンペーパー数種の、190℃,105%リン酸への接触角を表１に示す。　ＰＴＦＥを用いる場合の 1/5以下のＦＰＥ量で、約140°と極めて大きく、高い撥水性を示している。

FIG.１には、各カーボンペーパーサンプルのリン酸の吸収量を示しているが、ここでもＦＰＥ被覆の撥水効果はその添加量が増すごとに大きく現われてきている。　しかしながらそれらの値も、現状の撥水化処理を用いたＰＴＦＥ23.7%のサンプルに比べるとリン酸吸収量が多くなっており、まだ撥水性としては不満足であり、なお一層の改善が必要と考えられる。

現在、ＦＰＥ被覆カーボンペーパーのリン酸に対する撥水性をより完全なものにするため、ＰＥの均一な薄膜をカーボン繊維上に固着させる方法について検討中である。

［表1］　フッ素化ポリエチレン（ＦＰＥ）被覆カーボンペーパーの撥水性

FEP(wt%)	0.75	2.16	4.00	7.51 (8.05)	13.8 (16.0)	18.0 (20.8)
接触角	133°	146°	137°	141°	129°	133°

( )内は完全フッ素化時の値
105% H_3PO_4,190°C

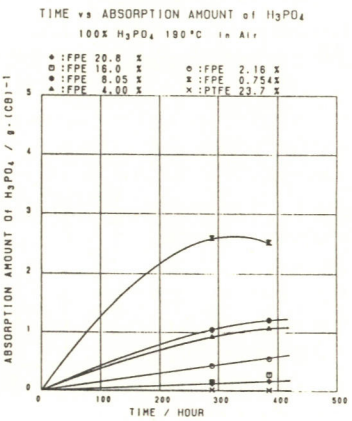


FIG.１

2E24

フッ素化ポリエチレン撥水化カーボンペーパーのガス透過能とそのリン酸型燃料電池カソード特性

（山梨大学工学部*、田中貴金属工業㈱**）　渡辺政廣*、志村千代香*、鶴見和則**、○原　範明**

Gas-difusion Property of Carbon Papers Covered with Fluorinated Polyethylene and Its Effect on the Cathode Performance of Phosphoric Acid Fuel Cells

M. Watanabe*, C. Shimura*, K. Tsurumi**, N. Hara** (Yamanashi Univ.*, Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.**)

［緒言］　リン酸型燃料電池用カソード電極特性を大きく支配する因子として、触媒性能向上についてかなり研究が進んでいる。一方電極自体のガス拡散性を大きく支配するバッキングペーパーの特性の向上については、比較的研究されていないのが現状である。ＰＡＦＣの実用電流密度の引き上げが求められている今日の現状を考えると、電極性能の向上のためにバッキングペーパーの特性向上因子の検討が重要であり、ガス拡散の支配因子として、[1]ではバッキングペーパーの厚みの影響が報告されている。更に、現状の処理ではそれらに完全撥水性を求めるあまり、それらの細孔をＰＴＦＥの粒子で閉塞してしまっている事が考えられる。

そこで我々は、これら基材表面に撥水性薄膜を形成することにより、完全撥水性と高ガス透過性が実現でき、ＰＡＦＣ用電極として大きな特性向上が得られると考えた。これらの１例としてフッ素化ポリエチレン被覆カーボンペーパーのガスの透過能とそれを用いたＰＡＦＣ電極カソード特性について報告する。

［実験方法］　カーボンペーパーの撥水化処理は、講演番号２Ｅ２３により行なった。ガス透過能は、ペーパーの両側気室に空気及び純窒素ガスを各々流し、窒素気室に拡散流入する酸素量を測定して評価した。これにより求められたガス拡散能は、実用電極における限界電流密度に対応する。上述のカーボンペーパー上に圧着焼結して得た電極のカソード特性は、半電池試験装置で分極特性を測定した。即ち、各電極について、U_{AIR}=60%に対応する酸素流量にて、Ｉ－Ｖ特性を測定した。また、 350mA/cm^{2}と200mA/cm^{2}の２点でのカソード特性の AIR利用率依存性を測定した。

［結果及び考察］　FIG.１に異なるＦＰＥ濃度のカーボンペーパーの酸素拡散能を示す。少なくとも10wt%まではＦＰＥの存在によるガス拡散性の阻害がなく、その後20wt%まで徐々に特性低下が生じている。　FIG.２に、上記カーボンペーパーを用いた、リン酸型燃料電池条件下でのカソード特性の AIR利用率依存性を示す。　ＦＰＥ2.16%の電極は、基材自体へリン酸が浸み込んだ事により、高利用率側での特性低下が顕著になっている。また、16.0%と8.05%の電極を比較すると両者共に、基材中へのリン酸の浸み込みはなさそうであるが、前述のガス拡散性の影響のため、16.0%の方が、利用率依存性が大きくなってきている。以上の事から、ＦＰＥ濃度10wt%以下でしかも撥水性が十分に保てる範囲について、最も高い特性が得られる事がわかった。

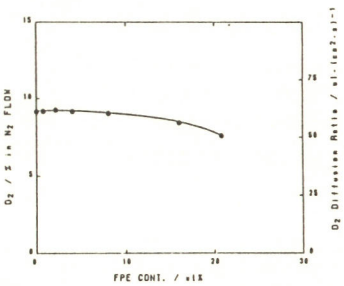


FIG.１

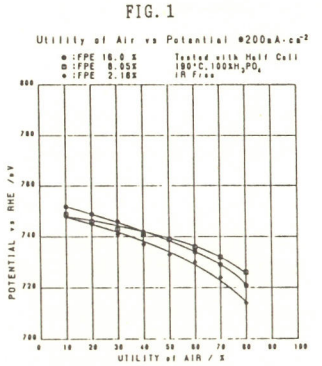


FIG.２

［１］渡辺政廣;電気化学協会第56回要旨集,特1G17,188(1989)

2E25

カーボンペーパーを利用した硫酸液型メタノール燃料電池用空気極

（埼玉大学工学部、石福金属興業*）　○高　云智、南　正良*、村瀬拓也、野口　文雄、三田村　孝

Air electrode for methanol fuel cell using carbon paper

Y.Gao,M.Minami*,T.Murase,F.Noguchi,T.Mitamura(Saitama Univ., Ishifuku Metal Industry Co. Ltd.*)

1．目的　これまでに公表されている空気極の調製法は複雑な工程のものが多い。筆者らはカーボンペーパー(CP)を用いて、極めて簡便な方法で直接式メタノール燃料電池用空気極を試作した。

2．実験　蒸留水で10倍希釈したPTFE水性懸濁液（ダイキン工業製D-1)をCP(王子製紙製 OS521: 厚さ0.3mm,気孔率70%,固有抵抗2mΩ・cm)に浸透させた後、窒素気流中で380℃、10 minの熱処理を行いCPに撥水機能をもたせた。これにカーボンブラック(CB)と D-1の混練物を塗布したのち同様な熱処理を行い、CPにCB層を固定した。次に、塩化白金酸n-ブタノール溶液(Pt濃度:50g/l)をCP側から含浸させて、窒素気流中 380℃,60minの条件で熱分解還元を行い、担持量 0.8mg・cm^{-2}のPt触媒を担持させた電極を調製した。電極特性は60℃,0.5M H_2SO_4 水溶液中でのカソード分極曲線を測定して調べた。　また、SEM,EPMAにより電極の構造を調べた。

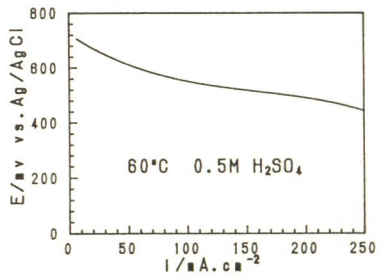
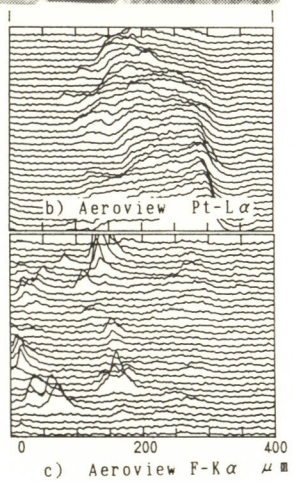


図１　空気極の分極曲線

3．結果　空気極の浸漬電位は0.73V vs.Ag/AgClの値を示し、0.6Vの電極電位で約60mA/cm^{2}の大きな電流が得られた(図1)。この電極は断面 SEM写真からカーボン繊維とCBの部分及びそれらの絡み合う部分(中間層)から形成されていることが分かった(図2a)。これらの部分のEPMAによる元素分析から、カーボン繊維の部分にはPTFEが分散しており、この部分が撥水性に富みガス透過層として機能し、中間層には大部分の白金が集中担持され、この層が反応層として働くことがわかった(図2 b,c)。本方法で調製された電極では、CPの導電性およびガス透過性が優れているのみならず、酸素ガス、水素イオン、電子が共存する三相帯が中間層に集中的に形成されるため高い電極活性が得られたものと推測される。



図２　空気極の断面構造



F 会 場

シンポジウム：気体の電気化学としてのプラズマ化学

1F03～1F14

シンポジウム：ＣＶＤの現状と応用

1F20～1F23

シンポジウム：表示材料の開発と電気化学的手法

1F26～1F30

電気化学応用

1F32～1F35

シンポジウム：ＳＴＭの電気化学への応用

2F03～2F23

1F03

マイクロ波放電によるアンモニアの生成過程

青山学院大学理工学部　○宇山晴夫、松本　修

Process of Ammonia Formation in a Microwave Discharge

H. Uyama, O. Matsumoto　(Aoyama Gakuin Univ.)

1．目的

マイクロ波(2450 MHz)放電を利用した窒素－水素プラズマによるアンモニアの生成において、アンモニアはプラズマ中に生成したNHラジカルの水素分子との反応により生成すると推測した[1]。本研究においてはアンモニアの生成過程について、より詳細に検討することを目的とする。

2．方法

放電電力 80 W 、反応系内圧力 260 Pa 、プラズマガス流量 4.8 $dm^3\ h^{-1}$ とし、発生した窒素－水素プラズマ[$H_2/(N_2+H_2)$ = 0.2]の下流より水素ガスを添加し、生成したアンモニアを放電管下流に取り付けたU字管中の脱水ゼオライトに 273 Kで捕集し、アンモニア収量を調べた。さらに含水ゼオライトを入れた石英ボートを放電管中の種々の位置に置き、アンモニア収量を調べた。いずれの場合においても放電時間は３時間とした。プラズマ中の種を発光分光分析および質量分析により同定した。

3．結果

プラズマの中心から、下流の水素ガス添加位置までの距離を 180 mmとした場合、アンモニア収量は水素添加量の増加にともない増加した。比較のために同条件で発生した窒素プラズマへの水素の添加による変化を調べたところ、アンモニア収量の増加は認められなかった。プラズマの中心より下流の種々の位置におけるアンモニア収量、H およびNHによる発光スペクトルの強度、H_2^+ およびNH_3^+の質量スペクトルの強度を図１に示す。アンモニア収量は中心からの距離の増加にともない増加し、中心より300 mm以上の位置では変わらなかった。H およびNHによる発光スペクトルの強度はプラズマの中心からの距離の増加にともない減少した。H_2^+ およびNH_3^+による質量スペクトル強度は中心より 180 mm以上の位置でほぼ一定であった。

以上より、アンモニアは放電より下流においてNHラジカルの水素分子との反応により生成することが分かった。

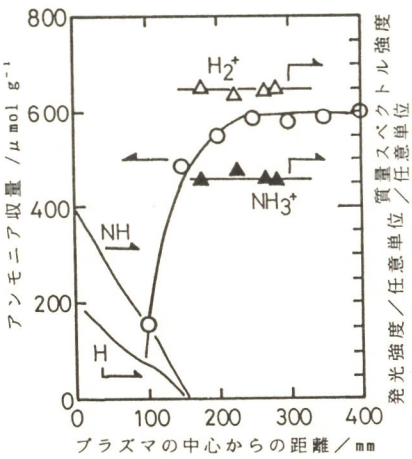


図１　アンモニア収量、発光強度および質量スペクトルの強度のプラズマの中心からの距離による変化

1)　H. Uyama and O. Matsumoto, Plasma Chem. Plasma Process, in press.

1F04

マイクロ波放電によるダイヤモンド析出におけるメタンの希釈気体としての希ガスの効果

青山学院大学理工学部　○林　郁孝、宇山晴夫、松本　修

Effect of Rare Gases as Dilution Gases in Methane on the Deposition of Diamond in a Microwave Discharge

F. Hayashi, H. Uyama, O. Matsumoto　(Aoyama Gakuin Univ.)

1．目的

準安定エネルギーの異なる種々の希ガスおよび水素を希釈気体として用いてマイクロ波放電により発生したメタンプラズマからダイヤモンドを析出する際の析出反応におよぼす希釈気体の効果を、析出物の同定結果およびプラズマ診断により検討した。

2．方法

プラズマガスはCH_4(1%)-Ar、CH_4(1%)-Kr、CH_4(1%)-XeおよびCH_4(1%)-H_2混合ガスである。導波管中心部に設置したSi(111)基板上に炭素膜を析出させた。系内を5×10^{-4}Torr以下まで排気後、プラズマガスを20SCCMで供給し、系内圧力10Torr、放電電力150Wでプラズマを発生し、２時間放電した。基板上析出物はＳＥＭ観察およびラマンスペクトル測定により同定し、プラズマ中の種は発光分光分析および質量分析により同定した。

3．結果

ＳＥＭ像観察の結果、CH_4(1%)-Arプラズマによっては、基板上に針状の析出物が観察された。CH_4(1%)-KrおよびCH_4(1%)-Xeプラズマによっては、球状の析出物が得られた。

各析出物のラマンスペクトルを図１に示す。CH_4(1%)-ArおよびCH_4(1%)-Krプラズマによる析出物には、多結晶グラファイトに基づく鋭いラマン線が認められたが、CH_4(1%)-Xeプラズマによる析出物には、ダイヤモンドに基づくラマン線も認められた。CH_4(1%)-H_2プラズマにおいては、非晶質炭素とともにダイヤモンドに基づくラマン線が認められた。

発光分光分析の結果、それぞれのプラズマ中に観察された種およびその遷移はほぼ同様であったが、C_2および CHの発光スペクトルの相対強度は異なり、CH_4(1%)-A_rプラズマにおいては強く認められ、CH_4(1%)-Kr、CH_4(1%)-XeおよびCH_4(1%)-H_2プラズマでは相対強度は減少していた。また希釈気体に希ガスを用いた場合、それぞれのプラズマ中に準安定原子の存在も確認された。質量分析の結果より、CH_4(1%)-ArおよびCH_4(1%)-Krプラズマ中には、C_2^+, C_3^+ に加えて$C_2H_2^+$ が認められた。CH_4(1%)-Xeプラズマ中には、$C_2H_2^+$ 、$C_2H_4^+$ が認められ、CH_4(1%)-H_2プラズマ中には、CH_3^+, $C_2H_2^+$が認められた。

以上の結果から、メタンの希釈気体として準安定エネルギーの異なる希ガスを用いることにより、メタンの解離状態および析出する炭素膜は異なり、準安定エネルギーの低いキセノンを用いた場合にはダイヤモンドの析出が確認された。

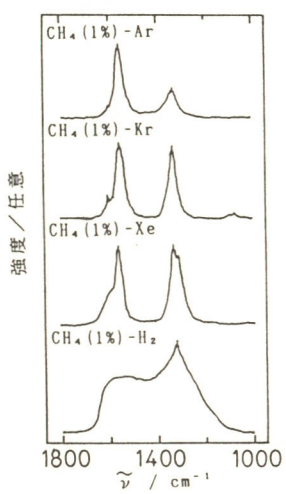


図１　ラマンスペクトル

1F05　プラズマ中電極の解析とプラズマ酸化への応用

島田　春男、伊藤　渉(新日鉄　第1技研)，°伊藤　叡（新日鉄　第2技研）

Electrochemical Analysis of Electrodes in Plasma and its Application to Plasma Anodization

H.Shimada,W.Ito(R&D Laboratories-I), S.Ito(R&D Laboratories-II,Nippon Steel Co.)

1　緒　言

前報において、プロセスプラズマを水溶液と同様の導体媒質、またその中におかれた金属板を電極と把えれば、電気化学的な電極反応解析が可能であることを示した[1]。　その時 $He+O_2$ 気体では、他の He，$He+H_2$ とかなり異なり、Pt極表面のインピーダンス挙動が正バイアスで大きく異なる現象が観察された。そして、これは O_2 などの負イオンのためであろうと考えられた。

そこでここでは電極反応の考え方をさらに進めて、陽極酸化のごときプラズマ酸化がこの電極系で生ずるかどうかを調べてみた。

2　実験方法　及び　結果

試料は、イオンプレーティングによって作製されたAg蒸着膜上の$Cu/Y_2O_3/Ba$積層膜(1000 Å x 20 周期)である。この試料を1気圧酸素中でアニールした場合、>940°C x 2 hrs. で始めて $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の高温超伝導組成のものが得られた。臨界温度（Tc）はせいぜい50 °K であった[2]。これに対して酸素分圧　5 torr.，全圧　10 torr($He+O_2$)のプラズマ中で、840°C x 5 min.のアニール条件の下、試料電極へのバイアスをいろいろに変えて、積層膜から超伝導組成をえた。その例を図2に示す。その結果、試料電極が+150 Vの場合に最も高い 78 °K の臨界温度が得られた。。バイアスを付加しない場合には、明確な臨界温度は得られず超伝導組成になっていない。一般にこの種の材料が金属原料から作製される場合、酸素量が多い程、臨界温度が高くなることが知られている。従って、正バイアスにより多くの酸素を含有することができ、陽極酸化のごとき機構が作用したものと考えられる。しかし、負バイアスを付加した場合でも少しの臨界温度上昇効果が得られている。これが、O_2^- イオンによるものか、He^+ イオンによるものか今後検討が必要である。

1)島田　春男、伊藤　叡ら、第56回電気化学協会講演会　1B31（1989）
2)伊藤　渉、伊藤　叡ら、第36回応物学会春期講演会　99p（1989）

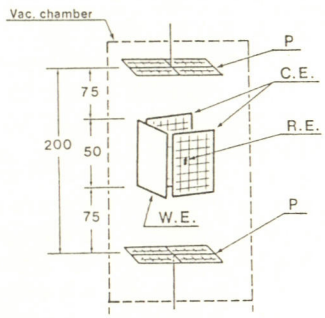


図1　電　極　配　置

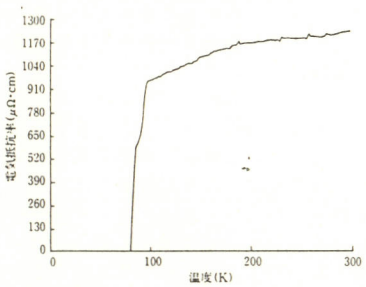


図2　プラズマ酸化 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の Tc

1F06　プラズマ重合膜を用いたセンシングシステムの開発

北海道大学薬学部　○黒澤 茂・田原恵美子・加茂直樹・小畠陽之助

Application of Plasma-Polymerized Membrane to Sensors

S. Kurosawa, E. Tawara, N. Kamo and Y. Kobatake (Hokkaido Univ.)

1）序；　プラズマ重合法は、機械的・化学的に安定なピンホール・フリーの超薄膜を容易に得られる手法として知られている。本研究では各種の化学センサーの物質選択性被膜の合成に、プラズマ重合法を用い、センサーの耐久性と感度の向上を検討した。

2）イオン選択性電極；　イオン選択性電極では、高感度で長寿命の電極の作製にイオン交換体の電極内での固定化が問題となっている。そこで、イオン交換体のプラズマ重合による基材への固定化を検討した。イオン選択性電極のイオン交換体に常用される、テトラフェニルボロンのプラズマ重合を試み、B^-固定電荷と芳香族性を持つ重合膜を得た[1]。イオン選択性電極としての機能は、pH3～11の範囲で脂溶性陽イオンにネルンスト応答し、6ヶ月以上の電極寿命を示した。例えば、テトラフェニル・ホスフォニウムでは、1μMまで勾配59.1mV/decadeでネルンスト式に従った。　鍋本ら[2]はこの電極により、リン酸コデイン系の薬物（デキストロメトルファンやジメモルファン）の定量を、電極電位応答による標準添加法で行い、市販の錠剤や散剤中に含まれる薬物量の定量ができることを示した。（変動率3%以内）。

3）水晶振動子；　超微量天秤として知られる水晶振動子を用い、気相中と溶液中でのプラズマ重合膜への有機化合物の吸着を測定した。プラズマ重合膜はフタロシアニン(Pc)やテトラフェニルポルフィリン(Por)の重合膜を用いた。Pc重合膜へのガス吸着測定[3]を行い、吸着をガスの化学構造に関係した各種物理化学的なパラメーターで整理した議論を行った（重合により膜寿命は2ヶ月以上に増加）。Pcは表1に示すように、他の高分子ガス吸着被膜と比べ、良好なガス吸着能を示した。Pcに良好に吸着する化合物は、共役二重結合を持つ、平面構造をした芳香族や、極性の置換基を持つものだった。このような化合物は、変異原性物質に数多く見られることより、水晶による水溶液中の変異原性物質の吸着測定を試みた。水晶上の吸着被膜を、水溶性Pc誘導体（RB21）やPcの包括、物理吸着、共有結合、蒸着、プラズマ重合法などで作製し、ベンゾ(α)ピレン（BP）の吸着測定の比較を行った。その結果、PorやPc プラズマ重合膜を用いた時のみ、水晶振動子によるBPの吸着測定が可能であることが判明した[4]。

4）まとめ；　プラズマ重合機能膜を、イオン選択性電極や水晶振動子の物質選択性被膜として使用し、耐久性の高い化学センサーを構築できた。さらに変異原性物質の吸着測定に、プラズマ重合膜の特異性を認めた。

表1 ｶﾞｽ吸着被膜の違いによるｴﾀﾉｰﾙ吸着応答性

膜物質	ΔF／Hz
重合　Pc	1400
蒸着　Pc	1420
ポリスチレン	600
ポリ塩化ビニル	500
被膜なし	20

測定条件；各20μgを水晶振動子上に被覆
ｴﾀﾉｰﾙ濃度は2.78x10⁴ppm／空気中
ΔFはｶﾞｽ吸着による水晶振動子の
発振周波数変化量を示す。

文献；1) S. Kurosawa et al. *J.Membr.Sci.,in press.* 2) N. Hazemoto et al. *Chem.Pharm.Bull.,in press.* 3) S. Kurosawa et al. *Anal.Chem.,in press.* 4) 田原ら、日化・分析北海道支部講演要旨集p2 (1989,2)；黒澤ら、支部合同新潟大会講演要旨集 p123 (1989,8)；S. Kurosawa et al. *Chem.Pharm.Bull.,to be submitted.*

1F07 プラズマ気相電解法による安定化ジルコニア薄膜の作製

（京大工）小久見善八・○辻庸一郎・内本喜晴・竹原善一郎

Preparation of thin YSZ layer by plasma electrolytic deposition.

Z.Ogumi, Y.Tsuji, Y.Uchimoto and Z.Takehara (Kyoto University)

1．安定化ジルコニアは高温で高い酸化物イオン導電性を示すため、燃料電池やセンサーなどの固体電解質としての利用がさかんに研究されているが、その性能を高めるためには薄膜化による抵抗の低減が望まれている。そこで、本研究ではプラズマを媒体として用いた気相中での電解プロセスによって、イットリア安定化ジルコニア（ＹＳＺ）の薄膜を作製することを目指した。

2．Fig.1に反応に用いた装置を示す。非多孔質カルシア安定化ジルコニア（ＣＳＺ）管を基板として使用し、その内側にポーラスな白金電極をつけた。Arをキャリヤーガスとして、基板の内側に飽和水蒸気を、外側には$ZrCl_4$とYCl_3を気化させて流した。基板の両側に巻き付けた白金板電極に、13.56MHzの高周波を印加してプラズマを発生させた。基板の内側につけた電極とアース極との間に、アース極が正となるように130Vの直流バイアスを印加した。基板の温度は1100℃、全圧は1.5torrで行なった。

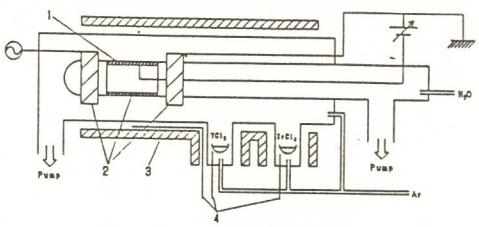


Fig.1 A schematic diagram of an apparatus for deposition.
1 : substrate 2 : electrodes
3 : furnace 4 : thermocouples

3．EPMAによる表面分析によりイットリウムが析出しており、またＸ線回折の結果、安定化ジルコニアのピークのみがみられた。すべてのピークが２本に分かれることから、一方が基板であるＣＳＺ、もう一方がＹＳＺのピークであり、安定化ジルコニアが生成していることがわかった。電解時に直流回路を流れた電流は時間とともに減少した。特に最初の１５分の減少が大きかった。この電流は反応温度の上昇によって増加した。ここで、用いた装置では基板の上で電流分布が生じることが推定される。Fig.2にEPMA分析の結果を示す。対極に近い基板の方がイットリウムの析出量が多いことがわかった。ESCAでエッチングを行いながら元素分析を行なった結果でも対極から遠い方がイットリウムの析出が少なかった。これは媒体であるプラズマの抵抗が大きいために対極から遠ざかるにしたがって電流密度が減少するためであると思われる。

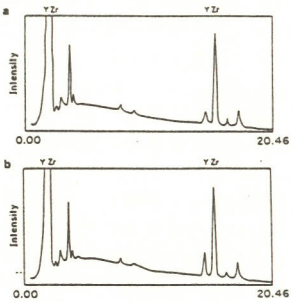


Fig.2 EPMA spectra of substrates after deposition.
a: RF electrode side
b: grounded electrode side

1F08 プラズマプロセスを用いたイオン交換膜の表面改質

（京大　工）小久見善八、○内本喜晴、辻川昌徳、竹原善一郎

Surface modification of a ion-exchange membrane utilizing plasma process.

Z. Ogumi, Y. Uchimoto, M. Tsujikawa and Z. Takehara (Kyoto University)

1．イオン交換膜の１価イオンの選択的透過性を改善することによりその使用範囲の拡大と反応効率の向上が期待できる。そこで、カチオン交換膜の表面にアニオン交換性の交換基を持つ薄膜を作製し、薄膜中の交換基と電解液中のカチオンとの静電的反発が価数によって異なることを利用する１価イオン選択透過性膜の作製を目指した。その原理をFig.1に示す。

前にモノマーとして 4-vinylpyridineを用いプラズマ重合法によって含窒素膜をカチオン交換膜ナフィオン上に作製し、１価イオン選択透過性膜を作製できることを報告した。[1]しかしその場合には膜抵抗の顕著な上昇が認められた。そこで本研究ではプラズマ処理によって含窒素層の形成を行なって、ナフィオン表面を修飾し、膜抵抗の上昇を抑えながらLi^+-Fe^{2+}混合系においてリチウムイオンを選択的に透過させる膜の作製を試みた。

2．プラズマ処理には、容量結合型の平行平板電極を備えた13.56MHzの高周波電力を印加することでプラズマを誘起した。基板は高周波印加電極上に設置した。

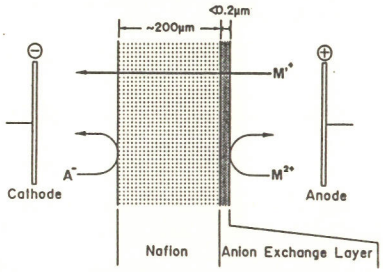


Fig.1 Principle of the enhancement of perm-selectivity for monovalent ion through a cation exchange membrane.

酸素またはアルゴンガスを導入して、5W～50W の高周波電力を印加した。このようにしてナフィオンの表面をエッチングして、活性点を作った後、直ちに反応ガスとして4-vinylpyridineまたは 3-(2-aminoethylaminopropyl)trimethoxysilaneを導入し、２時間反応させた。Li^+-Fe^{2+}混合系におけるリチウムイオンの選択透過性の測定は、含窒素表面処理層を1-bromopropaneを用いて４級化処理をした後に行なった。

3．Fig.2 に酸素をエッチングガスとして用いてプラズマ処理したナフィオンの、Li^+-Fe^{2+}混合系における鉄イオンの輸率の放電電力依存性を示す。プラズマ処理することによって、鉄イオンの透過が処理前のナフィオンの0.12に比べて十分の一以下と抑えられている。また膜抵抗も約2Ω/cm^2 程度と低く抑えることができた。

また、エッチングガスの影響等についても検討した。

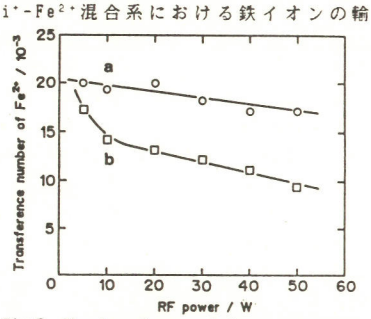


Fig.2 The dependences of the transference number of Fe^{2+} on sputtering power.
a: 4-vinylpyridine
b: 3-(2-aminoethylaminopropyl)trimethoxysilane

1)Z.Ogumi et al., J.Electrochem.Soc., 136 ,1247(1989).

1F09

高周波プラズマ中での環状ジエン類の反応

埼玉工業大学工学部・○手塚　還、矢島龍彦

Reactions of Cyclic Dienes in an RF Plasma

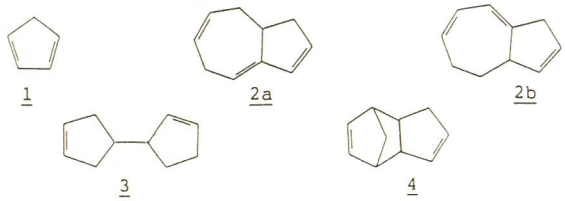
M. Tezuka, T. Yajima (Saitama Inst. of Techn.)

