講演要旨集

電気化学協会

1990年 電気化学秋季大会

1990. 千 葉

1990年電気化学秋季大会

講　演　要　旨　集

平成２年９月29日(土)・30日(日)

千葉大学西千葉キャンパス

千葉市弥生町１－33

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

'90年　電気化学秋季大会プログラム

1990年9月29日(土), 30日(日)　　千葉大学西千葉キャンパス（千葉市弥生町1−33）

	第1日・9月29日(土)	第2日・9月30日(日)
A 会場	「有機電気化学」 1A03〜1A19 (9:30〜13:45) 「シンポジウム・機能性色素の基礎と応用」 1A21〜1A33 (14:00〜17:15)	「シンポジウム・表示材料の開発と電気化学」 2A01〜2A14 (9:00〜12:30) 「腐食，防食，電析，表面処理」 2A17〜2A31 (13:00〜16:45)
B 会場	「シンポジウム・生物工学，生物電気化学に関する新しい展開」 1B03〜1B31 (9:30〜16:45)	「シンポジウム・生物工学，生物電気化学に関する新しい展開」 2B03〜2B18 (9:30〜14:00)
C 会場	「シンポジウム・分子機能電極に関する新しい展開」 1C03〜1C32 (9:30〜17:00)	「シンポジウム・分子機能電極に関する新しい展開」 2C01〜2C22 (9:00〜14:30)
D 会場	「シンポジウム・無機ホスト-ゲスト材料の設計とその化学」 1D01〜1D33 (9:00〜17:15)	「シンポジウム・パラジウムを用いた電解-常温核融合に関連して」 2D01〜2D10 (9:00〜12:00)
E 会場	「工業電解」 1E03〜1E08 (9:30〜11:00) 「第2回おもしろ電気化学講座」 (14:00〜17:00)	「化合物半導体」 2E03〜2E07 (9:30〜10:45) 「磁性材料・磁性素子，エレクトロセラミックス」 2E09〜2E12 (11:00〜12:00) 「溶液，溶融塩」 2E17〜2E24 (13:00〜15:00)
F 会場	「シンポジウム・最先端磁性薄膜材料の展開」 1F05〜1F27 (10:00〜16:30)	「シンポジウム・固体化学の新しい指針を探る」 2F03〜2F20 (9:30〜14:00) 「固体電気化学」 2F21〜2F23 (14:00〜14:45)
G 会場	「電子デバイス・材料一般」 1G05〜1G12 (10:00〜12:00) 「シンポジウム・電子材料」 1G17〜1G27 (13:00〜16:15) 「電池，エネルギー」 1G31〜1G32 (16:30〜17:00)	
H 会場	「光電気化学，分光電気化学」 1H03〜1H32 (9:30〜17:00)	「電池」 2H01〜2H34 (9:00〜17:30)
I 会場	「シンポジウム・CO_2と電気化学」 1I03〜1I32 (9:30〜17:00)	「電気化学反応，電気化学測定法，基礎一般」 2I02〜2I31 (9:15〜16:45)
J 会場	「特別講演（千葉大企画）」 1J17〜1J20 (13:00〜14:30)	
K 会場	「第11回化学センサ研究発表会」 1〜22 (9:30〜17:15)	「第11回化学センサ研究発表会」 23〜38 (10:00〜16:15)
懇親会	大学会館 (17:45〜20:00)	

A 会 場

第1日・9月29日(土)

【有機電気化学】

(9:30～10:15) **座長 高野 信弘**

1A03. フローセルを用いる陽極トリフルオロメチル化（東工大総合理工，岡山大工）°鄭 博中，渕上寿雄，野中 勉，宇根山健治

1A04. 有機化合物の電解部分フッ素化(4)有機硫黄化合物の電解フッ素化における立体化学的考察（東工大総合理工）°成塚 智，下條盛康，昆野昭則，渕上寿雄，野中 勉

1A05. 複合めっき電極による有機電解反応（第3報）（東工大総合理工，応科研）°功刀義人，佐藤則雄，渕上寿雄，野中 勉，鄭 容宝，渡辺信淳

(10:15～11:00) **座長 椚 章**

1A06. ジスルフィド系化合物の電極反応（東京農工大工）°免田芳生，大池弘典，直井勝彦，小山 昇

1A07. 光学活性単分子膜電極の挙動（室蘭工大）高野信弘，°宇野英俊，武田新一，竹野 昇

1A08. 光学活性ポリピロール膜電極における2－ナフトールの電解カップリング反応（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 渕上 寿雄**

特1A09. SPE法有機電解と反応選択性（京大工）小久見善八

(13:00～13:45) **座長 昆野 昭則**

1A17. 各種メディエーターを用いたSPE法によるベンジルアルコールの電解酸化（徳島大工，京大工）安澤幹人，°姜 京浩，椚 章，小久見善八，竹原善一郎

1A18. アセトニトリル中におけるハイドロゲルマンおよびハイドロシランの電解（学習院大理）°岡野光俊，持田邦夫

1A19. トルエンの燃料電池反応によるベンズアルデヒドと安息香酸の合成（東工大工）大塚 潔，°石塚清和，山中一郎

【シンポジウム・機能性色素の基礎と応用】

(14:00～14:45) **座長 迫田 和彰**

特1A21. 次世代高密度光メモリー材料（イーストマンコダック）伊東宇一

(14:45～15:30) **座長 中津 和三**

特1A24. 写真の分光増感における色素からハロゲン化銀への光誘起電子移動（富士写真）谷 忠昭.

(15:30～16:15) **座長 小林 範久**

1A27. イオン性色素／ポリマ系における光化学ホールの形成機構（東レ電子情報材料研）°迫田和彰，前田至幸，小南一彦，岩本昌夫

1A28. 電気化学的にドープしたポリ〔4－(ジフェニルアミノ)フェニルメチルメタクリレート〕を用いる光電変換素子の色素増感（阪大工）°難波克彦，野間直樹，城田靖彦

1A29. 包接化色素の導電性高分子マトリクス中における光化学挙動（東大工）°木原秀元，加藤隆史，雨宮 隆，藤嶋 昭

(16:15～17:15) **座長 久下 謙一**

1A30. 光異性化色素を含むリン脂質2分子膜におけるイオン透過性制御（京大工）°藤原久志，米沢義朗，佐藤智生，貴島正人，羽田 宏

1A31. 乾式銀塩写真フィルムに用いられるシアニン色素の構造と記録特性（旭化成技研，千葉大工）°小川周一郎，林 善夫，廣橋 亮

1A32. シアニン色素およびその電界移動錯体の光電効果（千葉大工，旭化成技研）°権 泰善，林 善夫，田中豊英，廣橋 亮

1A33. 有機エレクトロクロミック化合物の構造化学的研究(3)（関西学院大理，日本感光色素研）°中津和三，吉岡 寛，川見智司，葛西瑞佳，梶谷 優，速水正明，岡崎庸樹

第2日・9月30日(日)

【シンポジウム・表示材料の開発と電気化学】

(9:00～10:00) **座長 飯田 喜哉**

2A01. エレクトロクロミックNi酸化物膜の劣化機構（ニコン）°潮嘉次郎，丹羽達雄

2A02. エレクトロクロミックな銅酸化物薄膜の電解析出（都立大工）°小嶋 健，吉野隆子，馬場宣良

2A03. V_2O_5 エレクトロクロミック素子の蛍光スペクトル電位依存性（山梨大工）金子吉一，°山田季美男，児嶋弘直

2A04. 過酸化ポリ酸から得られるタングステン系複合水和酸化物薄膜のEC特性（東大生研，日東電工）°高野早苗，岸本 昭，斉藤史代，工藤徹一

(10:00～11:00) **座長 金子 吉一**

2A05. ナフチルチオヒドラゾン誘導体のエレクトロクロミック挙動（千葉大工，日大理工）°廣橋 亮，浜田伊知郎，中澤利勝，板橋国夫

2A06. アニリン誘導体の電解重合とその重合薄膜のエレクトロクロミズム（千葉大工）°山田勝己，小林範久，広橋 亮

2A07. 金属ナフタロシアニン錯体のエレクトロクロミック現象に及ぼす中心金属の効果（都立大工，関東学院大工）°志村美知子，佐藤 潔，小沢欣一，出沼 剛，志村幸雄

2A08. フタロシアニン／有機絶縁体 ヘテロLB累積膜の形成(I)（日大理工）°加藤洋一，鎌田義彦，二戸康好，山本寛，田中正一

(11:00～11:15) **座長 馬場 宣良**

特2A09. 小円筒セル集合構造の電気泳動表示素子（日本メクトロン）°外山二郎，赤塚孝寿，多々隅昭，森 高志，尾城達彦，松丸昭彦

(11:15～12:30) **座長 小林 範久**

2A10. 大型ECD文字表示器（徳山曹達）°作田伸広，山本信幸，篠原 仁，飯田喜哉

2A11. 固定化液膜電解質のイオン導電性（東燃）古関恵一，向田久美子，水野祥樹，伊藤卓爾

2A12. 相補型ECD用電解質添加剤（豊田中研）°朝岡賢彦，河原和生，阿部勝司

2A13. a-WO_3薄膜を用いたECセルのダイナミック駆動の可能性（日大理工）°高木雄二，武田 肇，柴田昌行，山本寛，田中正一

2A14. 微細孔構造転写法によるITO透明電極の作成（都立大工）益田秀樹，°田籠直子，馬場宣良

【腐食，防食，電析，表面処理】

(13:00～14:00) **座長 青柿 良一**

2A17. イットリウムの電析について（山口大工）松田好晴，°今橋健二，吉本信子，河村圭子

2A18. 硫酸イオンを含む分散めっき浴からの粒子の共析現象に関する研究（岡山大工）林 秀考，°松永貴裕，田里伊佐雄

2A19. Ni-In合金めっき皮膜の接点への応用（名市工研）久米道之

2A20. チオスルファト金錯体－メチルチオ尿素浴からの無電解金めっき（神奈川大工，EEJA）°佐藤祐一，大沢恒夫，

海江田賢一，小早川紘一，来田勝継

（14：00～14：45）　座長　水流　徹

2A21. 鋳鉄の腐食に関する基礎研究（横浜国大工）°河野浩之，朝倉祝治

2A22. 高濃度アルカリ性溶液中の鉄の溶解機構（横浜国大工）°宮田義一，朝倉祝治

2A23. 分極測定による金属エッチング挙動の評価（横浜国大工，凸版印刷）°上田龍二，朝倉祝治

（14：45～15：30）　座長　関根　功

2A24. 電気化学的微細加工の基礎的検討（職訓大，埼玉工大，国立リハビリ研）°青柿良一，藤田高広，内山俊一，矢尾板仁，山内　繁

2A25. 酸性溶液中におけるアルミニウムのエッチング反応の解析（東理大理工）小浦延幸，°関口　攻

2A26. バリヤー層を形成する電解液中におけるアルミニウムの電極挙動（山形大工）松木健三，菅原陸郎，°坪井伸行

（15：30～16：45）　座長　朝倉　祝治

2A27. Y^+およびZr^+イオンの注入による鉄表層の改質（東理大理工，埼玉大，理研）°早川利治，湯浅　真，関根　功，岩木正哉，高橋勝緒

2A28. 光音響（ＰＡ）法と交流インピーダンス法による塗装鋼板の劣化の評価（東工大工）°宇佐見明，水流　徹

2A29. タンニン酸の腐食抑制効果（東理大理工，オルガノ）°川瀬哲也，城元孝之，湯浅　真，関根　功，和気敏治，今濱敏信，柴田芳昭

2A30. 0.5M NaCl水溶液中での鉄に対するn－オクチルメルカプトプロピオン酸ナトリウムの腐食抑制機構（慶大理工）°山元裕一，西原　寛，荒牧国次

2A31. テルミット法で合成したZrN微粉末の電気泳動電着による回収・精製（埼玉大工）°小林秀彦，加藤巳幸，三田村孝

B　会　場

第1日・9月29日（土）

【シンポジウム・生物工学，生物電気化学に関する新しい展開】

（9：30～10：15）　座長　小畠　英理

1B03. フリージングポテンシャルの振動現象：エタノール効果（千葉大理）尾関寿美男，°指田則和，筧　和典，鈴木孝臣，金子克美

1B04. 片側を脂質二分子膜とした薄層セルを用いる脂質二分子膜のキャラクタリゼーション（東北大工）°山田　弘，末永智一，内田　勇

1B05. ヌクレオシドオキシダーゼ固定化ｐ－ベンゾキノン－カーボンペースト電極のヌクレオシド酸化に伴う還元電流応答（京大農，大塚食品）°池田篤治，磯野義員，千田　貢

（10：15～11：00）　座長　松岡　英明

1B06. 核酸塩基の界面電気化学挙動とその応用の可能性（熊本大工）°谷口　功，栄永麻里，屋宜和成

1B07. ＤＮＡと結合したルシゲニンの電気化学発光に関する研究（東工大工）碇山義人，°田口芳昭，篠原寛明，小畠英理，相澤益男

1B08. Effective electron transfer of PQQ enzyme in mediator-coimmobilized conductive polypyrrole electrode (Dept. of Bioengineering, Tokyo Institute of Technology) G. F. KHAN, H. SHINOHARA, E. KOBATAKE, Y. IKARIYAMA, M. AIZAWA

（11：00～12：00）　座長　谷口　功

1B09. 酸化酵素／電極系でのカテコール誘導体の増幅測定（繊高研）°水谷文雄，矢吹聡一，浅井道彦

1B10. ハイドロキノン共存導電性グルコースオキシダーゼ膜の作製（繊高研）°矢吹聡一，水谷文雄，浅井道彦

1B11. 半導体加工技術を利用した微量分析用グルコースセンサー（セイコー電子，東理大工，東大先端研）°須田正之，村松　宏，作原寿彦，安宅龍明，内田　隆，村上裕二，鈴木正康，民谷栄一，増田勇三，軽部征夫

1B12. ＩＳＦＥＴバイオセンサ用微小送液系の検討（日電中研，防衛医科大）°伊藤成史，木村　純，栗山敏秀，篠原志緒，萱嶋信介，荒井恒憲，菊地　眞

（13：00～13：45）　座長　碇山　義人

1B17. 白金被覆カーボンファイバー電極を用いた微小バイオセンサーの作製とその特性（東大先端研，Teknolōg，東工大総合理工）°杉浦陽子，溝下真悟，秋山明胤，民谷栄一，軽部征夫

1B18. 脂質膜被覆水晶振動子における匂い物質吸着に伴う共振周波数，共振抵抗，膜電位の同時測定（セイコー電子）°葉　選静，村松　宏，木村一彦，作原寿彦，安宅龍明

1B19. 表面光電圧法を用いた免疫センサの安定化（埼玉大工）内田秀和，原　正史，勝部昭明

（13：45～14：45）　座長　民谷　栄一

1B20. 免疫反応を利用したＴＮＴ類似化合物の検出（松下電器中研）°中山　浩，杉原宏和，高橋系子，竹谷　誠，光亦忠泰

1B21. 耳からの音の放射とその発生機構（東医歯大難研）°本間知夫，細川　浩，森山俊男，村田計一

1B22. ラット好塩基球を利用した食物アレルゲンの検出（東京農工大工）°後藤正弘，中村徳幸，松永　是

1B23. 好中球の電極反応（東京農工大工）°中村徳幸，後藤正弘，松永　是

（14：45～15：30）　座長　松永　是

特1B24. アレルギーの臨床と化学（国立小児病院）飯倉洋治

（15：30～16：45）　座長　勝部　昭明

1B27. アメフラシ学習メカニズムの光学測定（三菱電機中研，北大薬）°塩野　悟，山田　訓，中島道夫，松本健司

1B28. 植物の種子を用いるアミノ酸センサー(1)（神奈川大工）°佐藤祐一，牧野哲也，小早川紘一

1B29. タバコ単離細胞の膜電位に及ぼす細胞壁の影響（東京農工大工，東大理）°谷　洋之，松岡英明，長田敏行

1B30. タバコ細胞固定化膜のCO_2ガス応答（東京農工大工，浜松ホトニクス，東大理）°斉藤美佳子，松岡英明，伊藤博康，長田敏行

1B31. PC12単離細胞の成長過程の定量化（東京農工大工，オリンパス光学）°数野　康，松岡英明，堀江琢二，宮川厚夫

第2日・9月30日（日）

（9：30～10：15）　座長　水谷　文雄

2B03. 導電性高分子表面での電気化学的付着制御（東京農工大工）°中園　聡，北島洋二，中村徳幸，松永　是

2B04. 無血清培養液での動物細胞の電気制御培養（東工大工）°小島淳一郎，小畠英理，篠原寛明，碇山義人，相澤益男

2B05. エレクトロポレーション法による精子細胞への化学物質導入（東大先端研，東理大工）°民谷栄一，中西慶次郎，永谷尚紀，増田勇三，軽部征夫

（10：15～11：00）　　座長　松岡　英明

2B06. ウルトラマイクロ電極を用いたプロトプラスト内への物質移動の測定（東北大工）°小池伸二，松本伯夫，末永智一，内田　勇

2B07. 光励起酸化チタンによる殺細胞の機構－細胞内カルシウム濃度変化からの検討－（東大工，横浜市大医，早大人間科学）°酒井秀樹，蔡　汝雄，加藤隆史，橋本和仁，藤嶋昭，窪田吉信，伊藤悦朗，吉岡　享

2B08. 磁場中での固体表面とNOとの相互作用（千葉大理）°尾関寿美男，内山博幸，金子克美

（11：00～12：00）　　座長　谷口　　功

2B09. 磁性細菌粒子のPETフィルムへの固定化（東京農工大工）°工藤聰子，中村徳幸，松永　是

2B10.