1.グロー放電に代表される低温プラズマ中では分子は熱的作用よりむしろ高エネルギー電子との衝突によって活性化（励起、イオン化）を受けるとされている。その結果、分子内の結合が解裂あるいは転位などを起せば新たな化学反応が進行することになるが、最終生成物からみると通常の熱分解の場合と同様の結果を与えることが多い。特に有機反応においてプラズマ化学特有の生成物が得られた例は極めて限られている。最近、高周波プラズマ中での環状あるいは非環状ジエン類の転位反応が検討され、電子的励起状態を経由する機構が提案された。[1] 我々も環状ジエン、特にシクロペンタジエン(1) のプラズマ反応において全く新しいタイプの生成物が得られることを見出したのでその生成機構に関する二、三の知見とともに報告する。

2.シクロペンタジエン(1) は市販のジシクロペンタジエン(4) を熱分解して調製し、ただちに反応に供した。ジエン類は約 1 Torrに真空排気された反応管中に気化導入されプラズマ状態を通過した後、液体窒素トラップに捕捉された。プラズマは反応管に巻かれた銅コイルに 13.56 MHzのラジオ波を印加することにより発生させた。トラップ中の未反応原料および生成物は反応後、GCにより分析した。生成物の構造はGC-MS、さらにGC分取後の^{1}Hおよび^{13}C NMR により決定した。

3.シクロペンタジエン(1) の反応では反応管壁上の薄膜状重合物やアセチレンを主とする低級炭化水素のガス状生成物とともに液体生成物が得られた。GC（充填カラム、OV 17）では三種の成分が検出され、各々の分子式は保持時間の長い順に $C_{10}H_{12}$ (2)、$C_{10}H_{14}$ (3)、$C_{10}H_{12}$ (4) であった。4 は 1のDiels-Alder 型二量体として既によく知られているが、他の 2、3 は全く新しいタイプの二量化生成物である。それらの構造はNMR 測定の結果から下に示したようなものであることが明らかになった。

2は2aと2bとのほぼ等量混合物であり、キャピラリーカラムを用いれば両者を分離することができる。これら生成物の収率は反応条件によって左右され、一般に原料転化率が高いときには重合物やガス生成物が多くなり、二量体収率は低くなる。最適条件下では 2、3、4の収率は各々 19%、6%、1%であった。出発原料として 4を 1のかわりに用いたときには 2、3 は全く生成しない。さらに 1の気相熱分解を試みたが、温度が 1000Kでもこの種の二量体は得られなかった。以上の結果および生成物の構造から 2、3 の前駆体は 1の [2+2]環化付加体であることが推測された。



1) Y.Mizobuchi,L.L.Miller, J.Org.Chem.,50,318(1985);
L.L.Miller,Y.Mizobuchi,J.Am.Chem.Soc.,108,5276(1986).

1F10

アーク放電における反応性ガスの電極への影響

東京工業大学工学部　°奥山久雄・本多卓也・神沢　淳

Effects of reactant gasses on arc electrodes

H. Okuyama, T. Honda, A. Kanzawa (Tokyo Institute of Technology)

1:目的

エネルギー密度が大きい熱プラズマは、高温で進行する化学反応や、溶接、切断、溶射などに利用されている。熱プラズマの発生方法としては、高周波によるものとDCによるものが主である。高周波プラズマは、電極がプラズマ中に存在しないため清浄なプラズマが得られるが、経済性、安定性などの面で問題がある。一方DCプラズマは電極の存在のため、プラズマ中への汚染物質の混入、電極の消耗による放電状態の変化が生じる。

そこで本研究では、アルゴンプラズマアーク中に反応性ガスを混合し、反応性ガスが電極に及ぼす影響を検討した。

2:方法

反応容器は、ステンレス製で円柱状の物を使用した。電極には、陰極に直径 3 mm のタングステン棒、炭素棒を使用し、陽極には、直径 70 mm、厚さ 0.7 mm の銅板を使用した。電源には、DC電源を使用し、放電開始は接触スタート法を用いた。気体は、アルゴン、水素、窒素、ヘリウムを使用し、流量を調整し混合後、容器内に導入した。

電極は、取り付け前重量を測定し、放電後との差を電極の消耗量とした。

3:結果

電極の消耗量は、時間にほぼ比例し、反応性ガスの存在により影響を受ける。30分放電後の電極の消耗量の電流による違いを Fig.1に示す。アルゴンのみの場合は、電流の増加により陰極の消耗量は増加していく。また陽極の消耗は、陰極に比べて小さく、変化もあまり見られない。

反応性ガスである水素の影響は、陰極の消耗量の減少、陽極表面での穴の生成による放電の不安定化にみられる。放電電流100Aで30分放電したときの水素、ヘリウムのモル分率による電極の消耗量の変化を Fig.2に示す。水素存在下では、アルゴンのみの場合と比べて、陰極の消耗量が大きく減少している。またアークと陽極との反応性が増し、水素濃度の高い点では、陽極表面から溶解した銅の微小粒子が飛び出し、放電点が不安定になり陽極に穴があき放電が終了した。

このことが、熱伝導率のよいヘリウム存在下で見られなかったことにより、水素の反応性がアーク電極に影響を及ぼしているものと考えられる。

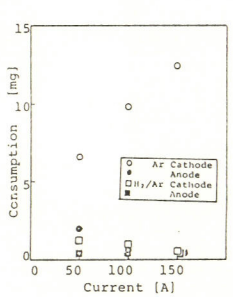


Fig.1 電流による電極の消耗量変化

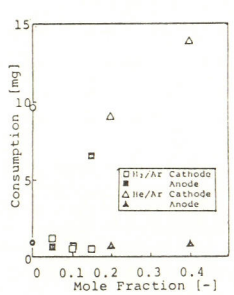


Fig.2 モル分率による消耗量変化

特1F11　# 放電反応における平衡

理化学研究所・田中一範

Chemical Equilibrium in Discharge Reactions

Kazunori Tanaka　(The Institute of Physical and Chemical Research (Riken))

① 緒言：平衡測定の意義　近年プラズマ化学が脚光をあびているが、その焦点はＣＶＤやエッチングなど固体表面の微細加工と関連するところにある。敢えてそこから視点を移し、“気体の電気化学”としてプラズマ化学を見直すのがこのシンポジウムの主旨である。日本ではとかく流行の先端に人も金も集中し過ぎるきらいがあるから、このような企画も時宜を得たものと思う。

プラズマには色々あるが、ここでは放電反応による非平衡の低温プラズマに話を限定し、放電管内の気相の化学反応に注目する。化学反応であるからには、反応条件によって反応速度と平衡が定まるはずである。そのうち平衡の方にはこれまで余り注意が向けられてこなかった。しかし、放電による気相合成にしろ、公害ガス処理にしろ、経済的な反応条件の最適化のためには平衡の知識が不可欠ではなかろうか。一方、学術的には、平衡の測定は「非平衡プラズマにかかわる化学平衡」という、いわば処女地の開拓になるだろう。少なくとも、平衡の位置を放電電圧や気体圧力などマクロな測定量と結びつけて定式化してみたいものである。そのためにはまず測定データの蓄積が必要である。私の知る限り現時点までの蓄積はまだ乏しいけれども、それなりにまとめて話してみたい。

② 平衡の定義　非平衡プラズマについて、ミクロな観点から平衡を考えるのは極めてむずかしい。ここではマクロな現象論的観点に立って、ある放電反応

$$A + B \longrightarrow C + D \qquad (1)$$

をＡ＋Ｂ側から進めた場合とＣ＋Ｄ側から進めた場合とで最終的なガス組成が一致しさえすれば、その最終状態を平衡と呼ぶことにする。

③ 平衡測定の例　ソ連のAndreev一派[1,2]は1960年代に炭酸ガスの放電分解

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

の平衡に注目し、逆方向すなわちＣＯ／O_2混合気体の側からの反応も含めて、一連の研究を行った。無声放電によって、炭酸ガスの平衡分解率α_eに対する電力、圧力、壁温などの影響が調べられたのである。1970年代に入ると、Buserら[3]によってH_2添加によるα_eの著しい減少が見いだされ、Brownら[4]は放電中の反応ガスの質量分析によってC^+など中間体の濃度を測り、それに基づいて反応速度やα_eを考察した。後の二つの研究に用いられたのはグロー放電である。

ところで[1-3]の研究では、反応（２）の正逆両方向からの実施に基づく平衡の確認はまれにしか行われず、[4]では装置上の欠陥から正反応と逆反応とで最終ガス組成が完全には一致していない。演者ら[5]はガイスラー管を組み込んだ容積可変閉鎖循環系を用いて、２－７５Torrの圧力範囲で反応（２）を定圧下で正逆両方向から行い、図１のように、最終ガス組成が常に一致することを確かめた。このような実験から定めたα_eをＥ／P_T（Ｅは電界強度、P_Tは全圧）に対して目盛ると図２を得る：α_eのＥ／P_Tへの依存は電子温度への依存を示唆する。

メタンと窒素から放電反応

$$2CH_4 + N_2 \longrightarrow 2HCN + 3H_2 \qquad (3)$$

によって青酸のできることは既に知られているが、この放電反応も可逆的で、図３のように[6]、逆方向から平衡組成に導くこともできる。最後に、オゾン生成など他の二、三の放電反応にも言及するつもりである。

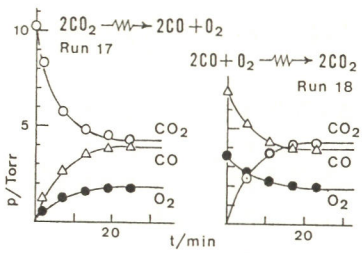


図１　ガス組成の放電時間による変化：反応(2).

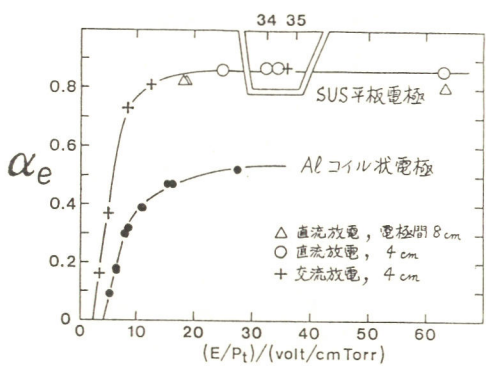


図２　CO_2平衡分解率のE/P_T依存性.

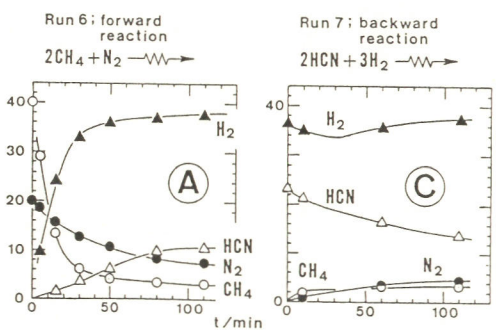


図３　ガス組成の放電時間による変化：反応(3).

[1] Y.P.Andreev et al., Russ. J. Phys. Chem., 38, 431 (1964).
[2] I.A.Semiokhin et al., ibid., 39, 1195 (1965).
[3] R.G.Buser and J.J.Sullivan, J. Appl. Phys., 41, 472 (1970).
[4] L.C.Brown and A.T.Bell, Ind. Eng. Chem. Fundam., 13, 203, 210 (1974).
[5] K.Tanaka and D.W.Gao, Chem. Lett., 1987, 1587.
[6] K.Tanaka et al., ibid., 1988, 1617.

特 1F14

大気圧放電によるオゾン生成反応と材料の表面処理

上智大学 理工学部 化学科 岡崎 幸子

Ozone formation reaction and Solid surface treatment by Electric Discharge at Atmospheric pressure

Satiko Okazaki, Department of Chemistry, Faculty of Science & Technology, Sophia University

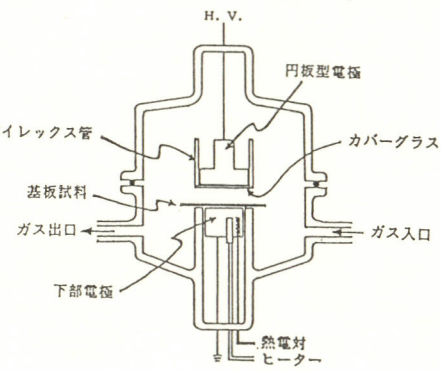
1. 緒言。

気中放電と化学工業との関わりは、硝酸製造、オゾン合成等が古く、オゾンについては今日もなお大気圧空気または酸素中の放電法によっている。一方半導体製造過程における低気圧放電プラズマ法の目覚しい成功以来、各種材料表面処理や薄膜生成を目的とした低気圧放電法の研究は著しく増大している。しかしながら数torrという圧力下の行程は、工業的規模で長尺材料を連続処理する時や、目的材料単価が比較的安い場合には決して好ましいものではない。ここで装置コストを下げ、真空中に置くことのできない蒸気圧の高い材料などの処理を目的として大気圧グロー放電プラズマを開発した。[1]

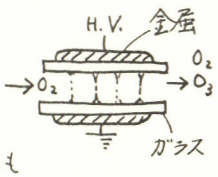
オゾン合成における大気圧放電は、その様相が狭い空隙内に多数のマイクロ放電として現れており、グロー放電とは著しく異っている。並に何故大気圧下でグローが安定化するのかという疑問が生ずる。これらの問題点を中心に、大気圧グロー放電法の適用例を含め述べる。

2. 大気圧グロー放電装置とオゾン発生装置

一般の放電に関する成書に、グロー放電は低気圧で発生する放電として位置づけている。これを大気圧下で安定に発生させるためには次の条件が必要である。下図に示すように上部電極の底面に固体誘電体板を設置、電源周波数を高くし、希釈ガスをHeとする事で長時間処置の可能な安定なグロー放電を得ることができる。このときの電極間距離は、約8mm以下である。



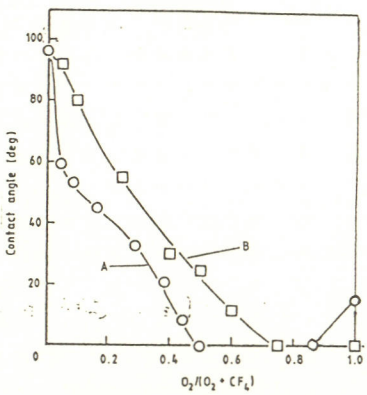
右の図はオゾン発生機の原理を示してある。このときの極間距離は、1～3mmであり、オゾン生成効率には1.2mmが最高値を与える。しかも放電は、グロー放電にほど遠く多数の小放電が、誘電体面上に分散して現れる。



これ等二種の装置の類似性は、極めて明らかである。百年来のオゾン発生装置の原理は変らず、その放電が、火花放電、グロー放電、コロナ放電のいづれかなど今だに真の結論に達していない。表面処理を目的として実現した大気圧グロー放電の研究から、オゾン発生装置の放電物性を推定出来る。

3. 大気圧グロー放電プラズマの適用例。

プラズマによるフッ素化を表面処理の例として右図に掲げた。CF_4-O_2混合ガスプラズマの使用により材料(高分子)表面のぬれ性(接触角で示す)の制御が可能であることは、低気圧グロープラズマで報告[2]されている。大気圧グロー法で同様の目的は図の通り達成出来る。



PET表面の接触角とCF_4/O_2混合モル濃度
A：大気圧処理 He4900mlmin^{-1}, CF_4 68mlmin^{-1}
$O_2$0～68mlmin^{-1} 3kHz 23W 5min
B：低圧処理, 3Torr RF50W 5min処理

表1には、大気圧法で半導体の保護膜などに利用されている窒化シリコン膜合成の例を掲げた。基板温度の調節、流入気体混合比(表1は$SiCl_4$-N_2-H_2-He系)制御により低圧法におとらぬ速度、性能が得られている。

図示は略すが有機系薄膜生成においても、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン等の例でも低圧法より好ましい結果すら得られている。

表1 SiNx生成膜の大気圧法と低圧法の比較
※ Y.Ron et.al., Thin Solid Films, 107, 181 (1983)

	膜生成速度 μm/hr	ビッカース硬度 Hv
大気圧法	～5	～1000
低圧法 ※	5～10	1000～2000

僅かなオゾン発生機研究者以外利用していなかった大気圧放電の分野が、気相合成の領域のみならず表面、膜の様な二次元領域への優れた手段として広がる日も遠くないものと思われる。

文献。

1) S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, J. Phys., D: Appl. Phys., 21, 838 (1988)

2) H. Kasai, M. Kogoma, K. Takahashi, T. Moriwaki and S. Okazaki, J. Phys., D: Appl. Phys., 20, 14x (1987)

特 1F20

ECR-MBE法によるGaAsの結晶成長

-低温成長・選択成長・ヘテロ成長-

NTT光エレクトロニクス研究所　名西憧之、近藤直人、柴田知尋、山本知生、藤本正友

GaAs growth by electron-cyclotron-resonance plasma-excited molecular-beam-epitaxy

Y.Nanishi, N.Kondo, T.Shibata, N.Yamamoto and M.Fujimoto (NTT Opto-electronics Laboratories)

1．はじめに

光デバイスと電子デバイスのモノリシック集積化等を中心とする次世代デバイスの開発においては、異なる2種以上の母結晶を同一基板上で同時に利用したり、ヘテロ構造・超格子構造を3次元的に母結晶に組み込んで利用すること等が必要になって来ている。このためには低温成長・選択成長・ヘテロ成長等を可能にする新しい成長技術の開発が重要と考え、ECRプラズマ励起分子線エピタキシャル成長法(ECR-MBE法）の開発に取り組んで来た。ここでは本技術の概略と上記各技術として現在までに得られた結果につき報告する。

2．成長法の概略とその特徴

本方法はECRプラズマ源とMBE成長装置を組み合わせ利用するもので、プラズマ源には2.45GHzのマイクロ波と875Gaussの磁場を供給し、電子サイクロトロン共鳴により10^{-5}～10^{-4}Torrの高真空中でも、高濃度・高活性なプラズマを発生させる事が出来る。さらに徐々に磁界強度が減少する発散磁場を印加することにより低エネルギ（20～30eV）のイオンを高密度に基板表面に供給する事が出来る。水素希釈のアルシンをイオン源に供給し、ガリウムはMBE成長室のクヌーセンセルから供給して成長実験を行った。

3．低温成長

通常のMBE法では成長前に基板表面の酸化物を取り除き清浄表面を得るため、550℃以上の基板加熱が必要であるが、本方法では水素プラズマ照射により、300℃という低温でも清浄表面を得ることが可能である。[1]さらにこの基板上に本方法でGaAsの成長を行うと、通常の成長速度（約1μm/h）でも、350℃まで低温成長が可能となる。成長中に供給するマイクロ波電力を増加すると成長速度はGaの供給で決まる上記成長速度より減少し、基板表面からのGaあるいはGaAsの脱離が始まる事がわかる。基板をプラス側にバイアスし、照射イオンの衝突を抑制する事により成長層の高品質化をはかる事が出来、室温移動度6800cm^2/Vsという高品質結晶が得られている。[2]

4．選択成長

通常のMBE法では700℃以上の高温にしないと選択成長が出来ず、絶縁膜マスク上に多結晶の堆積が起こる。これに対し本方法では、550℃の低温でも良好な選択成長層を得る事が出来、マイクロ波電力の増加や、基板の負側へのバイアスによるイオンの加速により選択性の明瞭な向上が見られる。(1) 絶縁膜で全面を覆った基板上には全く堆積が起こらない。(2)マスク部と開口部の面積をそれぞれ変化させても、選択成長層の厚さは略一定である。以上から、選択性がプラズマ照射によるGaあるいはGaAsの絶縁膜表面からの脱離過程の促進効果によりもたらされたものである事がわかる。[3]前述の如くマスクのないGaAs基板全面上への成長の場合にもマイクロ波電力の増加により、基板表面からの脱離過程が始まるが、Asの結合手がない絶縁膜上からは容易に供給原子の脱離が起こると考えることが出来よう。

5．GaAs/Si ヘテロエピタキシャル成長

Si基板上のGaAsヘテロ成長においては熱膨張係数差に起因する、転位，反り，クラックの発生が重要な問題で、低温成長の必要性が指摘されている。さらにSi LSIとGaAsデバイスをモノリシックに集積化しようとする場合には、既に作成したデバイスを劣化させることなく清浄表面を得ることが重要となる。ところが通常の成長法では800～1000℃の高温で長時間熱処理する事が必要である。本方法では前述のGaAsの場合と同様、400℃という低温においても水素プラズマ照射によりSiの清浄表面を容易に得ることが出来る。[4] Heプラズマを用いた実験、基板バイアス実験等により、水素ラジカルが清浄化に重要な役割をはたしていることが予想される。このように低温で処理した基板上に、400℃以上の基板温度でGaAsのヘテロ成長を行うことが可能であり、成長界面に通常見られる炭素、酸素等のパイルアップも見られない事を確認した。[4] 成長層のストレスは、成長中のマイクロ波電力を上げる事によっても低減化出来、このようにして得られる成長層は、ストレス低減化のためのバッファ層として有効である。

6．まとめ

以上述べて来たように、ECR-MBE法は次世代デバイスの開発にとって重要な低温での選択・再成長技術あるいは選択・ヘテロ成長技術として極めて有望な新技術といえよう。しかしメカニズムや現象の理解については未だ不十分，不明確な点が多く、一層の発展のためには、より詳細な検討が必要となろう。

参考文献 1)N.Kondo and Y.Nanishi;AIP Conf.Proc.167 (1987)320 2)N.Kondo and Y.Nanishi; APL 54 (1989) 2419 3)N.Yamamoto,N.Kondo and Y.Nanishi; J.Cryst. Growth 96(1989)705 4)T.Shibata,N.Kondo , Y.Nanishi ;to be published in Nov.issue of J.Electrochem.Soc.

特 1F23

プラズマＣＶＤ法によるダイヤモンド薄膜の成長

青山学院大学理工学部電気電子工学科　犬塚直夫

Growth of Diamond Thin Films by Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition

T. Inuzuka (Aoyama Gakuin University)

1 目的

ダイヤモンドの低圧気相合成に関係したプラズマの状態を調べる事がこの研究の目的である。ダイヤモンド合成に利用されているプラズマはＲＦ、マイクロ波などがあるが、ここではプラズマ状態の測定が容易である直流放電プラズマを用い、ダイヤモンドの合成を行いながら、そのプラズマの基本量を測定した。求められた結果より準安定状態下におけるダイヤモンドの合成に要求される条件について考察した。

2 実験方法

メタン－水素系において、メタン濃度が１％程度、全圧力が数１０～数１００Ｔｏｒｒにおいて放電させると、図1に示されるような放電が見られる。印加電圧は７００～１０００Ｖ、放電電流は３００ｍＡ程度である。ここで放電に関わっている面積は約１ｃｍ^{2}である。放電の上部は陰極であり、下部は陽極である。下地は陽極の上においてあり、陽極の形状の選択または水冷により下地温度を７００～８００Ｃに保っている。プラズマの状態はラングミュア単探針法および発光分光分析法により調べた。

3 結果

ラングミュア単探針法の測定より求めたプラズマ内の電位分布を図2に示す。放電気体の全圧力が大きい場合には、プラズマ内に比較的一様に電場が存在している事がわかり、またこの場合に限ってダイアモンドの成長が認められた。探針法から得られプラズマ基礎量を表1に示す。陽光柱とファラデー暗部においてそれ程大きな違いは見られないが、陽光柱内ではダイアモンドの成長が可能であった。イオン化率は10^{-7}程度であり、かなり小さいことが分かった。

一方、発光分光分析の結果として、原子ボルツマンプロットの一例を図3に示す。放電気体の全圧が２００Torr程度では気体粒子はボルツマン分布をしていると思われる。これより求めた統計的温度は４８００～５０００Ｋ であった。またプラズマにおける発光種を表2に示す。

プラズマ中に存在する中性種の分圧を熱平衡論的に求めた結果を表3に示す。５０００Ｋ程度の気体温度においては、原子状の水素と炭素がプラズマ内に多量に形成されている事が分かる。

これらの結果より、ダイヤモンドの合成には原子状炭素が重要であり、準安定状態における成長には原子状水素が化学結合の制御に一役をかっていると考える事ができる。

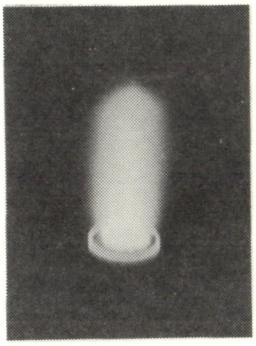


図１放電の様子

表１ 探針法から得られたプラズマ基礎量等の比較の一例

プラズマの種類	陽光柱	ファラデー暗部
ダイヤモンド合成	可	不可
電子温度 (eV)	9	8
電子密度 (cm^{-3})	2×10^{10}	5×10^{10}
浮動電位 (V)	25	22
空間電位 (V)	−100	−560

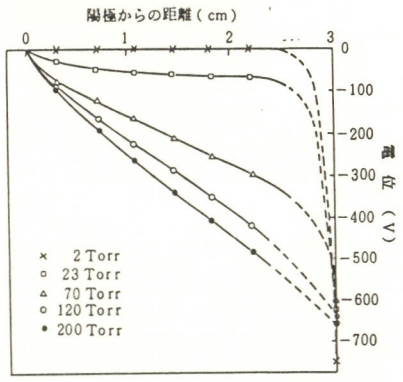


図２ 気体圧力を変えた場合の空間電位分布の変化

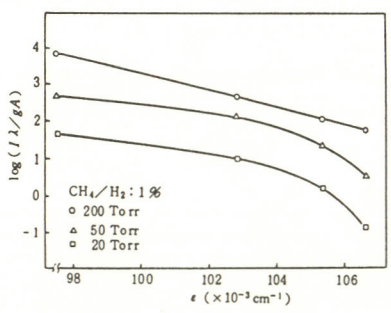


図３ 原子ボルツマンプロットの一例

表３ プラズマ中に存在する中性粒子の分圧の一例
（気体圧力 200 Torr，気体温度 5000 K，導入気体のメタン濃度２％の場合）

粒子	分圧 (Torr)
C	1.99
CH	2.25×10^{-3}
CH_2	7.89×10^{-5}
CH_3	2.49×10^{-8}
CH_4	1.54×10^{-11}
C_2	2.50×10^{-3}
C_2H	1.73×10^{-4}
C_2H_2	6.80×10^{-7}
C_2H_4	5.30×10^{-15}
C_3	3.35×10^{-6}
C_3H	1.55×10^{-7}
C_3H_2	8.52×10^{-15}
H	196.75
H_2	1.25

表２ ダイヤモンドが合成可能なプラズマ（200Torr）と合成できなかったプラズマ（20Torr）における発光種

気体圧力	観察された発光種
20Torr	H_2，H，CH，C_2
200Torr	H_2，H

1F26

ＥＬ用硫化亜鉛蛍光体の劣化

小寺嘉秀（青山学院大学　理工学部）竹内信義、佐戸武史（根本特殊化学株式会社）

DEGRADATION of ELECTROLUMINESCENT ZnS PHOSPHOR

Y. KOTERA (AOYAMAGAKUIN UNIV.) N. TAKEUCHI, T. SADO

１．はじめに

分散型エレクトロルミネッセンスパネル（以下、ＥＬパネルと略記）は、主に液晶のバックライト用光源として期待されている。しかし、輝度劣化に関しては未だ充分な特性が得られず、その改善が望まれている。我々は、劣化したＥＬパネルおよびそれから回収した蛍光体について観察および分析を行ない、劣化現象に関し知見を得たので、以下報告する。

２．実験及び結果

米国製および自社製のＥＬ用蛍光体を用い、通常の方法で、ＥＬパネルを作製した。これを強制劣化させた後、黒化面を光学顕微鏡にて観察した。蛍光体の黒化は粒子毎に、かなり差が認められ、完全に黒化しているかもしくはほとんど黒化していないかのどちらかが大半であった（図１）。一方、Ｘ線回折スペクトルの結果では金属亜鉛が検出されたが、酸化亜鉛は検出できなかった。この黒化した蛍光体を希酸で洗浄すると白色となり、これを用いたパネルのＥＬ輝度の初期値は、黒化前の初期値の７０％以上であった。

３．考察

ＥＬパネルの劣化については最近多く報告され、Robertsは、ｔ時間後のＥＬパネルの輝度をＢとするとＢとｔの関係は次式で表わされることを示している[1]。

$$B = B_0 / (1 + t/\tau)$$

但し、B_0は初輝度、τは輝度の半減する時間である。市販のＥＬパネルの輝度の劣化を示す曲線を図２に示した。

我々は劣化の間に起こるＥＬ蛍光体の黒化を粒子毎に観測した結果、粒子によって進行するものとそうでないものがある。一旦黒化の始まった粒子は急速に完全に黒化する。現象的には紫外線による劣化の場合と同様に

$$ZnS \rightleftharpoons Zn + S$$

の分解反応が起こり、この際、水は触媒的に作用するか、もしくは

$$Zn + H_2O \longrightarrow ZnO + H_2$$

の反応が起こっているものと考えられる。ただ、Ｘ線回折の結果では前者の可能性が大きい、と言えよう。

４．謝辞

本報に御協力いただいた化学技術研究所米村道子さんおよびフクビ化学工業（株）に感謝する。

５．参考文献

1) S.Roberts, J.Appl.Phys. 28, 262(1957)

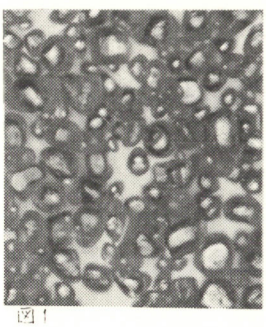


図１

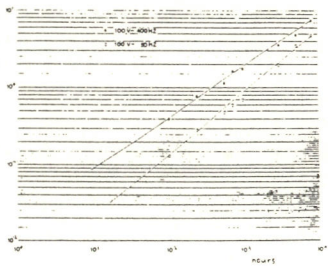


図２

1F27

色素をドープした有機薄膜ＥＬ素子の発光特性

日本電気（株）光エレクトロニクス研究所　○宇津木功二　石子雅康　布村恵史　高野繁正

Electroluminescence in Organic Diodes with Doped Dyes

K. Utsugi, M. Ishiko, K. Nunomura, S. Takano (Opto-electronics Research Labs. NEC Corp.)

１．我々は、これまで発光層と正孔注入層からなる有機薄膜ＥＬ素子において高輝度な電界発光（ＥＬ）が得られることを報告してきた[1)2)]。この有機薄膜ＥＬ素子の発光層材料の選択によって素子の多色化も可能である[3)]が、薄膜状で電界発光を示す材料が限られていることや、蒸着法での薄膜形成能を有する材料が限られているため、困難な部分が多かった。そこで我々は、発光層に色素をドープしたＥＬ素子[4)]を作成し多色化を試みた。さらにこの素子の発光メカニズムを検討した。

２．素子はＩＴＯ／正孔注入層／発光層／Ｉｎより構成されている（図１）。発光材料（母体）として８－ヒドロキシキノリンアルミニウム（略；Ａｌｑ３）及びＮ－（２，４－キシリル）－４－（アミノ）ナフタルイミド（略；ＮＡ－１）を用いた。発光層のドーピング材料として、クマリン系色素1、シアニン系色素2、ピラン系色素3を用いた。ＩＴＯガラス基板上に正孔注入層として１，１－ビス（４－Ｎ，Ｎ－ジトリルアミノフェニル）シクロヘキサンを蒸着により５００Å形成した後、発光材料（母体）に対してドーピング材料を共蒸着法により１～５mol%ドープして発光層を７００Å形成した。更に、背面電極としてＩｎを電子ビーム蒸着により１０００Å形成した。この素子に５～３０Ｖの直流電圧を印加し電界発光（ＥＬ）スペクトルを測定した。

３．色素をドープした素子のＥＬスペクトルはＡｌｑ３およびＮＡ－１のものとは全く異なりクマリン系色素1では青緑色、シアニン系色素2では黄色、ピラン系色素3では橙色を示すＥＬスペクトルがえられた（図２）。ＥＬスペクトルの極大波長はいずれもドーピング材料の溶液でのそれにほぼ一致すること、発光母体の励起波長で光励起した素子の蛍光スペクトルにおいてもドーピング材料の発光がみられたことからＡｌｑ３およびＮＡ－１から色素へのエネルギー移動によって色素のＥＬがえられたものと考えられる。単独膜では発光を示さない材料でもドーピング法によって発光を示したことから、発光母体とドーピング材料の組合せによって青から赤に至る有機薄膜ＥＬ素子の多色表示が期待できる。

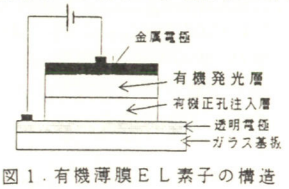
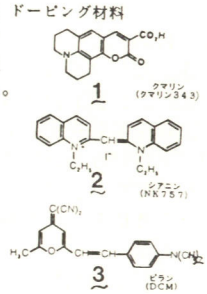


図１．有機薄膜ＥＬ素子の構造

ドーピング材料



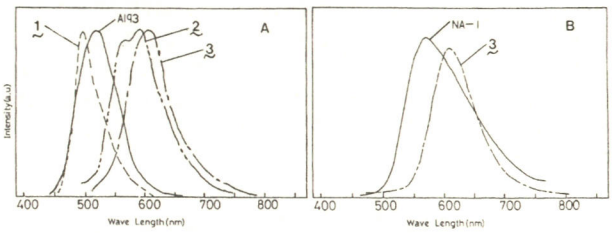


図２．素子のＥＬスペクトル
発光母体…Ａ：Alq3　Ｂ：NA-1　1～3:ドーピング材料(1～5mol%)

1）石子他、第４９回秋季応物学会予稿集7a-ZG-1/1(1988)
2）石子他、第３回高分子エレクトロニクス研究会要旨集(1989)
3）安達、斉藤他、第３６回応物関係連合講演会予稿集P209(1989)
4）C.W.Tang et al., J.Appl.Phys., 65, 3610(1989)

1F28

高分子電解質を用いたエレクトロクロミック表示素子

東京農工大学　工学部　○免田　芳生，大坂　武男，大野　弘幸，小山　昇

Electrochemical and Electrochromic Properties of All Solid-State WO_3-Prussian Blue Based Electrochromic Devices

M.Menda,T.Ohsaka,H.Ohno,N.Oyama(Tokyo Univ. of Agr.& Tech.)

（目的）　本研究では、ポリエチレンオキシドおよびポリアクリル酸から成る高分子電解質を用いた全固体型で３電極系エレクトロクロミック素子（ＥＣＤ）を作製し、そのレドックス挙動および発消色応答について評価した。

（実験）　平均分子量１０００および６０００００のポリエチレンオキシド、ポリアクリル酸およびトリフロロメタンスルホン酸リチウムの各々のキャスト溶液を均一に混合し、後に乾燥することにより高分子電解質を得た。電解質として高分子電解質、作用極および対極をそれぞれWO_3およびプルシアンブルーを用い、更に金電極を疑似参照電極とする３電極系ＥＣＤセルを作製し、サイクリックボルタンメトリーおよび６００ｎｍでの透過率変化から、レドックス挙動および発消色応答を評価した。

（結果）　作製した高分子電解質は、透明性・成膜性が良く、室温における伝導度は$10^{-6}S \cdot cm^{-1}$であった。Ｆｉｇ．１は、試作したＥＣＤセルにおいて、作用極をそれぞれWO_3およびプルシアンブルーとした時の３電極系および２電極系でのサイクリックボルタモグラムである。３電極系で得られたサイクリックボルタモグラム（Ｆｉｇ．１(A)(B)）は、溶液系で得られたものと全く類似している。一方、２電極系で得られたサイクリックボルタモグラム（Ｆｉｇ．１(C)(D)）は、お互いに原点に関して点対称であり、形および電流値に於て、WO_3を作用極とした３電極系でのものと類似している。更に、エレクトロクロミック応答性に於ても、WO_3を作用極とする３電極系と２電極系に類似性がみられた。また、電位ステップに対する透過率変化測定の結果、プルシアンブルーを作用極とする３電極系で最も良好な発消色応答が得られ、発消色応答時間は共に約５秒であった。レドックス挙動および発消色応答から、本研究で用いたＥＣＤのエレクトロクロミック応答の律速段階は、WO_3電極での酸化還元反応であることがわかった。

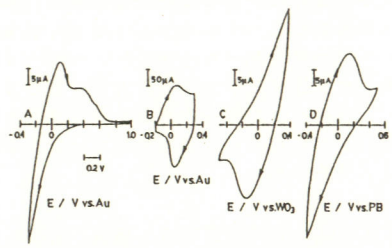


Figure.1 Typical cyclic voltammograms of (A) WO_3 electrode in the WO_3(W)/PSE(Au(R))/PB(C) system, (B) PB electrode in the PB(W)/PSE(Au(R))/WO_3(C) system,(C) PB electrode in the PB(W)/PSE/WO_3(C,R) system, and (D) WO_3 electrode in the WO_3(W)/PSE/PB(C,R) system. W: working electrode, C: counter electrode, R: reference electrode. Electrode area: 1.5 cm^2. Potencial scan rate: 10 mVs^{-1}.

1F29

希土類ジフタロシアニンを用いた全固体型ＥＣＤ

（名大・工）　○野溝文夫，桑原勝美，杉山幸三

Solid State Electrochromic Device Using Rare-Earth Diphthalocyanine

F.Nomizo, K.Kuwabara, K.Sugiyama (Nagoya Univ.)

1、目的

希土類ジフタロシアニンをEC物質とし、液体の電解質を用いた系のエレクトロクロミズムの研究は既に多数行われているが、固体電解質を用いた全固体型ECD の例は少ない。我々はEC物質にエルビウムジフタロシアニン($ErHPc_2$)、電解質としてフッ化バリウム、フッ化ランタンなどの陰イオン導電体を用いてECDを作成し、その特性を検討することを目的とした。

2、方法

$ErHPc_2$ は酢酸エルビウムと、フタロニトリルとを固相反応させた後、有機溶媒で洗浄して得られた。$ErHPc_2$ の真空蒸着は予備加熱を十分に行い、不純物を除去した後蒸着した。また、ECD セルの構成は図１のようである。すなわち、基板電極として、ITO ガラス(2cm×1cm)を用い、この上に $ErHPc_2$ 、電解質、金の順で真空蒸着をした。 ECDセル作成後は一定湿度に保持し、諸特性測定時には密封した。

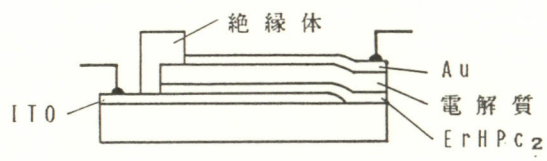


図１　ＥＣＤセル断面図

3、結果

1) $ErHPc_2$ 膜の特性　EC物質に $ErHPc_2$ 膜、電解質に 1M KCl 水溶液、対向電極にグラファイトを用いた ECD系に1.2V～0V 矩形電圧(0.5Hz) を印加したところ、30万回繰返しても顕著な劣化は認められなかった。これにより、 $ErHPc_2$ 膜は、EC物質として十分な可逆性をもつことが確認できた。

2)電解質膜の蒸着　電解質膜の真空蒸着による調製は、真空度、基板温度、蒸着速度などの条件を制御する必要がある。例えば、フッ化ランタンの蒸着では、真空度は 3×10^{-6} Torr以下基板温度は 150～200 ℃以外の条件の時には、膜にひび割れが生じ、 ECDセルを作成し電圧を印加した時に短絡の原因となった。このような検討により、透明、均一で密着性のよい膜の調製条件を確立することができた。

3) ECDの特性　作成した ECDセルは、湿度の影響を大きく受ける。例えば、電解質にフッ化バリウムを使用した場合、１日程度除湿したデシケーター中に保持するとほとんど ECD挙動を示さず電流も流れない。ところがこの ECDセルを室内の雰囲気にさらすと直ちにＥＣ挙動を示し始める。次に、湿度 100%の雰囲気に保持すればEC特性はさらに向上する。この状態でセルに繰返し2V～-2V の矩形電圧を印加すると、最初の数十回は電流波形及び光学密度変化は一定しないが、徐々に安定し可逆性がよくなった。

特 1F30

希土類ジフタロシアニン系ECDの最近の進歩

東京電機大学・理工学部　山名 昌男

Recent Development of Rare Earth Metal-Diphthalocyanine ECD's

M.Yamana(Tokyo Denki Univ.)

1. はじめに

ＥＣＤの表示部であるＥＣ表示膜に望まれる主な特性として，

1）鮮明な表示色
2）低電力駆動
3）長寿命
4）高速応答性

があげられる．最近，ＥＣＤはディスプレイばかりでなく調光素子としても使用されているので，応用を考える上で上記の特性のうち必要なものだけを考慮すればいい．しかし，３）の長寿命だけはいかなる応用に対しても必要条件になる．

マルチカラーＥＣＤとして興味のあるランタノイドージフタロシアニン（ＬｎＰｃ2）ＥＣ膜を作成する上で，上記の３，４）の要求を満たす膜の構造として，多孔性で高分子膜であることがあげられる．前者は応答特性に，後者は動作寿命に関係している．

ＬｎＰｃ2－ＥＣＤでは，酸性電解液を用いるとＥＣ反応の可逆性が向上する．特に，還元着色の特性が向上して紫色（深青色）表示が可能になる．しかし，金属フタロシアニンは酸性水溶液中での電気化学的還元反応において，金属イオンの溶解や配位子の分裂などが起きて，機能の劣化が生じてしまう．その解決策の一つに，錯体の高分子化がある．

ＬｎＰｃ2でも高分子膜を作成することで酸性電解液が使用できること，紫色還元体がより安定になることが期待できる．

ここでは，多孔性で高分子化されたＬｎＰｃ2膜の作成法について，筆者の研究状況を含めて最近の研究の傾向を述べてみたい．

2. 主なＬｎＰｃ2膜の作成法

1）真空蒸着法・・・・・・多孔性膜　(1,2)
2）ＬＢ法・・・・・・・・多孔性膜（高分子膜？）(3,4)
3）修飾電極法・・・・・・多孔性，高分子膜(5)
4）プラズマ重合法・・・・多孔性，重合膜(6,7)
5）ミセル分解法・・・・・多孔性膜，（高分子膜？）(8)

3. プラズマ重合法

長所：1)簡単に重合膜を作成できる．
　　2)複合膜の作成も容易である．
短所：1)分解生成物が混入しやすい．
　　問題点：ち密な膜になり，多孔質な構造にするには工夫が必要である．

3．1　ＣｕＰｃ重合膜（ｐｐ－ＣｕＰｃ）の作成法(6)

1）ＣｕＰｃとヨウ素の複合膜をプラズマ重合法で作成する（重合膜）．
2）アルコール中でヨウ素を溶かす（多孔性構造）．
3）ＥＣ膜の作成

3．2　ＹｂＰｃ2重合膜の作成法(7)

目的：プラズマ重合膜の作成段階で多孔性と重合度を制御する．
　　制御条件：プラズマ電力，成膜速度
結果：多孔性重合膜の作成
今後の課題：重合度の大きい，多孔性膜の作成

参考文献

1.H.Yamamoto,M.Noguchi, M.Tanaka; Jpn.J.Appl.Phys.23 (1984)L221.
2.N.Egashira, H.Kokado;Jpn.J.Appl.Phys;25(1986)L462.
3.S.Besbes,V.Plichon,J.Simon,J.Vaxiviere;J.Electro-anal.Chem.237(1987)61.
4.H.Yamamoto,T.Sugiyama,M.Tanaka;Jpn.J.Appl.Phys.24 (1985)L305.
5.福沢孝久，小山俊樹，増田悦子，英謙二，白井王芳; Polym.Prepr.Japan 36(1987)1964.
6.Y.Osada,A.Mizumoto;J.Appl.Phys.59(1986)1776.
7.M.Yamana,K.Kanda,N.Kashiwazaki,M.Yamamoto,T.Nakano Jpn.J.Appl.Phys. (1989).

1F32

高分子電極対を用いたハイドロゲルの膨潤度制御

キヤノン中央研究所 ： 湯浅 聡、富田佳紀

Electrochemical Contraction of Hydrogel Particles by the use of Polymerelectrode

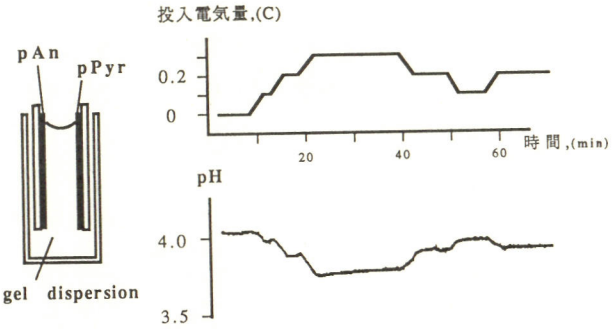
S.Yuasa, Y.Tomida (Canon Research Center)

1．ある種の高分子ハイドロゲルはこれを浸漬する液体のpH等に依存して膨潤度が著しく変化することが知られている。そこで浸漬液組成の簡便な制御法が開発されるならばハイドロゲルを作動物質とするメカノケミカル・アクチュエータは有望と考えられる。我々は伝導性高分子電極を陽・陰両極として両者の電気化学的ドーピングを行い電解液の組成を変化させることによりハイドロゲルの膨潤度のコントロールを行うことを試みた。

2．高分子電極としてはアニリン及びピロール、N-メチルピロールの重合体を用いた。それらは、アニリンの酸性水溶液あるいはピロール類のアセトニトリル溶液からの電解酸化重合により3cm²のPt箔上に形成した。さらにポリアニリンについては作成後逆方向の電流により一部還元した。これらの電極をレーザー散乱測定用4面透明ガラスセルの対向面に固定し，図に示すような通電セルとした。

ハイドロゲルはアクリルアミド-アクリル酸-メチレンビスアクリルアミド共重合体をオイル中で水溶液から懸濁重合して得た球状粒子を用いた。このハイドロゲルを硫酸ナトリウムを含む硫酸酸性アセトン水溶液に分散させて上記のセルに3 ml満たして，攪拌しながら高分子電極に通電した。微小pH電極を挿入して溶液pHと各電極電位をモニターし，所定時間後攪拌を停止してレーザー散乱によりゲル粒子の平均粒径を測定した。また，粒径については一部のサンプルを顕微鏡観察することでも確認した。

3．[pH変化] 上記の電解セルにおいてポリアニリンを陽極、ポリピロールを陰極として通電すると溶液のpHの低下がみられた。逆方向の通電によりpHは回復した。（下図）



[粒径変化] 初期平均粒径70 μmの分散ゲル粒子はポリアニリンを陽極とした200m Cの通電により 8μmに収縮した。逆方向の通電によりゲル粒径は初めの大きさに戻った。

	初期値	200mC通電後
光散乱法	70μm	8 μm
光顕観察	41μm	8.1μm

以上のように高分子電極/高分子ゲル/高分子電極という構成で，通電によりハイドロゲルの膨潤度を変化させることが可能であることが示された。

1F33

プロトン導電性セラミックスを用いた硫化水素熱分解ガスからの水素分離

（名大工）岩原弘育 （阪大工）内田裕之 （鳥取大工）○安本栄一，江坂享男

Hydrogen Separation from Pyrolyzed Hydrogen Sulfide Using Proton Conducting Ceramics

H.Iwahara (Nagoya Univ.) H.Uchida (Osaka Univ.) E.Yasumoto, T.Esaka (Tottori Univ.)

1．目的 高温型プロトン導電体を電解質隔壁とし、これに直流を通電すると、種々の混合ガスから純粋な水素を電気化学的に抽出する水素ポンプが構成できる。本研究では、石油の脱硫過程において副生する硫化水素を有効に利用するために、先に当研究室で見出された高温型プロトン導電体 $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ [1] を電解質とした高温型水素ポンプで、硫化水素の熱分解混合ガスから、水素を分離し回収することが可能かどうかについて検討した。

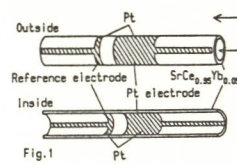


Fig.1

2．方法 プロトン導電体としては、$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ 組成の緻密な管状焼結体(TYK製、外径10mm、内径8mm、長さ180mm)及び、当研究室で調製した円盤状焼結体(直径12mm、厚さ0.5mm)を用いた。管状電解質には、Fig.1 に示したように白金ペーストを電極として焼き付けた。これを電気炉中に固定後、750℃ に保ち電解質外側に硫化水素ガスを、内側にArキャリアガスを流して通電し、内側に抽出される水素の量をガスクロマトグラフにより測定した。円盤状電解質では、この片面に白金をもう一方に白金またはニッケルを約0.5cm²に焼き付けた。これをガラスパッキングを介して磁製管ではさみつけ、２つのガス電極室を持つテストセルを構成し、管状電解質の場合と同様に水素分離を行った。

3．結果 Fig.1 に示したセルに通電すると、Ar側に水素の発生が確認できた。Fig.2は、この時のAr中に抽出された水素発生速度を通電電流に対して示したものである。これより、このような低電流域(20mAは約2.4mA/cm²に相当)では、破線で示した理論値に近い電流効率（約90％)で、また少なくとも15時間程度は、安定に水素を分離できることがわかった。これよりも高い電流を流すと電位が安定しなくなり電流効率が落ちてしまった。通電後H_2S側(アノード)の白金中にPtSの生成がみられたので、次に円盤状電解質を用いてアノード材の検討を行った。Fig.3 に、白金とニッケルを用いた場合の水素発生速度を比較して示した。ニッケルでは白金よりも少し電流効率が低下した(約80％)。しかし安定性の面では、両者ほとんど差はなかったので、安価なニッケルが実際の使用には有利と考えられた。講演では、硫化水素中の水蒸気分圧の影響や電解質に $BaCe_{0.90}Nd_{0.10}O_{3-\alpha}$ を用いた場合についても報告する予定である。

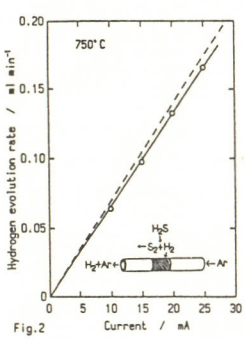


Fig.2

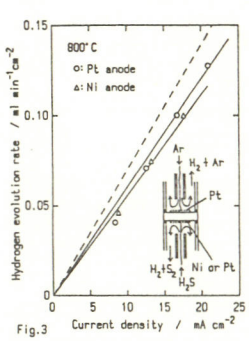


Fig.3

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

1F34

強磁場作用下における海水のMHD効果

（神船大*、阪電通大**、阪大基礎工***）○竹本　保幸*、広井　政男*、山崎　直樹*、室谷　正章**、多田　栄一***

MHD Effect of Sea Water in Strong Magnetic Field

Y.Takemoto*, M.Hiroi*, N.Yamazaki*, M.Muroya** and E.Tada***
(*Kobe Univ. of Mercan. Marine, **Osaka Electro-Commu. Univ., ***Osaka Univ.)

1．目的　1960年代にローレンツ力を動力源とした電磁推進船（EMT船）が提案され、1979年には超電導EMT船(ST-500)の航行実験が試みられた。[1] EMT船が航行すると、推進機中を通過する海水は電磁流体力学で定義されるMHD効果を受ける。そこで船の速度とこのMHD効果とは密接に関係するがその詳細は明らかでない。そこで本研究では、流れのある海水に強磁場（上限5テスラ（T））と通電による電場が直行したときに生ずるローレンツ力の流れに与える影響および電気分解について研究した。

2．方法　試薬特級の塩化ナトリウムと精製水とから3.5 %の食塩水（疑似海水）を調製し、これを図1の1次タンクより、2.61～4.34 l/min.(24.5±0.5℃)の流量で図中の電極間［Y字型セル（陽極：ベルメレック社製DSE◇、陰極：Pt／Ti）］に通電し、5Tの磁場を作用させたのち所定の電流(0.6 ～ 2.4 A)をそれと直行するように通電した。この時の電解電圧、残留塩素濃度（よう素滴定法）、及びローレンツ力の流量に与える影響を、0Tでの流量とその流れに5Tの磁場が作用した時の押し流し量（流量増加）より測定した。尚この時の流量は通電開始後50秒後から10秒間の流量を測定した。

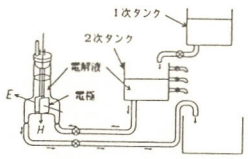


図1

3．結果

3.1 磁場の作用による流量の変化（MHD効果）を測定し図2に示す。縦軸には5Tと0Tの流量の差を、横軸には電流密度をプロットした。電極間を電解液が2.61 l/min.(0T) の流量で通過する時、5Tの磁場と2.4 A(4000 A/m²) の電場が作用し、ローレンツ力が流れと順方向に作用すると、流量が2.85 l/min. と増加する（MHD効果）。電流密度の増加に伴って流量は増加し、その差はおおむね比例的に増加しており、MHD効果が顕著となる事がわかる。また流量3.29 l/min.(0T) については2.61 l/min. のそれに比べ勾配が小さくなるが、おおむね2.61 l/min. のそれと同じ事が言える。さらに、流量が増加し4.34 l/min.(0T) の流れに、5Tの磁場が作用すると、2.61及び3.29 l/min. のような流れに対するMHD効果が不明瞭となっている。

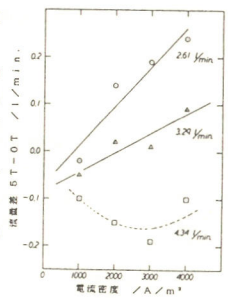


図2

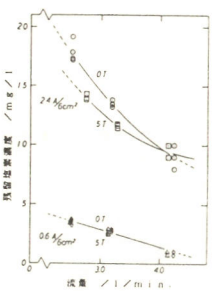


図3

3.2 食塩水の電解時に強磁場が作用すると、陽極での塩素発生量が抑制される事は既に報告した。[2] そこで電極間の電解液が流動し、MHD効果の作用する場合の流量と残留塩素濃度との関係を図3に示す。0.6 Aを通電(1000 A/m²)し、しかも5Tの磁場が作用した時の残留塩素濃度は、磁場の作用しない時のそれに比べて顕著な差が見られない。しかし、図から明らかなように2.4 A/m²(4000 A/m²) となると、5Tでのそれが0Tでのそれより低くなり、前報[2] と同様の結果を得た。この結果からEMT船が航行する場合、通常（0T）の食塩水電解に比べ、塩素発生量が若干抑制される。また図2のMHD効果が顕著となる流量領域で、残留塩素濃度に対する0Tと5Tの流量の差が顕著となっている。

1)A.Iwata,Y.Saiji and S.Sato,Proc.ICEC 8,(1980),P.775.
2)M.Hiroi,M.Muroya,E.Tada and Y.Takemoto,Proce.of Osaka Univ.Inter. Symp.,"New Develop.in Appl.Superconductivity",October,(1988),P.692.

1F35

超電導電磁推進船へのガス拡散電極の適用（２）

山梨大学工学部　○武田智裕、古屋長一

Utilization of Gas-Diffusion Electrodes for a Superconducting Electromagnetic Ship Propuision (2)

T.Takeda,N.Furuya(Yamanashi Univ.)

（目的）超電導電磁推進船の電極板に金属電極を使用すると、電極板表面で海水が電気分解して水素と塩素が発生し、そのまま放出される。従って、ガス発生のためのエネルギーを無駄にしているだけでなく、海水中に溶解した塩素ガスは環境問題を引き起こす。これらの欠点を解消する方法として、金属電極の代わりにガス拡散電極を使用してみた。これによって海水中に水素と塩素の発生を抑え、省エネルギーかつ環境問題を起こさないので、極めて有効であった。[1] また、電極の耐久性向上のために種々の改良を施し、最終的に２～３週間の耐久性が確認された。[2] しかし、これまでの結果はFig.1に示す装置のように、電極面積2.4cm²、電極の極間20mm、内部の最大磁束密度約4000ｶﾞｳｽという小型の実験装置を使用しての結果である。

今回は、実際に推進装置を考案作製し、模型船にとりつけて航行させることを試みた。

（実験）ガス拡散電極はロールプレス法[3] で作製した。推進装置をFig.2に示す。永久磁石の両側の隙間にガス室を作製し、その上に電極面積20cm²のガス拡散電極を貼付して、電極の極間70mmの推進装置を作製した。永久磁石の内部体積は140cm²、内部磁束密度は、最大5600ｶﾞｳｽで最低でも5000ｶﾞｳｽ以上である。この推進装置を船に想定した発泡スチロールに取り付けた。模擬海水として3%NaCl水溶液を水槽に満たし、推進装置を取り付けた船を浮かべた。永久磁石は、通電電流を流さないため、また、腐食を防ぐために塗料を何重にも塗って絶縁した。外部からアノードに水素、カソードには酸素を供給して通電実験を行なった。また、温度は室温とした。

（結果）推進装置を取り付けた船は、海水中にガスを発生させずに低い電解電圧で通電出来た。電流密度を上げてやると水流が発生し極低速ながら船は推進したことが確認された。体積当りの推進力は、電流密度と磁束密度に比例することから、推進装置の長さを長くすることや、永久磁石に替えて超電導磁石を使用することで推進力は大幅に上昇すると考えられる。

ガス拡散電極は、省エネルギーかつ環境問題を起こさないで超電導電磁推進船に搭載可能であることが実証された。1)古屋、武田、電気化学協会第55回大会講演要旨集、P1、(1988)　2)武田、古屋、同56回大会、P36、(1989)　3)本尾、渋谷、古屋、同53回大会、P3、(1986)

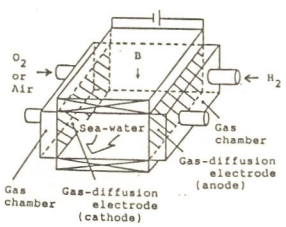


Fig.1

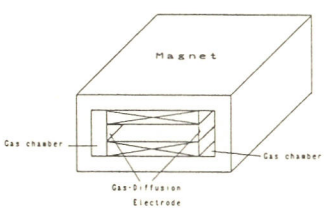


Fig.2

2F03

電極界面物性に着目したＳＴＭの応用（Ｘ）－ＳＥＲＳ現象に相関させたＡｇ電極表面観測－

（東大工、新日鐵*）　○ 酒巻健司、伊藤公紀、藤嶋　昭、田中将元*、山崎修一*

Applications of STM to Electrochemistry with the Aim of Interfacial Physical Property of Electrode (X)

(The Univ. of Tokyo, NSC*) Kenji Sakamaki, Kiminori Itoh, Akira Fujishima, Masamoto Tanaka*, Shuichi Yamazaki*

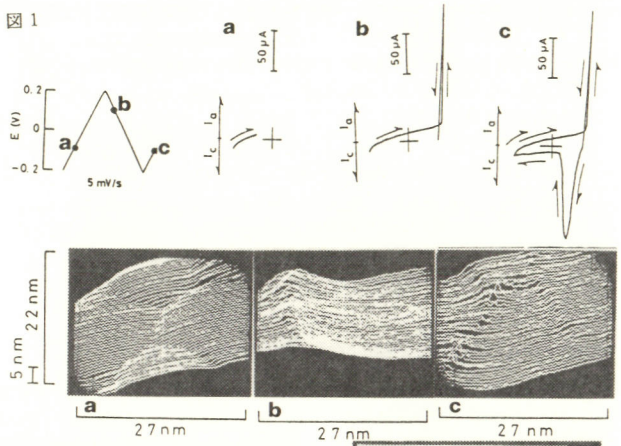
１．これまでの電気化学体系において、電極の電位、電流規制、あるいは、半導体のバンド構造を利用した反応制御が行われてきた。しかしながら、電気化学反応のダイナミックな追跡や、表面電子状態[1]、反応種との相互作用の状態等の電極界面物性に関する情報が待たれている。これらの研究対象を攻究するうえで、ＳＴＭ／Ｓはその有効な戦略となる。本報告では、[1]電極表面粗さが主要な発現因子であるＳＥＲＳ現象に相関させたＡｇ電極表面観測、[2]遷移金属カルコゲナイドに見られる電極表面上の電荷密度波（ＣＤＷ）観測、層状結晶状態を活用した電気化学的インターカレションによる表面電子雲の挙動について報告する。

２．開発した電位設定下での in-situ ＳＴＭ は、既報のものを用いた。[2] さらに、電気化学測定用に改良した市販のナノスコープ（Ⅱ）も併用した（次報で詳細に報告）。

３．[1]機械研磨後の pc-Ａｇを電気化学的なカソード処理（-1.4 V vs. SCE in 0.1M KCl, 1hr）により清浄な表面を用いて、0.1M KCl 中でのシングルＯＲＣにおける電極表面のダイナミックな挙動を電位設定下 in-situ ＳＴＭで追跡した。図１にそれぞれの電極電位波形と各電位でのＳＴＭ像を示した。平坦な楕円形状の特異的なＡｇ表面構造（ａ：-80 mV vs. Ag/AgCl）のステップエッジにＡｇＣｌ[x]が電析している（ｂ：+140 mV）。さらに、還元過程を経たシングルＯＲＣ後の電極表面上（ｃ：-80 mV）には、たらい底周辺のステップエッジに残存するＡｇＣｌ[x]クラスターおよび還元したＡｇによるスパイク状の波形がみられる。Ａｇ表面のラフネスはシングルＯＲＣにより増大し、ＳＥＲＳ効果を観測するうえに有効であることが明らかにされた。

[2] 1T-ＴａＳ（NC相）の(13)[√3a×(13)]√3aのＣＤＷ超格子構造および六角形のスーパーセルが鮮明にみえ（大気中、303K）（図２）、さらに原子スケールの欠陥およびＣＤＷの境界も観測された。ＤＡ number を考慮した各種溶媒中、および Ag/AgNO[3]/TaS[2]、Cu/CuNO[3]/TaS[2] 系について現在研究を進めている。

図１



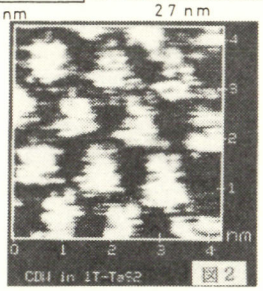


図２

1)Surf.Sci., in press.,
2)Bull.Chem.Soc.Jpn.,62,2890(1989)
3) J.Vac,Sci.Technol.,A, in press.