中　　止

2B11. チトクロムcと電極表面修飾物質との相互作用（横浜国大工）°相樂隆正，村上　光，五十嵐聡，阿久津秀雄，仁木克己

2B12. ヒドロゲナーゼ（硫酸還元菌宮崎株）の酸化還元反応（横浜国大工）°平山浩一，古市　弘，相樂隆正，阿久津秀雄，仁木克己

（13：00～14：00）　　座長　山内　　繁

2B17. 清浄な銀表面におけるシトクロムc酸化還元挙動（山梨大工）°柴田正実，中村和夫，古屋長一，渡辺政廣

特2B18. 電子伝達たんぱく質のプロモーターの役割（横浜国大工）仁木克己

C　会　場

第1日・9月29日（土）

【シンポジウム・分子機能電極に関する新しい展開】

（9：30～10：30）　　座長　直井　勝彦

1C03. 電解析出過程のin-situ STM（東北大工）°蜂谷敏徳，本棒英利，指方研二，板谷謹悟

1C04. 貴金属単結晶電極表面の原子構造（東北大工，山梨大工）°指方研二，古屋長一，板谷謹悟

1C05. Au単結晶表面の原子移動（東北大工）°本棒英利，板谷謹悟

1C06. 金電極上の鉛吸着層の磁気旋光測定（東京薬大）°湯浅浩一，楠　文代，高村喜代子

（10：30～11：15）　　座長　魚崎　浩平

1C07. 電解重合反応の初期過程－STM，XPSによる評価（東京農工大工，ミネソタ大）°直井勝彦，小山　昇，D.F. EVANS，W. H. SMYRL

1C08. ad-moleculeの被覆率制御とその作用(1)（山梨大工）°柴田正実，中村和夫，古屋長一，渡辺政廣

1C09. 溶液内レドックス種の電極反応に対する吸着ビオロゲンのゲート機能（東工大総合理工）°北村房男，大坂武男，徳田耕一

（11：15～12：00）　　座長　池田　篤治

1C10. ビオローゲン二分子膜マトリックスの電子・物質移動－QCM法による評価－（東京農工大工，日本女子大）°小山　昇，下村政嗣，池田　信，三橋久美，金川姫子，中村節子

1C11. 自己組織化能を有する分子固定試薬の開発と修飾電極への応用（九大工）°中野幸二，平　浩昭，高木　誠

1C12. 電子移動メディエータとしてのフェロセニルアルカンチオール単分子層の特性（北大理）°佐藤　縁，魚崎浩平，喜多英明

（13：00～13：45）　　座長　小山　　昇

特1C17. 大環状化合物による油水界面イオン透過促進効果－イオン移動ポーラログラフィー（千葉大理）松田博明

（13：45～15：00）　　座長　板谷　謹悟

1C20. 疎水性ビオローゲンを用いたレドックス薄膜の酸化還元挙動（長崎大工）河原伸一郎，那須健二，°國武雅司，中嶋直敏，真鍋　修

1C21. 単分子膜機能電極における酸化還元挙動の|pH依存性（長崎大工）°川棚浩二，國武雅司，中嶋直敏，真鍋　修

1C22. 自己集合型チオール修飾電極の機能化(1)：酵素の単分子固定と基質のセンシング（東北大工）°澤口隆博，末永智一，内田　勇

1C23. 自己集合型チオール修飾電極の機能化(2)：有機ホスト分子の取り込みと評価（東北大工）°澤口隆博，大澤雅俊，末永智一，内田　勇

1C24. オスミウム高分子錯体薄膜の電子・物質移動－QCM法による評価－（東京農工大工，東工大総合理工）°A. J. Kelly，大坂武男，直井勝彦，小山　昇

（15：00～16：00）　　座長　千田　　貢

特1C25. 単分子膜の分子配列と分子認識（九大工）国武豊喜

（16：00～17：00）　　座長　大坂　武男

1C29. 細菌細胞膜酵素固定化電極における直接バイオエレクトロカタリシス．電極材料および電極表面処理効果の検討（京大農）宮岡修二，松下文雄，伏見文良，°池田篤治，千田　貢

1C30. ジアホラーゼ（EC1.6.99.-，好熱菌由来）固定化電極におけるNADHの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，小沢省吾，三原達也，千田　貢

1C31. チオール類で修飾した金電極上での電極反応（熊本大工）°谷口　功，米村浩二，冨永昌人

1C32. 微小くし形電極(8)：ドーパミンの高感度，選択的検出（NTT基礎研）°田部井久男，丹羽　修，森田雅夫

第2日・9月30日（日）

（9：00～10：00）　　座長　渡辺　正義

2C01. 金属ナフタロシアニン錯体のエレクトロクロミズムを利用した微量酸素の検出（都立大工，関東学院大工）°志村美知子，佐藤　潔，出沼　剛，小沢欣一，志村幸雄

2C02. D－アミノ酸オキシターゼを担持したポリ（ヒドロキノン）修飾電極（神奈川大工）°安田健彦，新井五郎，安盛岩雄

2C03. ナフィオンに固定した酸化還元色素とポリアニリンとの複合体の光電気化学特性（阪大工）°三井一樹，桑畑　進，米山　宏

2C04. プラズマプロセスを用いたリチウムイオン伝導性電解質薄膜の作製（京大工）°内本喜晴，小久見善八，竹原善一郎

（10：00～11：00）　　座長　青木　幸一

2C05. 混合導電性ポリチオフェン誘導体－イオン／電子混合伝導体中の電荷輸送（上智大理工）°山口洋一，渡辺正義，簀井浩平，緒方直哉

2C06. イオン伝導性高分子を被覆した超微小電極の固体電気化学－レドックスサイト間の電子移動反応（上智大理工，Univ. of North Carolina）°渡辺正義，緒方直哉，R. W.

Murray
2C07. bis(fluvalene)diiron電解重合膜の合成とその電気化学特性（慶大理工）°西原　寛，阪本　桂，荒牧国次
2C08. プロトン伝導性高分子固体電解質の合成とその特性（東京農工大工）°石垣憲一，大野弘幸，小山　昇
（11:00～12:00）　座長　西原　寛
2C09. ランダムなモルフォロジーをもつ導電性高分子の導電層伝達のシミュレーション（福井大工）青木幸一
2C10. ピロロピロール誘導体の電解重合反応初期過程（東京農工大工，東工大総合理工，東北大理，分子研）°宮本浩久，大坂武男，直井勝彦，小山　昇，田中彰治，熊谷　勉，宮仕　勉
2C11. 電解架橋法を利用した新規高分子修飾電極の作製（東北大工）°張　憲彰，大澤雅俊，末永智一，内田　勇
2C12. マイクロマルチバンド電極を用いた導電性高分子の特性評価（東北大工）°西澤松彦，澤口隆博，末永智一，内田　勇
（13:00～13:45）　座長　彌田　智一
2C17. 電気化学的活性高分子膜の溶媒交換における活性変化（早大理工）逢坂哲彌，塩田　晃，門間聰之，°西村　賢
2C18. ナフィオン中のアニリンの透過に与える通電の影響（京大工）小久見善八，砥山浩司，°稲富　敬，竹原善一郎
2C19. 染色法を模した新しい有機薄膜作成法（東工大工）°山田幸枝，谷　尚修，竹尾総明，佐治哲夫
（13:45～14:30）　座長　末永　智一
2C20. ミセル電解法による有機顔料薄膜の成膜時における電位依存性（東工大工）°竹尾総明，佐治哲夫
2C21. ポリアニリン誘導体ＬＢ膜における３次非線形光学効果（京大工，繊高研）°安藤昌儀，匂坂重仁，彌田智一，清水剛夫，中西八郎，松田宏雄
2C22. 固体型電解式除湿素子(1)－Ｐｔめっきｓｐｅ膜の除湿効果－（三菱電機伊丹）°山内四郎，花田武明，犬塚敬彦

D　会　場

第1日・9月29日（土）

【シンポジウム・無機ホストーゲスト材料の設計とその化学】

（9:00～9:45）　座長　堂免　一成
1D01. アルコキシド法Cu-希土類酸化物-SiO_2触媒の調製とC_1-化合物変換反応（千葉大工）°千代田修，佐藤智司，袖沢利昭，野崎文男
1D02. アルコキシド法Cu-Ni-SiO_2触媒の調製と特性（千葉大工）°椋梨康雄，佐藤智司，袖沢利昭，野崎文男
1D03. スリット型ミクロポア中の$(NOx)_2$(x=1,2)－SO_2反応（千葉大理）°今井　潤，尾関寿美男，鈴木孝臣，金子克美
（9:45～10:30）　座長　金子　克美
1D04. 層間Pd金属錯体触媒を用いたカルボニル化合物の選択的還元反応（千葉大工）°茶木俊雄，島津省吾，上松敬禧
1D05. γ-リン酸ジルコニウム-α-ジイミンインターカレートにおける鉄(Ⅱ)イオンの挙動（お茶大理，東京農工大工，東邦大理）°冨田　功，佐々木加代，長谷川禎告，竹田満洲雄
1D06. α-およびγ-リン酸ジルコニウム-アミノ化シクロデキストリン複合体による芳香族分子の包接挙動（無機材研）木島　剛
（10:30～11:15）　座長　富田　功
1D07. ビスマス・モリブデン層間化合物の合成と性質（東工大工材研）°村上　泰，今井久雄
1D08. 4－ビニルピリジンのリチウムヘクトライト層間へのインターカレーションと重合（千葉大工）°石井克己，島津省吾，上松敬禧
1D09. シリケート含有Ni－スメクタイトからのメゾポア多孔体の合成（東北工試，東北大非水研）°小野寺嘉郎，岩崎孝志，鳥居一雄，西山誼行
（11:15～12:00）　座長　阿部　光雄
特1D10. ホスト・ゲスト反応の活用による材料設計（無機材研）藤木良規
（13:00～13:45）　座長　鈴木　喬
特1D17. 層状無機包接格子とその応用（広島大工）服部　信
（13:45～14:15）　座長　小野寺嘉郎
特1D20. 無機化合物層間をホストとする触媒反応場の設計（千葉大工）上松敬禧
（14:15～15:15）　座長　小松　優
1D22. 層状マンガン酸におけるアルカリ金属イオンのイオン交換挙動（東工大理）°辻　正道，阿部光雄
1D23. 膜自身の酸化還元電位の制御による選択的イオン透過の可能性について（東北工試）池庄司民夫
1D24. スピネル型マンガン酸化物電極を用いるリチウムイオンセンサ（四国工試）°大井建太，宮井良孝，榊原実雄，加藤俊作
1D25. 層状無機化合物へのリン脂質および酵素のインターカレーション（東工大理）°神崎　愷，阿部光雄
（15:15～16:15）　座長　辻　正道
1D26. ニオブ系層状ペロブスカイト型酸化物の水素生成活性（東工大資源研，ニコン）°吉村常治，関根俊子，田中　彰，堂免一成，丸谷健一，大西孝治
1D27. 結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属のイオン交換反応－反応温度依存性および熱力学的考察－（無機材研）°小松　優，藤木良規，菅家　康，佐々木高義
1D28. トンネル構造八チタン酸塩の合成とリチウム，カリウムのレドックス挿入（無機材研）°佐々木高義，小松　優，藤木良規
1D29. イオン交換組成変換による特異的吸着界面の創製(Ⅱ)（山梨大工，奥多摩工業）°早川　晃，初鹿敏明，鈴木　喬，松永　斉
（16:15～17:15）　座長　島津　省吾
1D30. イオン交換組成変換による特異的界面の創製(3)（昭和薬大，山梨大工，横浜国大工）°佐藤利夫，田中龍夫，安島　聡，鈴木　喬，大矢晴彦
1D31. ミクロポアフィリングにおけるフラクタルと分子篩効果（千葉大理）金子克美
1D32. 分子吸着とミクロポーラス固体構造変化（千葉大理）°鈴木孝臣，金子克美
1D33. Transition Metal Chalcogenides and Lamellar Compounds: Science and Technology (pt. 14). SARDAR K. BAHADOR

第2日・9月30日（日）

【シンポジウム・パラジウムを用いた電解－常温核融合に関連して】

（9:00～10:00）　座長　太田健一郎
2D01. 常温核融合におけるトリチウムの検出（青山学院大理工）°松本　修，木村　幹，斉藤裕子，宇山晴夫，矢板　毅
2D02. アルカリ溶液中におけるPd電極上の水素発生反応

I. 結晶粒径の影響（東工大工）°大井智積，沼田博雄，大野　涼

2D03. QCM法によるPd電極での水素イオンの電極反応の評価（東京農工大工，東工大総合理工）°山本信重，大坂武男，波戸崎修，寺島　隆，直井勝彦，小山　昇

2D04. 重水電解したパラジウムカソードのマススペクトロスコピー（東北大工）°松崎　晃，内田　勇

（10:00～11:15）　座長　内田　勇

2D05. 高温パラジウム中への水素，重水素の拡散と溶解（京大原エネ研）°前田丈志，内藤静雄，端野朝康

特2D06. Pd陰極を用いた重水の電気分解と熱測定（東京農工大工，東工大総合理工）°小山　昇，波戸崎修，笠原誠司，大坂武男

2D07. リチウムを含む水溶液中でのパラジウムカソードの特性（横浜国大工）°五十崎義之，神谷信行，太田健一郎

2D08. 水酸化リチウム溶液中におけるパラジウム・カソードの水素発生反応（横浜国大工）°苅込時夫，神谷信行，太田健一郎

2D09. Pd電極中のトリチウムの挙動（東大ＲＩＣ，東大工，東大生研，横浜国大環境研，同和鉱業）伊藤公紀，菊地英治，斎藤秀雄，新倉　宏，°野川憲夫，野村貴美，村林眞行