2F04

電位制御下 In-situ STM による層状化合物半導体電極の観測（Ⅰ）

東京大学工学部　○日隈弘一郎、酒巻健司、伊藤公紀、藤嶋　昭

In-situ STM Observation of Layer-type Semiconductor Electrodes under Potentiostatic Control (I)

(The Univ. of Tokyo) Kouichirou Hinokuma, Kenji Sakamaki, Kiminori Itoh, Akira Fujishima

１．電極界面をその場でキャラクタリゼーションするうえで、赤外、ラマン分光法等の光学的手法や、エリプソメトリー等が、広範に用いられてきた。近年開発されたＳＴＭは、電極界面の諸情報をビジュアルに映し出す有効な手段として電気化学の分野に注目されつつある。ＳＴＭの基本的な構成要素に従来の三電極系の対極、及び参照電極を付与させた四電極体系の組み込みが重要な因子となる。ここでは、開発されたＳＴＭに基づいた卓越したデータプロセッシングを有する市販の簡易なＳＴＭ装置の電気化学への改良とともに、清浄かつ平坦な表面が容易にえられる層状化合物を対象とした電位設定下、In-situ STM 観測について報告する。

２．ＳＴＭ観測には、ナノスコープ（Ⅱ）（DIGITAL INSTRUMENTS）を使用した。溶液中での観測用にガラスあるいはエポキシ樹脂でコートした Pt-Ir tips （LONGREACH SCIENTIFIC RESOURCES）を用いた（探針先端のインピーダンス：２０ＭΩ、１μm 露出）。さらにナノスコープ用ＸＹステージ、および新型セル用に、StandAlone microscope を活用した。

３．電気化学測定用ＳＴＭの粗動機構として、探針が試料電極に対して上方から近接する方式でなければならない。参照電極としては、電気化学体系において汎用のＳＣＥ、あるいは、銀／塩化銀電極等の well-define されたものが望ましい。さらに溶媒として、従来良く用いられている水溶液、非水溶液が採用できるように、セルの材質としてテフロンを用いた。また、有機溶媒用に、セル構成には接着剤を用いず、すべて機械止めとした。これは、ユニットの剛性を高めるうえでも重要である。また、各測定における試料表面の清浄、および交換の容易さを考慮した。定電流測定モードにおいて、トンネル電流以外の電流の寄与を低減させるために、探針露出面積、試料電極面積の微小化をはかるとともに、電解液濃度も希薄にした。各測定において、バックグラウンドの電流値は、<< 0.3 nA であった。電極反応に影響を及ぼす対極の配置も考慮した。溶存酸素の影響を除去するために、完全脱気を検討している。図１に10mM Na[2]SO[4] 中でのn-MoS[2] ＳＴＭ像、図２に StandAlone microscope を用いた 電気化学用ユニットを示した。

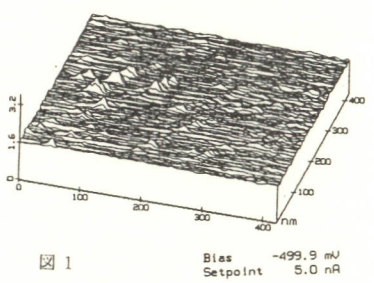
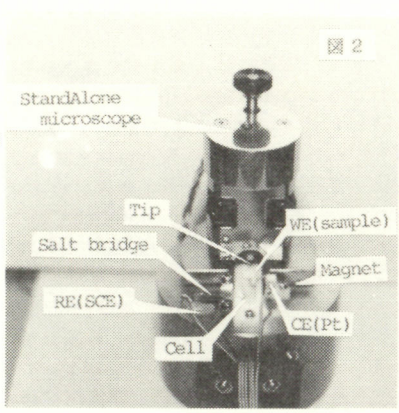


図１

図２



2F05

電気化学用ＳＴＭシステムの開発と電極反応のin-situ連続観察

北海道大学理学部　○魚崎　浩平、福田　雅史、喜多　英明

Construction of an STM system for electrochemical study and in-situ, real time monitoring of electrode surfaces

K.Uosaki, M.Fukuda, H.Kita (Hokkaido Univ.)

【目的】走査型トンネル顕微鏡（ＳＴＭ）は真空中のみならず、大気中や電解質溶液中でも非常に高い分解能で、導電体の表面構造を簡便に観察可能な装置として注目を集めている。特にこれまで不可能であった電極表面の in-situでの高分解観察が可能である事から、電気化学研究において画期的な手段である。本研究では比較的安価に入手できる市販のＳＴＭ装置を、自作のポテンショスタット、ＰＣＭデータレコーダおよびコンピュータと組合せ、電極表面の in-situ連続観察が可能な電気化学用ＳＴＭシステムを構築し、いくつかの電気化学測定を行った結果について報告する。

【装置】今回製作したシステムはすでに報告ずみのもの[1,2]を改良したものである。ＳＴＭ本体には市販の装置(NanoScope Ⅰ)を用いた。電気化学系での測定を行うために、探針と試料の電位を参照電極に対して独立に制御可能なポテンショスタットを自作した。今回のポテンショスタットでは外部からの電位入力も可能である。データはＰＣＭデータレコーダを用いてＶＣＲに連続記録した。またパソコンへのとりこみ、ハードコピー出力（ラインスキャン、濃淡像）用ハード、ソフトも作成した。

【結果】図１、２は２ml $HClO_4$中での白金多結晶のＳＴＭ像である。酸化層生成後還元する事により、構造変化が起こる様子が明確に観測される。図１ではバラレルリッジ、図２ではドーム構造が成長している。基板構造や電位の成長に及ぼす影響は今後の検討課題である。その他の例についても報告する。

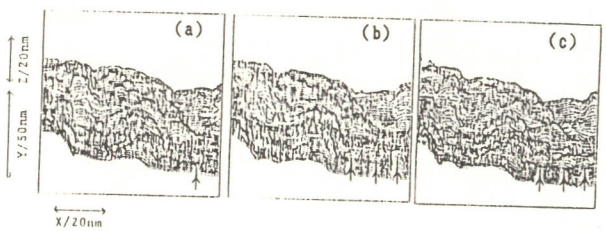


図１　白金電極表面のＳＴＭ像　950mV(vs.Pt)から-350mVにパルス後　(a)45秒　(b)2分56秒　(c)15分19秒

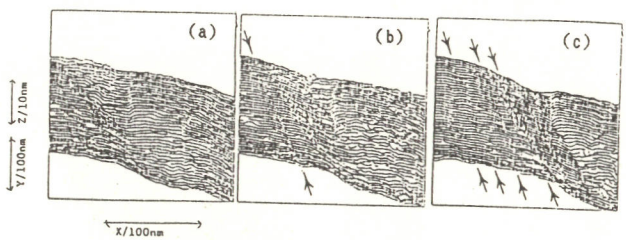


図２　白金電極表面のＳＴＭ像　1500mVから-1100mVにパルス後　(a)8分50秒　(b)9分10秒　(C)9分20秒

1. K.Uosaki and H.Kita, J.Electroanal.Chem., 259, 301(1989)
2. 魚崎、福田、喜多、電化第56回講演要旨集、2A09 (1989)

2F06

原子レベルでの白金電極表面のin-situ ＳＴＭ測定

（東北大工・山梨大工*）　○板谷 謹悟　菅原 静朗　指方 研二　古屋 長一*

In-Situ STM Observation of Platinum Single Crystal Surfaces with Atomic Resolution

K. Itaya, S. Sugawara, K. Sashikata, N. Furuya* (Tohoku Univ., * Yamanashi Univ.)

1．目的：貴金属は優れた触媒機能を有するばかりでなく、それ自身は不活性で安定であることから電極として広く用いられている。これらの単結晶表面の構造を原子レベルで観察することは電極溶液界面で進行する電極反応の機構を解明する上で極めて重要である。演者等はこれまでに走査トンネル顕微鏡（ＳＴＭ）を用いて白金単結晶（１１１）表面の極微細構造を、水溶液中でその場（in-situ）測定した結果を報告してきたが[1]、ここでは白金単結晶（１１１）表面の、電気化学的活性化処理による構造の変化を電解質溶液中で in-situ ＳＴＭ測定により詳細に検討した結果について報告する。

2．実験：白金単結晶の作製　白金単結晶は Clavilier等の方法[2]によって作製した後、約1000 ℃の水素-酸素炎でアニールを行い、水素飽和の超純水中で急冷してからPt(111)面のファセットをＳＴＭ測定に用いた。

電気化学的活性化処理　白金電極の電位を0.1 N H_2SO_4 溶液中で、酸素発生電位(1.5 V vs. RHE)及び水素発生電位(0.05 V vs. RHE)間で掃引することにより、電極表面の活性化処理を行った。

ＳＴＭ測定には、溶液中で測定を行うためにセイコー社製SAM3100と自作のバイポテンショスタットと併せて用いた。

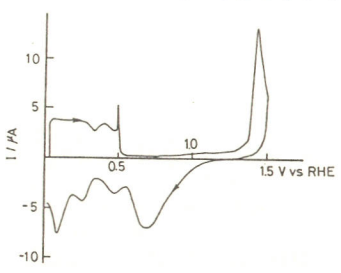


図１　0.1 N H_2SO_4 溶液中Pt(111)面のCV

3．結果及び考察：図１に 0.1 N H_2SO_4 溶液中でのPt(111)面のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。+0.05V ～+0.5V vs. RHE の領域に、硫酸溶液中でPt(111)面に特有の水素吸脱着波が認められる。この水素吸脱着波は単結晶試料をＳＴＭ測定用セルに装着して２時間後にも明瞭に現れており、清浄なPt(111)面がＳＴＭ測定中に被毒されないことが示された。図２に活性化処理を行う前の 0.1 N H_2SO_4 溶液中でのPt(111)面のＳＴＭ像を示す。Pt(111)表面には幅20-50nm の平滑なテラスと白金１原子に相当する高さ約0.23 nm のステップが観察され、Pt(111)面が原子レベルで平滑なことが明らかになった。この後、活性化処理を５回繰り返してＳＴＭ測定を行うと、ステップの位置は活性化処理前後で変化しないが、平滑であったテラス面上に直径3-5 nm、高さ1-2原子に相当するドーム状構造が出現した。これはテラス部分の数原子層のPt原子が活性化処理に伴うPt酸化物の形成とその還元の繰り返しにより再配列を起こしたためと考えられる。

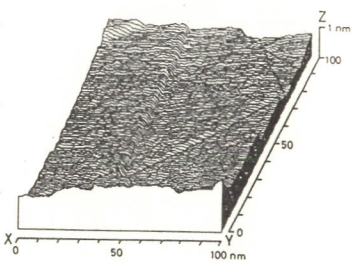


図２　活性化前のPt(111)面のSTM像

文献：1)S. Sugawara and K. Itaya, J. Chem Soc., Faraday Trans. 1, 85 1651(1989).　2) J. Clavilier, et al., J. Electroanal. Chem., 107, 205(1980).

2F07

白金表面への原子・分子吸着

（東北大工・山梨大工*） ○指方 研二　菅原 静朗　板谷 謹悟　古屋 長一*

STM Observation of Adsorbed Molecules

K. Sashikata, S. Sugawara, K. Itaya, N. Furuya* (Tohoku Univ., * Yamanashi Univ.)

1．目的：　貴金属単結晶表面のように精密に制御された表面の構造およびそこへの吸着原子・分子の状態を直接観察することは、表面で生ずる種々の過程の基本的知見を得る上で重要である。これまで結晶表面の原子配列はＬＥＥＤ等の分光学的手法によって研究されているが、ここでは白金単結晶の基本的低指数面の表面構造と、単結晶表面上に吸着した原子・分子をＳＴＭにより観察した結果について報告する。

2．方法：　白金単結晶の作製　白金単結晶はClavilier等[1]の方法によって作製し、所定の面を切り出して機械研磨を行い、最後にアニールで仕上げた。

ＳＴＭ測定　試料表面のＳＴＭ測定は自作のＳＴＭユニットを用い、空気中および電解質溶液中で行った。電解質溶液中の測定ではバイポテンショスタットにより、試料および探針の電位を参照電極に対し個別に設定した。

3．結果：　1）白金単結晶清浄表面　図１に0.1N H_2SO_4 溶液中でのPt(111)面のＳＴＭ像を示す。幅数10nmの平滑なテラスと白金１原子の高さに相当するステップが認められ、Pt(111)面が原子レベルで平滑なことがわかる。一方図２に0.1 N H_2SO_4 溶液中でのPt(100)面のＳＴＭ像を示す。表面にはテラスおよび平行に走るステップが観察され、Pt(100)面が平滑な表面を有していることが示された。この他にPt(110)面についても同様の検討を行った結果、表面は平滑であることが明らかになった。白金単結晶電極は、(111)、(110)、(100)面のように指数面の違いに応じて水素吸脱着のCVが著しく異なることが知られており、この相違は単結晶表面の原子配列の違いに起因するものと考えられる。現在、各低指数面の表面原子の配列状態を詳細に検討している。

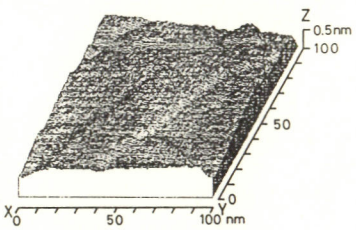


図１ Pt(111)清浄表面のＳＴＭ像

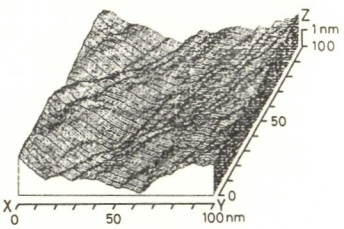


図２ Pt(100)清浄表面のＳＴＭ像

2）吸着Ｉ原子　白金単結晶(111)面上の吸着Ｉ原子は（$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$）構造をとることが報告されている。[2] 演者等はPt(111)面上に吸着したＩ原子を空気中でＳＴＭ測定し、Ｉ原子像を得ることに成功しているが、更に詳細な検討を進めている。

3）その他の吸着原子・分子　Hubbard等[3]によりＳ原子が Pt(111)面上に（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$）構造で吸着することが報告されている。また、CO分子がPt表面に吸着することは広く知られており、これらの原子・分子の吸着についても検討を行っている。

文献：　1)Clavilier, et al., J. Electroanal. Chem., 107, 205 (1980). 2)Hubbard, et al., ibid, 150, 165(1983). 3)Hubbard, et al., Langmuir, 5, 123(1989).

2F08

単結晶Au電極表面のin-situ ＳＴＭ

東北大学工学部　○本棒英利　指方研二　菅原静郎　板谷謹悟

In-situ STM observation of Au single crystal surface

H. Honbou, K. Sasikata, S. Sugawara, K. Itaya (Touhoku Univ.)

1．目的　演者らは原子レベルの解像力を有するin-situ ＳＴＭを用い白金及び金電極表面の構造に関して現在検討を進めている。[1)2)] 金単結晶表面に関してはKolb[3]、Chidsey[4]等により最近報告がなされていが、ここでは金単結晶(111)面を試料電極として用い、電気化学的活性化処理による構造の変化をin-situ ＳＴＭ測定により詳細に検討した。

2．方法　ＳＴＭ測定には当研究室で開発した液体中用ＳＴＭ装置を用いた。電気化学セルは試料、参照電極、対極及び探針の４極で構成されており、試料、探針の電位はバイポテンシオスタットにより個別に制御し、同時に電気化学測定も行った。試料である金単結晶はClavilier等の方法により作製し、Au(111)面を水素－酸素炎でアニール処理し清浄面を得た。

3．結果　Au(111)清浄面：　図１に0.1N $HClO_4$ 水溶液中におけるAu(111)面のＳＴＭ像を示す。試料及び探針の電位はそれぞれ0.67V、0.85V vs. NHEに設定した。作製されたAu単結晶(111)面には幅500～2000Åにわたる極めて広いテラス、また、2.5、4.9、7.3Åの1～3原子の高さに相当するステップが確認された。さらに、ダイアトミックステップの一部がモノアトミックステップ2段に分離する部分が観察された。以上の結果よりAu(111)面は極めて平滑であることが示され、Pt(111)面同様、原子レベルの解像力でAu(111)面のＳＴＭ像を得ることに成功した。

活性化処理によるAu(111)表面の変化：　試料電位を酸素発生電位(1.9V vs. NHE)まで掃引し酸化物還元後(0.8V vs. NHE)、ＳＴＭ測定を行った。活性化直後のＳＴＭ像より、直径数10Å程度のピットがテラス上に形成されることが観察された。さらに、活性化直後及び数十分後のＳＴＭ像を比較すると、比較的小さなピットは消失する傾向が示された。これらの現象は先にChidseyら[4]が報告した結果と一致し、現在詳細な検討を進めている。

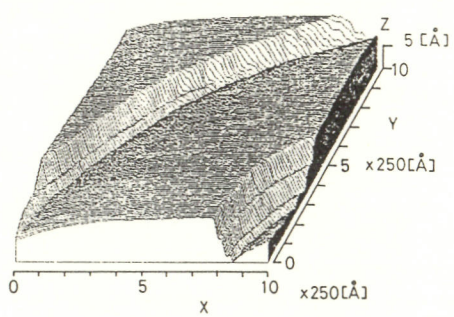


図１ Au(111)清浄面のＳＴＭ像

文献　1)S. Sugawara, and K. Itaya; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 85 1351 (1989). 2)K. Itaya, S. Sugawara, K. Sasikata, and N. Furuya; J. Vac. Sci. Technol. A, in press. 3) J. Wiechers, T. Twomey, and D. M. Kolb; J. Electroanal. Chem., 248 451 (1988). 4)D. J. Trevor, C. E. D. Chidsey, and D. N. Loiacono; Phys. Rev. Lett., 62 929 (1989).

2F09　　新規な電気化学用ｉｎ－ｓｉｔｕ　ＳＴＭ装置開発

セイコー電子工業㈱、＊東北大学工学部　○冨田英介、板谷謹悟＊、宮田千加良、石原健一郎、山本浩令、鹿倉良晃

Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ　ｏｆ　ｉｎ－ｓｉｔｕ　ＳＴＭ　ｆｏｒ　ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｓｔｒｙ

E. Tomita, K. Itaya*, C. Miyata, K. Ishihara, H. Yamamoto, Y. Shikakura (Seiko Instr. Inc., *Tohoku Univ.)

【緒　言】

近年、走査型トンネル顕微鏡（ＳＴＭ）が水溶液中ｉｎ－ｓｉｔｕ測定装置として使用可能であることが明かになり（１，２）、広範囲な応用が期待されている。我々は、ＳＴＭ用電気化学セル及びガラスコート探針、バイポテンショスタット、ＳＴＭユニットを新規に開発し、既開発のＳＴＭ制御系と組み合わせることで、溶液中ｉｎ－ｓｉｔｕ　ＳＴＭを構成し、基礎データを得ている。

【装置の概要】

図１は、電気化学ＳＴＭのブロックダイアグラムを示す。バイポテンショスタットを用いて試料と探針の電位を同時に制御することで、ＳＴＭ測定及び電気化学測定をｉｎ－ｓｉｔｕ　リアルタイムで実行でき、コンピュータにより各種のデータ処理ができる。Ｚステージにより、探針をトンネル領域へ接近させている。図２は、ＳＴＭ用電気化学セルを示す。参照電極はＡｇ／ＡｇＣｌ、対極はＰｔを用いた。探針は、ＰｔまたはＰｔＩｒを電解研磨し先端数ミクロンを除く全体をガラスコートしたものを用いた。

【測定例】

図３は、１０ｍＭ　ＫＣｌ（０．５ｍＭ　$NaAuCl_4$）水溶液中、グラファイト上のＡｕ電析のＳＴＭ像である。探針５０ｍＶ、試料０Ｖ（ｖｓ　Ａｇ／ＡｇＣｌ）、トンネル電流２ｎＡである。平坦なグラファイト表面に、Ａｕクラスターが電気化学的に析出した様子を、明確に観察することが出来た。

1) K. Itaya and E. Tomita, Surf. Sci. 201(1988)L507.
2) K. Itaya, S. Sugawara and K. Higaki, J. Phys. Chem. 92(1988)6414.

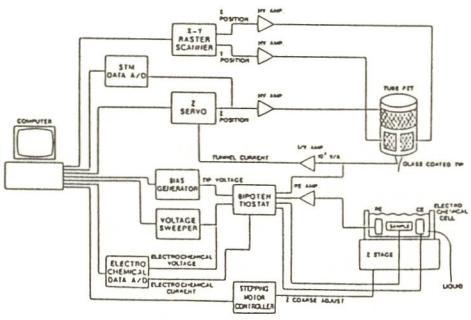


図１．電気化学ＳＴＭブロックダイアグラム

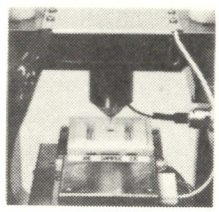


図２．ＳＴＭ用電気化学セル

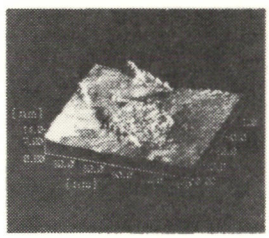


図３．Ａｕ電析のＳＴＭ像

特 2F10

剪断変形を利用したＳＴＭと走査型超音波探針顕微鏡

青山学院大学理工学部物理学科　魚住　清彦

STM Using Shear Deformation and Scanning Tip Ultrasonic Microscope

Kiyohiko Uozumi, Aoyama Gakuin University, College of Science and Engineering.

[１] 剪断変形を利用したＳＴＭ

1.1 装置　われわれは、将来の拡張性を考慮し、試料ステージとは独立した三次元粗動機構を持つＳＴＭの作製を行なった。従来使用されてきた静電吸着と圧電体の伸縮を利用したラウスに代わって、圧電体の剪断変形と伸縮変形を利用した新方式のウォーカを開発し、コンパクトなＳＴＭ（図１）を作製した。仕様は、

① 試料台: 15 mmφ、5 mm×5 mm の任意の位置を観測可能。

② 本体: 約 45 mm 立方、粗動 x, y ±2.5 mm, z 1 mm

③ スキャナー: 最大 400 nm×400 nm、剪断変形利用

④ 走査速度: 1 フレーム 200 (400) 本、2.5 (5.0) s/フレーム

⑤ UHV 中使用可能

1.2 観察例　空気中劈開した MoS_2 上に、トラップ付きの拡散ポンプにより 10^{-4} Pa に排気した真空槽中で金を 0.12 nm 蒸着して大気中に取り出し、再びＳＴＭ真空槽にいれ、10^{-5} Pa の真空中で撮った島状金膜のＳＴＭ像を図２に示す。アナログ的に高さ変調、及び輝度変調をかけて撮った像である。金が最大５層、層状に成長して平坦な島が形成され、その上に成長した数個の金原子のピラミッドも観察される。

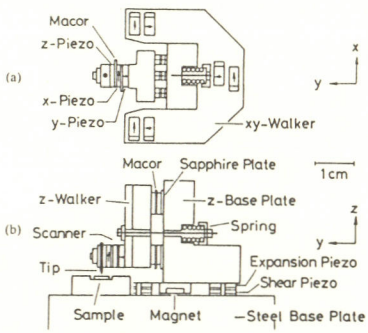
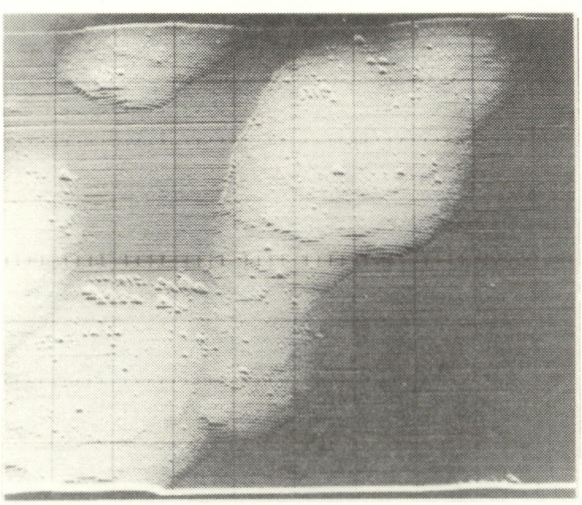


図１　３次元粗動機構を持つＳＴＭ



4.4 nm/div　　探針 0.4 V, 1 nA 定電流像

図２ MoS_2 劈開面上の Au (0.12 nm厚)

[２] 走査型超音波探針顕微鏡

ＳＴＭ探針の先端の接触を nm の感度で検出できれば、ＳＴＭも同時に可能な新しい顕微鏡が出来る。原子間力顕微鏡よりも構造的に簡単であり、酸化膜を通したＳＴＭ像の解釈にも有益な情報を提供すると考えられる。

2.1 原理　図３に示すように、STMの探針の根元に圧電体を接着し、超音波パルスを送り込む。媒質中の音速、減衰を測定するいわゆる超音波パルスエコー法を用いる。探針(W: 1φ電解研磨)の先端が表面に接触すると、接触していないときに対して、反射してくる超音波パルスの振幅、位相に変化が生ずる。位相に敏感な測定法である、超音波パルス重畳法を用いて変化を検出する。

2.2 結果　形状が、一様でないにも拘らず、超音波パルスは探針の先端で反射され、指数的に減衰する良好なパルスエコーが観察され、超音波パルス重畳法を用いて、１nm以下での接触の検出が可能であった。図４に探針が試料、(Si 基板上の厚さ 200 nm の Ａl 蒸着膜)に接触したときその深さ方向の距離に対する検出信号の変化を示す。図より横方向の分解能として 10 nm 以下が期待されることがわかる。この検出信号をＳＴＭにおけるトンネル電流の代わりに用い、探針を制御することにより表面像を得ることが出来る。そのようにして得たＡl 蒸着膜の超音波探針顕微鏡像を図５に示す。

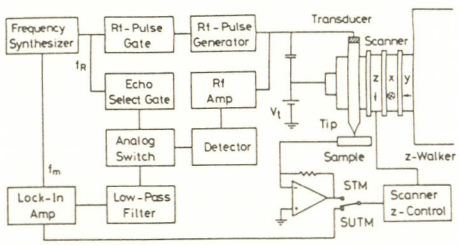


図３　走査型超音波探針顕微鏡のブロックダイアグラム

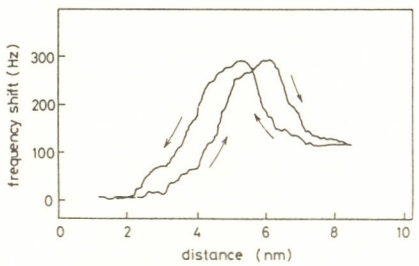


図４　探針－試料表面間距離の変化に対する検出出力変化

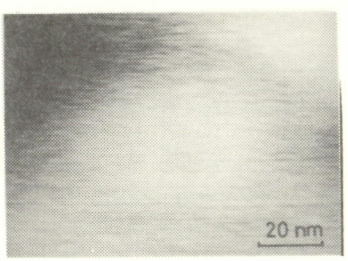


図５　Ａl 蒸着膜の超音波探針顕微鏡像

特 2F17

超高真空下での清浄表面のSTM測定

電子技術総合研究所　電子基礎部　徳本洋志

STM Observation of Clean Surfaces of Semiconductors in Ultra-high Vacuum

Hiroshi TOKUMOTO (Electrotechnical Laboratory, Physical Science Division)

1．はじめに

STM(Scanning Tunneling Microscope)は、実空間で、垂直方向には1pm、水平方向には原子オーダの分解能を有し、真空中、大気中、ガス中、液体中で動作するという特徴がある。このような特徴を活かした広範囲の応用が期待され、多くの研究が内外でなされているが、ここでは、我々が半導体の清浄表面を観察するために開発した超高真空(UHV)-STM装置、および、Si(111), Si(001), GaAs(110)表面の観察例を述べる。

2．UHV-STM装置の開発

半導体表面研究用UHV-STM装置には、10^{-10}Torr台のUHV環境、UHV対応のSTMユニット、瞬間加熱（Siのような単原子半導体に適する）あるいは劈開（化合物半導体に適する）機能が備わっていることが必須の条件である。これらを留意して二種類のUHV-STM装置を開発した。いずれも、除振機構は間にコイルバネを挟んだ層とバイトンゴムを挟んだ層からなる金属スタック構造で、トンネル部が一つはてこによる縮小・拡大粗動およびキュービック型の一体構造三次元走査素子から、もう一つは差動縮小粗動、円筒型走査素子から構成されている。

3．Si(111)表面のSTM観察

瞬間加熱法により十分に清浄になったSi(111)表面では、第1図に示した(7x7)再配列構造を反映したSTM像が得られる。このSTM像は、高柳らがこの面の透過電子線解折結果を説明するために提案したダイマー層、吸着原子層、積層欠陥層からなるDASモデルを支持するものである。観察されている12個の吸着原子の電子状態は個々に異なっており、探針のバイアス電圧をプラスにした時のSTM像（占有状態の像）には濃淡の差として現われている。このSi(111)-7x7表面へ酸素原子あるいは水素原子を吸着させたときには、各吸着原子毎に吸着スピードが異なっていることを表面構造の実時間観察によって確認した。また、この面にはしばしば異方的な原子ステップが現われることも観察した。

劈開したSi(111)面には(2x1)型の超構造と共に劈開の際の応力によって導入された所謂リバーパターン、従来指摘されていたものとは異なる方位の原子ステップ、また、狭いテラス状には(2x1)とは異なった列構造を観測した。

4．Si(001)表面のSTM観察

瞬間加熱法により清浄化したSi(001)表面においは、2x1型の再配列構造を反映したダイマー原子列からなる構造が観察された。第2図にその一例としてステップを含む領域のSTM像を示す。この例では、上下のテラスでのダイマー原子列が直交しており、ステップは一原子ステップであることが分かる。また、探針の先端が先鋭でないことを反映して、必ずしも原子一個一個に分れてはいない。一般に,Si(001)2x1構造がSi(111)7x7構造に比べて不安定性であることを反映してダイマー原子列の欠損が多く見られている。この欠損は単純な瞬間加熱を繰り返すと多く観察される傾向にある。その欠陥近傍あるいは原子ステップ近傍ではしばしば p(2x2)、c(4x2)型の再配列構造も観察された。

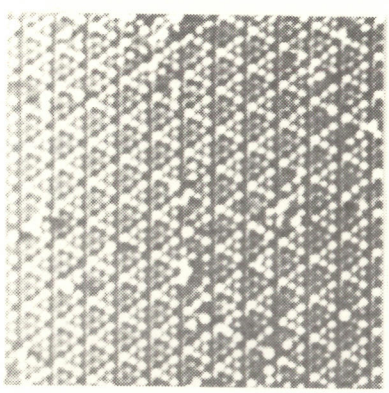
ステップの挙動を広い領域を走査することにより詳細に調べた結果、(2x1)構造に伴う列の並びと平行なステップ（S_Aーステップ）は比較的直線的になる傾向にあるが、垂直なステップ（S_Bーステップ）は曲線的になることが観察された。

5．劈開GaAs(110)表面のSTM観察

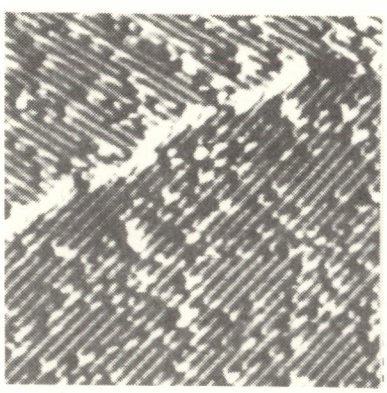
GaAsでは、Siのような加熱による表面清浄化が困難であるため、劈開により(110)清浄表面を得、その面のSTM観察を行なった。このGaAs(110)面はGa原子、As原子ともそれぞれ一個のダングリングボンド（未結合手）を有しているが、Siのような再配列は起こさず(1x1)の周期性を保っている。しかし、現実にはGa原子からAs原子へ電子の移動が起こっているため、見かけ上は(2x1)構造のようなSTM像が得られる。第3図はその一例で、As原子のみが像に現われている。

6．おわりに

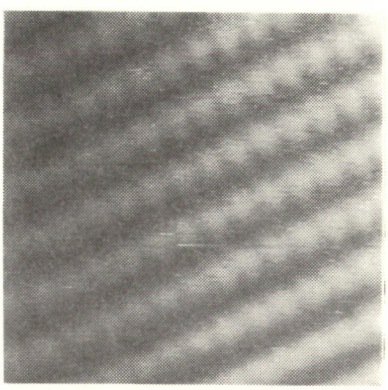
STMを用いた固体の表面解析の研究は、半導体において既に一定の成果を収めている。これらの成果は、直接的に結晶成長へ重要な情報を提供している場合も多々ある。この観点から見た場合、所謂電気化学的な結晶成長法も今後期待されておりその際の評価法としてSTMは威力を発揮するものと期待できる。また、表面・界面の構造観察といえば電子ビームやイオンビームを用いた手法がまず頭に浮かぶが、これらの手法ではUHVが不可欠であったり、また、一つの方法で構造と共に電子状態を観察できるものはない。こういった側面からもSTMは今後大いに発展させて行きたい。



第1図 Si(111)7x7再配列構造表面のSTM像。
探針電圧は ＋2 V、トンネル電流は
約0.5nA、走査領域は29nmx29nm



第2図 Si(001)2x1再配列構造表面のSTM像。
探針電圧は ＋2 V、トンネル電流は
約0.5nA、走査領域は29nmx29nm



第3図 GaAs(110)劈開面のSTM像。
探針電圧は1.5 V、トンネル電流は
0.2 nA、走査領域は5nmx5nm

特 2F21

ＳＴＭ装置開発の現状と展望

セイコー電子工業株式会社　機器開発部　井上　明

PROGRESS OF SCANNING TUNNELING MICROSCOPE

A.INOUE ; SEIKO INSTRUMENTS INC.