（11:15～12:00）　座長　小山　昇

特2D10. 重水－パラジウム系電解による放出中性子スペクトル（阪大工）高橋亮人

E　会　場

第1日・9月29日（土）

【工業電解】

（9:30～10:15）　座長　古屋　長一

1E03. リチウム塩水溶液の電解によるオゾン生成（横浜国大工）°鈴木　匠，神谷信行，太田健一郎

1E04. 硫酸溶液中への有機物添加による酸素発生反応に対する影響（横浜国大工）°相原　茂，河村正敏，太田健一郎，神谷信行

1E05. La-Ni-Co酸化物電極における酸素発生－活性のpH依存性ならびに電極の耐食性－（東理大理）°長沼啓一，橘　孝二

（10:15～11:00）　座長　神谷　信行

1E06. ナフィオン被覆ガス拡散電極の水素発生特性（山梨大工）°島方正行，鈴木祐治，古屋長一

1E07. 固体高分子電解質型塩酸合成装置（山梨大工）°鈴木祐治，古屋長一

1E08. 固体高分子電解質型水素精製昇圧装置（山梨大工）°住友大輔，古屋長一

【第2回おもしろ電気化学講座】

（14:00～17:00）

1. 暮らしの中の光記録技術（千葉大工）山岡亜夫
2. カードの秘密
－小さなカードに記録された膨大な情報が生活を変える－
（凸版印刷総研）吉田兼紀

第2日・9月30日（日）

【化合物半導体】

（9:30～10:45）　座長　佐々木義典

2E03. P（VDF・TFE）/半導体接合系の電気特性（横浜国大工）°弘永万人，時田浩司，中西和美

2E04. 強誘電性液晶と半導体との界面現象（横浜国大工，帝京大経）°松永郁夫，南　直樹，中西和美

2E05. Zn_3P_2の光導電性に及ぼす添加カルコゲン元素の効果（横浜国大工）°今野伸幸，中西和美

2E06. α-In_2Se_3の振動電流と蓄熱・放熱曲線（横浜国大工，帝京大経）大羽隆元，°南　直樹，中西和美

2E07. $CuInSe_2$単結晶の表面処理による結晶表面層変化と光導電性（横浜国大工）°河田将也，中西和美

【磁性材料・磁性素子，エレクトロセラミックス】

（11:00～12:00）　座長　中西　和美

2E09. Bi-Sr-Ca-Cu系酸化物の導電性に及ぼす生成時の電界効果（横浜国大工）佐藤剛彦，三本杉安弘，中野　淳，中西和美

2E10. 非水溶媒系凍結乾燥法を利用したTiO_2およびAl_2TiO_5微粉末の合成とそれらの焼結性（千葉大工）服部豪夫，°岩舘泰彦，植草祐史

2E11. PLZTの組成変動定量法の検討（千葉大工）°種田修二，掛川一幸，佐々木義典

2E12. 無電解CoNiReP/NiFeP二層膜媒体の記録再生特性（早大理工，日本電気）逢坂哲彌，本間敬之，°野田和宏，兼子　功，渡辺秋彦，後藤文男

【溶液，溶融塩】

（13:00～14:00）　座長　金子　吉一

2E17. クロラニル酸の電気伝導率（長岡技科大，山形大）山田明文，°原田　充，加藤良清，程内和範，松原　浩

2E18. 液相析出法によるTiO_2薄膜の作製（日本板硝子，神戸大工）°永田秀史，猪野寿一，菱沼晶光，河原秀夫，出来成人

2E19. 固－液共存系の電気物性－電気伝導度の組成依存性－（神戸大工）出来成人，°水畑　穣，中村恭子，梶並昭彦，金治幸雄

2E20. 溶融塩中のイオンの密度と電子授受性（北大触媒センター）能登谷玲子

（14:00～15:00）　座長　出来　成人

2E21. 溶融塩中でのV_2O_5とSOxおよびNOxとの反応による蛍光スペクトルの変化（山梨大工）°金子吉一，児島弘直

2E22. 塩化物溶融塩における溶融アルミニウムと四塩化チタンとの反応過程（北大工）熊谷剛彦，近田昭一，成田敏夫，°石川達雄

2E23. LiCl-KCl-$NbCl_5$三元系の状態図（東北大選研）°周　康根，竹中俊英，佐藤修彰，南條道夫

2E24. LiCl-KCl中でニオブの溶融塩電解（東北大選研）°周　康根，竹中俊英，佐藤修彰，南條道夫

F　会　場

第1日・9月29日（土）

【シンポジウム・最先端磁性薄膜材料の展開】

（10:00～11:00）　座長　山崎陽太郎

特1F05. 新しい光磁気記録薄膜材料（日大理工）伊藤彰義

（11:00～12:00）　座長　奥野　光

特1F09. スパッタ法による高密度磁気記録薄膜材料（東京工芸大工）星　陽一

（13:30～14:30）　座長　成宮　義和

特1F19. 湿式法による高密度磁気記録薄膜材料（早大理工）逢坂哲彌

（14:30～15:30）　座長　中川　茂樹

特1F23. 高飽和磁化$Fe_{16}N_2$単結晶薄膜（日立日立研）小園

裕三，小室又洋，華園雅信，杉田　愃

（15:30～16:30）　座長　篠原　正喜

特1F27.　湿式法による新しい軟磁性薄膜材料（茨城日電）大橋啓之

第2日・9月30日（日）

【シンポジウム・固体化学の新しい指針を探る】

（9:30～10:45）　座長　大沢　吉直

2F03.　電解による新しい有機薄膜作製法（東工大工）佐治哲夫

2F04.　炭素イオンの多量注入による鉄表層の改質Ⅱ（東理大，埼玉大，新技術研究所，理研）°関口　敦，藤花隆宣，関根　功，明石和夫，岩木正哉，高橋勝緒

2F05.　ECRプラズマを用いた表面改質（青山学院大理工）°松本　修，清水国光，能條治輝，宇山晴夫

2F06.　マイクロ波放電プラズマによるTiO_2の窒化（青山学院大理工）°宇山晴夫，篠原理華，松本　修

2F07.　二価ユウロピウム付活アルカリ土類ホウ酸塩，アルミン酸塩の蛍光特性（阪大工，北大工）°町田憲一，足立吟也，浅野良一，小平紘平

（10:45～12:00）　座長　松本　修

2F08.　黒鉛層間化合物の伝導率，磁気抵抗およびホール係数（東京高専，東大工）°阿久沢昇，志村里織，高橋洋一

2F09.　層状複合結晶構造を持つサルファイドの合成とインターカレーション（化技研）°大沢吉直，後藤義人，秋本順二，桜井　真，清住嘉道，鈴木邦夫

2F10.　銀のリン化反応の速度と機構（千葉大工）°平山勝洋，掛川一幸，佐々木義典

2F11.　イオン性物質の焼結に及ぼす交流電界効果（東工大工）°丸山俊夫，渡部智則

2F12.　酸化スズ表面における水素ー酸素反応に対する外部磁場効果（大阪ガス基盤研）°大西久男，佐々木博一，松本毅，一本松正道

（13:00～14:00）　座長　丸山　俊夫

2F17.　固体電池を用いたLn-Ba-Cu-Oの熱力学的測定（東理大理工）°大八木功，井手本康，笛木和雄

2F18.　$(La, Sr)MnO_3$の高温における電気的性質とノンストイキオメトリー（横浜国大環境研，神奈川工科大）°鎌田博之，水崎純一郎，田川博章，奈良谷一徳，笹本　忠

2F19.　リチウムチタンリン酸複合塩固体電解質（$Li_{1+X}MxTi_{2-X}(PO_4)_3$, M=Al, Sc, Y, La, etc）におけるリチウムイオン伝導度（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

2F20.　NASICON型化合物〔$Li_{1+X}Cr_XZr_{2-X}(PO_4)_3$〕のリチウムイオン導電特性（東工大工）°徐　志仁，内田　隆，脇原将孝

【固体電気化学】

（14:00～14:45）　座長　青野　宏通

2F21.　$SrZr_{1-X}M_XO_{3-\alpha}$系焼結体のプロトン導電性（名大工）°鈴木秀之，矢嶋　保，余語利信，岩原弘育

2F22.　セリア系複合酸化物における伝導機構と酸素の活性化（九大総合理工）°井上高教，上田雅美，関　則彰，江口浩一，荒井弘通

2F23.　プラズマ溶射により作製した固体電解質（小山高専）°奥山　優，渡辺　伸，柏木亮一，糸井康彦

G　会　場

第1日・9月29日（土）

【電子デバイス・材料一般】

（10:00～11:00）　座長　橋本　和仁

1G05.　水熱反応法による弗素アパタイトの合成（千葉大工）服部豪夫，岩舘泰彦，°富川孝幸

1G06.　CVD・EVD法を用いたYSZ薄膜の作製（大阪ガス基盤研）°佐々木博一，大歳正司，一本松正道

1G07.　反応性RFスパッタ法による希土類酸化物薄膜の作製（阪工大）°下村高弘，林　雅道，牧村　創，三代祐一朗，吉田昭吾，東　正志，田村英雄

1G08.　光CVD法によるa-Si:H薄膜作成時の光照射効果（東大工）°田坂健司，H. Döring，橋本和仁，藤嶋　昭

（11:00～12:00）　座長　服部　豪夫

1G09.　電子ビーム蒸着によるAlをドープしたZnS薄膜における光照射効果（東大工）°H. Döring，馬場　涼，橋本和仁，藤嶋　昭

1G10.　Al陽極酸化皮膜多孔質構造をベースとするマイクロポーラスPt薄膜の作成（都立大工）°益田秀樹，西尾和之，馬場宣良

1G11.　フッ化物法によるAlNセラミックスへのW−CVD膜の生成(Ⅲ)−ESCAによる界面の分析−（島津製作所，応用科研）°黒田晋一，橋本喜裕，平石雅弘，鄭　容宝，渡辺信淳

1G12.　フッ化物法によるAlNセラミックスへのW−CVD膜の生成(Ⅳ)−生成したW膜の高温特性−（島津製作所，応用科研）°橋本喜裕，黒田晋一，平石雅弘，鄭　容宝，渡辺信淳

【シンポジウム・電子材料】

（13:00～14:30）　座長　東迎　良育

特1G17.　超微細リソグラフィー技術の現状（ソニー）津守利郎

特1G20.　最新レジスト技術の展望（東京応化）田中初幸

（14:45～16:15）　座長　有田　睦信

特1G24.　高ドーズイオン注入後レジスト剥離における塵と汚染（富士通）藤村修三

特1G27.　超クリーンウェーハ洗浄技術（日電）下野次男，辻　幹生

【電池，エネルギー】

（16:30～17:00）　座長　小久見善八

1G31.　Semiconducting metal Oxide Photoelectrodes : Their Probed Characteristics and Implications (pt. 37). SARDAR K. BAHADOR

1G32.　Conductive Organic Thin Films and Membranes : Their Scientific Foundations and Industrial Applications (pt. 18) SARDAR K. BAHADOR

H　会　場

第1日・9月29日（土）

【光電気化学，分光電気化学】

（9:30～10:30）　座長　平野克比古

1H03.　銅担持半導体光触媒の反応性（明星大理工）原田久志

1H04.　光電気化学酸化反応によるポリビニルアルコールの分解処理（名工大，UAH，東大工）加藤民彦，°横幕正治，佛願保男，Boon H. Loo，藤嶋　昭

1H05.　TiO_2光触媒上で進行するアゾベンゼン類の反応に関する光電気化学的研究（岐阜大工）°箕浦秀樹，加藤義彦，

杉浦　隆，上野康定，松居正樹，柴田勝喜

1H06. 水中トリハロメタンの光触媒分解(Ⅲ)（横浜国大環境研）°陳　大器，古島　仁，伊藤公紀，村林眞行

（10:30～11:15）　**座長　原田　久志**

1H07. ポリエチレンオキシドに固定したCdSおよびPbS 超微粒子の光化学特性（阪大工）°米田　茂，内田裕之，米山　宏

1H08. TiO_2粒子における光誘起電荷分離過程の光音響分光法による研究（石原産業中研）髙岡陽一，°明田　功，梶　誠司，福井靖郎，村澤貞夫

1H09. 共鳴的トンネル逆光電子移動の可能性（理研）°中林誠一郎，吉良　爽

（11:15～12:00）　**座長　杉浦　　隆**

1H10. 走査型トンネル顕微鏡による半導体電極の特性評価（北大理，Göteborg大）°魚崎浩平，Per Carlsson，Sture Eriksson，喜多英明

1H11. 電位制御下 In Situ STMによるPd電極への水素貯蔵過程の研究(3)（東大工，テキサス大）°大森　隆，酒巻健司，橋本和仁，藤嶋　昭

1H12. アルミナ表面に吸着したスルホン酸アルキルのトンネル分光法による測定（鹿児島大工）°鎌田薩男，矢崎　誠，肥後盛秀，肥田　淳

（13:00～14:00）　**座長　鎌田　薩男**

1H17. 電荷移動反応逆光電子分光法（CTRIPS）による金属電極の表面電子状態の in-situ測定　（北大理）°村越　敬，魚崎浩平，喜多英明

1H18. SERSによる銀電極上交換吸着現象の検討（東大生研）°上田啓司，前田広幸，渡辺　正

1H19. ニッケル表面に吸着したピリジンのSERS スペクトル（慶大理工）山田美瑞紀，上原　淳，西原　寛，°荒牧国次

1H20. ビオロゲン電解還元反応のその場赤外スペクトル測定（東北大工）°松田直樹，三国佳孝，大澤雅俊，内田　勇

（14:00～15:00）　**座長　小林　　光**

1H21. 白金上吸着COのうけるカチオンの影響－FTIR測定（北大触媒セ）°荒又明子，延与三知夫

1H22. イソポリタングステン酸薄膜の光導波路特性（横浜国大環境研）°伊藤公紀，岡本　徹，脇田修平，新倉　宏，村林眞行

1H23. 光電気化学的無電解メッキ法の開発（東大工）V. Alexandruk，栗原　清，橋本和仁，°藤嶋　昭

1H24. 光電気化学エッチング法を用いたCdS-CdSe 多結晶体の粒界観察（岐阜大工）°天白竜一，杉浦　隆，箕浦秀樹，上野康定

（15:00～16:00）　**座長　伊藤　公紀**

1H25. アゾベンゼン系の one-way プロセスを用いた高密度情報記録（東大工）°劉　忠範，橋本和仁，藤嶋　昭

1H26. Ag-In-S系及びAg-In-S-Se系化合物半導体の合成と光電極特性（岐阜大工）上野康定，°服部洋平，伊藤元彦，杉浦　隆，箕浦秀樹

1H27. WO_3 薄膜のフォトクロミズムとその消色法の検討（同和鉱業，横浜国大，東大工）°長井正作，山崎一樹，加藤隆史，橋本和仁，伊藤公紀，藤嶋　昭

1H28. アセトン，メタノール溶液を用いるSi湿式太陽電池の物性（阪大基礎工）°小林　光，小野純一，岡本　誠，坪村　宏

（16:00～17:00）　**座長　中林誠一郎**

1H29. 陽極酸化アルミニウム皮膜のミクロポア中への電子リレーの保持と光エネルギー変換への試み（北大理）°上田譲司，魚崎浩平，喜多英明

1H30. （n-Si/Pt アイランド，SiO_2/透明導電膜）接合をもつ新型固体太陽電池の特性に及ぼす水分付着の効果（阪大基礎工）°野依哲生，甲斐健一郎，中戸義禮，坪村　宏

1H31. Sn^{2+} 存在下における SnO_2 薄膜電極の光電極挙動（芝浦工大工）°小城育昌，庭田孝司，平野克比古，浅見雄作，高木亮一郎

1H32. n-シリコン電極上への白金微粒子の電着過程の検討による湿式太陽電池の高効率化（阪大基礎工）°三由裕一，八重真治，中戸義禮，坪村　宏

第2日・9月30日(日)

【電池】

（9:00～10:00）　**座長　神崎　　愷**

2H01. マンガンーコバルトスピネル酸化物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

2H02. K_2FeO_4の有機溶媒中における電極反応と電池への応用（都立大工）°渡邊　尚，森　健実

2H03. アモルファス$FeVO_4$ の合成とリチウム二次電池正極活物質への応用（山形大工）菅原陸郎，°藤原正樹，松木健三

2H04. リチウム二次電池用正極材料Li_XCoO_2の特性とNiの固溶（日立マクセル，阪大産研）°松本和伸，浅井　彪，河合七雄

（10:00～11:00）　**座長　松木　健三**

2H05. 層状ナトリウムバナジウムブロンズへのリチウムの挿入特性（慶大理工）°江口美佳，村主欣久，美浦　隆，岸富也

2H06. マンガン複合酸化物正極の充放電特性（山口大工）森田昌行，°白神　昭，堤　宏守，松田好晴

2H07. λ-MnO_2 へのリチウムイオンの吸着機構（東工大理）°神崎　愷，谷口　明，阿部光雄

2H08. リチウム二次電池負極活物質としてのリチウム・カーボン電極の充放電挙動（三重大工，神戸大理）°今西誠之，大橋正道，菅野了次，武田保雄，山本　治

（11:00～12:00）　**座長　森田　昌行**

2H09. 非水溶媒より作製した電解重合ポリアニリン膜の交流インピーダンス法による二次電池用カソード材料としての評価（早大理工）逢坂哲彌，°塩田　晃，門間聰之

2H10. Al/ポリアニリン型二次電池用電解液としての$AlCl_3$-BPC系溶融塩浴に関する研究　（東理大理工）小浦延幸，°上田耕一郎

2H11. Li 電極の劣化に及ぼす有機溶媒の影響　（古河電池，古河電工横浜研）°岡崎洋士，渡壁雄一，酒井　茂，佐藤秀行，富塚行雄，福田暉夫

2H12. 新構想ＰＥＭ燃料電池の作成とその特性（山梨大工）°笹本真司，柴田正実，渡辺政廣

（13:00～14:00）　**座長　太田健一郎**

2H17. リン酸型燃料電池の電解液飛散の検討（富士電機総研）°瀬谷彰利，原嶋孝一

2H18. 溶融炭酸塩による金属腐食－融体構造と腐食挙動（東理大理工）°藤本延和，小浦延幸

2H19. 溶融炭酸塩型燃料電池における電解質組成の検討(Ⅱ)－SUS310Sの腐食性について－（大工試）°谷本一美，宮崎義憲，柳田昌宏，棚瀬繁雄，小島敏勝，大鳥範和，奥山博

信，児玉皓雄

2H20. 溶融炭酸塩型燃料電池の電解質ロス機構（東芝総研）°宗内篤夫，韮沢　仁，村田謙二

（14:00～14:45）　**座長　村田　謙二**

2H21. 溶融炭酸塩中における酸化マグネシウムの溶解度（東電技研）°渡辺泰継，外内裕子，小林俊夫，村井正治

2H22. 溶融炭酸塩中におけるリチウムアルミネートの溶解度（東電技研）°外内裕子，渡辺泰継，小林俊夫，村井正治

2H23. 溶融炭酸塩中における金電極上での酸素還元のガス圧依存（その2）（横浜国大工）°黒田健一，神谷信行，太田健一郎，高橋正雄

（14:45～15:45）　**座長　宮崎　義憲**

2H24. 溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究；酸素還元反応の反応活性種の同定（東北大工）°仁科辰夫，内田　勇

2H25. 溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究；熱重量法による in situ NiO 生成過程の検討（東北大工，東電）°仁科辰夫，山田耕太，内田　勇，渡辺泰継

2H26. 電極特性に及ぼす電極細孔分布の影響－溶融炭酸塩型燃料電池の開発第20報－（日立日立研）°岩瀬嘉男，黒江　聡，光島重徳，岡田秀夫，岩本一男，竹内将人，西村成興

2H27. 溶融炭酸塩型燃料電池カソードの変形抑制方法の検討（東電技研）°小林俊夫，外内裕子，渡辺泰継，村井正治

（15:45～16:30）　**座長　小浦　延幸**

2H28. ESRを用いたLa(Sr)MnOx中のMnの酸化状態の測定（大阪ガス基盤研）大歳正司，佐々木博一，鈴木　稔，°一本松正道

2H29. 高温固体電解質型燃料電池における内部改質触媒反応に関する研究（山梨大工）°清家　匡，柴田正実，渡辺政廣

2H30. 固体電解質燃料電池における構成材料間の反応（化技研）°川田達也，酒井夏子，横川晴美，土器屋正之

（16:30～17:30）　**座長　渡辺　政廣**

2H31. SOFC燃料極の活性に及ぼす原料粒径の影響(I)（東京ガス）°松崎良雄，川島　健，疋田知士

2H32. SOFC燃料極の活性に及ぼす原料粒径の影響(II)（東京ガス）°川島　健，松崎良雄，疋田知士

2H33. 固体電解質型燃料電池の開発～平板支持膜型単セルの特性～（富士電機総研）°楠瀬暢彦，清水一志，吉田静安，春藤泰之，岩田友夫，丸山晋一，小関和雄，仲西恒雄

2H34. 簡易モデルを用いたSOFCの出力特性シミュレーション（湯浅電池）°奥山良一，野村栄一

I　会　場

第1日・9月29日(土)