ＳＴＭ（Scanning Tunneling Microscope:走査型トンネル顕微鏡）は、１９８２年にＢｉｎｎｉｇ，Ｒｏｈｒｅｒによって発明[1]されて以来、世界各国で装置開発・応用研究が行われており[2]、表面物理、化学、生物、超精密加工等の多くの分野で次々とその成果が発表されている。

ＳＴＭの特徴は原子レベルの分解能で三次元形状情報が得られることである。観察範囲は原子サイズからミクロン領域までが可能となっている。第二に観察環境の自由度が大きいことがあげられる。ＳＴＭは真空中、大気中あるいは液中に於ても観察が可能である。

１．ＳＴＭの要素技術

ＳＴＭ装置は、試料と探針と探針を三次元に駆動する機構を主要な要素とするトンネルユニット、トンネルユニットを支持して床振動から隔絶する除振機構、トンネル電流を一定に保ちながら探針を試料表面に走査させる制御電子回路、そして装置全体を管理すると共にデータを処理して可視像を出力するコンピュータとからなる。そして、主要な要素技術は探針を試料表面上に走査する微動技術、探針を試料表面上に１nm程度にまで近づける粗動技術、除振技術、画像処理技術、探針製作技術、等である。

２．原子サイズからミクロン領域の観察

探針はＰＺＴと呼ばれる圧電素子（スキャナ）からなる微動素子により試料表面上を三次元に駆動される。圧電素子の形状と印加電圧を適当に選ぶことにより、数Å□から１０μm□ 程度までの範囲の観察が可能である。

３．ＵＨＶ－ＳＴＭ

図１はＵＨＶ－ＳＴＭのユニットであり、試料、探針、円筒形スキャナ、粗動機構部、ユニットハウジングは全て同心状に配置された対称構造をしている。図２は、Ｓｉ 単結晶（１１１）をアニールした後にできる７×７再配列構造を超高真空下で観察したＳＴＭ像である。規則正しい配列の中に欠陥や原子ステップが観察されている。

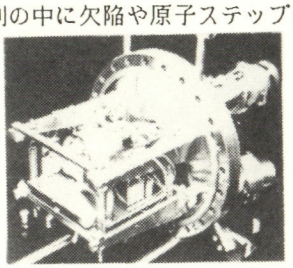


図1 UHV-STM ユニット

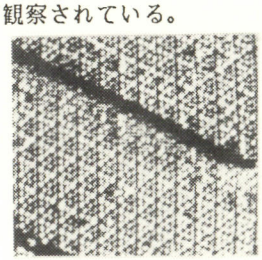


図2 Si(111)7x7 STM像

４．大気中ＳＴＭ

図３は大気中ＳＴＭの一例であり、特に１５０mmの精密ステージ付の光学顕微鏡複合ＳＴＭであって、試料の観たい位置を選定しＳＴＭ観察できる実用性の高い装置である。ＳＴＭスキャナは対物レンズレボルバに対物レンズと同じように取り付けられている。この装置でカッターの刃先を観察したＳＴＭを図４に示す。刃先の表面にはＡｕのスパッタによるコーティング処理を施してある。

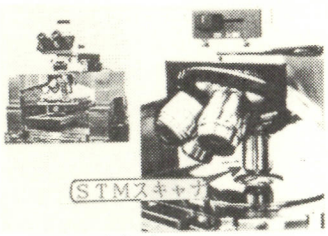


図3 大気中ＳＴＭ

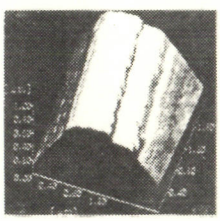


図4 カッター刃先のSTM像

５．電気化学ＳＴＭ

ＳＴＭは絶縁液中、水中、電解液中においても観察が可能である。図５は４電極方式の電気化学ＳＴＭの試料セルと探針及びスキャナの部分である。図６は金メッキ液中のグラファイト電極に析出した金のＳＴＭ像である。

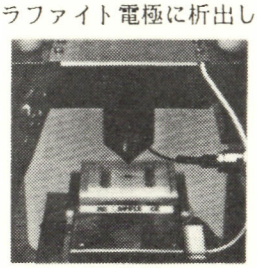


図5 電気化学ＳＴＭ

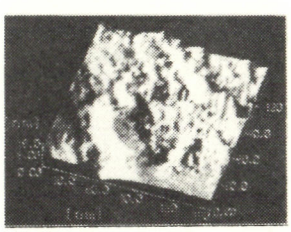


図6 HOPG上の金の STM像

ＳＴＭは微細構造を観察する上で従来にない有力な手段である。このＳＴＭの技術をさらに発展させたものとして、ＳＴＳ、φマップ測定、がありＳＴＭで得られる以上の情報が得られる。また、ＳＴＭでは原理的に観察が困難な絶縁物表面の観察手段としてＡＦＭ等の研究開発も積極的に行われている。

＜引用文献＞

[1] G.Binnig,H.Rohrer et al:Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy,Appl.Phys. Lett. Vol.49,No.1,pp.178-180(1982)

[2] 次のＳＴＭに関する国際会議の講演を参照；Surface Science,Vol.181(1987)；J.Vac.Sci.Technol.A,Vol.6, No.2(1988)；J.Microscopical Society(1989)

特 2F23

ＳＴＭの電気化学への応用―現状と展望

東北大工　板谷　謹悟

Application of STM for Electrochemistry　Present and Future

K. Itaya (Tohoku Univ.)

1. はじめに

走査トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope,STM)は、1982年にIBM-Zurich研究所のBinnigとRohrer両博士により発明されたもので、固体表面原子構造が観察されるに至り、1986年のノーベル物理学賞の対象になったものである。[1]

STMが固体表面の原子像を直接観察できる手段であることから、当然、測定対象は超高真空下の試料を用いての研究が大多数であったが、その後の研究により、空気中（反応性ガス中も含む）、さらには、液体（電解質水溶液）中においてもSTMが作動することが明らかとなってきた。新しい表面分析法としてのSTMは、電気化学反応、とりわけ、腐食・防食、メッキ、電解、半導体電極等の機能性電極の分野においても極めて重要な測定法となりうるものと思われる。

ここでは、電気化学の立場から、この、その場測定法（in-situ）の現状をまとめた。

2.電解質水溶液界面解析用STM装置[2-5]

真空中あるいは大気中、さらには絶縁性液体中におけるSTM測定は、探針と試料の2極間に電圧（V）を加え、その間に流れるトンネル電流を制御する方式であるが、電解質溶液中では電極の電位が問題になる。要するに、目的試料電極の電位を参照極に対して設定できる測定方式でなければならない。

この様な考えの下に、著者等は電位設定可能なSTM装置を世界にさきがけて開発した。[2] その基本構成は、二台のポテンショスタット（定電位電解装置）を組み合わせ、試料の電極電位、さらには探針の電極電位をも独立に、任意の参照極に対して設定可能なものとなっている。　この装置を用いるならば、電気化学反応のすべてを原理的にSTM観測する事が可能となる。　同様の原理がほぼ同時にノーベル賞を得たRohrer,[3]及びKolb等[4]　の研究グループから発表された事からも新しいSTM装置は極めて重要と考えられる。　Uosaki等によっても同様の報告がなされた。[5]

3.応用の具体的事例

3.1 グラファイト原子像：グラファイトは装置全体の分解能テストに便利で一つの標準試料と現在ではなっているが、空気中においても、さらには液体中においても原子構造が、観測可能である事が最初に示された試料でもある。Hansma等は純水中あるいは電解質水溶液中でグラファイト原子像を報告した。[6-8]電解質を含む溶液中でも表面原子を解像する分解能が達成可能である事を直接示した点でSTMの研究史上で重要な意味を有する。この基板上での電析、吸着分子の検討が行われている。

3.2 貴金属（Au,Pt）表面：電気化学的に最も詳細にその挙動が調べられている貴金属はPtとAuである。　両電極表面構造へのin-situ STMの適用は当面の最重要課題と考えられる。電気化学的活性化処理或は各種の前処理を行った後のSTM測定が主に空気中で行われた。[9,10]　その後著者等は、硫酸水溶液中での多結晶Ptあるいは単結晶Pt表面のin-situ測定を行って来た。[11-13]

著者等は、最近、原子レベルの解像力でPt(111)表面の観察に成功した。[14]　Pt表面上で起こる電気化学的酸化、還元を繰り返すと、表面構造が再構成される事がよく知られており、この様な過程の原子レベルでの測定にも成功している。

Au単結晶を用いたin-situ STM が最近 Kolb, Chidsey, Green 等によって報告された。[15-17]

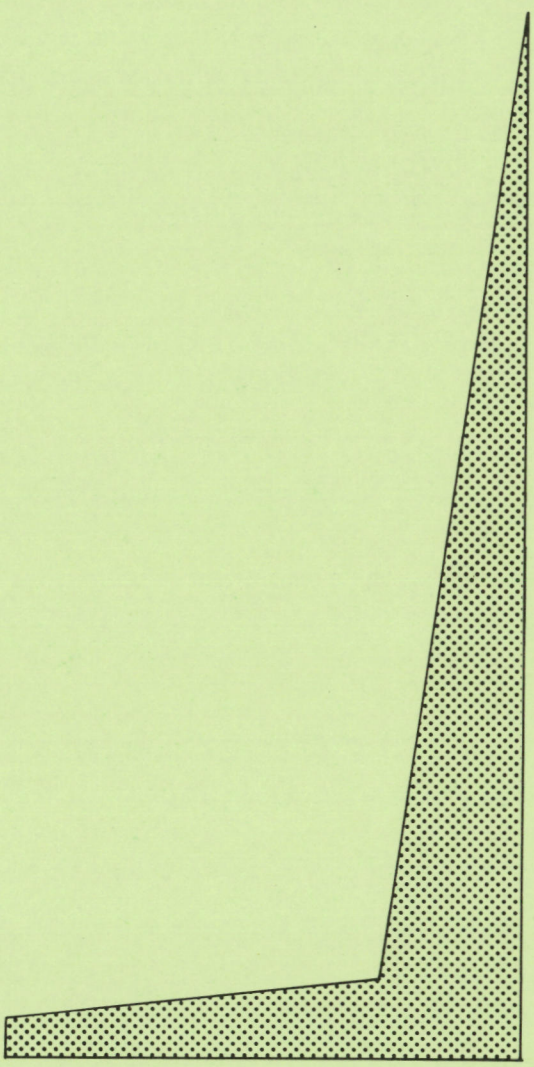
以上に述べてきたHOPG、Au　そしてPtが、比較的容易に原子的に平滑な表面を水溶液中で実現出来る重要な基板である事が判る。著者等の研究室ではPtの(111)面以外の面、さらには、Au等他の金属についての検討を行っており、原子レベルでの解析が進行中である。

4.3半導体電極：半導体/水溶液へのSTMの適用がGaAsについてHansma等が、[18]　TiO_2,ZnO, Si について演者等が行った。[19]　Bard等は光微細加工にSTM装置を応用しGaAs上にパターン形成に成功している。[20]

4.4他の金属電極：Ni,Steel,Ag電極のSTMが現在まで報告されている。[21-24]

文献) 1) Binnig,Rohrer,IBM J.Res.Develop.,30,354(1986). 2) Itaya,Tomita, Surf.Sci.,201,L507(1988). 3)Lustenberger,et al.,J.Electroanal.Chem.,243,225(1988).4)Wiechers,et al.,ibid.,248,451(1988).5)Uosaki, Kita,ibid.,259,301(1989). 6)Sonnenfeld,Hansma,Science,232,211(1986).7) Schneir, et al.,Phys.Rev.,B34,4979(1986).8) Drake, et al.,Surf. Sci.,181,92(1987). 9)Vazquez, et al.,J.Am.Chem.Soc.,109,1730(1987). 10)Fan,Bard,Anal.Chem.,60,751(1988).11)Itaya, et al. J. Phys.Chem.,92,6714(1988).12)Sugawara,Itaya,J.Chem Soc.Faraday Trans.1,85,1351(1989).13)Itaya,Sugawara, Chem.Lett.,1927(1987).14)Itaya,et al.,J.Vac.Sci. Technology, in press. 15)Trevor et al.,Phys.Rev.Lett 62,929(1989).16)Green, et al.,J.Phys.Chem.,93,2181 (1989).Schneir, et al.,J. Appl.Phys.,63,717(1988). 18)Sonnenfeld,et al.,Appl.Phys.Lett.,50,1742(1987). 19)Itaya,Tomita,Matsuda,Chem.Lett.,285(1989).; Surf. Sci.219,L515(1989).; J.Vac.Sci.Technology,in press. 20)Lin, et al.,J.Electrochem.Soc.,134,1038(1987). 21)Lev,et al.,ibid.,135,783(1988). 22)Fan,Bard,ibid. 136,166(1989). 23)Morita,et al.,Jpn.J.Appl.Phys., 26,L1853(1987). 24) Sakamaki, et al.,J.Vac.Sci.Tech. in press.

H 会 場



特１　常温核融合は可能か

東京工業大学・原子炉工学研究所　岡本　眞實

May the cold fusion be real ?　- Cold fusion is not a cold reaction but a hot nuclear reaction -

M. Okamoto (Tokyo Institute of Technology)

はじめに

「常温核融合は可能か」と云うきわめて難解なテーマを頂いてしまって，頭の痛い毎日である．まずこのテーマが「常温核融合反応はおこるのか」なのか「常温核融合と云う核融合炉は実現しうるのか」と云うことなのかが判然としないからである．つまり核融合と云う日本語には，後者の意味が強くあり核融合研究と云えば正に核融合炉実現を目指す研究を指すとも言えるからである．

上の２つには，極めて大きな違いがあって後者ではかなり工学的と言うか技術的議論をしなければならないし，前者では言わば核反応の物理の議論をしなくてはならない．どちらの議論にしても小生には荷が重すぎることであり，完全なミスキャストである旨を主催者の先生に申し上げたが，その難しいところを敢えてやるように命じられてしまったのである．したがって以後の議論は小生流の解釈に基づく極めて偏った趣旨になることをお許し頂きたい．しかし，後者の議論は実は，現在では全く意味のない議論であるとすべきであり，ここでは，ある種の核反応からのアプローチを専門家の先生方との議論から拝借して展開し，これにいくつかの実験結果の紹介を加えることによって，本テーマの回答とすることにした．

常温核融合の出現は，これまでの優れた核反応物理の知見からはいかにも解きおこせないに近い対象を我々に提示したものと考えてきているので，新しい研究課題を与えられたとする考えについてもできれば述べてみたいと思う．

常温核融合の可能性について

１：核反応理論からのアプローチ

先にも多少触れたように，この度の常温核融合の発表に対して否定的議論を展開した研究者の多くは関連する各種測定データの精粗とこのような温度領域における核融合反応の可非について主に論じている．その後の議論の展開によってたとえ中性子１つ取り上げてもそう簡単に計測できる状態ではないことを中心に熱を含めた関連する物理量の測定に関しては，その困難さが認識されるようになり一時のようなフィーバーには終止符が打たれたように思われる．一方核反応については，このような温度領域における核反応に関する実験データが無いこと，これまでの核反応理論が取り扱ってきた核反応の理論からは，常温において核融合反応が起こるとする結論を導くには，我々は十分な知見を持っていないことだけは明らかとなったと言える．いや，もっと正確に言えば，現代の物理学による評価でも或る確率で核融合反応は起こり得るが，それを検出するのは非常に難しくましてやそのような反応の確率では「核融合」にはなり得ないと言うべきであろうか．この考えからすると中性子の発生などを伴わないで熱（エネルギー）がでるかもしれないと言うフライシュマン・ポンズ流の反応系は別の意味で注目されるところとなったと言えよう．核反応で，常温あるいは相当の低温でも起こり得るのは，中性子が関与する極めて珍しい部類に属する反応であって，これがウラン－２３５と中性子の場合には正に極めてマイルドな地表の条件で容易に起こることから，既に核分裂炉が存在していると言うことができることになる．一方中性子によらない核反応の１つとしての核融合反応は加速器を用いる高速（高温）粒子同士の衝突や水素爆弾に見られるように原子爆弾によって作り出される高温高密度状態においてのみ反応を起こさせ得るとする，極めて起こりにくいものであるため（あったため？），未だに核融合炉はどこにも存在していないと言うことができよう．このことは，中性子が極めて特異であるとすると同時に核分裂と核融合が基本的に相違する反応であることを示してもいる．中性子の特異性は，電荷を持たないことに基づいて核と核との相互作用の障壁となるクーロン斥力を誘起しない点にある．

ここでは，ブリガムヤング大学のジョーンズが彼の中性子測定結果を理解する為に発表した理論論文のエッセンスを紹介するが，これも当然のことながら現代物理の知見に基づいた議論である．それは，重電子と言う考え方と似て金属内自由電子の質量は格子イオンとの相互作用によって増加することに基づいている．有効質量が増加した電子の運動の場はその分だけ小さくなり分子イオンの形成にあって水素核と水素核の核間距離を小さくすることになり，核融合反応確率を大きくすると言う理論である．もし，この電子の有効質量が５倍になれば，水素核の核間距離は１／５になり，それに対応して反応の確率も増加することになる．ミュオン触媒核融合におけるミュオンの質量は２０６倍に相当し反応確率は約10^{11}反応／秒と大きい．そこで，ジョーンズは，電子の有効質量が５倍になれば重水素重水素・電子による分子イオンでは反応の確率は，10^{-23}反応／秒となり，彼らの実測値(約０．４個中性子/秒）を説明できるとする議論を展開した訳である．このような理論にしたがって九州大学理学部の上村正康氏が評価された反応確率と電子の有効質量の関係からは次のことが言える．水素核－水素核－電子系の分子イオンにおける電子の有効質量が増加すると反応の確率は増大し，有効質量が電子質量の２０６倍ではミュオン触媒核融合の場合に相当して大きな反応確率が期待されること，また先に述べたようにジョーンズの実験結果は電子の有効質量は電子質量の４～５倍の場合に期待されることが示されている．この反応確率は，電子の有効質量が電子質量の７倍あたりを境にＤ－Ｔ＞Ｄ－Ｄ＞Ｄ－Ｐであった３つの反応の関係が逆転していることも示されている．すなわち，電子の有効質量が電子質量の７倍以下の領域では（電子温度が５MeV以下の領域）Ｄ－Ｄ反応の確率がＤ－Ｔ反応の確率を上回り有効質量が５倍の点で，１００倍になり，Ｄ－Ｐ反応の確率はＤ－Ｄ反応の確率をさらに２０倍大きくなることが示されている．したがって常温核融合としては，Ｄ－Ｐ＞Ｄ－Ｄ＞Ｄ－Ｔの順になり高温熱核融合の場合のＤ－Ｔの位置付けと全く異なってくる．フライシュマン・ポンズが，論文の中でＤ－Ｔにすれば更に多くの余剰熱発生が期待できるとしたのは勇み足であったと申すべきか．このような理論は，ミュオン触媒核融合の理論のアナロジーとして展開されているものであるが，このように電子の有効質量が１つのキー因子となっているとすれば，電子の有効質量の増加に電気化学的操作がどのような働きをしているのか極めて興味あることであろう．

電子の有効質量からの議論を多少詳しく記述してきたが，他にも常温核融合反応の可能性を示す理論研究は少なくない．例えば，イタリアの M.Vaselli等による，Thomas-Fermiのスクリーニング効果に基づく第１近似理論においても極めて興味ある知見を与えている．この理論は，大阪大・高橋氏によるF.P.の熱発生の理解においても論拠とされている．この理論は，パラジウム金属のように水素の体積に比べて１０００倍もの水素を保持するような場では，水素分子は原子に解離し更にイオン化して裸の原子核になりうることに基づいている．このような場合，水素イオンは自由電子を引き付け，周りとの間に余分なネガティブチャージを引き出し場の強さを減少させる．これをスクリーニングと呼んでいる．いわゆる金属中でのイオン不純物のスクリーニング効果として知られているもので，結果として水素核－水素核の距離を小さくすることになる．従って，核融合反応の起こる確率の増大につながる訳である．彼らの計算によれば，通常の水素－水素間距離０．７４Åが，０．５７Åに減少するに過ぎないが，この値は０．７４Åのトンネリングの確率を10^{20}倍するほどの劇的な効果を導くものであって，極めて大きな反応確率の増大を意味している．これは，パラジウム中の自由電子密度と水素吸蔵量の大きさ，水素がイオンとして存在できると云う水素－パラジウム系に特徴付けられる今日の常温核融合反応検出の場に特にスペシフィックな点に注目した理論であり，どうして電子の有効質量が金属中で大きくなるかが不明な前記の理論よりも説得力があるように筆者には思える．他にも少なからぬ研究があろうが，これらはもちろん現代物理学の知見に基づくアプローチであって，これまでに報告されている中性子検出結果とは，反応確率が小さいことと再現性に乏しかった点では整合する理解であると言えよう．

２：実験によるアプローチ

以下に，我が国において中性子の検出に成功している例を示し，その反応確率の評価値を紹介する．

北海道大学・工学部原子工学科の水野，秋本氏と化学教室の佐藤氏らは，いわゆるフライシュマン・ポンズ型の電気分解系を対象とする中性子計測を継続し，極めて安定した計測システムを用意することによって，２．４５MeV中性子を検出しており，極めて良好な再現性を見せている．彼らの計測で中性子は１～２個／秒検出され，ジョーンズ同様の反応確率を得ている．大阪大学・工学部原子力工学科の高橋助教授のグループでは，北大同様の電気分解系での中性子計測を継続的に実施しており，良好な再現性と電気分解条件の変化に対して対応する中性子の放出を観測している．ここでの中性子は，１～２個／秒計測されている．

この２つのグループによる測定は極めて再現性よくなされており，これまでの再現性の極めて乏しいとする報告とは違っている点に注目すべきである．これは，おそらく実験系の安定性の確立によるものであろう．

おわりに

上の例はもちろん海外におけるいくつかの中性子あるいは余剰熱の検出例をみるに，それぞれの実験は決して容易になされるものではないことも明らかとなったが，「常温」においてなんらかの核融合反応が起こっているとすることができよう．ここで，わざわざ「常温」としたのは，検出された中性子や熱の発生機構が未だに定かでないからである．ＬＡＮＬの中性子バーストなどにおいても論じられているように，現代の物理では物性も含めて説明するに無理な現象であったが，マイクロクラック説，相転移説など諸説が論じられている現状である．したがって説によっては常温と言えるのか不明であると見るからである．しかし，マクロには確かに常温と言うことはできる．

諸説ありとしても，今のところ常温核融合とされる反応は，確かに水素と金属の共存の場で起こっており，またスタティックと言うよりはダイナミックな場で起こっているようである．このことは電気化学的手法が，そのような場を提供し反応を制御できることを示していると言うことになり，水素・金属と言う歴史の長い学問や電気分解と言う古典的学問分野に新しい展開を予想させるものと言えよう．量子論的アプローチが期待されるのではないだろうか．

核融合研究は，そもそも水素爆弾の開発研究とは無縁であったと理解している．すなわち，１９５８年第２回原子力平和利用国際会議（ジュネーブ）におけるバーバーの発言は，既にエネルギー源としての核融合研究の推進にあったからである．その後この会議場での熱気を受て，いくつかの国で核融合研究が種々の形で推進されることになる訳であるが，このフェーズで核融合と核分裂との研究開発のシナリオが大きく異なっていったと筆者は理解している．その最も大きな違いは，核分裂が地表の条件で起こりうるのに対する核融合反応の起こる条件の厳しさを知っていったことによろう．もっと砕いて言うならば，初期の核融合研究は，核分裂の初期（といってもフェルミに集約されることだが）と同じくちゃんと核反応を相手としていたのに，いつの間にか核反応には全く無縁とも言える分野の人々（今で言えばプラズマ物理研究者）の手に移っていったのである．初期には，ピンチ類のプラズマ生成による中性子発生を検出していたが，プラズマの不安定性や中性子収率が小さいことなどにより核反応などその後２０年たっても起こせないプラズマ物理の手にわたってしまったのではないだろうか．

もし，この初期の時代にもう少し高感度で精密な中性子計測技術や優れた電源技術・パルスパワー技術などが芽生えており，核反応による中性子発生と言う直接の情報を反応系から得る研究が持続していれば，核融合研究のその後は変わっていたに違いない．言わば，フェルミに代表される核分裂における核反応研究のフェーズが核融合研究においてはスキップされてしまったように考えられるのだが．

「歌を忘れたカナリヤ」となってしまっている「核融合研究」に，核反応を思い出させるべきかどうかは，判らない．しかし，核分裂においてフェルミは，恐らく当時最もよく核分裂反応を知っており，原子炉と言うコンセプトを唯一描くことのできた研究者であったことを考える時，核融合研究においても中性子と言う直接の情報をもたらすものを相手とする研究者があってしかるべきであり，そのことを今回の常温核融合は教えてくれたのではないだろうか．内外を問わず確実なデータをものにし，あるいは理論的理解に光を投じている研究者は，いずれも核反応を知っている分野の研究者であることをどう受け取るかも大切な判断であろう．

本稿を書いている９月上旬では決定的なことを申し上げることはできないが，常温核融合研究は現在静かに進展していると言うことはできよう．８月１２日東工大原子炉工学研究所において開催されたＬＡＮＬのＭｅｎｌｏｖｅ氏の講演会の際，著者方の記念帳に氏が書かれた言葉は，極めて示唆に富むのでご紹介しておく．

“I hope that cold fusion remains cold.”

特 2

粒子トラック法による中性子の検出

青山学院大学　木村　幹

Detection of neutrons by fission track method

K. Kimura (Aoyama Gakuin Univ.)

1.はじめに

荷電を持たない中性子の測定は、荷電粒子の場合とは趣を異にする。中性子測定の原理としては、

(1) 核反応によるもの

(2) 陽子反跳によるもの

とがあり、(1) は放射化核反応の結果生じた放射能を測定する方法 (1-1)と (n,α) 反応、核分裂反応などで発生するα線、核分裂片などの荷電粒子を測定する (1-2)方法とに大別出来よう。また(2)では反跳陽子を測定する。

粒子トラック法は、(1-2)および(2)に適用される。これは、生じた荷電粒子を絶縁固体（検出器）で受けると、その入射通路に沿って放射線損傷が生じる。それはごく狭い部分に限られるが、その絶縁固体（検出器）をフッ化水素酸あるいは水酸化ナトリウム水溶液などの試薬で処理すると、損傷部分は特に浸食を受け、光学顕微鏡で観察可能なエッチピット（トラック）となる。そのトラックを計数するものである。今回は特に中性子－ウラン－核分裂反応－核分裂片－雲母（検出器）を利用した Fission trackの場合を中心に述べる。

2. Fission track法の実際

方法の概略を Fig.1 に示す。雲母板は磁性皿に入れて600℃で2.5時間加熱してそれまでに生じている恐れのある損傷を焼鈍しておくことなど、操作の詳細について述べる予定である。

3. 結果

Fig.2はウランを含む薄膜を雲母と密着させ立教大学原子力研究所TRIGA-Ⅱ型原子炉RSR照射孔 ($5\times10^{11}cm^{-2}s^{-1}$) で24時間中性子照射した場合の例でありFig.3,4は常温核融合実験の場合のトラックの例である。

一般にトラック法は次の様な利点を持つ。

操作が簡便である。

極めて小型にできる。(5mm×5mm)

バックグラウンドが低い。

トラック板を保存出来る。

広範囲の中性子束に対応できる。

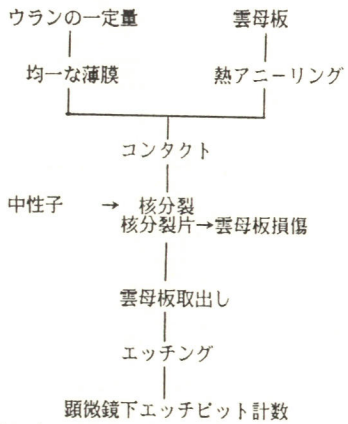


Fig. 1

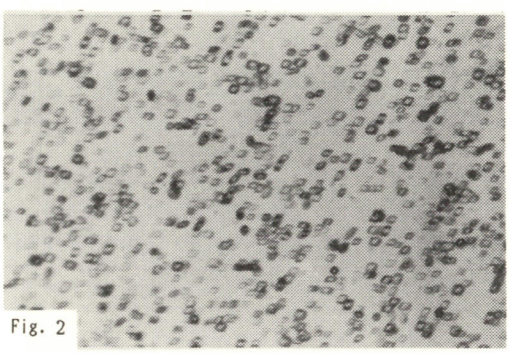


Fig. 2

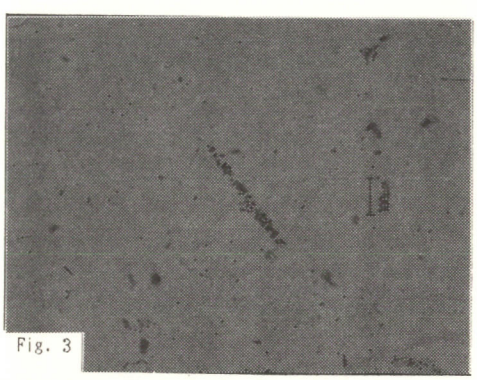


Fig. 3

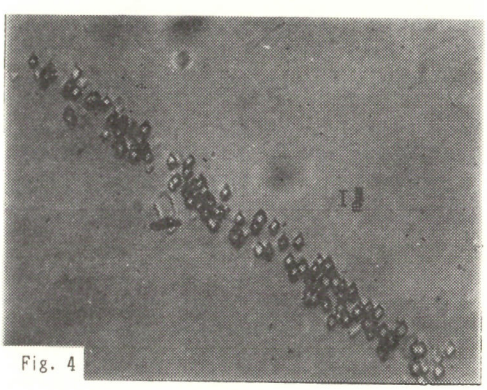


Fig. 4

P.B.Price,R.M.Walker:J.Appl.Phys., 33 ,2625(1962)

R.L.Fleisher,P.B.Price,R.M.Walker:Science,149 ,383 (1965)

阪上正信『粒子トラックとその応用』南江堂, 1973

阪上正信, 中西孝：原子力学会誌, 11 ,332 (1968)

特 3

水素電極反応と金属の水素吸蔵

東京高専　春　山　志　郎

2H 1　パラジウムを陰極とする重水の電解の際のγ線測定

沼田博雄*、高木隆三**、大野　潔*、春山志郎***、河村和孝**　*：東工大、**：東工大原子炉、***：東京高専

γ-Ray emission from the Palladium-D system

Hiroo NUMATA*, Ryuzo TAKAGI**, Izumi OHNO*, Shiro HARUYAMA***, and Kazutaka KAWAMURA**

(*: Tokyo Inst. of Tech., **: Research Lab. for Nuclear Reactors, Tokyo Inst. of Tech., ***: Tokyo National College of Tech.)