【シンポジウム・CO_2と電気化学】

（9:30～10:15）　**座長　渡辺　政廣**

1I03. 二酸化炭素の長時間電解還元におけるCu電極の活性低下について（千葉大工）°村田　暁，堀　善夫

1I04. Cu電極での二酸化炭素の電解還元におけるアルコール類の生成機構とアルデヒドの電解還元（千葉大工）°井出洋司，横山直行，古賀　修，堀　善夫

1I05. Au電極上でのCO_2の電気化学還元の反応速度論（千葉大工）°中田栄寿，吉浪　譲，堀　善夫

（10:15～11:15）　**座長　小倉興太郎**

1I06. 炭酸ガス還元用合金触媒の設計(8)－各種Cu含有合金について－（山梨大工）°加藤昭博，柴田正実，渡辺政廣

1I07. Fe電極上でのCO_2および COの電気化学還元（千葉大工）°村田　暁，堀　善夫

1I08. CO_2の電気化学還元におけるCd修飾金属電極における反応の選択性（千葉大工）°古賀　修，村田　暁，堀　善夫

1I09. CO_2の電気化学還元におけるZn電極の挙動（名工大）°服部篤史，野田英智，池田章一郎，前田益伸，永長久彦，伊藤　要

（11:15～12:00）　**座長　延与三知夫**

特1I10. 電気化学的CO_2固定の現状と将来（名工大）伊藤　要

（13:00～13:45）　**座長　藤平　正道**

特1I17. 酵素を触媒に用いる二酸化炭素の有機分子への電解固定（阪大工）米山　宏

（13:45～14:45）　**座長　古賀　修**

1I20. CO_2の電気化学還元における均一系触媒反応（山口大工）°小倉興太郎，右田たい子，佐伯宜成，美根賢一，辻郷幹夫

1I21. ニッケルサイクラムの水銀電極上での電気化学挙動と吸着挙動（熊本大工，分子研）°谷口　功，新福隆志，緒方茂樹，大滝仁志

1I22. ニッケルサイクラム及びそのアルキル化誘導体によるCO_2の電解還元（東工大工）°中村康朗，秋葉宇一，菅　耕作，藤平正道

1I23. ヘキサシアノ酸鉄系修飾電極によるCO_2の電気化学還元（三重大工）°中出卓男，太田清久，水野孝之

（14:45～15:30）　**座長　柳田　祥三**

1I24. Co^{II}TPPを用いた炭酸ガス電解還元（北大触媒セ，北大獣医）°後口　隆，荒又明子，数坂昭夫，延与三知夫

1I25. コバルト高分子錯体薄膜電極におけるCO_2還元反応（東京農工大工，テルモ，東工大総合理工）°本山　晃，下村　猛，山口秀一郎，川瀬一哉，大坂武男，小山　昇

1I26. Pd電極を用いたCO_2の還元（東京農工大工）°小山　昇，清水正隆，本山　晃，直井勝彦

（15:30～16:15）　**座長　池田章一郎**

1I27. 白金上 reduced CO_2のFTIRによる測定（北大触媒セ，千葉大工）°荒又明子，延与三知夫，古賀　修，堀　善夫

1I28. 吸着COをモニターとした反応追跡－白金におけるH_2，NO_2^-電極反応－（北大理）°喜多英明，葉　　深，杉村恭子

1I29. ZnSクラスターを光触媒とするCO_2の二電子還元に及ぼす無機イオン対の効果（阪大工）°柳田祥三，金本正洙，白上　努，朴　鐘震

（16:15～17:00）　**座長　荒又　明子**

1I30. アモルファスSiC薄膜を用いた光電気化学的炭酸ガス還元（東大工）罗　　瑾，°橋本和仁，藤嶋　昭

1I31. アルコール発生に適した電極の設計（東大工，分子研）°橋本和仁，罗　　瑾，長嶋雲兵，藤嶋　昭

1I32. 遷移金属・ターピリジン誘導体－NAFION膜固定電極を用いた溶存CO_2，O_2ガス分離の検討(I)（テルモ，東京農工大工，理研）°下村　猛，曽根　厚，山口秀一郎，牛沢典彦，小山　昇，本山　晃，川瀬一哉，金子正夫

第2日・9月30日(日)

【電気化学反応，電気化学測定法，基礎一般】

（9:15～10:15）　**座長　古屋　長一**

2I02. アスコルビン酸－N, N, N′, N′－テトラメチル－p－フェニレンジアミン系で観察される触媒電流（千葉大工）小林裕幸，°赤嶺　寛，島崎泰成，大川祐輔，大野隆司

2I03. 白金電極における吸着COの表面拡散（北大理）°喜多英明，葉　　深，杉村恭子

2I04. 白金単結晶における構造敏感な吸着水素と構造不敏感な水素電極反応（北大理）喜多英明，°葉　　深，杉村恭子

2I05. 白金単結晶電極における吸着水素のpH依存性（北大理）°葉　　深，喜多英明

（10：15～11：15）　　**座長　能登谷玲子**

2I06. 白金単結晶面上へのBi ad-atomの吸着挙動（山梨大工）°古屋長一，荒川克治

2I07. ガス拡散電極を用いる窒素固定（山梨大工）°吉羽洋，古屋長一

2I08. アルデヒド類およびCOの陽極酸化に対するグラッシーカーボン担持Au超微粒子電極の触媒特性（信州大繊維）°西村勝憲，永井宏幸，熊沢真理，立石直寿，矢彦沢清允，高須芳雄

2I09. H_2SO_4および$HClO_4$水溶液中でのPt電極上のNOx電解還元反応（信州大繊維，北大触媒化学セ）西村勝憲，°春原聖司，矢彦沢清允，延与三知夫，高須芳雄

（11：15～12：00）　　**座長　西村　勝憲**

2I10. ギ酸電解酸化の振動メカニズム（日立基礎研）岡本博司

2I11. 多孔質表面構造のインピーダンス測定による決定（ソ連科学アカデミー電気化学研）K. V. Rybalka, L. A. Beketaeva

2I12. 硫酸－白金電極系におけるカルボン酸の吸着(I)（徳島大工）松井　弘，°大西　睦，椚　　章

（13：00～14：00）　　**座長　垣内　　隆**

2I17. 航空機による微小重力下での水の電解挙動（電総研）°金子浩子，田中耕太郎，阿部宜之，神本正行

2I18. マンガンポルフィリンによるニトロソ化合物の活性化（慶大理工）°喜田佳典，西原　寛，荒牧国次

2I19. GRC（シャープペンシル芯）電極の絶縁法とその電極挙動（電総研，三菱鉛筆）°金子浩子，川窪隆昌，須田吉久，根岸　明

2I20. ドーパミン測定におけるカーボンファイバー電極の電気化学前処理法（東工大総合理工）°徐　海濤，北村房男，大坂武男，徳田耕一

（14：00～15：00）　　**座長　金子　浩子**

2I21. 白金(II)イソシアニド錯体の電解還元機構II：二座配位子ホスフィンの影響（東邦大理，理研）°江原加寿子，高橋勝緒，松田　清，山本育宏

2I22. 配向が変化する酸化還元吸着種の交流挙動の解析（横浜国大工）°小林勝義，中西和美

2I23. 1, 4－ベンゾキノンのサイクリックボルタムメトリーに及ぼす強磁場の影響（東北大金研）°茂木　巌，中川康昭

2I24. 液体状態での磁界による抵抗変化の光学的測定(II)（静大工短，静大工）°荻田正巳，安田俊一，以西雅章，田中郁雄，藤波達雄

（15：00～16：00）　　**座長　青柿　良一**

2I25. ニトロベンゼン－水界面を横切るイオン移動過程の速度論的検討（京大農）野口　淳，°垣内　隆，千田　貢

2I26. フェロ／フェリシアン化カリウムをレドックス対とする非等温電池を用いた輸送熱の測定（バライーバ大，東北工試）フローラ・N・B・ナウイ，°池庄司民夫

2I27. ユウロピウムイオンの酸化還元挙動と蛍光特性（阪大工）°町田憲一，友清克彦，足立吟也

2I28. 微小くし形電極(7)：微分パルスボルタンメトリにおける電流応答（NTT基礎研）°森田雅夫，丹羽　修，堀内勉，田部井久男

（16：00～16：45）　　**座長　池庄司民夫**

2I29. 金属酸化物－水溶液界面に関する電気化学的研究（岡山大工）林　秀考，°久本雅則，田里伊佐雄

2I30. 核生成における非平衡ゆらぎ成長機構の検討（職訓大）°青柿良一，本田克己

2I31. 孔食における非平衡ゆらぎ成長機構の検討（職訓大）°青柿良一，山本英治

J　会　場

第1日・9月29日（土）

【特別講演（千葉大学企画）】

（13：00～13：45）　　**座長　鈴木　　邁**

特1J17. 死者からのメッセージ（千葉大医学部名誉）木村康

（13：45～14：30）　　**座長　佐々木義典**

特1J20. 人工衛星からの地球診断（千葉大映像隔測研究センター）土屋　清

第11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

と　き　　9月29日(土)～30日(日)
ところ　　千葉大学工学部　(千葉市弥生町1-33)

K　会　場

第1日・9月29日(土)

(9:30～10:15)　　**座長　今中　信人**

1. ホール効果測定を用いた酸化錫半導体ガスセンサの動作機構についての考察（大阪ガス基盤研）°一本松正道，大西久男，佐々木博一，松本　毅
2. SnO_2系センサのDebye 長さと粒子径によるガス感度の制御（九大総合理工）°徐　超男，玉置　純，三浦則雄，山添　昇
3. 酸化スズウィスカーの水素ガス感度の高感度化機構（長崎大工）°清水康博，中尾幸二，井樋貴夫，江頭　誠

(10:15～11:00)　　**座長　江頭　誠**

4. 半導体式フロンガスセンサの開発（フィガロ技研）°野村　徹，松浦吉展，高畠　敬，松浦俊二
5. フロンガスセンサのアプリケーション（フィガロ技研)°天本太郎，野村　徹，松浦俊二
6. CuO-SnO_2系H_2Sセンサ（九大総合理工）°前川知輝，玉置　純，三浦則雄，山添　昇

(11:00－12:00)　　**座長　松浦　俊二**

7. 酸化物半導体ガスセンサを用いたイカの鮮度測定（長崎大工，日本水産中研）°高尾雄二，清水康博，江頭　誠，大橋英治，小沢昭夫
8. 半導体性高分子膜を用いたアンモニアガスセンサ（愛媛大工）°酒井義郎，松口正信，定岡芳彦
9. フタロシアニン薄膜を用いたNO_2ガスセンサ（愛媛大工）°松口正信，定岡芳彦，酒井義郎
10. LaF_3ゲートMOS型酸素センサの特性改善（埼玉大工，九大総合理工）原　正史，°勝部昭明，芹沢和泉，石橋紀雄，木下昭一，安達伸雄，三浦則雄，山添　昇

(13:00－14:00)　　**座長　山添　昇**

特別講演1. 赤外分光法を用いた高温ガスの「その場分析」（東大生研）前田正史

(14:00－15:00)　　**座長　竹内　正治**

11. プロトン導電性セラミックスを用いた水素及び水蒸気センサー$SrCeO_3$系と$CaZrO_3$系センサの性能の比較－（TYK，名大工）°小出邦博，山本君二，矢嶋　保，岩原弘育
12. プロトン導電性固体電解質を用いた界面水分検出センサ（三菱電機中研）°稲永和彦，大田　斎，苗村康次，山内四郎
13. リチウムイオン伝導体を用いた固体電解質センサの選択的CO_2検出能（阪大工）°河里　健，今中信人，足立吟也
14. Na^+導電体を用いたCO_2センサ（九大総合理工，愛媛大工）姚　　勝，°清水陽一，定岡芳彦，三浦則雄，山添　昇

(15:15～16:15)　　**座長　岩原　弘育**

15. 燃焼機器排ガス中における薄膜型限界電流式酸素センサの特性（豊田中研，矢崎計器）竹内正治，高橋英昭，佐治啓市，近藤春義，二田穂積，安形和俊，°鈴木隆之
16. 吸着ルミネッセンス化学センサ（岡山理大理・工・教）藤原宜通，松浦保彰，°中川益生，冨山　毅，山本　勲，宇都宮晃，山本信彦，山下敬彦，和田倶典
17. マイクロマシン技術による酸素電極の作製（富士通研)°鈴木博章，小嶋尚美，菅間明夫
18. テフロン／(AgCl・テフロン) 積層構造を用いた基準電極（埼玉大工）大嶺政樹，原　正史，°勝部昭明，山口秀一郎，下村　猛

(16:15～17:15)　　**座長　碇山　義人**

19. ポリアニリン膜の水素イオン選択性および水酸イオン選択性の評価（オムロン筑波研）°竹中　豊，春山隆之
20. 酸素がポリアニリン膜を用いたpHセンサにおよぼす影響（オムロン筑波研）°竹中　豊，春山隆之
21. 不動体化現象の化学センサへの応用－高濃度領域における硫酸イオンと水素イオン濃度の同時測定－（横浜国大）°石原顕光，朝倉祝治
22. SIS/ISFETによる植物栽培養液の成分測定（東芝総研）°雨宮　功，八木　均，酒井忠司

第2日・9月30日(日)

(10:00～11:00)　　**座長　勝部　昭明**

23. 酵素電極に用いるプレーナ型比較電極の開発（オムロンライフサイエンス研）°荒井真人，遠藤英樹，中島　聡，滝沢耕一
24. フロー型電気化学バイオセンサシステムに対する電極活性妨害物質の電気化学的オンライン除去（千葉大工）°大川祐輔，小林裕幸，大野隆司
25. 独立型アレイ電極を用いたマルチ酵素センサの試作と評価（東北大工）°青木　純，末永智一，内田　勇
26. 酵素，補酵素，メディエータ系を固定化した導電性膜とデヒドロゲナーゼセンサへの展開（オリエンタル電気，東工大工）石塚俊博，°小畠英理，篠原寛明，碇山義人，相澤益男

(11:00～12:00)　　**座長　山内　繁**

特別講演2. マイクロアレイ電極を用いたセンジングシステム（東北大工）内田　勇

(13:00～14:00)　　**座長　鈴木　正康**

27. 中性溶液中で利用できるL－リンゴ酸センサ（繊高研)°水谷文雄，矢吹聡一，浅井道彦
28. イオン交換膜によるEEEセンサの非特異応答の抑制（国立リハ研，東洋大工，東工大工）山内　繁，矢尾板仁，片山明秀，°桜井あゆみ，吉田泰彦，碇山義人
29. ペルオキシダーゼモデル電極(2)H_2O_2センサとしてのヘム－ペプチド電極（東大生研）°立間　徹，福岡　実，渡辺正
30. グルコースオキシダーゼ固定化N－置換ポリピロール薄膜電極の作製およびセンサへの応用（徳島大工）安澤幹人，°松下伸幸，佐竹　弘，金品昌志，椚　　章

(14:00～15:00)　　**座長　栗山　敏秀**

31. 酵素固定化学修飾電極に基づく新しいアンペロメトリック

コレステロールセンサ（東京農工大工，東工大総合理工）°池田　信，大坂武男，鈴木美紀子，小山　昇

32. 脱水素酵素系－ＰＣＰ電極を用いるバイオセンサの開発（大日本印刷，東大先端研）°斉藤　武，鈴木正康，民谷栄一，軽部征夫

33. 血糖値測定用ディスポーザブルグルコースセンサ（松下電器電子化学材料研）°阿栗真理子，吉岡俊彦，南海史朗

34. プロトン導電体固体電解質を用いたグルコースセンサ（九大総合理工）°又吉直子，三浦則雄，山添　昇

（15：15～16：15）　**座長　渡辺　　正**

35. 光ファイバーグルコースセンサ（古河電工横浜研）°佐藤秀行，福田暉夫

36. 光導波路法を利用した微生物センサーグルコースセンサの構築－（東大工，横浜国大環境研）°原　稔典，橋本和人，伊藤公紀，村林眞行，藤嶋　昭

37. カビ菌糸のバイオセンジングシステム（東京農工大工，バイオ技研，東京顕微鏡院）呉　基鳳，山田　暁，曹　季南，澄田修生，倉沢喜久夫，倉田　浩，°松岡英明

38. 微生物センサによる硫化物の計測（創価大生命研，東大先端研，日本女大家政，微工研）°久保いずみ，古澤真抄子，蟻川芳子，金川貴博，三上栄一，軽部征夫

講 演 座 長

第1日　9月29日（土）

時刻	No.	A会場	B会場	C会場	D会場	E会場
9:00	01				堂免一成（9:00～9:45）	
	02					
	03	高野信弘（9:30～10:15）	小畠英理（9:30～10:15）	直井勝彦（9:30～10:30）		古屋長一（9:30～10:15）
	04				金子克美（9:45～10:30）	
10:00	05					
	06	椚　章（10:15～11:00）	松岡英明（10:15～11:00）			神谷信行（10:15～11:00）
	07			魚崎浩平（10:30～11:15）	富田　功（10:30～11:15）	
	08					
11:00	09					
	10	渕上寿雄（11:00～12:00）	谷口　功（11:00～12:00）	池田篤治（11:15～12:00）	阿部光雄（11:15～12:00）	
	11					
	12					
12:00	13					
	14					
	15					
	16					
13:00	17	昆野昭則（13:00～13:45）	碇山義人（13:00～13:45）	小山　昇（13:00～13:45）	鈴木　喬（13:00～13:45）	
	18					
	19					
	20				小野寺嘉郎（13:45～14:15）	
14:00	21	迫田和彰（14:00～14:45）	民谷栄一（13:45～14:45）	板谷謹悟（13:45～15:00）		
	22				小松　優（14:15～15:15）	
	23					
	24					
15:00	25	中津和三（14:45～15:30）	松永　是（14:45～15:30）	千田　貢（15:00～16:00）		
	26				辻　正道（15:15～16:15）	
	27					
	28	小林範久（15:30～16:15）	勝部昭明（15:30～16:45）			
16:00	29			大坂武男（16:00～17:00）		
	30					
	31	久下謙一（16:15～17:15）			島津省吾（16:15～17:15）	
	32					
17:00	33					
	34					