Ⅰ．目的　著者らは前回[1]、パラジウム棒の長時間定電位電解において、電流の不規則な振動を報告した。本研究ではこの現象を解明するため、長時間電解の際のパラジウム表面の電気化学的特性および内部における相変態の in situ 観察を試みた。さらに、電解後の電極表面の光学顕微鏡および SEM 観察も行った。

Ⅱ．実験　電極及び電解液の処理及び詳細は前回と同様である。

電解セル：電解セル作成において次の点を考慮した(図 1)。電流線分布を一様とする。試料と対極の距離は電解電圧を下げるため、2 mm とした。X 線回折：θ-θ型ゴニオメータ。

Ⅲ．結果　図 2 は、パラジウム電極を定電流電解（電流密度：5.0×10^{-5}, 1.5×10^{-4}, 1.0×10^{-3} A·cm^{-2} ）を行ったときの電位の時間変化を示す。図中、A 曲線群は 50 μA で約 1 日間電解時の電位変化を示すが、1 回目の実験では、貴な電位から一気に約 - 0.75 V に移行する。2 回目からはより卑な電位から、ほとんど同じ電位へ移行する。この時の電流遮断時の電位は-0.668 Vで、β相の電位を示す。しかし　X 線回折によるとα相のみであった。この条件では表面のみβ相が形成されていることが分かる。次に、B は 150 μA で、この場合、バルクにはαとわずかのβ相が観測された。C では、β相の割合が増加した。一方、別のパラジウム電極で最初から 1 mA 電解ではβ相のみ得られ、その電位は-0.656 V であった。図 3 は繰り返し電解時のパラジウム電極の内部の模式図である。D は完全なβ相になるまで　T（電解液に接する面）→ B へ流れる。そして途中ではβ，α+β，α相が共存し、内部応力が発生し、T が引張応力、　B が圧縮応力とする U 字型の曲げが起こると考えられる。ここで、B は圧縮応力下にあり、D の溶解度は低くなる。T 側表面でさらに過電圧を増加すると金属内部に D 濃度の上昇が起こると考えられる。B（圧縮応力）側の表面には金属の欠陥部が観察された。これは、通常の食孔あるいは、T に認められたクラックとは異なった特徴を有する。γ 線計測、X 線回折結果については当日報告する。

引用文献　(1) 高木ら、本誌，57，A12 (1989)

図 1

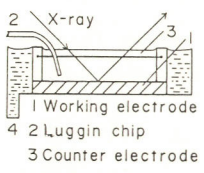


図 3

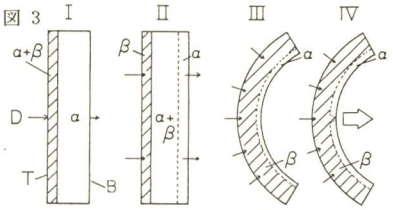
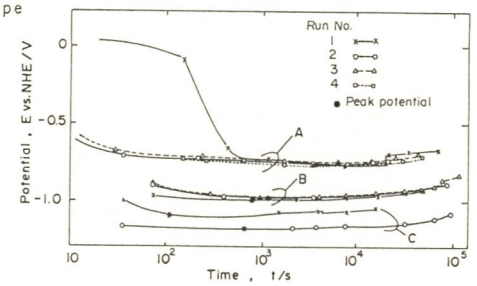


図 2



2H 2　重水電解におけるパラジウムカソードの挙動（その2）

（横国大工、*横国大教育、**立大原研）○太田健一郎、神谷信行、**白石文夫、*石塚安広、山口益弘、松井博、渡辺慎介、田中裕、

CHARACTERISTICS OF PD CATHODE IN D_2O (2)

(Yokohama Nat. Univ., Rikkyo Univ.) K.Ota, N.Kamiya, F.Shiraishi, Y.Ishizuka, M.Yamaguchi, H.Matsui, S.Watanabe and H.Tanaca

1．はじめに

いわゆる常温核融合において反応の確率を高めるには、パラジウム中に重水素をより多く詰め込む必要があろう。本研究に於いては、この重水素を多く詰め込む方法として、電極の過電圧を高める方策を試みた。むろん、重水素発生のメカニズムの解明が必要になるが、ここではまず当面の目標として過電圧を取り上げている。具体的には各種電解液中における過電圧を計測するとともに、電極被毒物を少量添加した効果を計測する。さらに、いくつかの電解液並びに被毒物を添加した重水中で定電流電解を行い、そこでの中性子並びにトリチウムを計測した。

2．実験並びに結果

図には重水中でのパラジウムカソードの重水素過電圧の結果をいくつかの電解液について示す。参照極はＤＤＥで較正したＰｄＤ$_x$を用いた。過電圧はアルカリでは高く、酸中では低い。中性ではその中間の値を示している。これらは軽水中と傾向、絶対値ともに大きな差はない。さらに、前報で示した通り，ＬｉＯＤ中では電解液の濃度が増すと過電圧が大きくなるが、D_2SO_4中では予想通り濃度が増すと過電圧は小さくなっている。

ＬｉＯＤ中にいくつかの被毒物を添加した結果、過電圧の上昇が見られ、その効果はAs_2O_3＞ＫＡｕ（ＣＮ）$_2$＞Ｔｈｉｏｕｒｅａとなったが、効果の大きい砒素の場合、アルシンが生成し、その効果は持続しなかった。従って、核融合実験にはおもにＫＡｕ（ＣＮ）$_2$を用いた。しかし、その計測値は中性子、トリチウムいずれも電解による発生に関して意味のある値を得るにはいたらなかった。

中性子の計測は地中３０ｍにおいて３本のＢＦ$_3$計数管を用い、中性子をパラフィンで熱化して計測している。ここでの計数効率を標準線源（^{252}Ｃｆ）を用いて計ると０．７％となった。この効率を計算に入れると、本研究でのバックグランドは０．２ｎ／ｓとなる。このような条件下で、図に示した電解液を用いて、中性子の計測を行っているが、現在までのところ誤差の範囲を越えた発生は確認できていない。今後は、中性子に関してはこのバックグランドをより下げる工夫をし、トリチウムに関してはより長期を目標に、実験を続行する予定である。

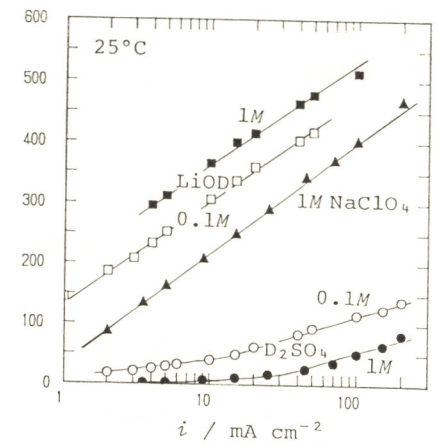


Fig.　Tafel's plots of Pd.

2H 3 常温核融合と中性子測定 —— 中性子発生の電解条件 ——

新村信雄*, 今野收*, 武藤正勝*, 渡辺浩+, 吉田博+, 徳永史生+, 板谷謹悟!, 梶谷剛#

Which electrolysis condition is essential to cold fusion ?

N. Niimura*, O. Konno*, M. Mutoh*, H. Watanabe+, F. Tokunaga+, H. Yoshida+, T. Kajitani#, K. Itaya!

*Laboratory of Nuclear Science, Faculty of Science, Tohoku University
+Physics Department, Faculty of Science, Tohoku University
#The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku Univ.
! Faculty of Engineering, Tohoku University

Recently two groups have reported that deuterium in hydride forming metals (palladium and titanium) can undergo nuclear fusion at room temperature during process of the electrolysis. We are very interested in not only the practical energy problem but also the mechanism of the incredible phenomena. Numerous laboratories in the world have attempted to replicate the findings. Several laboratories reported the success of cold fusion, but its reproducibility was poor. We have succeeded in measuring neutron emission from an electrochemical cell using a sensitive detection system with a very low background. Statistically significant number of neutrons above the background was observed under a restricted condition of the electrochemical cell.

We have constructed the measurement system of moderated neutrons. The electrochemical cell was located in the center of the system and surrounded by polyethylene which could moderate and reflect neutrons emitted from the cell. Twelve Helium-3 detectors (1 inch in diameter, 15 cm in active length) were arrayed inside the polyethylene. At the most outside of the polyethylene cadmium sheets were surrounded. The total thickness of polyethylene is 8 cm.

The above assembly was shielded by borated water, the thickness of which is about 50 cm. Whole the system is settled under the basement about 4 m below the ground level. The walls and shielings are made of concrete 1 m in thickness. The room is on air- conditioned.

Four detectors were gathered into one bunch and three bunches were constructed. Signals from each bunch were fed to one pre-amplifier and one main amplifier. Each datum was stored in micro-computer through the CAMAC system in every 10 minutes. Since the data acquisition system is outside the basement, the measurement system has never been disturbed except when some parameters should be changed, thus we can avoid introducing the unsteady disturbance.

The efficiency of twelve detectors was measured as 6.5% for neutrons with the calibrated neutron sources ^{252}Cf (the solid angle subtended by the neutron source is included). The average background of the system was measured as 0.015 counts/sec by the twelve detectors with a cell in the normal position but passing no current .

The electrochemical cell used in this experiment was in a 100-ml glass bottle surrounded by coolant water, the temperature of which is controlled within ±3 degrees. The anode is a platinum melting pot, 45 mm in diameter and 45 mm in height. The cathode is a palladium rod, 5 mm in diameter and 30 mm in height and is put in the center of the platinum pot and hung on the lid of the glass bottle. Pre-treatments of palladium are as follows; samples were annealed in vacuum at 800 °C for 24 hours. Electrolyte was 0.3 M LiOD solution which was made by adding lithium metal to D_2O. Whole of the palladium rod was immersed in the solutions. A current was 80 mA/cm^2. The temperature was 20±3 °C.

When we consider the detectors efiiciency, we could observe the result that events of neutron emission occur 245±110 times/hour at the most, and 120±110 times/hour in average.

We have tried the same measurement three times by using three different palladium samples, and more or less the similar results have been obtained. However, neutron emission could not be observed when 0.3 M LiOH solution of H_2O was used as electrolyte. We have considered neutron counts of significant deviation from background very carefully whther these were attributed to other reasons except cold fusion. Consequently we conclude that neutron emission is attributed to cold fusion.

* 東北大 理学部 原子核理学研究施設
+ 東北大 理学部 物理
! 東北大 工学部
東北大 金属材料研究所

2H 4 $T_2O/D_2O/H_2O$系におけるPd電極中での核融合反応の可能性について（その2）

（*横浜国大環境研、**東大RIセンター、+東大工、++東大生研）伊藤公紀*、○菊地英治*、斉藤秀雄**、野川憲夫**、野村貴美*、藤嶋 昭*、村林眞行*

The Investigation of the Nuclear Fusion in the System of Pd Electrode and $T_2O/D_2O/H_2O$ solution (II)

(The Univ. of Tokyo, Yokohama National Univ.*) K. Itoh*, E. Kikuchi, H. Saito, N. Nogawa, K. Nomura, A. Fujishima, M.Murabayashi

§目的 重水をPdカソードで電解すると10^{-23}程度の確率で核融合反応が起こり中性子の発生が観測されることが報告されているが、その反応機構についてはほとんど分かっていない。そこで我々はPd中の水素の挙動と微細構造との関連をトリチウム(T)をトレーサーに用いて調べるとともに、$T_2O/D_2O/H_2O$系電解液中でのD-T反応の可能性について検討している。

§実験 NaOH 0.1 mol/ℓを電解質として含む3.7×10^6Bq/cm^{3}のトリチウム水中で、Pd箔（5 mm×5 mm×12.5 μm）をカソードとし、Pt板電極をアノードとした2電極系で30分間定電流電解を行い、Pd中にTをチャージした。Pd箔は真空中800～1200℃で1～1.5時間アニールしたものと、購入したままの未処理のものとを使用した。このPd箔をシンチレーター溶液に浸し、そのままカウンターに入れてシンチレーター溶液中にしみだしてきたT量を測定した。Pd箔をシンチレーター溶液中に入れてから約1分後より、1分ないし2分間づつ10～20回測定を繰り返し、カウント数の時間変化を調べた。この際のカウント数の増加率はPd中のT濃度に比例し、時間零へ外挿したカウント数はシンチレーター溶液中に入れた時点でのTのPd表面濃度に比例する。この測定を毎日行い、Pd中及びPd表面のT濃度の時間変化を求めた。測定の間、Pd箔はシンチレーター溶液に入れたまま保管した。

Pdの透過電子顕微鏡による観察と$T_2O/D_2O/H_2O$系電解液の電解と中性子測定も並行して行った。

§結果 Tチャージ時の電流密度が100 mA/cm^{2}の時は、Pd箔をシンチレーター溶液に浸してからのT濃度に系統的な変化が見られず放出速度を求めることはできなかった。Pd箔の表面構造が乱れて放出速度が極めて早くなったため、シンチレーター溶液に入れると直ちにTが放出され、Pdとシンチレーター溶液間が平衡に達してしまうためと考えられる。また、電流密度が0.1 A/cm^{2}のときは、PdからのTの放出速度の減少が早く、数時間でほぼ出尽くしてしまった。図に、真空アニールしたものと未処理のPd箔に電流密度1.0 A/cm^{2}でTチャージした後のTの放出速度と表面濃度の時間変化を示す。放出速度（∝Pd中のT濃度）は、アニールしたPd箔の場合、1～2日で定常値となったが、アニールしてないPd箔の場合定常値になるまで、3～4日程度かかった。その間、表面濃度は指数関数的に減少し続けており、アニールをしたPd箔の方がアニールしないものに比べて表面濃度が高かった。アニールの影響については現在更に詳しく検討中である。

透過電子顕微鏡によるPd微細構造の観察の結果と、$T_2O/D_2O/H_2O$系の電解に関しては当日報告する。

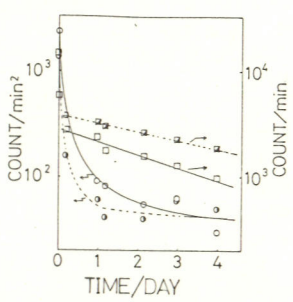


図 表面T数とT放出速度の時間変化
◑: 放出速度／アニールあり ○: 放出速度／アニールなし ◪: 表面T数／アニールあり □: 表面T数／アニールなし

2H 5

常温核融合の確証実験

（東京農工大学・工学部、*1東京大学・原子核研究所、*2日本原子力研究所・東海研、*3松下電器産業㈱・研究センター）○小山　昇、大坂　武男、波戸崎　修、山本　信重、倉沢　祐子、笠原　誠司、柴田徳思*1、今村　峰雄*1、上蓑　義明*1、柴田　誠一*1、大山　幸夫*2、中村　知夫*2、蒲生　孝治*3

Various Approaches for Cold Fusion Examination

N. Oyama, T. Ohsaka, O. Hatozaki, N. Yamamoto, Y. Kurasawa, S. Kasahara, T. Shibata*1, M. Imamura*1, Y. Uwamino*1, S. Shibata*1, Y. Oyama*2, T. Nakamura*2, T. Gamo*3 (Tokyo Univ. of Agr. & Tech., *1Univ. of Tokyo, *2Japan Atomic Energy Res. Inst., *3Matsushita Electric Industrial Co. LTD.)

（目的）Fleischmann ら［1］および Jones ら［2］によって報告された電気分解による常温核融合に関する我々のこれまでの追試実験の結果について述べる。
（実験・結果）実験は、“電解法”および“高圧ボンベ法”に基づいて行った。前者においては、電極材料の種類、形状、容積、電解液、電解モードなどを種々変えて電解を行い、中性子測定、熱測定、トリチウム測定、生成気体の分析および発生量測定を行った。さらに、電解前後の電極のモルフォロジー観察、水素吸蔵量の測定、各種電気化学測定による重水素の電極反応の評価も行った。また、後者の場合には、Ｔｉ、Ｌａ－Ｎｉなどの水素吸蔵金属の粒子を詰めたボンベに重水素ガス（１～４０Kg cm^{-2}）を充てんし、約－１９６℃～室温の間で冷却と加熱を繰り返しながら中性子測定を行った。

主な結果は次の通りである。
１）Ｐｄ電極の重水素吸蔵量（Ｄ／Ｐｄ比）は、Ｐｄ電極の前処理方法、温度、電流密度などに依存しており、約０．６～０．９３である。
２）Ｐｄ電極の急冷／アニール処理により０．３～３μｍ程度の空隙が生成し、長時間電解により電極表面はアモルファス状態になる。
３）電極の前処理条件の違いにより一部“過剰熱”と思われるデータを計測しており、詳しい実験的検討を行っている。
４）バックグランド以上（０．３個／秒）の中性子は観測されていない。
５）核融合反応によると思われるトリチウムの生成は観測されていない。
６）生成ガス中のＨｅの濃度はバックグランド以下（１ppm）である。
７）Ｌａ－Ｎｉ合金の粒子を用いた高圧ボンベ法による実験では、“neutron burst”が１６回の実験中３回観測された（最大で１０counts／３２ｓ）。

これまでの報告内容および我々の実験結果が核融合に基づいたものであるかどうかを明らかにするために、さらに研究を進めている。

[1] M. Fleischmann, S. Pons and M. Hawkins, J.Electroanal. Chem., 261, 301 (1989).
[2] S.E. Jones, E.P. Palmer, J.B. Czirr, D.L. Decker, G.L. Jensen, J.M. Thorne, S.F. Taylor and J. Rafelski, Nature, 338, 737 (1989).

1989年電気化学秋季大会
講演要旨集

6,000円
平成元年9月30日　印刷
平成元年10月7日　発行

編集　電気化学協会秋季大会実行委員会
発行　東京都千代田区有楽町1-12-1新有楽町ビル
社団法人　電気化学協会
〒100　電話 03−214−6001, 6002
郵便振替　東京7−55579番
印刷　研友社　東京都文京区湯島2−22−7
電話 03−831−8833

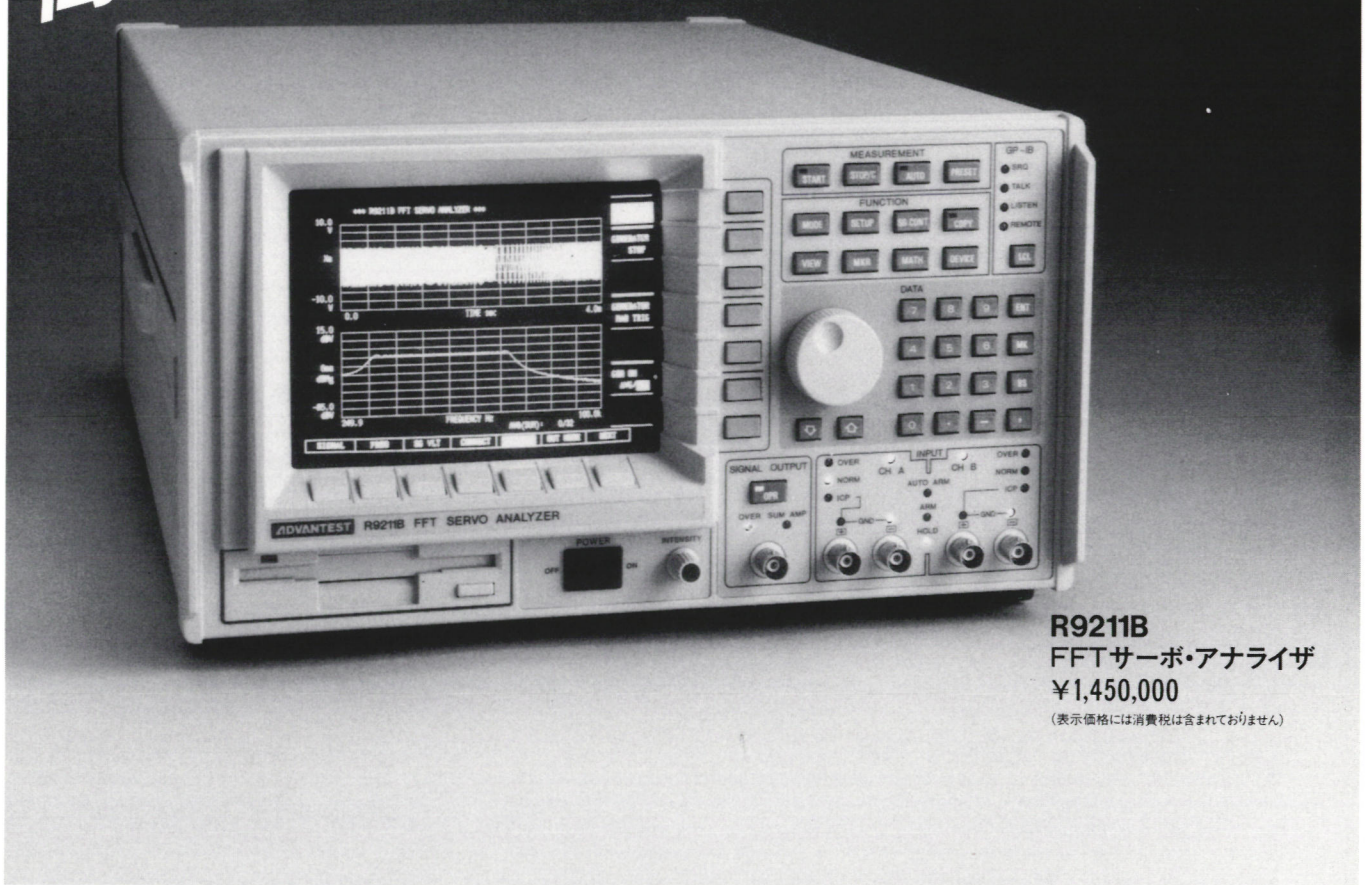
本要旨集の内容の一部あるいは全部を無断で複製すると、著作権および出版権侵害となることがありますのでご注意ください。

協賛広告

株式会社　アドバンテスト
イーグル商事株式会社
株式会社エヌエフ回路設計ブロック
協和界面科学株式会社
昭栄化学工業株式会社
昭光通商株式会社
セイコー・イージー・アンド・ジー株式会社
有限会社　日厚計測
日本化学工業株式会社
ビー・エー・エス株式会社
株式会社　扶桑製作所
ペルメレック電極株式会社
北斗電工株式会社
株式会社　柳本製作所

ADVANTEST®

サーボ・アナライザを用いた
高感度のケミカル・インピーダンス測定



R9211B
FFTサーボ・アナライザ
¥1,450,000
（表示価格には消費税は含まれておりません）

広ダイナミック・レンジで高速伝達関数測定ができるアドバンテストのR9211B FFTサーボ・アナライザです。ノイズの多い環境でも高精度のエレクトロ・ケミカル・インピーダンス測定ができ、経時変化する非定常系の測定でも最適な信号（マルチ・サイン、スエプト・サイン、ランダム・ノイズなど）を加えることによって、被測定系に与える影響を少なくし、しかも短時間に過渡応答解析ができます。また、測定したデータは、伝達関数のゲインと位相の関係を表示するボード線図やインピーダンスの経時変化を表示するコール・コール・プロット図などによって、腐食反応機構を簡単に評価・解析ができます。

- **腐食反応機構の研究に**
- **被膜および被膜/溶液界面の構造解析に**
- **電池内部のイオン拡散機構の解析に**

株式会社アドバンテスト 〒163 東京都新宿区西新宿2-4-1
（新宿NSビル内私書箱6069号） ☎(03)342-7500(代)

'89国際計測工業展 10月24日(火)～27日(金) 東京国際見本市会場
'89日本電子計測展 11月8日(水)～10日(金) 大阪マーチャンダイズ・マート(OMM)

仙台(022)224-1681・郡山(0249)25-6500・宇都宮(0286)35-8271・水戸(0292)53-5121・筑波(0298)52-1637・千葉(0472)27-7500・東京京(03)930-4111・南東京(03)490-4800・西東京(0425)86-1171・横浜(044)888-1111
厚木(0462)29-0500・三島(0559)73-6500・甲府(0552)35-7500・長野(0263)33-7798・名古屋(052)731-6100・京都(075)341-4021・大阪(06)385-6611・神戸(078)251-0109・広島(082)223-7500・九州(092)712-2737

LXシリーズ

超小型クセノン照明装置

CERMAX XENON ILLUMINATORS

ILC Technology

このイルミィーターは電極と反射鏡を一体化して金属とセラミックで密封された構造をもつ超小型高輝度、長寿命で衝撃に強いクセノンランプです。出力窓はサファイヤ製で広帯域波長でほぼ平行な光を効率よく放射します。

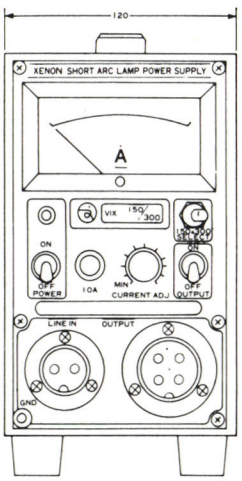
	LX-150シリーズ	LX-300シリーズ
定格入力	12V. 12.5A 150W	15V. 20A 300W
最大輝度	200,000. cd	300,000. cd
放射光束	1,750 ℓm	5,000 ℓm
放射角度	8°	10°
耐衝撃	最大1,000G 振動30～2,000Hzで50G	
寿命	1,000時間以上	
寸法重量	30mm×33mmφ 114g	40mm×33mmφ 285g

点灯装置

VIXイルミネーターを効率よく点灯する為、開発された装置で従来品の½以下の小型、軽量化した安定器とランプハウス及びノイズ低減化を図ったスターターより構成されます。

■安定器

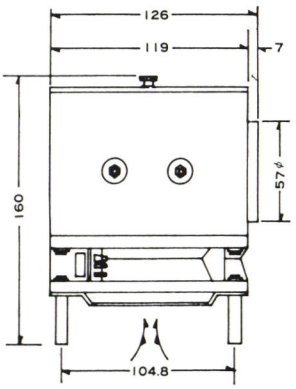
VIX150/300形 重量8kg



寸法 W120×H200×D315mm

■ランプハウス

R300-3J 重量1.8kg



寸法 W119×H160×D126mm

■スターター 重量530g

寸法 W79×H81×D40mm

LXシリーズにはこの他に75W，500W，1KWの物があり，オゾンレス型，UV強化型，が有ります。

営業品目

クセノンショートアークランプ（UXLシリーズ）	ウシオ電機株式会社
超高圧水銀灯（USHシリーズ）	ウシオ電機株式会社
紫外線照射装置（マルチライト）	ウシオ電機株式会社
紫外線照度計，積算光量計	ウシオ電機株式会社　International Light
各種ハロゲンランプ	ウシオ電機株式会社、他各社
低圧，高圧水銀灯，光化学反応装置	ウシオ電機株式会社　セン特殊光源株式会社
クセノンフラッシュランプ	筑波ウシオ電機株式会社　他内外各社
各種光源，照明，露光装置	ウシオ電機株式会社　セン特殊光源株式会社 山下電装株式会社
定照度フラッシュ，ストロボ装置	日進電子工業株式会社
各種精密制御回路設計，試作，研究	自動制御研究所
各種ガラスフィルター	株式会社ケンコー、他各社

光源に関する御相談は全て承ります

ウシオ電機㈱特約代理店

イーグル商事株式会社

〒169 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

EAGLE

□この資料のカタログ請求には、巻末のカードをご利用ください。

ユニーク&
オリジナル

ここでも活躍、S-5720C

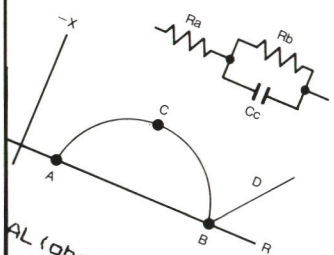
ケミカル・インピーダンス測定システム8501



●システム8501とコンピュータとの組合せ例(パーソナルコンピュータ、X-Yプロッタ、CRTディスプレイ、フロッピーディスク、ドットプリンタ)

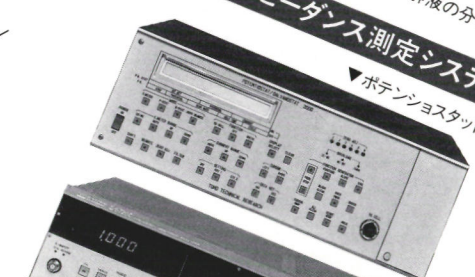
〈アプリケーション例〉金属腐蝕の解析/電池の性能評価/塗装・塗膜の特性分析/誘電体、電解液の分析etc.