第2日　9月30日（日）

時刻	No.	A会場	B会場	C会場	D会場	E会場
9:00	01					
	02	飯田喜哉（9:00～10:00）		渡辺正義（9:00～10:00）	太田健一郎（9:00～10:00）	
	03		水谷文雄（9:30～10:15）			佐々木義典（9:30～10:45）
	04					
10:00	05					
	06	金子吉一（10:00～11:00）		青木幸一（10:00～11:00）	内田　勇（10:00～11:15）	
	07		松岡英明（10:15～11:00）			
	08					
11:00	09	馬場宣良（11:00～11:15）				
	10		谷口　功（11:00～12:00）	西原　寛（11:00～12:00）	小山　昇（11:15～12:00）	中西和美（11:00～12:00）
	11	小林範久（11:15～12:30）				
	12					
12:00	13					
	14					
	15					
	16					
13:00	17	青柿良一（13:00～14:00）	山内　繁（13:00～14:00）	彌田智一（13:00～13:45）		金子吉一（13:00～14:00）
	18					
	19					
	20			末永智一（13:45～14:30）		
14:00	21	水流　徹（14:00～14:45）				出来成人（14:00～15:00）
	22					
	23					
	24					
15:00	25	関根　功（14:45～15:30）				
	26					
	27					
	28					
16:00	29	朝倉祝治（15:30～16:45）				
	30					
	31					
	32					
17:00	33					
	34					

第１日

F 会場	G 会場	H 会場	I 会場	J 会場	K 会場
山崎 陽太郎 (10:00～11:00)	橋本 和仁 (10:00～11:00)	平野 克比古 (9:30～10:30)	渡辺 政廣 (9:30～10:15)		今中 信人 (9:30～10:15)
		原田 久志 (10:30～11:15)	小倉 興太郎 (10:15～11:15)		江頭 誠 (10:15～11:00)
奥野 光 (11:00～12:00)	服部 豪夫 (11:00～12:00)	杉浦 隆 (11:15～12:00)	延与 三知夫 (11:15～12:00)		松浦 俊二 (11:00～12:00)
成宮 義和 (13:30～14:30)	東迎 良育 (13:00～14:30)	鎌田 薩男 (13:00～14:00)	藤平 正道 (13:00～13:45)	鈴木 邁 (13:00～13:45)	山添 昇 (13:00～14:00)
		小林 光 (14:00～15:00)	古賀 修 (13:45～14:45)	佐々木 義典 (13:45～14:30)	竹内 正治 (14:00～15:00)
中川 茂樹 (14:30～15:30)	有田 睦信 (14:45～16:15)	伊藤 公紀 (15:00～16:00)	柳田 祥三 (14:45～15:30)		
篠原 正喜 (15:30～16:30)		中林 誠一郎 (16:00～17:00)	池田 章一郎 (15:30～16:15)		岩原 弘育 (15:15～16:15)
	小久見 善八 (16:30～17:00)		荒又 明子 (16:15～17:00)		碇山 義人 (16:15～17:15)
大沢 吉直 (9:30～10:45)		神崎 愷 (9:00～10:00)	古屋 長一 (9:15～10:15)		
		松木 健三 (10:00～11:00)	能登谷 玲子 (10:15～11:15)		勝部 昭明 (10:00～11:00)
松本 修 (10:45～12:00)		森田 昌行 (11:00～12:00)	西村 勝憲 (11:15～12:00)		山内 繁 (11:00～12:00)
丸山 俊夫 (13:00～14:00)		太田 健一郎 (13:00～14:00)	垣内 隆 (13:00～14:00)		鈴木 正康 (13:00～14:00)
青野 宏通 (14:00～14:45)		村田 謙二 (14:00～14:45)	金子 浩子 (14:00～15:00)		栗山 敏秀 (14:00～15:00)
		宮崎 義憲 (14:45～15:45)	青柿 良一 (15:00～16:00)		渡辺 正 (15:15～16:15)
		小浦 延幸 (15:45～16:30)	池庄司 民夫 (16:00～16:45)		
		渡辺 政廣 (16:30～17:30)			

'90 年電気化学秋季大会実行委員会

○委員長	鈴木　邁	(千葉大学工学部)
委員	青柿良一	(職業訓練大学校)
	青木弘行	(千葉大学工学部)
	岩舘泰彦	(千葉大学工学部)
	上原　勝	(千葉工業大学工学部)
	上松敬禧	(千葉大学工学部)
	小山　昇	(東京農工大学工学部)
	尾関寿美男	(千葉大学理学部)
	大川祐輔	(千葉大学工学部)
	金子克美	(千葉大学理学部)
	小林範久	(千葉大学工学部)
	小林裕幸	(千葉大学工学部)
	古賀　修	(千葉大学工学部)
	佐々木義典	(千葉大学工学部)
	服部豪夫	(千葉大学工学部)
	広橋　亮	(千葉大学工学部)
	藤代光雄	(千葉大学工学部)
	堀　善夫	(千葉大学工学部)
	松田博明	(千葉大学理学部)
	持永純一	(千葉大学工学部)
	善國信隆	(千葉大学工学部)

A 会 場

有機電気化学

1A03～1A19

シンポジウム：**機能性色素の基礎と応用**

1A21～1A33

シンポジウム：**表示材料の開発と電気化学**

2A01～2A14

腐食，防食，電析，表面処理

2A17～2A31

フローセルを用いる陽極トリフルオロメチル化

1A03

（東工大総理工，岡山大工*） ○鄭 博中，淵上寿雄，野中 勉，宇根山健治*

Anodic Trifluoromethylation Using a Flow Cell

P.-C. Cheng, T. Fuchigami, T. Nonaka, K. Uneyama* (Tokyo Institute of Technology, Okayama University*)

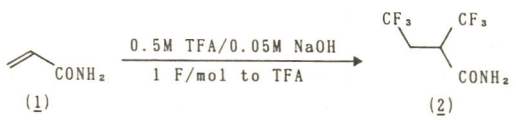
1. 目的　トリフルオロ酢酸（TFA）のコルベ電解を利用するオレフィン化合物のトリフルオロメチル化は有用な有機合成方法として注目されている。フローセルはより明確な物質移動条件を提供するから、本研究では、フローセルをトリフルオロメチル化に応用して、基質濃度、物質移動速度、電流密度などの因子による影響を検討した。

2. 実験　電解液はTFA とNaOHとオレフィン基質を含むアセトニトリル－水（7:1）混合液である。Pt－Ptの無隔膜フローセルを用いて10°C前後で電解を行なった。

3. 結果　トリフルオロメチル化の主反応の様式はオレフィンの種類によって異なる。アクリルアミド(1) の場合にビストリフルオロメチル化が優先的に起こる。その生成物を高い収率で得るために高いTFA の濃度と低い(1) の濃度が必要らしい（表1）。(1) の濃度の増加によって電流効率がある程度まで向上するが、同時に副反応（特に中間体ラジカルのニ量化反応）も促進して収率に影響する。物質移動、すなわち流量の影響は実験の範囲で効果がほとんどない。図1に電流密度の影響を示す。ある電流密度で最大値に達した。一方、アクリロニトリルの場合にニ量体が得られる。その電流効率も電流密度に依存し、最大値の現象が現われる。また、流量による影響がわずかである。

本研究では濃度の増加により電流効率が増加したにもかかわらず物質移動速度はほとんど影響を与えなかった。このことを反応機構および反応速度論に基づいて定性的に説明することを試す。

表 1



(1)　(2)

(1) 濃度 (mM)	電流密度 (mA/cm²)	流量 (ml/min)	(2) 収率 (%)	電流効率 (%)
125	100	100	41	17.1
125	300	100	13	6.0
25	300	100	24	2.3
40[a)]	100	100	46	6.0
125	100	500	37	17.0

a) 0.6M TFA/0.06M NaOH

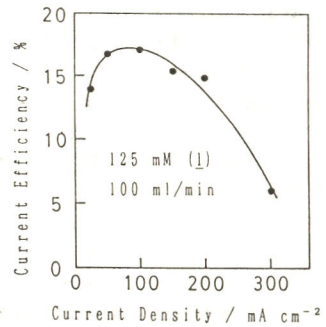


図 1　電流密度の影響

有機化合物の電解部分フッ素化（4）

有機硫黄化合物の電解フッ素化における立体化学的考察

1A04

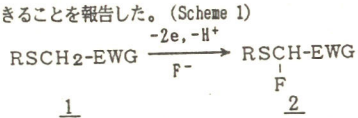
（東工大総理工）　○成塚 智・下條盛康・昆野昭則・淵上寿雄・野中 勉

Electrolytic Partial Fluorination of Organic Compounds(4)

Stereochemical Study on Electrolytic Fluorination of Organic Sulfur Compounds

S.Narizuka,M.Shimojo,A.Konno,T.Fuchigami,T.Nonaka (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的：有機部分フッ素化合物は医薬・農薬などとして極めて有用であるが、その合成は困難であるとされてきた。これに対して我々は、硫黄の α-位に電子吸引基を持つようなスルフィド類において、硫黄の α-位が電解法によって選択的にモノフルオロ化できることを報告した。(Scheme 1)

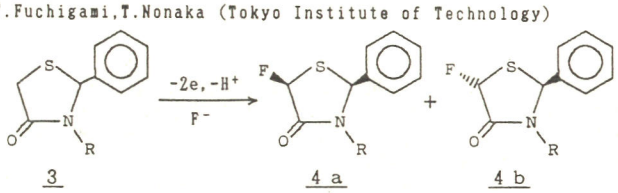


1　2　Scheme 1

そこで我々はこの反応の一般性を確かめ、その応用範囲を広げるために含硫黄環状化合物に着目した。このような化合物においてもモノフルオロ化が進行するとすれば合成上有用であると思われる。また今回モデルとして取り上げた化合物（3,5）ではモノフルオロ化の際に立体異性体が生じうる。これまでに環状化合物のモノフルオロ付加反応の立体選択性を調べた例はあるが、置換反応では極めて少なく、そこから得られる知見は非常に興味深いものと思われる。

2. 方法：無隔膜セル中で陽陰極にPt、電解液に0.37M $Et_3N\cdot 3HF/CH_3CN$ を用いて定電流電解を行った。基質、生成物及び支持電解質の分解物の電極への付着を防ぐために電極の極性を１０秒毎に変換し、電流値は基質の酸化電位を越えないように制御した。

3. 結果：2-ﾌｪﾆﾙ-3-ｱﾙｷﾙ-4-ﾁｱｿﾞﾘｼﾞﾝ (3)の電解モノフルオロ化（Scheme 2）においてアミドの置換基をいろいろと変えて反応を行った際、生成した異性体の比を表1に示す。ここでRがメチル基の場合には高い立体選択性が見いだされたが、フェニル基とベンジル基ではほとんど選択性は現れなかった。両者で異なるのは置換基の大きさであり、その寄与が選択性に影響を与えることが示唆される。立体化学（シス・トランス）は現在解析中であり、それが判明すればこれまでわからなかった電解モノフルオロ化の機構の解明が期待される。



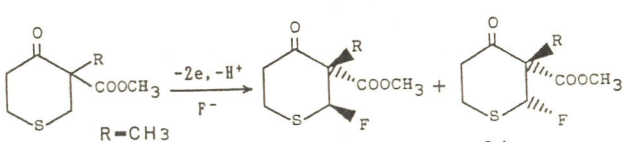
3　4 a　4 b　Scheme 2

表 1. 3 の電解モノフルオロ化

run	R	通電量 (F/mol)	異性体比*
1	CH_3	14.4	74:26 (75:25)
2	Ph	12.0	54:46 (56:44)
3	$PhCH_2$	19.1	52:48

*異性体比は ^{19}F NMR [( ) 内はHPLC] により算出

3-ｱﾙｷﾙ-3-ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙﾃﾄﾗﾋﾄﾞﾛﾁｵﾋﾟﾗﾝ-4-ｵﾝ(5)についても同様に電解モノフルオロ化を行った。(Scheme 3) ここでRがメチル基のとき非常に高い立体選択性(～100%:^{19}F NMRによる)が生じることが明かとなった。



5　6 a　6 b　Scheme 3

複合めっき電極による有機電解反応（第３報）

1A05

○功刀義人・佐藤則雄・渕上寿雄・野中　勉・鄭　容宝・渡辺信淳（東工大・総理工，応用科学研究所）

Electroorganic Reactions Using Composite-plated Electrodes(3)

Y.Kunugi*,N.Sato*,T.Fuchigami*,T.Nonaka*,Y.Tei** and N.Watanabe**(*Tokyo Inst. Tech.,**ASRI)

１．目的　これまでに、我々は水系での有機電解反応において疎水性電極を陰極に用いることにより水素発生を、また陽極に用いることにより酸素発生を抑制できるということについて報告してきたが、本研究では電極の疎水機能によって発現される諸現象を解明するとともに応用面の開拓をはかった結果を報告する。

２．実験　Ｎｉ／ＰＴＦＥ電極等の疎水性電極を複合めっきにより作成した。これらの電極はいずれも強い疎水性を示す。これらの複合めっき電極を用い種々の有機化合物の電解還元及び電解酸化を行い非めっきＮｉ電極を用いた場合の電流効率と比較した。電解は隔膜つきＨ型セルを用い定電流で行った。

３．結果　ここでは，Ｎｉ／ＰＴＦＥ電極を用いたアルカリ水溶液中における種々の１級アミンのニトリルへの電解酸化反応及びトルフルオロエタノールのトリフルオロ酢酸への電解酸化反応の結果について例示する。表に示すように脂肪族及び芳香族アミンのいずれの場合においても、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いる。なお、複合めっき電極で得られた電流効率は、Ｐｔ電極でのそれ（0%/$C_4H_9NH_2$）をもはるかに上まわるものであった。また、強い電子吸引基であるトルフルオロメチル基を持ったトルフルオロエタノールでさえもアルカリ水溶液中高効率的に電解を行えることが示された。（式１）

$$R-CH_2NH_2 \xrightarrow[aq.KOH]{\text{Anodic oxidation}} R-CN$$

Table　Anodic oxidation of amines at Ni/PTFE composite-plated and unplated Ni electrodes in aqueous potassium hydroxide

Entry no.	Amines	Current efficiency for nitriles(%)	
		Ni	Ni/PTFE[a)]
1	$C_4H_9NH_2$[b)]	0	88
2	$C_8H_{17}NH_2$[c)]	1	88
3	$PhCH_2NH_2$[c)]	3	73

a)containing 20 vol % PTFE.　b)50mM amine/1M KOH
c)20mM amine/0.5M KOH,H_2O:AN=2:1

$$CF_3CH_2OH \xrightarrow[aq.KOH]{\text{Anodic oxidation}} CF_3COOH$$

Ni　cathode:　12%　（式１）
Ni/PTFE cathode:　63%

ジスルフィド系化合物の電極反応

1A06

（東京農工大工）○免田　芳生・大池　弘典・直井　勝彦・小山　昇

Electrochemical reaction of Organodisulfide Compounds

M.Menda, H.Ohike, K.Naoi, N.Oyama　(Tokyo University of Agr. & Tech.)

（１）　ジスルフィド／チオラートレドックス反応（$RSSR+2e \rightleftharpoons 2RS^-$）は電気化学的に可逆な反応であり[1]、高エネルギー貯蔵材料としての応用が期待されている。本研究では、これらの化合物の電極反応について基礎的な評価を行ったので報告する。

（２）　2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール（Fig.1）をジスルフィド系化合物として用いた。溶媒としてジメチルホルムアミド（DMF）、支持電解質として過塩素酸テトラブチルアンモニウム（TBAP）を用いて白金電極での電気化学的挙動をサイクリックボルタンメトリー、対流ボルタンメトリー及びパルスボルタンメトリーにより検討した。

（３）　-1.2Vから0.2Vの掃引範囲において観察された酸化還元応答をFig.2に示した。酸化及び還元ピーク電位は、それぞれ 0.06V 及び -0.82Vであり、またレドックス反応のピーク電位差は約0.9Vであった。この還元反応に対して対流ボルタンメトリーから、限界電流値（i_{lim}）の電極回転速度（ω）への依存性を検討した。図3（A）及び（B）には、それぞれi_{lim} vs. $\omega^{1/2}$ のLevichプロット及びi_{lim}^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ のKoutecký-Levichプロットを示した。プロット（A）においては直線性からずれており、（B）においてはy切片をもつ直線関係を示した。このことからKineticな段階を含むレドックス応答である[2]と考えられた。また　ポテンシャルステップ・クロノクーロメトリーにより得られた結果とから、拡散係数を評価した。

(1) M.Liu, S.J.Visco, and L.C.De Jonghe, J.Electrochem.Soc., 136, 2570, 1989.
(2) M.Liu, S.J.Visco, and L.C.De Jonghe, J.Electrochem.Soc., 137, 750, 1990.

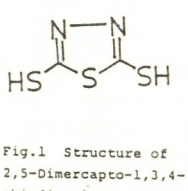


Fig.1　Structure of 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole

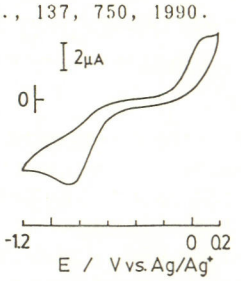


Fig.2 Cyclic voltammogram for 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole (5mM) at Pt electrode (s=0.00785cm²) in 0.1M TBAP/DMF.

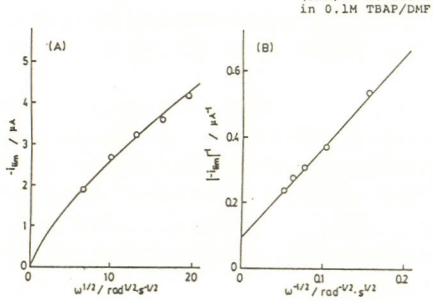


Fig.3　Plots of (A)i_{lim} vs. $\omega^{1/2}$ and (B)i_{lim}^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ for reduction of 1mM 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole at a rotating disk(Pt) electrode in 0.1M TBAP/DMF at a scan rate of 100mV/s.

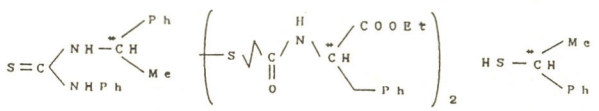
光学活性単分子膜電極の挙動

1A07

（室蘭工大）　高野信弘・○宇野英俊・武田新一・竹野　昇
Behavior of optically active monolayer electrode
N.Takano, H.Uno, S.Takeda, N.Takeno (Muroran Inst.of Tech.)

1.　イオウ原子をもつ有機化合物は金電極に強く吸着して安定な単分子膜を容易に形成することが知られており、電極表面の機能化の手段として注目されている。我々は、すでに光学活性機能性電極による不斉反応について種々の検討を行なっており、これらの一連の研究において、光学活性機能を付与する簡単な方法として金電極上への単分子膜形成法に着目した。

本報では、光学活性な1～3のイオウ化合物を金電極上に単分子吸着させ、その電極の挙動について検討を行なった。



1　　2　　3

2.　1～3のイオウ化合物は文献の方法に従って合成した。また、単分子膜電極(1-Au,2-Au,3-Au)は、研磨した金電極を化合物1～3の１０～２０mMエタノール溶液に１２～２４時間浸すことによって作製した。サイクリックボルタンメトリー(CV)の測定は、対極にグラッシーカーボン、参照極にＳＣＥを用いて、アルゴン脱気した後に室温で行なった。

3.　Fig.１に示すように、ＡＮ中では、1-Auは-1.8Ｖ付近に酸化還元ピークを示した(b)。これはステアリルメルカプタン(C18SH)で単分子修飾した金電極の挙動と類似していることから Au-S 結合に起因するものと考えられる。また、MeOH中では-1.3Ｖ付近に還元電流が観測された(c)。従って、修飾電極の電位窓は溶媒によって制約される。

1-Au電極上において、プロキラルな化合物であるフェニルグリオキシル酸メチルのCVは、AN中では-1.4Ｖ付近に可逆的な酸化還元ピークが得られた(d)。一方、MeOH中では-1.2Ｖ付近に非可逆な還元ピークが見られた(e)。このことにより、これらの修飾電極による不斉還元反応への適応の可能性が見いだされた。さらに、他の修飾電極の挙動についても合わせて検討する。

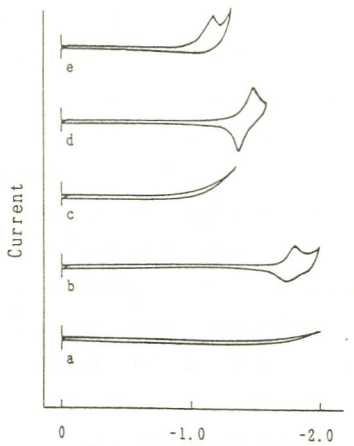


Fig.1　1-AuのCV（aは未修飾電極）
a、b、d : in AN
c、e　: in MeOH

光学活性ポリピロール膜電極における２－ナフトールの電解カップリング反応

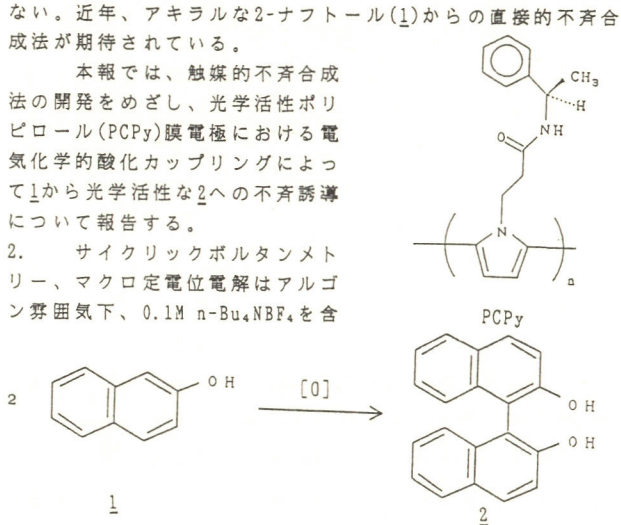
1A08

（室蘭工大）　高野信弘・○鈴木康正・武田新一・竹野　昇
Electrooxidative coupling reaction of 2-naphthol on optically active polypyrrole-film coated electrode
N.Takano, Y.Suzuki, S.Takeda, N.Takeno (Muroran Inst.of Tech.)

1.　1,1'-ビナフトール(2)は、不斉源としてケトン類の不斉還元反応や分子識別機能担体の構成物質として光学分割クロマトグラフィーに利用される重要な化合物である。2のラセミ体は酸化剤$FeCl_3$によって容易に合成することができるが、不斉源として有用である光学活性な2はジアステレオマー誘導体を経由する複雑で熱練のいる光学分割法によって得なければならない。近年、アキラルな2-ナフトール(1)からの直接的不斉合成法が期待されている。

本報では、触媒的不斉合成法の開発をめざし、光学活性ポリピロール(PCPy)膜電極における電気化学的酸化カップリングによって1から光学活性な2への不斉誘導について報告する。

2.　サイクリックボルタンメトリー、マクロ定電位電解はアルゴン雰囲気下、0.1M $n\text{-}Bu_4NBF_4$を含むアセトニトリル中アミン存在下で行なった。また、作用極、対極として白金、参照極金としてSCEを使用した。生成物の定量と光学収率の決定はHPLC法（ ODS および Chiralpak OP(+)）によって行なった。



1　　2

3.　図１に示すように、1は-1.1Vに酸化ピークを示めすのに対し(A)、piperidineを加えた場合は酸化ピークが+0.6Vと正電位側へ移行している。この結果をもとにマクロ電解を行なった(表1)。PCPy膜電極を用いた酸化反応において1から2への不斉誘導が確認された。

以上のことから必ずしも不斉収率は高くはないが、光学活性ポリピロール膜電極における電解酸化法によって触媒的不斉誘導の可能性が見いだされた。

Fig.1

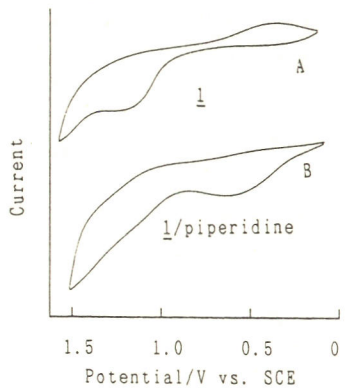


Table 1

1/M	Amine/M	Potential/V	Chem.Yield/%	Opt.Yield/
1.0×10^{-3}	1.0×10^{-4}	0.7	30	20(R)

ＳＰＥ法有機電解と反応選択性

特1A09

京都大学工学部・小久見　善八

Application of SPE Electrolyzers to Electroorganic Syntheses and Enhancement of Reaction Selectivity

Zempachi OGUMI (Kyoto University, Faculty of Engineering)

1．はじめに

有機化合物の電気化学の研究の歴史は古く、Faradayにまで遡ることができる。また、その対象となった有機物も極めて多岐に亙っている。特に、電気化学的手法によって目的有機物またはその中間体を得ようとする研究がこれまで精力的に行なわれてきた。筆者らはこの有機電解にＳＰＥ法電解を適用する事の可能性を追求している。

イオン交換膜上に直接多孔性電極を接合したＳＰＥ複合電極を用いるＳＰＥ法電解は支持電解質を必要としないと云う特徴を持っている。従ってこのＳＰＥ法電解を有機電解の系に適用すると、支持電解質を使用することによって生じる問題の克服が期待される。また、ＳＰＥ電極はポリマー被覆電極の構造をしており、これを活かして反応選択性を向上させることができる。

2．ＳＰＥ法電解とは

ＳＰＥ法電解の原理をAH_2のAへの酸化を例にしてFig. Iに示す。多孔性電極層を通過してきた基質が電極とＳＰＥとの界面で反応した後作用極室へ帰る。一方H^+はＳＰＥ材料であるカチオン交換膜の対イオンとして膜内を対極へ移動する。

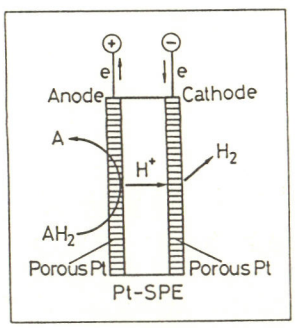


Fig.1 Principle of SPE electrolyzer

3．メディエーターを用いた系

有機化合物の電極反応はその速度が遅く、また、反応選択性も十分でない場合が多い。このような系では酸化還元系をメディエーターとして利用することが有効である。ＳＰＥ電極は副生成物による汚染に敏感であり、また、電極が直接イオン交換膜に接しているのでできるだけ温和な条件で反応を進行させることが望まれる。そのためにメディエーター系をＳＰＥ法有機電解に適用する事が試みられた。

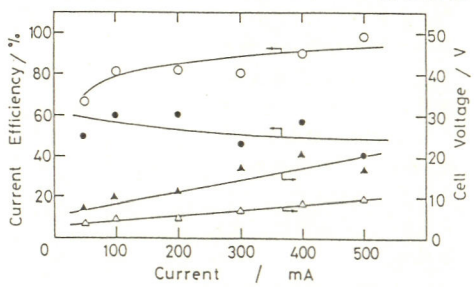


Fig.2 Dependence of the current efficiency of 2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofuran and cell voltage on current in furan 20%, methanol 80%, and 0.01M Br_2 (○ △), and furan 10% and methanol 90% (● ▲[2]) without Br_2 using cell A.

Pt-Nafion を用いてフランの電解メトキシル化を行なう際に臭素を作用極室に共存させてその酸化還元系をメディエーターとすると反応の選択性が著しく増大した。（Fig.2）その添加量は0.01Mが最適であった。メディエーターを用いる系ではそれによって生成物が汚染される恐れがある。ＳＰＥ中にメディエーターを保持することによってこれを防ぐことができる。Pt-NafionにMnO_2/Mn^{2+}酸化還元系を保持させることによってケイ皮アルコールを選択性良くケイ皮アルデヒドに酸化することができた。（Fig.3）

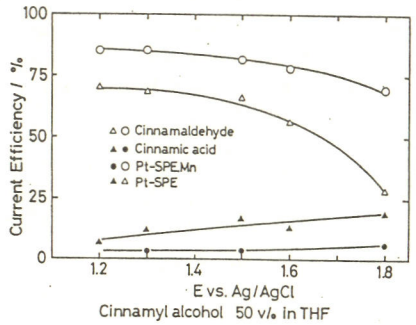


Fig.3 Current efficiencies of cinnamaldehyde (△ ○) and cinnamic acid (▲●,) under potentiostatic electrolysis conditions in 50% cinnamyl alcohol in THF in WEC and 0.025M H_2SO_4 in CEC on Pt-SPE,Mn (○●) and Pt-SPE (▲△).

4．ＳＰＥの影響

有機物はＳＰＥ電極上の膜に接する側で反応する。すなわち、ＳＰＥ電極はポリマー被覆電極の構造をとっている。従って、ポリマー被覆電極としての反応選択性が期待される。Pt-Nafion をパラ位置換ニトロベンゼンの還元に適用すると置換基とNafionとの疎水性相互作用のために反応に選択性が得られる。すなわち、反応サイトでFig.4 に示すような配向をするのでCH_3 置換体の方がOH置換体よりも反応を受け易い。

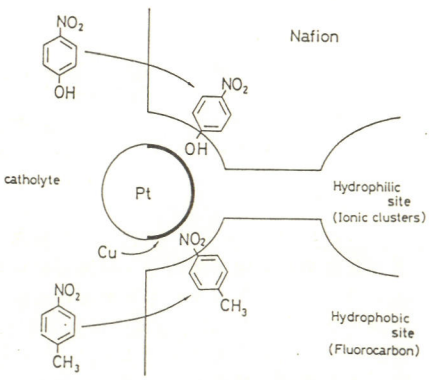


Fig.4 The simplified model of the influence of hydrophobic interaction of the PTFE backbone with p-nitrotoluene and p-nitrophenol on Cu,Pt-SPE.

ＳＰＥの材料である Nafion中に反応選択性を与える物質を加えることができる。上述のように、メディエーターを膜内に保持させたり、光学活性な物質を保持させることによって不斉合成に利用することもできる。これらの修飾剤の保持には静電的な力や疎水的相互作用を用いることができる。また、膜内で修飾剤を重合させるなどしてポリマーの形にすることによって強固に保持することができる。

各種メディエーターを用いたＳＰＥ法によるベンジルアルコールの電解酸化

1A17

（徳島大工，京大工*）安澤幹人・○姜　京浩・椚　章・小久見善八*・竹原善一郎*

Indirect Oxidation of Benzyl Alcohol by SPE Method

M.Yasuzawa, K.Kan, A.Kunugi, Z.Ogumi*, Z.Takehara* (Tokushima Univ., *Kyoto Univ.)

１．目的　イオン交換膜のような膜状のイオン伝導性物質と電極となる白金のような電子導電性物質を結合一体化させた電極による電解法では支持電解質を加える必要がなく、溶媒の選択範囲を広げることが可能である。また、メディエーターを用いる間接電解では反応選択性や電流効率の向上が期待できる。本研究では、ベンジルアルコールの電解酸化を種々のメディエーターを用いて行い、また幾つかの異なった溶媒についても検討した。

２．方法　Pt-ＳＰＥ電極はナフィオン３２４に無電解メッキ法により白金を結合させ作製した。メディエーターとして、2,2,6,6- テトラメチルピペリヂニル-1-オキシ（ＴＥＭＰＯ）、Ｎ－ヒドロキシフタルイミド（ＮＨＰＩ）、トリフェニルアミン（ＴＰＡ）を用いた。また、溶媒にはアセトニトリル、ベンゼン、ｎ－ヘキサン、ＴＨＦを用い、室温下、定電流電解を行った。得られた生成物は、ガスクロマトグラフで分析した。

３．結果　表１は溶媒にアセトニトリルを用い、３種のメディエーターをそれぞれ基質（ベンジルアルコール）に対して1／5当量加えて電解したときのベンズアルデヒド生成に対する電流効率、収率（〔生成したベンズアルデヒドのモル数〕／〔反応したベンジルアルコールのモル数〕× 100）、転化率を示す。ＴＥＭＰＯを用いた場合電流効率、収率、転化率全てにおいてもっとも高い値を示した。また、ＮＨＰＩもメディエーターとして有効であったが、ＴＰＡでは電流効率が逆に減少し、この系ではメディエーターとしては不適当であることが分かった。

ＴＥＭＰＯをベンジルアルコールの1／5当量加えたときのベンズアルデヒドの電流効率と収率への電解電流への影響を調べた結果、１０ｍＡから９０ｍＡの範囲において電流効率及び収率への電解電流の影響は小さかった。電流効率は電解電流の増大とともにやや減少し（５７～４８％）、逆に収率はやや増大する（８０～９４％）傾向があった。ＴＥＭＰＯの濃度を変化させたときのベンズアルデヒドの電流効率の変化は、基質に対して1／10 当量以上ではほぼ一定であったが、それより低濃度では電流効率が大きく減少した。ベンゼン、ｎ－ヘキサンも溶媒として使用可能であったが、ＴＨＦは良い結果を与えなかった。

表１　アセトニトリル中におけるベンジルアルコールの定電流電解酸化[a)]

メディエーター	ベンズアルデヒド 電流効率／％	収率／％	転化率／％
無	１４	８３	１７
ＴＥＭＰＯ	４９	９３	５２
ＮＨＰＩ	３１	６４	４９
ＴＰＡ	６	２１	２７

a) ベンジルアルコール：０．１４Ｍ
　電解電流：６０ｍＡ，通電量：３　Ｆ／ｍｏｌ

アセトニトリル中におけるハイドロゲルマンおよびハイドロシランの電解

1A18

（学習院大理）○岡野光俊・持田邦夫

Electrolysis of hydrogermanes and hydrosilanes in acetonitrile

M. Okano, K. Mochida (Gakushuin Univ.)

目的　$Ph_3GeGeMe_3$や$Ph_3SiSiMe_3$などを電解還元すると、連鎖反応が起こり、Ph_3GeHやPh_3SiHなどが生成することを既に報告した。[1)]この際、電解を続けると、さらにPh_3GeClやPh_3SiClが生成した。この反応は、従来多くの研究者らによって報告されているR_3EX (E=Ge,Si X=halogen)の電解還元によるR_3EHの生成と比較すると、見掛け上の逆反応となっており興味深い。そこで、上記の反応を詳しく調べることを目的とした。

方法　電解は、２室に分かれたセルを用いて定電流電解した。電極は白金板（6 cm^2)、溶媒はアセトニトリル、支持電解質にはテトラブチルアンモニウムパークロレート（ＴＢＡＰ）またはテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート（ＴＢＡＴＦＢ）を用いた。電解後に電解液をサンプリングし、液クロおよびＧＣ－ＭＳにより分析した。ゲルミルアニオンやシリルアニオンは、ＴＨＦ中においてクロロゲルマンやクロロシランの金属Ｌｉとの反応により合成し、反応に用いた。ゲルミルラジカルは、ハイドロゲルマンの熱反応によって生成させた。

結果と考察　表１に電解の結果を示す。Ph_2MeGeH以上の化合物においてハロゲン化物が検出された。ゲルマニウムやケイ素のハロゲン化物は置換基に立体障害がないと容易に加水分解されるので、このことも考慮せねばならない。ハロゲンが支持電解質由来のものであることは、他にハロゲン源がないことおよびＴＢＡＰの場合にクロル化物、ＴＢＡＴＦＢの場合にフッ化物が得られていることより明白である。