〈腐蝕解析例〉



AL(ohm) IMAG(ohm)
-.835k -21.2k
737k -26.3k
194k -32.7k
28k -40.5k
04k -50.1k
2k -61.6k
k -75.0k
-89.8k
-105k
-118.k
-129.k
-134k
-132.k
-126.k
-118.k

ケミカル・インピーダンス測定システム8501



▼ポテンショスタット2000



▲周波数特性分析器S-5720C

〈特長〉※

●周波数スイープの上・下限周波数、スイープ速度、周波数の上昇・下降など任意設定で自動測定。●ポテンショスタットを含む全測定系のGP-IB制御可能。●広帯域、0.0001Hz～100kHz。●測定結果、測定条件、日時、コメント等はフロッピーディスクへ保存。●レンジ設定、自然電位の測定とバランス、グラフ表示のスケール設定は全てオートレンジング。

※専用ソフトウエア使用の場合

エヌエフ

株式会社エヌエフ回路設計ブロック

横浜市港北区綱島東6-3-20 〒223 TEL.045(542)0411(営業直通)

札幌011(281)4120 水戸0292(52)4411 北関東0486(52)5391 千葉0472(43)3161

西東京0425(73)1277 名古屋052(701)3136 大阪0726(23)5341

広島082(263)8431 福岡092(411)4301

化学と交流

待ち望まれていた「交流信号による進んだケミカル・インピーダンス測定システム」が誕生。振幅と位相の周波数特性を高精度に解析するS-5720Cが実現させた高度な実用システム《8501》。〝化学と交流信号の価値ある交流〟です。

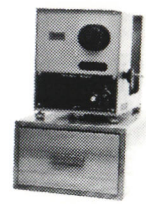
全自動で測定できるケミカル・インピーダンス測定システム8501。

ケミカル・インピーダンスの測定に、なぜ《システム8501》が威力を発揮するのでしょうか。①コール・コール・プロットと呼ばれる複素平面表示が簡単だからです。例えば、腐蝕解析の代表例。図のA点から液抵抗、A、Bから腐蝕速度、Cから二重層容量、Dの直線から拡散によるインピーダンスが… というように重要パラメータが即座に求まります。もちろん、ボード線図も簡単。②測定時間が大幅に短縮され、誰にでも高精度に測定できるからです。ちなみに従来のブリッジ法に比べ1/8～1/10の測定時間。煩雑な操作がなく、短時間で多くの情報が得られる自動測定システムです。

※詳細は、045-542-0411までお気軽に。

FACE 表面・界面現象●界面電気現象●機能膜現象●薄膜・ヘテロ膜作成●トライボロジ●高分子特性●粉体特性●レオロジー●静・帯電現象●高電圧現象●表面電位現象等の基礎・応用研究の精密測定器・考案開発試作装置●測程の解析計測系

FACE 接触角計（コンタクタングルメーター）ＣＡ—Ａ形



概要液滴法・傾斜法・転落法・三態系法の接触角測定に共用の多目的形θ計です。**特色点は、**1)4対象法のθ測定の可能な有効測器です。2)傾斜法は前進と後退角に対し測れます。3)傾斜法は測程のメニスカスを直読します。4)液滴・転落・三態法に高精度で機能します。5)三態系測法のθは写真法でよく測れます。**仕様**●測定範囲 0～180°●測定読取 0.5°●測定精度 ±1°～2°測定倍率 36倍・16倍(両用)●測定温度 0～190°C(オプション扱い)●測器特長 θ測法の全対応化で有用機能法●装置寸法 220W×550D×400H㎜●装置重量 20㎏，本計は多目的対応と機能度と精度機構などでθ計測を全う。

FACE 接触角計（コンタクタングルメーター）（θa・θr法）ＣＡ—ＤＴ形



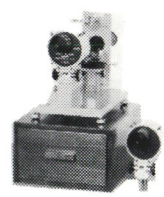
概要広域液滴法の接触角の前進角／後退角を傾斜測程—写真対応法にて測定が容易にできます。**特色点は、**1)液滴法の諸機能と目的が充分果せます。2)濡れ角のヒステリシス程がよく分ります。3)前進角及び後退角は同時に求まります。4)臨界γ／濡れ評価法にも役立ちます。5)固体表面の汚染に対する評価法に十分に供せます。**仕様**●測定範囲 0～180°●測定読取 0.5°●測定精度 ±1°～2°●測定倍率 36倍・16倍（両用）・測定温度 0～190°C基本は常温式●測定特長 θa／θr測定の有益効果は大となる●装置寸法 220W×550D×400H㎜●装置重量 20㎏，θa・θr 法はθ計測上で重要な条件の式形。

FACE 自動接触角計 ＣＡ—Ｚ形（画像処理法式）



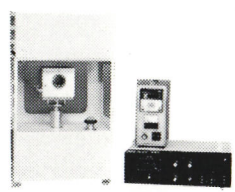
概要高分子材・新素材・一般固／液種等の清浄度・濡れ角・接触角を画像処理法で自動計測をします。**特色点は、**1)全自動で多数測定を正確裡に迅速化します。2)測定誤差なくその観測疲れも出ません。3)再現測定反複と測系の平均値が決り ます。4)ジスマンγCの図表化に対しよく供せます。5)高温液／液系の界面張力値（ＰＤ法）も測れます。**仕様**●測定範囲 0～180°●測定読取 0.1°●測定精度 ±0.5°●測定倍率 50倍●測定温度 0°C～380°C●測器特長 高温γの経時変化も画像計測式● 装置寸法 610W×480D×370H㎜●装置重量 80㎏，測定の続行使用に対し実用度と機能性は、よく効果する。

FACE 繊維・微小材面接触角計 ＣＡ—Ｓミクロ—２形



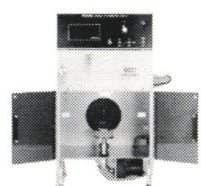
概要繊維類・微小な固体面と接液との濡れ角や、固体材の清浄度を精密に接触角測法で求められます。**特色点は、**1)単繊維の着滴像を300Xにて拡大視します。2)着滴像は明瞭な写真記録が容易です。3)液固の像はシルエット化に表れます。4)写真像の接線の計量法でθが測れます。5)微小面 2㎟・2㎜ϕでもよく測れます。**仕様**●測定範囲 0～180°●測定読取 1°●測定精度 ±3°●測定倍率 300倍●測定温度 常温下による（基本）●測器特長 極細の繊維と液滴θ測定に最有効式●装置寸法 220W×550D×400H㎜●併用カメラ35㎜版形、6×7㎝版形もあり，上記試料のθ測定の唯一法で、寄与となる。

FACE 自動はんだ濡れ角—表面張力記録計 ＣＢＶＰ—ＳＯＬ形



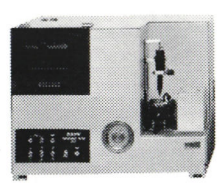
概要はんだ類と対接の材料—電子部品間の濡れ角θと溶融金属などの表面張力γが測れる自動記録計です。**特色点は、**1)測程でメニスコグラフ化が精密に取れます。2) JIS・MIL規格にも適合しています。3)θの前進／後退角が詳細に求まります。4)試材固相は材質と形状で対応できます。5)高分子溶融質などのγも記録ができます。**仕様**●測定範囲0～1000dyne／㎝●測定読取1dyne／㎝●測定精度±2dyne／㎝●測定方法ウイルヘルミ／ＣＢＶＰ法式●測定温度常温十点～450℃土域(基本)●測器特長 半田類のθ—γ値の解析寄与法●装置寸法1000W×500D×700H㎜●装置重量35㎏

FACE 自動表面張力計 ＣＢＶＰ—Ａ３形(標準的法形)



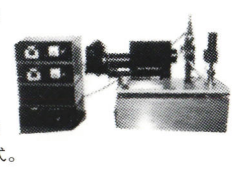
概要広域液体の表面張力測定法で、その基本的性質／界面科学面／生産管理面等によく役立ちます。**特色点は、**1)γ値の計測は全自動にて正確にできます。2)測定上の誤差は一切介入となりません。3)高い粘度液体・少量液でも測れます。4)γ値の経時変化の詳細現象も測れます。5)液／液系の界面張力値も記録できます。**仕様**●測定範囲0～100dyne／㎝●測定読取0.1dyne／㎝●測定精度±0.2dyne／㎝●測定方法ウイルヘルミー法（ＣＢＶＰ法式）●測定温度0～190℃●測器特長 最多使用と基本の活用式形●装置寸法300W×220D×560H㎜●装置重量20㎏,本計は実用度と性能度と広対応性で寄与。

FACE 自動高分子・高粘度液態表界面張力計 ＰＤ・Ｚ形（画像処理計測式）



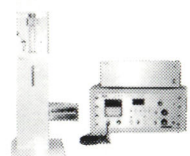
概要ポリマー液・高分子質・研究諸液の表面／界面張力を画像解析法で自動計測（懸滴法）をします。**特色点は、**1) 高粘度液液系／液気系とが測れます。2) 連続的なγの検出は全自動方式です。3) コンピュータデータ法解析処理をします。4) データ値はプリンタで印字取扱します。5) 接触角計としても諸目的と計測機能をします。**仕様**●測定範囲0～50dyne／㎝●測定読取0.1dyne／㎝●測定精度±0.5dyne／㎝●測定方法ＰＤ法の自動計測処理法●測定温度約100～380℃(恒温化式)●装置特長 ＰＤ法γ値のプリント化法処理●装置寸法610W×480D×370H㎜●装置重量40㎏

FACE ＰＤ法界面・表面張力測定計(極厳密法-高分解計測方式形)ＰＤＳＩＴ形



概要ポリマー流体・高分子物質などの高温下の表面／界面張力を極厳密に且つ高精度の分解値にて測定します。**特色点は、**1) ＰＤ法の特に計測精度の期待ができます。2) ＰＤの本質現象をして極く細密計測します。3) ＰＤ像は写真法6×7㎝版で撮ります。4)γ値はネガ自体にて正しく計測できます。5) 常温以下と以上両域の恒温下で測ります。**仕様**●測定方法 懸滴法・写真拡大記録法(厳正法)●測定範囲0～100dyne／㎝●測定精度0.01dyne／㎝～以下域●測定環境液／液・N_2,Arガス置換式(両用)●測定温度 常温点以上～350℃土(基本)●測器特長 界面γ値の本質に対する期待条件法●形像記録 信用と拡大版の特別写真法の取得●ネガ計測 光学検出法で正味0.01㎜以下，自然現象のＰＤ経変を決定測定式。

FACE 動的・連続コート液表面張力計（ジェット・γの老化法）ＪＳＴＬ形



概要液体の連続コート・噴射程—噴霧散布液種の表面張力の瞬間低下値（老化挙動γの）が測れます。**特色点は、**1) 噴射波長の正確なる写真記録ができます。2) 0.01" 以下の液老化γが測定されます。3) 微粒子の分散液系も効果的測定できます。4) 光学写真面は6×7㎝版の拡大撮りです。5) ネガ像は測程で即刻高分解度にて計れます。**仕様**●測定方法 JET波長各節間の変化の連続現象●測定範囲 0～100dyne／㎝(土)●測定最小 0.1dyne／㎝●測定精度 土1dyne／㎝●試液粘度 約0.01Ｐ以下・水溶液種など●測定温度 10°～40℃(土) 恒温化式●波長記録 実像の拡大版特別の写真法が全う●ネガ計測 光学機能—検出精度0.01㎜以下による，高粘度液のγの老化変化—微少時限での測定法計は別にあり。

ゼーター電位（コロイド・広域分散種・沈降・濃厚・繊維・高抵抗液系・他の各法の）、イオン溶液／コロイド溶液易動度、膜材・コート面Ｚ電位、機能膜諸特性（イオン選択透過性・イオン／水の輸率・拡散係数・膜電位・膜抵抗・浸透圧・液体膜電位・電気透析・動的輸率・電気抵抗・逆浸透・他の）・中空糸膜電位、比電導度、界面静／動電気現象、泡沫物性、気／固表面電位差、表面電荷分布、固体接触電位差・表面汚染度、静／帯電気現象、固／固界面拡散腐食現象、電気浸透汚泥／水分離、電気絶縁破壊・耐電圧、耐アーク放電、粉体耐電圧、粉体物性現象、固体材料電気特性、電着塗装泳動現象、電着法Ζ電位、表面温度・プロセス物性、電気化学物性・諸現象（特定の各法の）物理化学分野の諸現象挙動（特定法等の）対応の測程データ解析計測系・記録処理システム類の考案・製作・試作を志しています。

表・界面張力（静・動的の広液種・固体の各法式の）、接触角・濡れ角（静・動的の広域材種の各法式の）高粘度液のγ老低化、粉体濡潤・浸透特性・濡れ角、表・界面粘弾性、単分子膜特性（表面圧・電位・粘性・累積膜・蛍光現象・分子量・他の）、塗布薄膜油量、ＬＢ膜・大面積ＬＢ膜・ヘテロ膜・特殊ＬＢ膜作成（各法式の）、γの生産連続値、ポリマー類安定度・破壊特性、動静摩擦現象・μ係数（各法式の）摩耗／摩擦現象・摩耗度、粉体μ係数、高分子諸特性（硬化・ゲル／ゾル化・流動特性、物性／物理的／機械的／電気的／熱的の各法式の）、光学系特殊計測、固体表面洗浄度・清浄度評価、固／膜界面現象—応力、生体の物理化学／電気化学的現象、気液平衡関係曲線、界面科学・コロイド科学分野の諸現象値（特定法等の）、対応の測程データ解析計測系・記録処理システム類の考案、製作・試作を志しています。

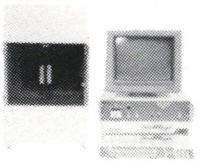
FACEの表面・界面科学●コロイド科学●物理化学●電気化学測定器、物質特性/物性/現象/物理量の精密測定器、創意考案試作の特殊自動測定器・装置、測程の解析計測・記録システム系統

FACE 協和界面科学株式会社 KYOWA KAIMENKAGAKU CO.,LTD.

営　業　部 〒113 東京都文京区本郷3-4-7　TEL03-815-5800㈹ FAX03-815-5740
開発・技術部 〒351 埼玉県朝霞市浜崎3-17-10　TEL0484-73-2588㈹ FAX0484-73-2587
営　業　所 〒113 東京都文京区本郷3-4-5（ハイムお茶の水345）　TEL03-815-1751㈹ FAX03-813-3799

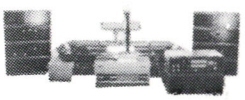
FACE 表面・界面現象●界面電気現象●機能膜現象●薄膜・ヘテロ膜作成●トライボロジ●高分子特性●粉体特性●レオロジー●静・帯電現象●高電圧現象●表面電位現象等の基礎・応用研究の精密測定器・考案開発試作装置●測程の解析計測系

FACE ウェハー・マスク自動表面洗浄度計　ＳＴＡ形



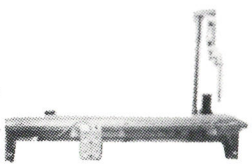
概要 製品板と接液の動的θを連続的に測り、板面の清浄度を全自動解析処理し、製品管理上にも好適で評価計測に供せます。**特色点は、** 1）各固／液組み系で上記が測れます。2）表面清浄—$\gamma \cdot \theta a/\theta r$の検出現象をＸ—Ｙ記録し、表面評価（一助方式として）が可能です。3）コンピュータ法の解析処理を併用します。4）動的の接触角値のグラフ化も可能です。**仕様** ●θ測定範囲 0～180.0°●θ測定精度 ±0.2～1.2° ●γ測定範囲 0～200.0mN/m ●γ測定精度±0.1mN/m ●測定温度域10～70℃恒温化式 ●測器の特長 界面化学的効果の計測能で寄与法 ●測器の応用 洗浄液の浄化効果法の測定 ●装置の寸法 1000Ｗ×500Ｄ×700Ｈmm

FACE ヘテロ膜・ＬＢ膜作製装置（全自動処理式）ＨＢＭ—Ｈ形



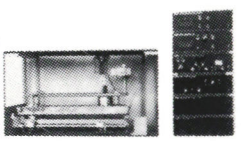
概要 有機薄膜—ＬＢ膜類・機能性新素子—新膜種の製膜研究・その取扱測定によく寄与ができます。**特色点は、** 1）膜採取過程の全域制御は全自動式です。2）製膜操作程はコンピュータ処理法式です。3）水槽の洗浄化法は確実度によく優れます。4）支持板の水没下の移送効果は安定です。5）中間槽で膜の漏れ等は全く生じません。**仕様** ● 表面膜圧 0～100mN/m×2 ● 水槽面積 600cm²×2 ● 移動速度 0～1000.0cm²/min×2 ● 採取速度 0～20.00cm/min ● 採取温度10～30℃（恒温化式） ● 装置特長 ヘテロ膜作成法の要望に対応と機能化法 ● 装置寸法 1500Ｗ×600Ｄ×700Ｈmm ● 装置重量 160kg

FACE 水平付着方式薄膜作製装置　ＨＢＭ—ＰＳ形（ＬＢ膜法）



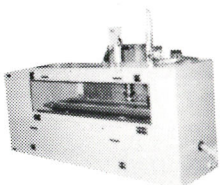
概要 ＬＢ膜採取の累積比1の理想的なＸ成膜化、やや低圧下にての薄膜採取可能な理想的な装置です。**特色点は、** 1）水平法は短時限の膜採取に有効です。2）稍静的状態下での膜採取が可能です。3）水槽容積が小さく洗浄法も容易です。4）水槽表面温度が短時間で恒温化ができます。5）膜表面圧力の定圧機能の併用法も可能です。**仕様** ● 表面膜圧 0～30m N/m ● 水槽面積 600cm² ● 移動速度 ピストン油作用（）基本法） ● 採取速度 0～5.0cm/min ● 採取温度 10～30℃ ● 装置特長 膜水平採取の条件と効果の期待法 ● 装置寸法 1200Ｗ×300Ｄ×700Ｈmm ● 装置重量 30kg

FACE ＬＢ膜・単分子膜・製膜—測定装置（全自動処理式）ＨＢＭ・ＡＰ形



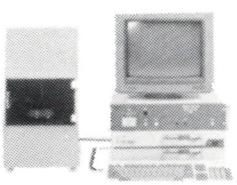
概要 ＬＢ膜・単分子膜の表面圧／膜採取／膜物性—多面的有効使用の自動測定装置です。**特色点は、** 1）必需機能部品は豊富で選定が自由です。2）膜展開水槽は幅間が設定可変できます。3）計測／規制／操作等は全自動方式です。4）測程の各量はコンピュータ処理法式です。5）安価の形成／仕様は広域／実績が最多です。**仕様** ● 表面膜圧 0～100m N/m ● 水槽面積 1000cm² ● 移動速度 0～500.0cm²/min ● 累積採取速度0～20.00cm/min ● 採取温度 10～30℃ ● 測器特長 薄膜採取法のよく効果寄与に対応法形 ● 装置寸法 1000Ｗ×600Ｄ×700Ｈmm ● 装置重量 100kg

FACE 薄膜・単分子膜・固体面表面電位計（接触電位差法）ＳＰ・ＳＥＰ形



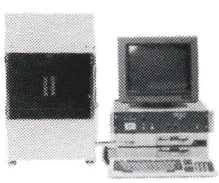
概要 有機薄膜・単分子膜の配向解析、界面化学・固体面の表面電位精密測定（△Ｖの）に供せます。**特色点は、** 1）気／液界面の接触電位差が忠実に測れます。2）ΔＶが信用度高い下で測れる方式です。3）膜面の全域と膜の穴目を細かく検出します。4）表面圧／ΔＶ関係曲線も精密に描けます。5）固体面性状・電荷現象・汚染度の測定も可能です。**仕様** ● 測定範囲 ±1～2000m Ｖ ● 測定読取 ±1 ● 測定精度 約2％（諸因子依存値） ● 測定方法 薄膜表面圧／表面電位値 ● 測定温度 10～30°C±（恒温化式） ● 装置特長 測定外乱の防除と信頼値の測定に寄与法 ● 装置寸法 1500Ｗ×600Ｄ×600Ｈmm ● 装置重量 95kg，固体表面の表面汚染度の対応の専門的・ごく精密な解説的な測定計別にあり。

FACE 薄膜自動表面粘性・弾性計（解析処理・記録式）ＳＶＲ—Ａ形



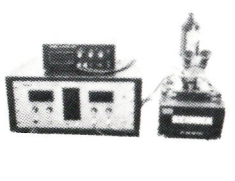
概要 エマルジョン・泡沫・単分子膜等の表面・界面粘弾性現象の高度級測定—記録計です。**特色点は、** 1）全自動法解析と多機能対応の期待式です。2）微小微妙な表面Ｖ・Ｅのプロット化をします。3）表面降伏値／流動挙動 —詳細 が測れます。4）コンピュータ解析とＸ—Ｙ算出処理をします。5）必須条件—特別検出の防除振効法で測れます。**仕様** ● 測定範囲 1～199.0g/s ● 測定読取 0.1g/s ● 測定精度 ±1％ ● 測定温度 10～40°C 剪断速度 1×10^{-2}～$100\ S^{-1}$ ● 測器特長 ＳＶ／ＳＥ計測の本格法—資格測法 ● 装置寸法 300Ｗ×220Ｄ×400Ｈmm ● 装置重量 20kg，カナル法—層流軌道式が別に有。

FACE 粉体動的浸透速度・接触角計（全自動・解析式）ＰＨＷ形



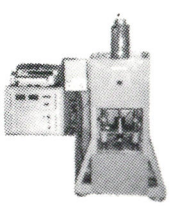
概要 諸粉体・繊維・布地と接液との動的濡れ特性挙動、分散性対応の液浸透率が速度と接触角値より求まります。**特色は、** 1）充填積層の浸透量—対時測定をします。2）浸透率と接触角値の相関関係が解ります。3）測程解析はコンピュータ処理式です。4）全自動法で関連現象・濡れ挙動について計測します。5）データはＸ—Ｙプロッタ法の算出作描式です。**仕様** ● 浸透速度 0～$9\times10^{-2}m^2S^{-1}$ ● 浸透精度 ±2％ ● 接触角度 0～90° ● θ値精度 ±2° ● 測定温度 10°～80°Ｃ（基本は常温式） ● 繊維対応 特別処置法で計測が可能—活用法 ● 装置寸法 1200Ｗ×500Ｄ×650Ｈmm ● 装置重量 60kg

FACE 光学式精密級ゼーター電位計　ＺＰＯＭ形（オールマイティ的機能形）



概要 エマルジョン／サスペンション／諸分散系種液—非水溶液系を含むのＺＰ値信用測定の最適計です。**特色点は、** 1）効果暗視野で粒子個々を検出し測ります。2）ＵＰ法の測視の疲労は全くありません。3）0.1μm以下近域の測定でも可能です。4）試液の高抵抗液系の高電圧法も適応が可能です。5）ＴＶカメラ法を併用した使用測定も可能です。**仕様** ● 測定範囲 ±0～200m Ｖ ● 測定読取 ±1m Ｖ ● 測定精度 ±5％（諸関係による因子値） ● 範域粒径 0.1μm以下近域～20μm ● 電場電圧 0～500Ｖ・デジタル表示 ● ＥＭ計測 100μm目間のＵ値のみの検出 ● 測定定基 各条件を固定化厳守法式—絶対条件の法 ● 装置寸法 500Ｗ×500Ｄ×800Ｈmm ● 装置重量 65kg，本計は全能的対応化が長所。

FACE エマルジョン・ラテックス機械的安定特性実測—記録計ＣＭＳ—Ａ形



概要 エマルジョン／ラテックス等の分散破壊作用—抵抗力は機械的安定物性—現象と対応し、その精密計測法で試料の性能評価が得られる自動実測装置です。**特色点は、** 1）2対象の試験が可能で対応に供せます。2）ＪＩＳ法と高剪断力法の比較が可能です。3）各試験測程の各検出量が記録されます。4）各試験機構の分解組立は容易で確実です。**仕様** ● 試験対象：高速度摺動の接圧荷重／回転数／軸トルク量／時間／温度／他量 ● 試験対象：高速度回転の剪断応力／回転数／軸トルク量／時間／温度／他量 ● 測定量域：荷重～15kgf・分解0.1kg・精度±0.3%FS・記録FS ±0.2% ● 測定量域：応力～29.2kgf・cm分解0.1kg・精度±0.5%FS・記録FS±0.2%内（２ペン式による各測程量を作描）、装置重量230kg

FACEの表面・界面科学●コロイド科学●物理化学●電気化学測定器、物質特性／物性／現象／物理量の精密測定器、創意考案試作の特殊自動測定器・装置、測程の解析計測・記録システム系統

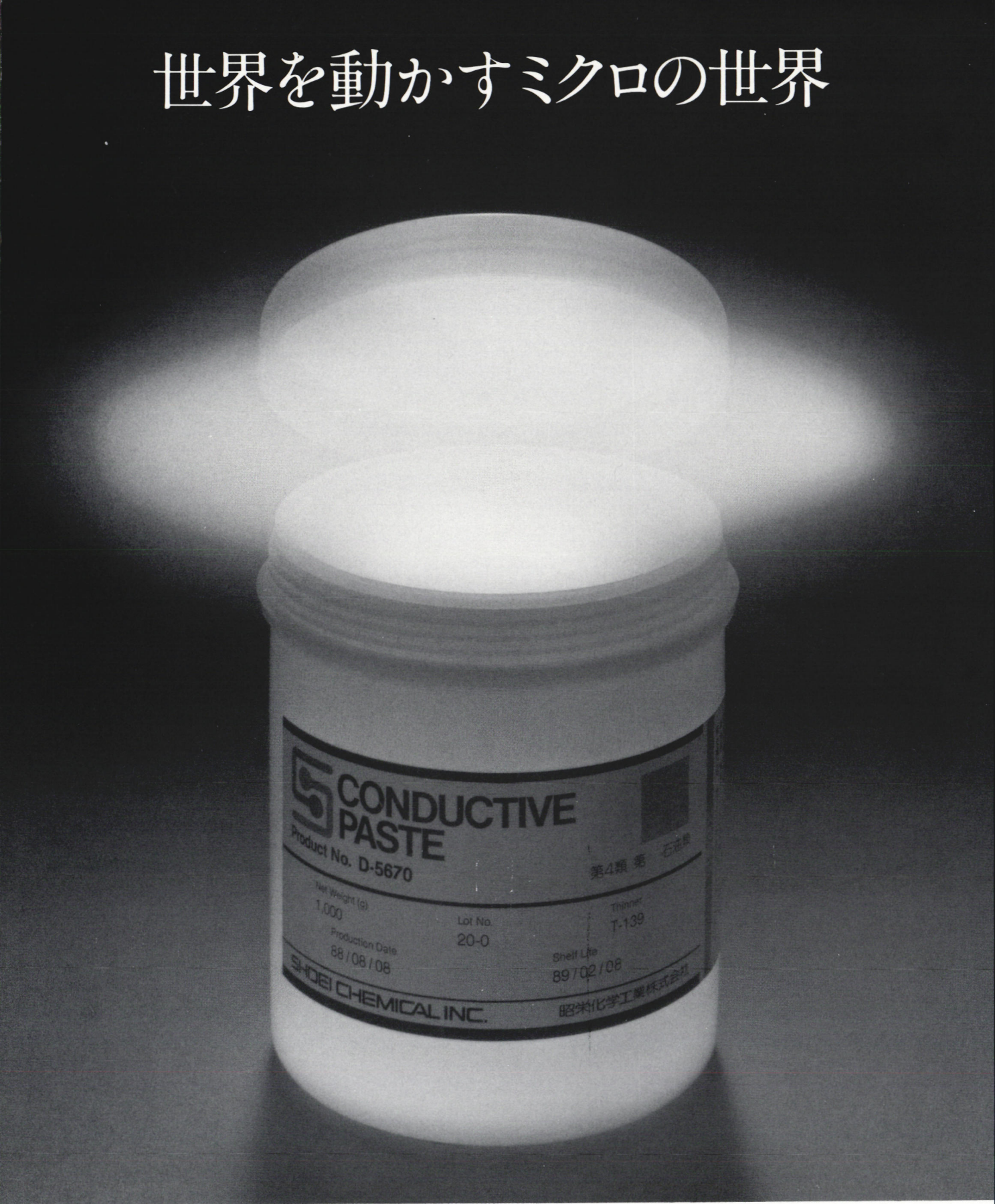
FACE 協和界面科学株式会社 KYOWA KAIMENKAGAKU CO.,LTD.

営　業　部 〒113 東京都文京区本郷3-4-7　TEL03-815-5800㈹ FAX03-815-5740
開発・技術部 〒351 埼玉県朝霞市浜崎3-17-10　TEL0484-73-2588㈹ FAX0484-73-2587
営　業　所 〒113 東京都文京区本郷3-4-5（ハイムお茶の水345）　TEL03-815-1751㈹ FAX03-813-3799

ゼーター電位（コロイド・広域分散種・沈降・濃厚・繊維・高抵抗液系・他の各法の）、イオン溶液／コロイド溶液易動度、膜材・コート面Ｚ電位、機能膜諸特性（イオン選択透過性・イオン／水の輸率・拡散係数・膜電位・膜抵抗・浸透圧・液体膜電位・電気透析・動的輸率・電気抵抗・逆浸透・他の）・中空糸膜電位、比電導度、界面静／動電気現象、泡沫物性、気／固表面電位差、表面電荷分布、固体接触電位差・表面汚染度、静／帯電気現象、固／固界面拡散腐食現象、電気浸透汚泥／水分離、電気絶縁破壊・耐電圧、耐アーク放電、粉体耐電圧、粉体物性現象、固体材料電気特性、電着塗装泳動現象、電着法Ｚ電位、表面温度・プロセス物性、電気化学物性・諸現象（特定の各法の）、物理化学分野の諸現象挙動（特定法等の）、対応の測程データ解析計測系・記録処理システム類の考案・製作・試作を志しています。

表・界面張力（静・動的の広液種・固体の各法式の）、接触角・濡れ角（静・動的の広域材種の各法式の）、高粘度液のγ老低化、粉体湿潤・浸透特性・濡れ角、表・界面粘弾性、単分子膜特性（表面圧・電位・粘性・累積膜・蛍光現象・分子量・他の）、塗布薄膜油量、ＬＢ膜・大面積ＬＢ膜・ヘテロ膜・特殊ＬＢ膜作成（各法式の）、γの生産連続値、ポリマー類安定度・破壊特性、動静摩擦現象・μ係数（各法式の）、摩耗／摩擦現象・摩耗度、粉体μ係数、高分子諸特性（硬化・ゲル／ゾル化・流動特性、物性／物理的／機械的／電気的／熱的の各法式の）、光学系特殊計測、固体表面洗浄度・清浄度評価、固／膜界面現象—応力、生体の物理化学／電気化学的現象、気液平衡関係曲線、界面科学・コロイド科学分野の諸現象値（特定法等の）、対応の測程データ解析計測系・記録処理システム類の考案、製作・試作を志しています。

世界を動かすミクロの世界



SHOEI

昭栄化学工業株式会社

本社　〒163 東京都新宿区西新宿2-1-1新宿三井ビル 私書箱230
Phone:03-344-6661/Fax:03-344-6658/Telex:232-4274 SHOEI J

物語は1956年に始まった。
銀微粉末を素材とした導電ペーストの開発によって拓かれた道は
ハイブリッド・マイクロ・エレクトロニクスを支える
各種電子材料へと続く。
そしていま、地球サイズで広がる様々なニーズに応えて
昭栄の独創技術が翔いていく。
まもなく訪れる21世紀の世界を動かすもの。
それは、次々と新鮮な物語を展開するミクロの世界だ。

ElectroCell AB

ファインケミカルを志向したプレート型——

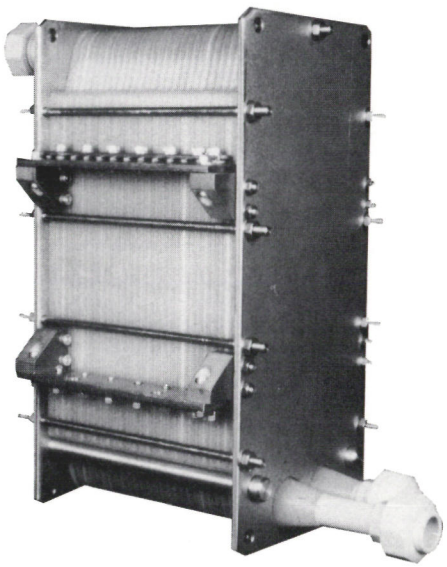
多目的有機電解反応槽

《Electro Syn Cell, Electro MP-Cell & Micro Flow Cell》

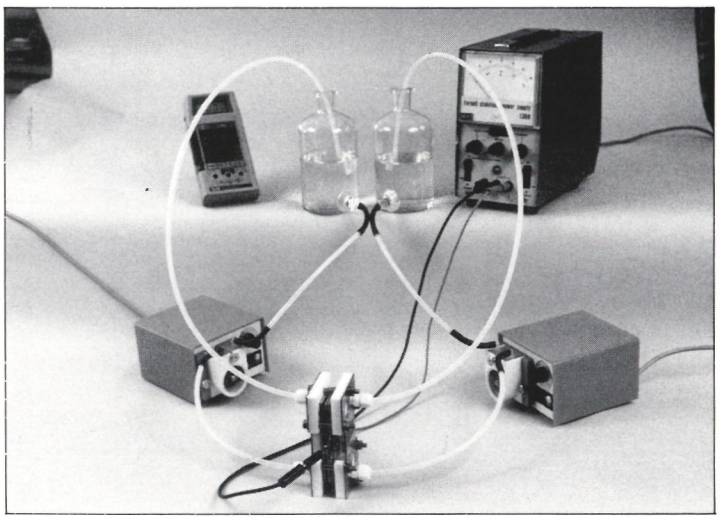
Electro Syn Cell Systemは，スウェーデン・エレクトロセル社(旧SU社)がLund大学と共同で開発した**研究および工業生産**を目的とする新らしい電解反応槽です。