反応中間体としては、アニオンまたはラジカルが考えられる。そこで、アニオンおよびラジカルを発生させ、ＴＢＡＰやＴＢＡＴＦＢとの反応性を調べた。アニオンは、ＴＨＦ中においては安定であり水との反応では水素化物を与えた。しかし、アセトニトリル中では不安定であった。ダイゲルマンやゲルモキサンの生成を考慮すると、アニオンは一電子を放出してラジカルとなり、反応していることが示唆される。熱により発生させたラジカルは、四塩化炭素から速やかに塩素を引抜いた。ＴＢＡＰからの塩素の引抜きは、これに較べて大変おそかった。しかしながら、確かに塩化物の生成が認められた。

以上より、電解還元では直接的あるいは二次的にラジカルが発生し、生成物を与えていると考えられる。

Table 1. Products found in the catholyte solution after electrolysis of hydrogermanes and hydrosilanes

Compounds	Products with TBAP		Products with TBATFB	
Ph_3GeH	Ph_3GeCl,	$(Ph_3Ge)_2O$,	Ph_3GeF,	$(Ph_3Ge)_2O$
Ph_3SiH	-------,	$(Ph_3Si)_2O$,	Ph_3SiF,	$(Ph_3Si)_2O$
Ph_2MeGeH	$Ph_2MeGeCl$,	---------,	Ph_2MeGeF,	---------
Ph_2MeSiH	-------,	$(Ph_2MeSi)_2O$,	------,	$(Ph_2MeSi)_2O$
$PhMe_2GeH$	-------,	---------,	------,	---------
$PhMe_2SiH$	-------,	$(PhMe_2Si)_2O$,	------,	$(PhMe_2Si)_2O$

1)岡野、持田、日本化学会第５９春季年会１Ｃ４０８(1990)

トルエンの燃料電池反応によるベンズアルデヒドと安息香酸の合成

（東京工業大学）　大塚　潔・○石塚清和・山中一郎

1A19

Partial Oxidation of Toluene over Pd-Anode Applying a Fuel Cell System

K. Otsuka, K. Ishizuka, and I. Yamanaka (Tokyo Institute of Technology)

1．トルエンを直接酸化して選択的にベンズアルデヒドを合成することは困難である。我々は先に、燃料電池反応を応用することにより、エチレンやプロピレン等のオレフィンの部分酸化が選択的に進行することを報告した[1]。今回この燃料電池反応法をトルエンの酸化に応用したところ、ベンズアルデヒドと安息香酸が合成できることを見いだした。本研究では特にベンズアルデヒドを選択的に合成できる反応条件を明らかにする。

2．実験は図１に示した反応システムを用いた。隔膜としてリン酸(85%)を含ませたガラスウールディスクを用い、アノードにはPd黒を、カソードにはPt黒を混合させたグラファイト電極を取り付けた。反応温度(353～373K)とし、アノード室にトルエン蒸気(3～30kPa)を、カソード室には酸素(85kPa)と水蒸気(16kPa)を流し、両極間を短絡して反応を開始した。

3．両極間を短絡すると、電流が流れ、トルエンの酸化が進行し、ベンズアルデヒド、安息香酸およびCO_2が生成した。Pd黒のかわりにアノード電極にPt黒、Rh黒、Ni粉末等を用いた場合には、部分酸化生成物は得られなかった。この結果より、トルエンの部分酸化にはPdが特異的に有効であることがわかった。ベンズアルデヒド合成の最適条件を探索したところ、①アノード中に塩化物（NaClなど）を加え、②反応温度を低下させ(353K)、③トルエン圧を高くする(30kPa)とよいことがわかった。この場合、ほぼ100%の選択率でトルエンの部分酸化が進行した。この時の電流効率は60%程度と低く、また反応後の電解液が着色したことから、$Pd^0 \rightarrow Pd^{2+}$によるPd^{2+}とトルエンとの錯体が生成していると考えられる。

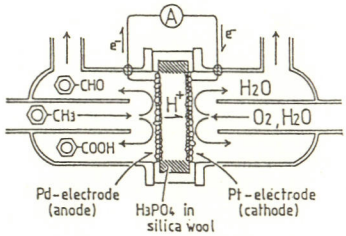


図１．燃料電池反応システム

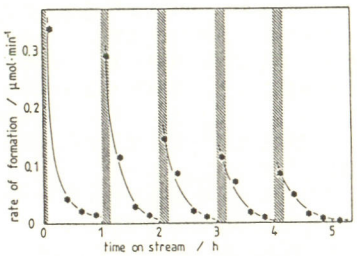


図２．回路閉-開の時の経時変化

図２は回路を繰り返し閉開させた場合のベンズアルデヒドの生成速度の変化を示した結果である。斜線で示した５分または１０分間だけ回路を短絡した後回路を開くと、ベンズアルデヒドの生成速度は急激に低下するものの、１時間程度は生成が持続している。５回繰り返し回路を閉開した後で生成物の総量を分析し、電流効率を計算したところ90%以上の極めて高い値となった。この結果は、電気化学的に生成したPd^{2+}錯体が、すぐには酸化生成物を生成せず、隔膜中に蓄積していることを示唆している。このように回路閉開法により電気化学酸化を短時間にとどめ、中間体の蓄積を抑制することにより、高い電流効率で選択的にベンズアルデヒドの合成を行うことが可能である事がわかった。

1) K. Otsuka, Y. Shimizu, I. Yamanaka, J. Electrochem. Soc., 137, 2076 (1990)

特 1A21

次世代高密度光メモリ材料

イーストマン・コダック（ジャパン）株式会社　研究開発センター　　伊東　宇一

OPTICAL MEMORY MATERIALS FOR NEXT GENERATION

UICHI ITOH, Eastman Kodak (Japan) Ltd. Research & Development Center

1．はじめに

困ったことに、コンピュータはとめどなく、メモリ容量の増大を要求するものらしい。オフィスで文書のみならず、図面や画像が頻繁に転送・加工・蓄積される時代を想像すると、転送レートが高く、書き込み速度も早い、大容量メモリが必要になるのは当然の成り行きだろう。

メモリ側では、着実に、そして必死になって、メモリ密度の向上への努力を続けてきた。メモリが増大すると、使い易くするためにソフトウエアが増大し、また、欲がでてあとからデータ量もふえる、という悪循環のために、いつまでも要求に追われる立場にならざるを得ないが、図1に示すように、10年で10倍の速度で記録密度は向上し続けている。

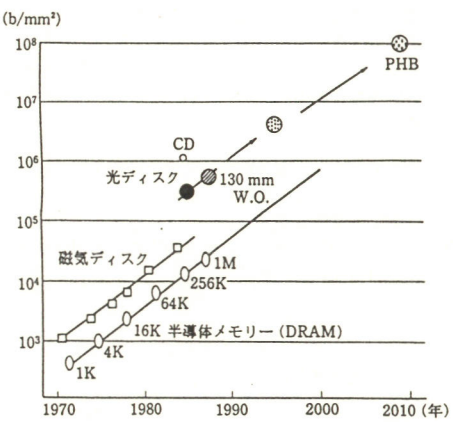


図1　メモリー媒体の記録密度の向上[1]（半導体メモリー，磁気ディスク，光ディスクの記録密度向上の度合いを示す）

メモリは大別すると3種類になる。半導体メモリ、磁気メモリ、光メモリである。図から判るように、光メモリは新参者で、１９８０年代後半になってメモリの仲間入りしたにすぎない。用途からみても、磁気ディスクと競合する領域で、アクセスに少々時間はかかるが、大容量を必要とするメモリとして使われ始めた。

2．現実派の選択

ＤＲＡＭでは64Mが実験室に現れた今、光メモリを着実に高密度化することが要求されている。

(1) 光源である半導体レーザの短波長化により、記録するスポット径を小さくし、高密度化をはかる。
630 nm台の可視半導体レーザ、半導体レーザ励起ＹＡＧレーザのＳＨＧ(532 nm)などの開発により、約3倍の高密度化が報告されている。[2]

(2) 光ピット位置で記録するかわりに、光ピットエッジ位置で記録する方式。約1.5 倍の高密度化。

(3) 記録する符号を工夫することで高密度化する。
現実派としては、これら各種の高密度化技術を総合化することで、約10倍向上する道を選ばざるをえない。

3．夢を追う立場

分子１個に記録できないか。高密度の極限に挑戦する立場も、少数派であるが頑張っている。

ＰＨＢ（光化学ホールバーニング）

フォトクロミック

フォトンエコー

ＳＸＭ

などを夢派は提案する。

ＰＨＢ光メモリとは、レーザの周波数を可変として、周波数に記録情報を割り当てる光メモリ方式である。図2に示すように、透明な固体媒質中に分散している色素分子は媒質内の歪みにより、分子毎に異なったエネルギシフトをするために不均一幅の吸収帯を示す。ν_Lの波長を持つレーザを照射すると、エネルギが対応した分子のみ光吸収して、光化学反応を起こす。ホールバーニング後に、吸収を観測すれば、穴（ホール）があいたとして観測される。当然、記録時のレーザ周波数をかえれば、異なる周波数位置に別のホールができて、周波数多重記録となる。

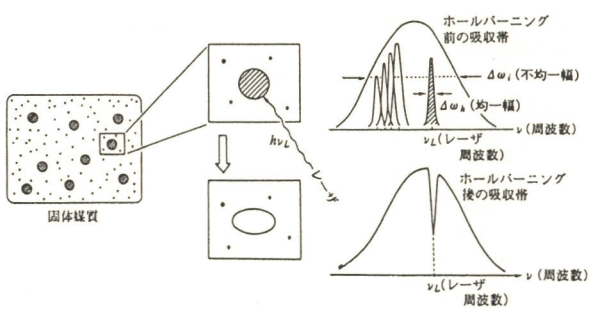


図2　PHBの原理[4]（光化学ホールバーニングによる周波数多重記録）

最近、Ｗ．Ｅ．Ｍｏｅｒｎｅｒは[3]１分子に作ったＰＨＢを観測できたらしいと報告した。もし、可能となれば、夢はまたふくらむ。

参考文献

1．森・久保”光ディスク”　オーム社（１９８８）
2．光メモリシンポジウム’９０論文集（１９９０）
3．W.E. Moerner, L. Kador, Phys. Rev. Letters 62 2535（１９８９）

写真の分光増感における色素からハロゲン化銀への光誘起電子移動　－電気化学的手法に基づくエネルギーギャップ依存性の解析－

特1A24

富士写真フイルム株式会社足柄研究所　谷　忠昭

Light-induced Electron Transfer from Dyes to Silver Halides in Spectral Sensitization in Photography - Electrochemical Approach to Its Energy-gap Dependence —

T.Tani (Ashigara Res. Labs., Fuji Photo Film. Co., Ltd.)

＜序＞

銀塩写真感光材料は、感度と画質の観点から最も優れた感光材料であり、近年のエレクトロニック・イメージングの出現によっても、現在のみならず今後とも銀塩写真の優位性は揺るぎそうもない[1]。銀塩写真感光材料の感光素子はハロゲン化銀微結晶であり、これらはゼラチンあるいはゼラチン水溶液に懸濁されている（これを写真乳剤という）。しかし、ハロゲン化銀自身が感光して潜像中心（銀のマイクロクラスター）ができるのは、紫外線から青色光までである。ハロゲン化銀微結晶を緑光，赤光，あるいは赤外光に感光させるためには、増感色素を微結晶に吸着させ、色素が上記の光を吸収すると電子が微結晶に注入され、微結晶に潜像中心が形成されるようにする。この現象を分光増感という。　分光増感は大別して下記の２つの方向で技術開発が進められている。

（1）感光波長域の拡大あるいは制御。

（2）分光増感効率の向上による、より高い写真感度の達成。

＜増感色素の開発＞

上記(1) の中心課題は優れた増感色素の開発であり、その第一の観点は、より長波長の光にまで分光増感を実現するための増感色素の開発であった[2]。第二の観点は、Ｊ会合体を形成する色素の開発による狭い波長域での強い吸収帯（Ｊバンド）の実現である。とくにカラー写真の場合には、青，緑，および赤色光を分別して感光する必要があり、Ｊバンドは不可欠であった。これらの事例と基本的な考え方を紹介する。

＜色素の酸化および還元電位と電子エネルギー準位＞

本報では上記(2) に関してより詳しく紹介する。　長い年月の論争の結果、分光増感は電子伝達機構で起こっていることが明らかになってきた[3]。すなわち、図１に示すように、光の吸収で色素のＨＯＭＯからＬＵＭＯへ励起された電子は、ハロゲン化銀の伝導帯へ注入される。分光増感の効率を評価し、分析するためには、ＨＯＭＯとＬＵＭＯの高さ（それぞれε_{HO}とε_{LU}）の知見が重要であり、以下の関係式から求めている。

$$\varepsilon_{HO} = -I = -E_{OX} + 定数 \quad (1)$$

$$\varepsilon_{LU} = -EA = -E_R + 定数 \quad (2)$$

$$\varepsilon_{LU} - \varepsilon_{HO} = hc/\lambda_{max} \quad (3)$$

ここで、E_{OX}とE_Rは色素の酸化電位と還元電位であり、ＩとEA　はイオン化エネルギーと電子親和力であり、λ_{max}は吸収極大波長である。

色素のE_{OX}とE_Rは通常ポーラログラムで求める。これらと分子軌道計算で求めたε_{HO}およびε_{LU}との相関が確認されている[4]。しかし、E_{OX}とE_Rの精度は、電極反応の後続反応の影響を受けて不十分であった。近年、位相弁別第２高調波ボルタンメトリーが導入され[5]、後続反応の影響を受けないより正確なE_{OX}とE_Rが求められるようになり、分光増感の効率の定量的な分析が可能となった。また、紫外光電子分光による色素とハロゲン化銀のＩの測定が進展し上記（１）の関係が確認されるとともに[6]、ハロゲン化銀に吸着した色素のＩの測定も可能となった。

＜電子移動過程の分析＞

図１に示されるように、分光増感すなわち色素からハロゲン化銀への光誘起電子移動は、その効率Φ_r、電子移動と失活過程の速度定数κ_Sとκ_L、エネルギー・ギャップ△Ｅなどで特徴づけられる。また、$\Phi_r = \kappa_S/(\kappa_S + \kappa_L)$の関係があり、△Ｅの尺度として$E_R$を用いることができる。多くのシアニン色素から立方体臭化銀微結晶への光誘起電子移動のエネルギー・ギャップ依存性を、E_Rに対してΦ_rをプロットすることにより図２に示した[7]。Φ_rがE_Rに鋭敏に依存し、電子伝達機構の妥当性を裏付けている。上記の結果にMarcusの理論（図１）を当てはめると、分光増感は、周囲の溶媒の再配列エネルギーλが著しく小さく、また反転領域が存在しないことを特徴とする電子移動反応であることが分った。

微結晶に吸着した色素の蛍光寿命τ_Fをピコ秒分光により測定し、次式によりκ_Sとκ_Lを求めた。

$$\kappa_S = \Phi_r / \tau_F, \quad \kappa_L = (1 - \Phi_r) / \tau_F$$

これにより、Ｊ会合体の成長に伴うΦ_rの減少の原因を詳細に分析できるようになった[8]。また、ハロゲン化銀に電子を注入した後には、Ｊ会合体には正孔（色素正孔；Dye ⊕）が残る。注入された電子とDye ⊕の再結合は電子移動の逆反応であり、分光増感の妨げとなる。Dye ⊕がＥＳＲによって検出できるようになり、電子移動の逆反応が分析できるようになった[9]。

＜今後の展開＞

このようにして、分光増感を光誘起電子移動反応としてとらえ、種々の角度からの分析が可能となり、その現状および今後の改良の可能性と方向が明らかにされつつある。銀塩写真の今後の発展にとって、分光増感の技術開発はきわめて重要である。

〔文　献〕

1) 谷　忠昭，大石恭史，日本写真学会誌，52，218 (1989)
2) D.M.Sturmer, D.W.Heseltine, in "The Theory of the Photographic Process", 4th Ed., T.H.James,ed., Macmillan, New York (1977) Chapter 8.
3) T.Tani, J.Imaging Sci., in print.
4) T.Tani, S.Kikuchi, Potogr.Sci.Eng., 11, 129 (1967)
5) J.Lenhard, J.Imaging sci., 30, 27 (1986)
6) T.B.Tang, K.Seki, H.Inokuchi, T.Tani, J.Appl.Phys., 59, 5 (1986)
7) T.Tani, T.Sugimoto, k.Ohzeki, J.Phys.Chem., 94, 1298 (1990)
8) K.Kemnitz, K.Yoshihara, T.Tani, J.Phys.Chem., 94, 3099 (1990)
9) T.Tani, J.Appl.Phys., 62, 2456 (1987)

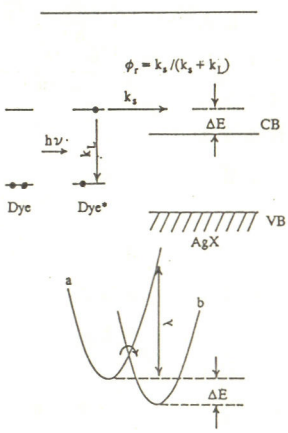


Figure 1. Light-induced electron transfer process in spectral sensitization and potential energy profiles of its initial state (a) and final one (b), where ϕ_r is the efficiency of the electron transfer, ΔE is the energy gap, and λ is the reorganization energy of solvents.

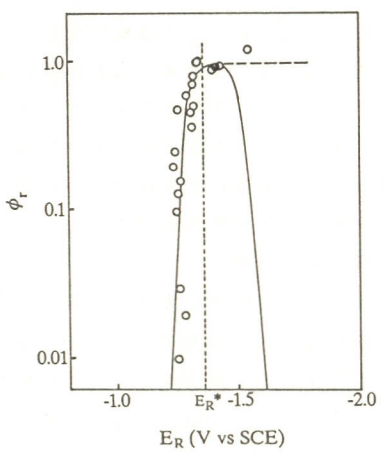


Figure 2. Energy gap dependence of the light-induced electron transfer in spectral sensitization by many cyanine dyes on cubic AgBr microcrystals.