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



Micro Flow 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)	1.04m²/モジュール	0.2m²/モジュール
(最小)	0.04m²/モジュール	0.01m²/モジュール
電流密度	4KA/m²	4KA/m²
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)	65－195ℓ/min(1.04m²)	———
(1セル当り)	5－15ℓ/min	1－15ℓ/min
流　速(1セル当り)	0.2－0.6m/s	0.03－0.4m/s
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-Cl_2，DSA-O_2，グラファイト，チタン，亜鉛，ニッケル，ステンレス，白金，銅，他
〔隔　膜〕 陽イオン・陰イオン交換膜
〔溶　媒〕 種々のpHの水，酢酸，メタノール，トルエン，DMF，DMSO，アセトニトリル等の有機溶媒

■計測機器

基礎実験用ポテンショスタット，クーロンスタット及び特殊ビーカー等も取り扱っております。

Electro Cell Co. 輸入元

昭光通商株式会社

電子材料部 SI開発チーム

※詳しくは下記へお問い合せ下さい。

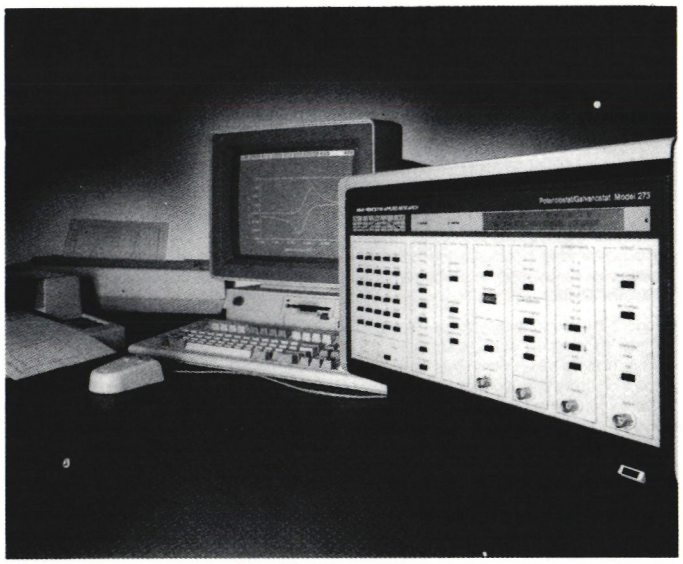
〒105 東京都港区西新橋3丁目8番3号
電話 東京(03)459－5106(ダイヤルイン)
大阪支店(06)313－3295／名古屋支店(052)582－9551

SEIKOグループ
SEIKO EG&G

EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH

EG&G PARC

全自動 電気化学分析システム
(MODEL 270-1)



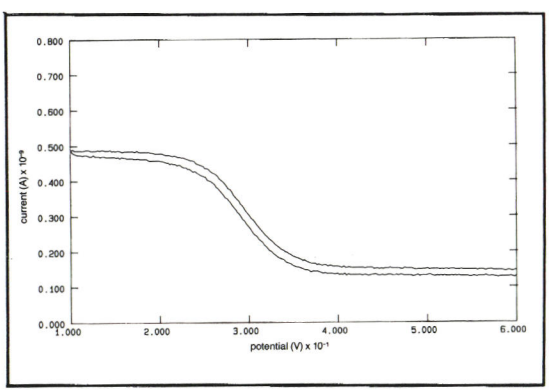
MODEL 270-1

Main	Edit	New	Old	Save setup
Cyclic Voltammetry				CV
Square Wave Voltammetry				SWV
Linear Sweep Voltammetry				LSV
Diff. Pulse Voltammetry				DPV
Normal Pulse Voltammetry				NPV
Reverse Normal Pulse				RNP
Sampled DC Voltammetry				SDC
Chronoamperometry				CA
Chronocoulometry				CC
Chronopotentiometry				CP
Controlled Pot. Coulometry				CPC
Immediate Mode				IM

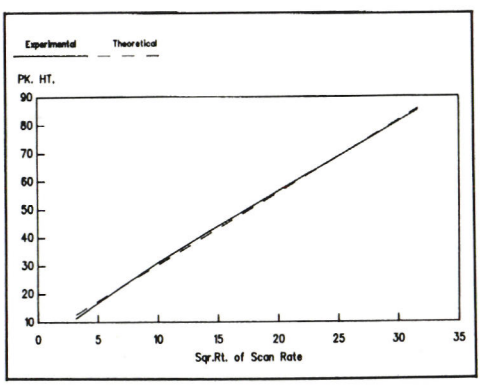
MODEL 270-1 メニュー例

特　長

- マウスを使ったプルダウンメニューを採用していますので操作が簡単です。
- 実験条件の設定を行うだけで、CV、SWVなどの12種類の測定法で自動測定が可能です。
- グラフの縦軸横軸の単位を選ぶだけで作図が簡単にできます。
- 反転、ズーム、重ね書きなどのグラフ処理がマウスを用いて簡単に行えます。
- 実験条件の設定項目はスタンダードモードとエキスパートモードが必要に応じて選べます。
- Lotus™1-2-3とデータ互換性があります。



測
⇐定⇒
例



Plot of i_p vs. $v^{1/2}$ using Cut/Paste and Lotus™ 1-2-3.

■ Lotus™1-2-3はロータスディベロップメント社の登録商標です。

詳しい資料については営業部営業二課までお問い合せ下さい。

セイコー・イージーアンドジー株式会社

本　社●〒136 東京都江東区亀戸6－31－1　☎(03)638－1506(代表)

営業所●大阪(06)395－7738　名古屋(052)731－2535　水戸(0292)27－4474　筑波(0298)24－2271　札幌(011)232－7791

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，表面弾性波素子
シルスター（高純度シリカ）	ＩＣ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	ＩＣ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	ＰＺＴ
高純度クロム酸鉛	圧電材，センサー

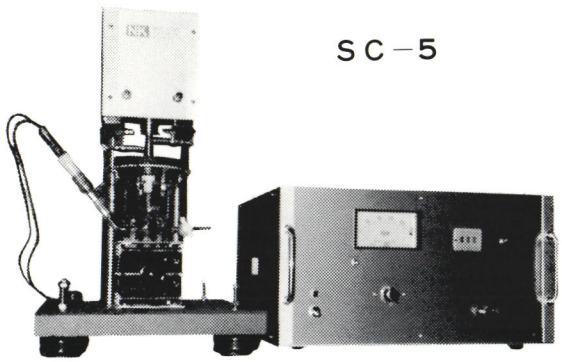
日本化学工業株式会社
開発部　東京都千代田区岩本町２－６－10　ＴＥＬ　03－862－４７７０
本　社　東京都江東区亀戸９－15－１

NIKKO KEISOKU

製　品　紹　介

RRDE－1

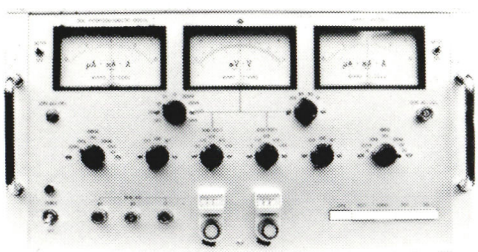
SC－5



回転リングディスク電極装置

1. 電極反応の速度論的パラメーターが高精度で測定でき、反応機構の解析に最適です。
2. 電極反応生成物および中間体を、in situ に迅速に検出できます。
3. 競争反応、腐食反応、表面触媒反応等の反応解析が行なえます。
4. 溶液中の電解物質の定性、定量分析が行なえます。

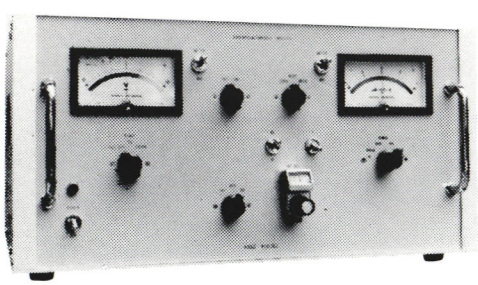
DPGS－1，2，3



ジュアルポテンシォガルバノスタット

本装置は回転リングディスク電極用に開発した精密級ポテンシォガルバノスタットです。応答速度は2 μs と早く静止電極用にも使用できます。
電流レンジは，リニアレンジの他にログレンジもあります。（DPGS－2）（DPGS－3）には対数変換器を内蔵しています。

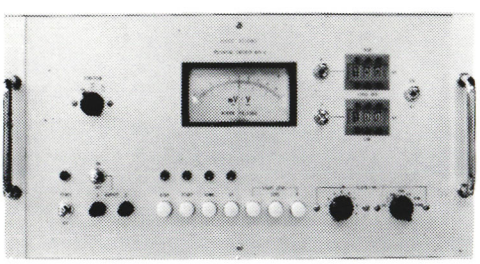
NPGS－301，303，501



ポテンシォガルバノスタット

本装置はポテンシォガルバノスタットです。
出力電圧±50V出力電流±1A出力電圧±30V出力電流は1Aのものと3Aのものがあります。応答速度は5 μsと早く電流検出端子にはリニアー端子の他に対数変換器接続用の端子も取付けてあります。
弊社のLog CONVERTER，NL－1又はNL－2を接続して使用できます。

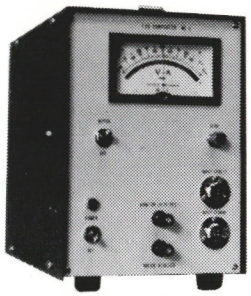
NPS－2



ポテンシャルスイパー

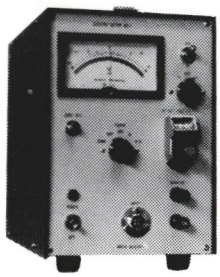
本装置はポテンシォガルバノスタット，ジュアルポテンシォガルバノスタットの設定電位をプログラム制御する装置です。
①走査速度が0.1S/V から 9×10^5S/V 迄広範囲に可変できます。
②上限及び下限電位が3ケタディジタルスイッチにより，1mV 単位で設定できます。
③押釦スイッチにより任意の位置でSTART，STOP，ZERO，UP，DOWN の切換が可能です。
④START 時の走査方向も任意に設定できます。

NL－I



対　数　変　換　器

本装置は電圧，電流を対数変換する装置です。
ポテンショガルバノスタットに接続して使用します。
入力電圧範囲は±（100μV～10V）100db　1レンジ
出力電圧±0.2V/decade
入力電流範囲（±10nA～±10mA）120db　1レンジ
出力電圧±0.2V/decade

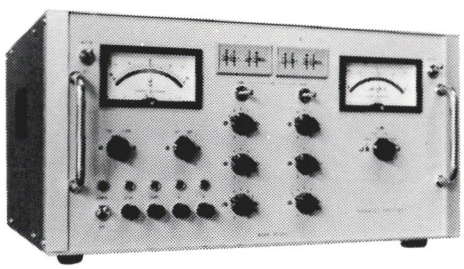


NE－I

エレクトロメーター

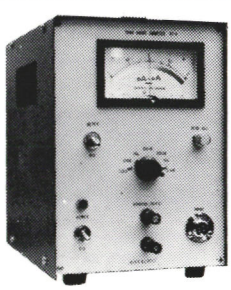
本装置は自然電極電位の経時変化の測定用として又，インピーダンス変換器として使用できます。

NPP－I



プログラマーブルパワーサプライ

本装置は精密級直流定電流，定電圧電源装置にタイマーを内蔵させ電極に任意の電流，電圧を印加し制御する装置です。
電圧設定，電流設定，いずれもデジタル方式で正負独立設定可能（±100nA～±999mA）制御時間設定もデジタル方式で0.01S～99.99Sの範囲内任意に設定できます。
制御時間は早いものから遅いものまで御註文に応じて製造販売致しております。



NZ－I

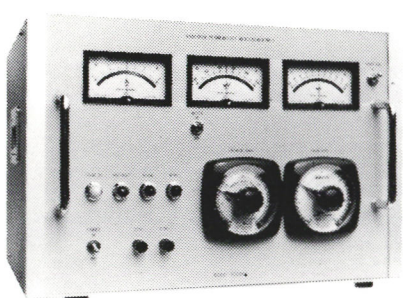
ゼロシャント電流計

本装置は微小電流を検出測定する装置です。

1．規　格

測定電流範囲	±10nA～±100mA
測定電流レンジ	±100mA，±30mA，±10mA，±3mA，±1mA ±300μA，±100μA，±30μA，±10μA，±3μA，±1μA ±300nA，±100nA，±30nA，±10nA
測定精度	0.5%（30nA，10nA，3%）
電圧降下（モニター出力）	±1mV以下
出力電圧	1000mV/FS
出力抵抗	500Ω以下
外形寸法（mm）	（W）520×（D）200×（H）220
電源	AC（50Hz/60Hz）110V～85V

NH－I



水素透過速度測定装置

本装置は新日本製鉄㈱製品技術研究所の御指導の下に開発致しました。ほうろう用鋼板の試験検査装置です。研究用にも使用できるよう設計されています。

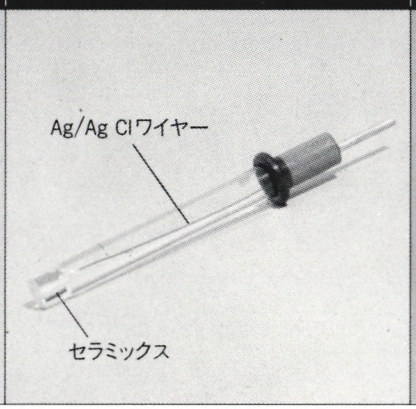
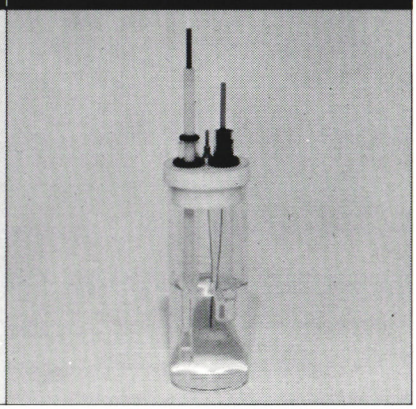
詳細は下記宛御一報下さい。

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丁目10－4　電話 0462（24）3328

サイクリック ボルタンメトリー用電極

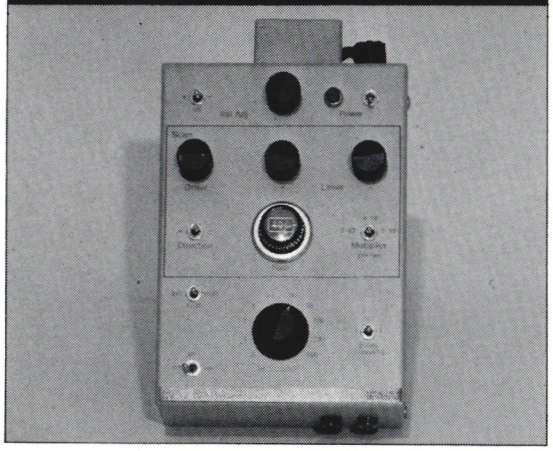
手軽にCV実験ができるようになりました。

作用電極	比較電極	MCAマイクロセル
		

■CVに用いる電極の仕様

電極の種類	長さ(mm)	外径(mm)	直径(mm)
CPE カーボンペースト作用電極	55	6.5	3.2
AGE 銀作用電極	55	6.5	1.6
GCE グラッシーカーボン作用電極	55	6.5	3.2
PTE 白金作用電極	55	6.5	1.6
AUE 金作用電極	55	6.5	1.6
RE-1 Ag/Ag Al 比較電極	70	6.0	——
MCA マイクロセル	サンプル50$\mu\ell$で測定		

CV-1B コントロールユニット
低価格のCV測定機



セルスタンド
理想的なCV実験アクセサリー



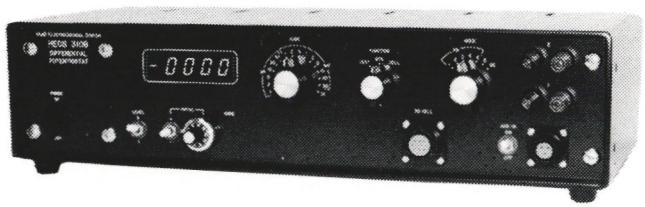
※詳細についてはBASにお問い合わせください。

ビー・エー・エス株式会社

〒131 東京都墨田区押上1－36－4 TEL.(03)624-0367(代)
FAX.(03)624-0940
〒532 大阪市淀川区西中島5-7-14 TEL.(06)308-1867
FAX.(06)308-6890

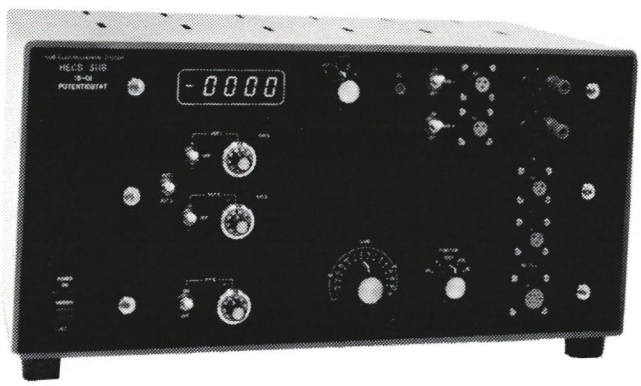
HUSŌ ELECTROCHEMICAL SYSTEM

ポテンシオスタット



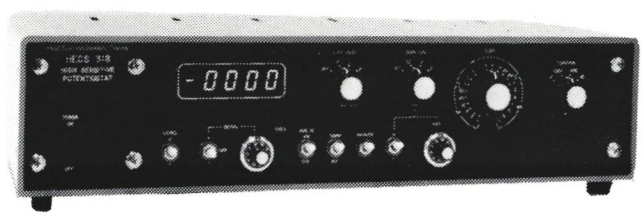
差動ポテンシオスタット
HECS 310B型

- 差動電位検出
- 任意電極接地
- 複数台の連動可
- ガルバノ　スタット



ポテンシオスタット
HECS 311B型

- 精密計測用
- 二系統の電位設定機能
  瞬時切換可
- ガルバノ　スタット



高感度ポテンシオスタット
HECS 318型

- 微少電流用
- 電気生理学, 有機化学,
  液クロ検出器

■その他のポテンシオスタット

HECS 312B……直流 パルス ポテンシオスタット
HECS 315B……サイクリック　ボルタンモグラフ
HECS 316B……ユニバーサル　ボルタンモグラフ
HECS 317B…ポテンシオスタット/クーロメーター/タイマー
HECS 966……多電極用ポテンシオスタット

株式会社 扶桑製作所　〒213 神奈川県川崎市高津区子母口438　☎ 044－755－3541

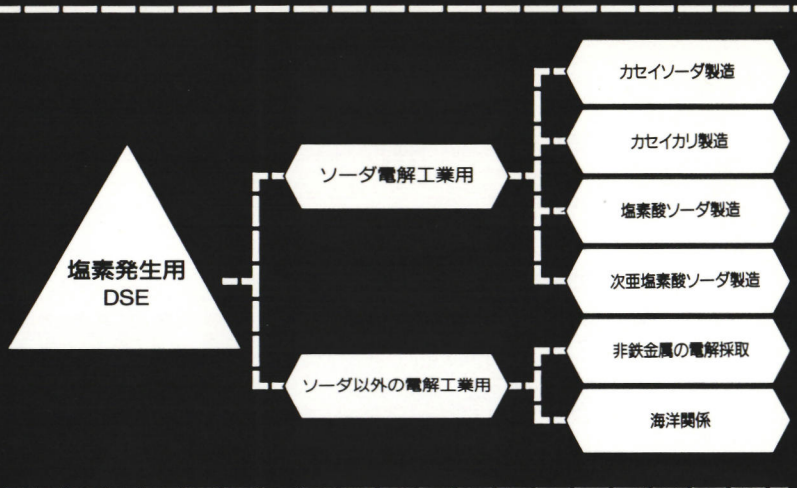
電解工業を支える電極

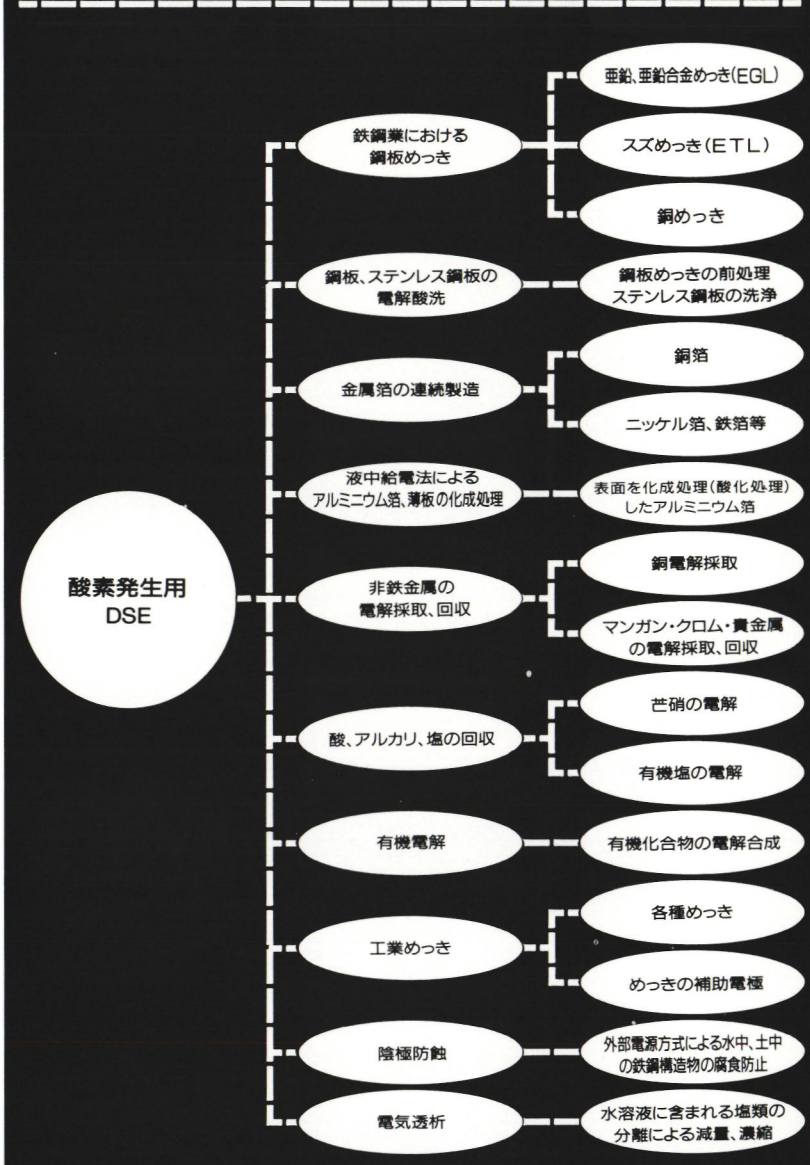
塩素発生用DSE・酸素発生用DSE・機能性電極
用途に応じて高品質なオーダーメイド製品をお使い下さい。

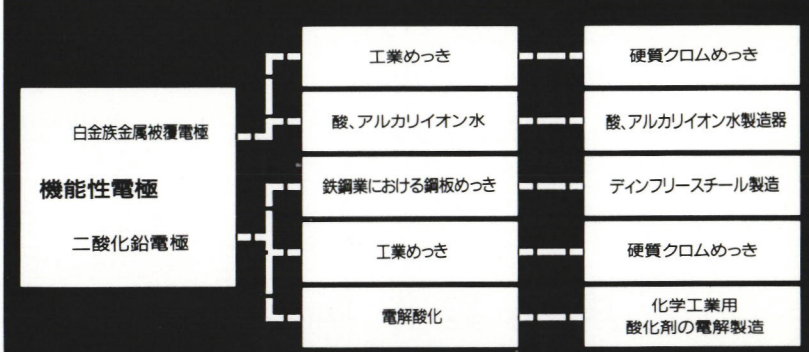
不溶性金属電極 DSE

DSEは金属チタンを基体とし、表面に白金族金属を主成分とする酸化物を被覆しこれを電気化学的触媒として作用させる、当社の先進技術を結集した高度な水溶液電解用不溶性金属電極です。DSEには大きく分けて塩素発生用と酸素発生用とがあり、性能・形状・寸法などニーズにあわせ製造し電解装置の心臓部として、その機能を遺憾なく発揮させます。さらにDSEとは異なる陽極反応の需要には用途にあわせた機能性電極を開発し、目的とする電解生成物を得ることを可能としました。当社はDSE、機能性電極開発の過程において蓄積された技術の高度化をおしすすめながら、この技術を応用して小型試験用電解装置、電解オゾン発生装置、電子部品、バイオ・マテリアルなどの新分野への事業展開を積極的に図っています。

ペルメレック電極株式会社
詳しくは、営業部へお問い合せください。
〒252　神奈川県藤沢市石川1159番地
TEL0466-87-8801　FAX0466-87-8850

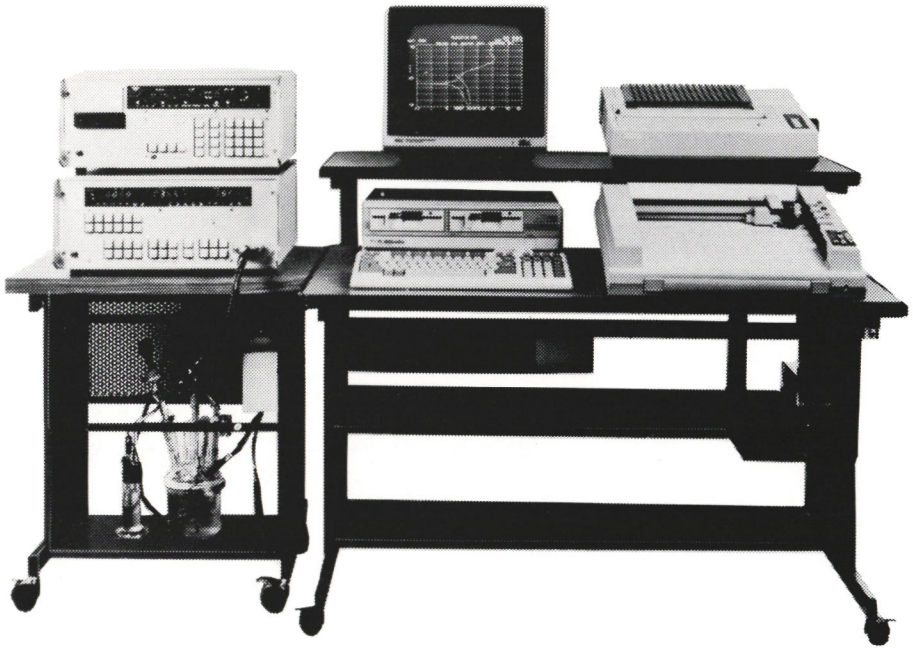






新製品

北斗の
全自動分極測定装置 HZ-1A



◎特　徴

(1) **コンピューター**を用いた制御／測定から（発表、報告可能な）データーグラフの作成に至る迄の一貫した自動化。

(2) **操作はコンピューター**との対話方式で、誰でも簡単に操作でき、時間の効果的利用、又、人件費のコストダウンに有効。

(3) 採集データーは5インチフロッピディスクを媒体に記憶保存され、随時にデータープロット、又はデーターリストを呼び出すことができ、従来の書類地獄より解放されます。

(4) 簡便なBASIC言語によって測定／制御の拡張、変更が可能です。

◎測定／制御の種類

(1) 自然電位の時間的変動の測定
(2) 自然電位又は任意の電位からのアノード測定
(3) 自然電位又は任意の電位からのカソード測定
(4) サイクリックボルタメトリー
(5) ＥＰＲ測定
(6) 隙間腐食電位の測定
(7) 孔食電位の測定
(8) 保護電位の測定
(9) ターフェルプロット
（最小二乗法による外挿）

◎営業品目

ポテンショスタット／ガルバノスタット、関数発生器、回転電極装置、クーロンメーター、対数変換器
液抵抗補正器、クーロスタット計、電池充放電装置、レコーダ他

◎詳細は下記にお問合せ下さい

本　　社	東京都目黒区碑文谷4－22－13	TEL 03（716）3235	FAX 03（793）8787
大阪営業所	大阪府茨木市蔵垣内1－2－10	TEL 0726（26）6441	FAX 0726（26）2864
工　　場	神奈川県厚木市上依知上の原3028	TEL 0462（85）1014	FAX 0462（87）3357

HD 北斗電工株式会社
（電気化学協会特別維持会員）

Yanaco



ヤナコポテンシオスタット・ガルバノスタット

先進機能集合体 今，さらに使い易く……

V11-PG

■特長

❶ワンタッチオペレーションによる機能選択
〈ポテンシオスタット〉，〈ガルバノスタット〉，〈エレクトロメータ〉の切換はワンタッチキー操作で簡単に選択できます。

❷サイクリックボルタンメトリ機能装備
ＣＰＵ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ンメトリも可能です。

❸音と光でノンミスオペレーション達成
各キー操作は音《Pi.!!》で確認でき，対応する機能表示をＬＥＤが光で応えますから，操作が目と耳で確認できます。

❹オシレーショントラブルコール機能搭載
オシレーションの発生はＬＥＤが警告表示します。

❺試料を保護するソフトスタート機能
なめらかな電圧印加により初期過大電流による試料の変質等を防止します。（ON-OFFスイッチ付）

■仕様

1.ポテンシオスタット部●
最大出力電圧：±50 V
最大出力電流：± 1 A
電流測定範囲：±1，3，10，30，100，300，1000μA，mA
最大制御電圧：±10 V
電流測定精度：±0.5%フルスケール

2.ガルバノスタット部●
最大出力電流：± 1 A
最大出力電圧：±50 V
電流設定範囲：±1，3，10，30，100，300，1000μA，mA
電流設定精度：±0.5％

3.エレクトロメータ部●
入力抵抗：$10^{12}\,\Omega$以上
測定範囲：± 2 V　±9.99 V　オートレンジ切換
測定精度：± 1 mV　±10mV

ニーズにこたえる確かな技術
Yanaco
総括生産 株式会社 柳本製作所 〒612 京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町28 ☎075(611)4311代 FAX075(611)4281
開発設計 株式会社ヤナコ機器開発研究所 〒612 京都市伏見区下鳥羽柳長町1 ☎075(611)9141 FAX075(601)7799
総販売代理店 柳本商事株式会社 〒612 京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町28 ☎075(611)4316代 FAX075(602)9757

●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(847)1051 FAX03(847)1057
横浜支店 ☎045(662)6539 FAX045(671)9469
東北支店 ☎022(222)8140 FAX022(221)4832
名古屋支店 ☎052(701)6131 FAX052(704)2194
京都支店 ☎075(681)8261 FAX075(691)3703
大阪支店 ☎06(338)8901 FAX06(380)0943
中国支店 ☎082(262)0875 FAX082(262)2463
福岡支店 ☎092(611)9161 FAX092(611)9165
札幌営業所 ☎011(251)4131 FAX011(221)2452
土浦営業所 ☎0298(22)9245 FAX0298(22)1918
埼玉営業所 ☎0486(45)8873 FAX0486(45)8874
静岡営業所 ☎0542(45)4937 FAX0542(45)4971
四日市営業所 ☎0593(46)2508 FAX0593(46)2609
富山営業所 ☎0766(24)3222 FAX0766(24)3229
神戸営業所 ☎078(577)7951 FAX078(577)6786
岡山営業所 ☎0862(22)7202 FAX0862(25)6078


The Electrochemical Society of Japan