$\phi_r = k_s/(k_s + k_L)$, $K_L = 10^{10}$ sec^{-1}

Murcus theory

$k_s = k_s^0 \exp(-\Delta G^*/kT)$, $\Delta G^* = (\Delta E + \lambda)^2/4\lambda$

$\Delta E = E_R - E_R^*$

$k_s^0 = 10^{11}$ sec^{-1}, $\lambda = 0.05$ eV

イオン性色素／ポリマ系における光化学ホールの形成機構

1A27

東レ㈱電子情報材料研究所　*迫田和彰、前田至幸、小南一彦、岩本昌夫

Mechanism of Photochemical Hole Burning in Ionic Dye-doped Polymers

K. Sakoda, M. Maeda, K. Kominami, M. Iwamoto (TORAY)

目的　　一般に、イオン性の基を有するポルフィリン系色素やキサンテン色素をポリビニルアルコール（ＰＶＡ）等のポリマに分散した試料では、光化学ホールバーニングが観測される。前者ではポルフィン環の互変異性[1]が、後者では光物理過程[2]等がホール形成反応の機構であると推定されているが確証はない。本研究では色素の化学構造とホール形成の量子収率の相関を調べることにより、反応機構の同定を試みた。

方法　　図１に示す３種のポルフィン誘導体について、窒素位のプロトンを重水素置換して量子収率の変化を見た。重水素置換はポルフィン誘導体と重水を反応させることにより行ない、ＮＭＲで確認した。また、図２に示す２種のフルオレセイン誘導体とフェノールフタレインをＰＶＡに分散させた試料について、蛍光寿命とホール形成反応の量子収率を測定した。

結果　　イオン性ポルフィン誘導体では重水素置換体の量子収率は2～9×10^{-4}であって、元の化合物の18～45分の１となることが分かった。したがって、当初の予想通り光互変異性がホール形成の機構であることが証明できた。他方、２種のフルオレセイン誘導体のホール形成反応の量子収率がいずれも10^{-6}程度であることから、分子内電荷移動はホール形成に関わっていないことが分かった。さらに、フェノールフタレインの量子収率が10^{-8}以下であるにもかかわらず蛍光寿命には大差がないことから、光物理過程がホール形成機構であるとは考えにくく、光イオン化反応もしくは分子変形が反応機構である可能性がある。

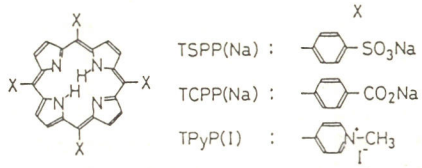
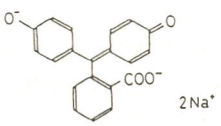
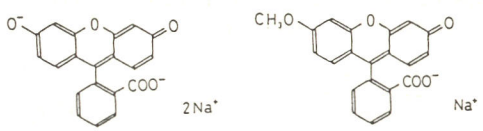


図１　ポルフィン誘導体



フェノールフタレイン２Na



フルオレセイン２Na　メトキシフルオレセインNa

図２　フルオレセイン誘導体

謝辞　　本研究開発は、次世代産業基盤技術研究開発の一環として、東レ株式会社が財団法人高分子素材センターを通じ、新エネルギー・産業技術総合開発機構から委託を受けて実施したものである。

文献　　1) K. Sakoda et al., Jpn. J. Appl. Phys., 28 Supplement 28-3, 229(1989). 2) J.M. Hayes et al. in 'Persistent Spectral Hole-Burning:Science and Application', W.E. Moerner ed.(Springer-Verlag, 1988).

電気化学的にドープしたポリ［4-（ジフェニルアミノ）フェニルメチルメタクリレート］を用いる光電変換素子の分光増感

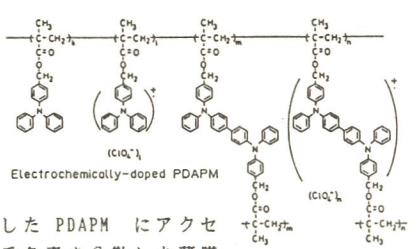
1A28

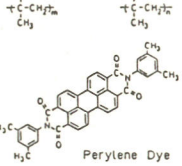
阪大工　○難波克彦・野間直樹・城田靖彦

Dye Sensitization of Electrochemically-doped Poly[4-(diphenylamino)phenylmethyl methacrylate] in Photovoltaic Cell

K. Namba, N. Noma, Y. Shirota (Osaka Univ.)

１．有機物質を用いるデバイスは安価・軽量・デバイス作製の容易さなどの魅力があるため活発に研究されている。われわれは、優れた有機光電変換デバイスの開発を目指してこれまでにπ電子系側鎖基を有する絶縁性光導電性高分子、例えばポリ(N-ビニルカルバゾール)およびポリ[4-(ジフェニルアミノ)フェニルメチルメタクリレート](PDAPM)、を電気化学的ドーピングによって半導体化して、光電変換材料に用いることを検討している。これらの高分子を用いるショットキー型光電変換素子は紫外領域にのみ感度を示す。本研究では紫外領域から可視領域の広い波長領域に感度を示す有機固体光電変換素子の設計・開発を目指して、電気化学的にドープした PDAPM にアクセプター性のペリレン系色素を分散した薄膜を用いて光電変換素子を作製し、その特性を検討した。





２．n-Bu_4ClO_4 を含むアセトニトリル中で、回転塗布法によりＩＴＯ上に製膜した色素分散高分子薄膜の定電流陽極酸化を行った。次にドープした高分子薄膜の上にAl を真空蒸着し素子を作製した。

３．素子の暗所での電流密度－電圧特性は Al 電極に対してＩＴＯ電極に正の電圧を印加した時が順方向となる明確な整流特性を示した。この整流特性の発現は Al から高分子に電子移動がおこり、空間電荷層が形成されることに基づくと考えられる。

図１(a),(b)に膜厚0.8μm、ドーピング率 14 % の素子に各電極側から光照射した場合の短絡光電流の作用スペクトルを、色素の電子吸収スペクトルとともに示す。Al電極側から光を照射した場合には作用スペクトルは色素の電子吸収スペクトルと酷似している。一方、ＩＴＯ電極側より光を照射した場合には、作用スペクトルは色素の電子吸収スペクトルとは一致せず、明確なフィルター効果を示した。この結果はキャリアの光生成が色素分散高分子薄膜と Al との界面で起こっていることを示している。

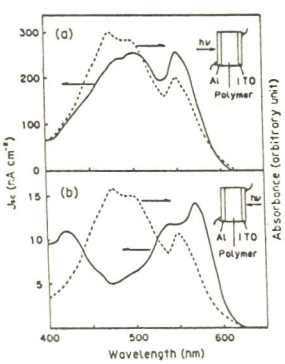


Fig.1. Absorption spectrum of dye and action spectra of short-circuit current for the Al/dye-dispersed, electrochemically-doped PDAPM/ITO device illuminated through the Al electrode(a) and the ITO eletrode(b).

包接化色素の導電性高分子マトリクス中における光化学挙動

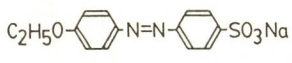
1A29　（東京大学工学部）○木原秀元、加藤隆史、劉　忠範、雨宮　隆、橋本和仁、藤嶋　昭

Photochemical Behavior of an Included Azo Dye in the Matrix of a Conductive Polymer (The Univ. of Tokyo)
H. Kihara, T. Kato, Z.-F. Liu, T. Amemiya, K. Hashimoto, and A. Fujishima

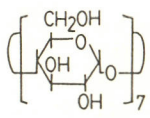
1．機能性アニオン分子の存在下ピロールの電解重合を行なうと分子レベルの複合体が得られ、様々な機能を持った有機薄膜電極とすることができる。ところで当研究室において、電極上のアゾベンゼン誘導体の異性化と酸化還元を組合せた新しい光電気化学プロセスが見出された。[1] たとえばポリピロールのような導電性高分子薄膜中にこのような分子を高密度に安定に存在させることができれば新しい光応答性導電性薄膜と成り得るはずである。また導電性マトリクスと光応答性分子間の相互作用も興味深い。しかし固体マトリクス中で光異性化挙動は大きな制約を受ける。

本研究においてはシクロデキストリンに包接化されたアゾ色素をポリピロールマトリクス中に固定し、安定な光応答性や安定な電気化学的活性を示す膜を得ることを試みたので報告する。

2．ポリピロール－包接化色素複合膜は、トランス－4-エトキシ-4'-アゾベンゼンスルホン酸ナトリウム（EtOAzSNa）、β-シクロデキストリンそれぞれ 0.01 M、ピロール　0.1 Mの水溶液中、作用極には　SnO_2 コートガラスを用い定電流 0.3 mA/cm² で電解重合を行なうことにより作製した。光照射は、キセノン灯、ガラスフィルターを用い行なった。



4-Ethoxy-4'-azobenzenesulfonic acid sodium salt (EtOAzSNa)



β-Cyclodextrin

3、まずEtOAzSNaのみの存在下、ピロールの電解重合を行ない得られた色素－ポリピロール複合膜について紫外光照射をおこなったところトランス－シス異性化挙動は全く観察されなかった。これはポリピロールマトリクス中で異性化に十分な空間が存在しないことを示している。そこでβ-シクロデキストリンをEtOAzSNaと等モル（0.01 M）存在させピロールの電解重合を行なった。　得られた色素－導電性高分子複合膜に紫外光、ついで可視光を照射したところトランズ－シスの可逆的な異性化が観察された（Fig. ）。水溶液中、EtOAzSNa／β-シクロデキストリン等モル共存下での ^{1}HNMR測定を行なったところEtOAzSNaの芳香族プロトンがEtOAzSNa単独の場合に比べて、0.1-0.2 ppm 高磁場シフトした。シクロデキストリンLB膜中での色素の可逆的応答は報告されているが、[2] 本系では電解重合時包接された色素がそのまま導電性高分子マトリクス中に取り込まれこの可逆な光応答を可能にしたと考えられる。

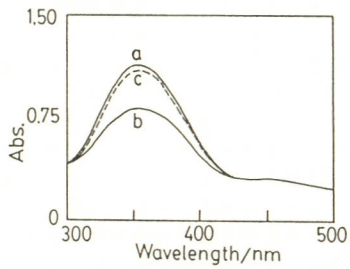


Fig. Absorption spectra of EtOAzSNa included into β-cyclodextrin in the matrix of polypyrrole: (a) before irradiation; (b) after 6 min. UV irradiation; (c) after 6 min. visible irradiation.

1) 劉ら、電気化学協会第57回大会講演要旨集、p182(1990).
2) Yabe et al. Chem. Lett. 1988, 1.

光異性化色素を含むリン脂質２分子膜におけるイオン透過性制御

1A30　（京大　工）　○藤原久志、米沢義朗、佐藤智生、貴島正人、羽田宏

Control of Ion Permeability in Phospholipid Bilayers Containing Dye Molecules Capable of Photoisomerization
H.Fujiwara,Y.Yonezawa,T.Sato,M.Kijima,H.Hada (Faculty of Engineering,Kyoto University)

1．目的

光異性化可能な色素(retinal,azobenzene,spiropyran 等）を含む脂質分子膜を、視覚を模擬した光センサー，情報記録材料,感光材料へ応用する事が、注目を集めている。本研究では、生体色素bacteriorhodopsin（ＢＲ）及び合成色素4-octyl-4'-(5-carboxypentamethylenoxy)azobenzene（８Ａ５）をベシクル，ＢＬＭに組み込んだときの光応答性について検討した。

2．方法

予め超音波法により調製した大豆レシチン（大豆ＰＣ）ベシクル懸濁液にＢＲを加え、さらに超音波照射してＢＲ含有ベシクルを作製、光プロトンポンプ作用について調べた。

８Ａ５を含むベシクルは、色素とリン脂質L-α-dimyristoyl phosphatidylcholine（ＤＭＰＣ）,dicetyl phosphate（ＤＣＰ）を水溶液中に分散させ、超音波法で作製した。紫外光、可視光照射によるベシクル内水相からのK⁺イオンの膜透過速度の違いを、外水相のK⁺イオン濃度を測定することにより見積った。８Ａ５と卵黄レシチン（卵黄ＰＣ）をn-decaneとCHCl₃の混合溶媒に溶かしたものを膜形成液として、「はけ塗り法」により８Ａ５含有ＢＬＭを作製した。このＢＬＭに紫外光、可視光を照射した時の光応答を、直流法及び交流法で測定した。

3．結果

可視光照射によってＢＲ含有ベシクル懸濁液のｐＨは上昇した(Fig-1)。これは従来報告されている通りの結果であり、光応答性をもつ脂質分子膜を作製する上で参考となる。

15℃における８Ａ５含有ベシクル外水相のK⁺イオン濃度の変化をFig-2に示す。ベシクル内水相から外水相へのK⁺イオンの膜透過は、紫外光照射により促進され、可視光照射により抑制された。　８Ａ５含有ＢＬＭでは紫外光、可視光の切り換えにより、直流法では過渡光電流が観測され、交流法ではインピーダンス変化が観測された。これらの応答は、８Ａ５の光照射によるtrans⇄cis異性化に対応しておこるものと考えられる。

Fig-1

Light-induced pH change in vesicle solution
purple membrane 3 mg, soybean phosphatidylcholine 150 mg/3 ml
light source 200W tungsten lamp, 19°C

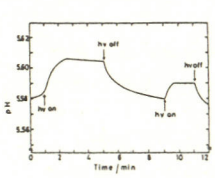
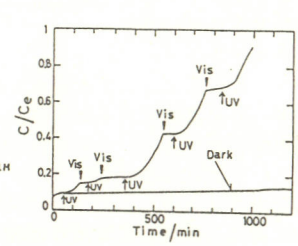


Fig-2

K⁺ Permeation from 8A5:DMPC:DCP= 0.3:10:1 liposomes under irradiation and in the dark
C, C∞: K⁺ concentrations in the outer phase at time t and after completion of ion permeation
Buffer $Na_2^1H_2PO_4$+$Na_2^1HPO_4$
Inner aqueous phase; KCl 0.5M,NaCl 0.1M
Outer aqueous phase; NaCl 0.6M



乾式銀塩写真フィルムに用いられるシアニン色素の構造と記録特性

1A31

（旭化成工業（株）技術研究所、千葉大学工学部*）　°小川　周一郎、林　善夫、廣橋　亮*

Spectral Sensitization of Thermally Processed Silver Film by Cyanine Dyes

°S.Ogawa, Y.Hayashi, R.Hirohashi* (Asahi Chemical Industry Co.,Ltd. , Chiba University*)

1．はじめに

露光・加熱するだけで画像が得られる熱現像乾式銀塩写真フィルムが知られている。我々はこの種の改良型として「予備加熱するまでは感光性を有しない」通常非感光性乾式銀塩写真フィルムを提出している。この分光増感色素にはアニオン型のカルボシアニン色素が有効であり、さらに特定位置に置換基を有する色素はＪバンドの分光増感ピークを形成することを見いだしている。[1] 本報告ではシアニン色素の構造と分光増感との関係について詳細に検討し、さらにＪ会合体の形成に及ぼす基板表面の影響について考察する。

そしてこの応用として分光増感された乾式銀塩写真フィルムのレーザー用感光材料としての設計について報告する。

1)林、小川、真田、廣橋、J.Imaging Sci,33,124(1989)

2．実験方法

既報[1]に従って乳剤作製、画像評価を行なった。また基板上に形成されるＪ会合体の形成は所定の色素溶液を基板上に滴下するかまたはスピンコートしその乾燥物の吸収を観測した。

3．結果及び考察

①先に報告したカルボシアニン色素の構造（図１）に対し、メソ位をフェニル置換した色素群はＪピークが観測されなかった。カルボシアニン色素のＪ会合体形成にメソ位の置換基としてフェニル基はかさ高すぎることがわかった。

②カルボシアニン色素に変えてジカルボシアニン色素を用いた場合の分光増感能を検討した。その結果ジカルボシアニン色素ではカルボシアニン色素群にみられた分光増感能に対する構造の規則性は拡張できないことがわかった。逆にジカルボシアニン色素では５位置換体は分光増感能を有しておらず、６位置換体で分光増感能が発現する。（表１）　ハロゲン化銀結晶表面への色素の吸着状態はジカルボシアニン色素とカルボシアニン色素で異なっていることが示唆される。

図１

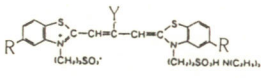
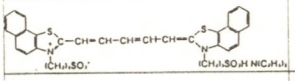
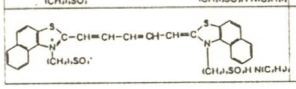


表１

色素	増感
	○
	×

③表２に示す基板への色素のＪピーク形成能を検討した。Ｊピークの形成は基板の影響を受けることがわかる。分光増感でＪピークが観測される色素はどの基板上でもＪピークを作りやすく色素自体が会合しやすいと考えられる。

表２　○Ｊﾋﾟｰｸ形成

No	図１		基板			
	Y	R	AgX	ＰＣ	ﾏｲｶ	ｶﾞﾗｽ
1	CH_3	H				
2	H	H				
3	CH_3	H				
4	C_2H_5	H		○	○	○
5	H	C 1		○	○	○
6	C_2H_5	C 1	○	○	○	○
7	C_2H_5	OCH_3	○	○	○	○
8	C_2H_5	4.5-＊	○	○	○	○
9	C_2H_5	6.7-＊				

#1：ｶﾁｵﾝ型色素（ｱｲｵﾀﾞｲﾄﾞ塩）
#8,9：＊はベンゾ置換体

シアニン色素およびその電界移動錯体の光電効果

1A32

（千葉大・工、旭化成技研*）　○権　泰善、　林　善夫*、　田中豊英、　廣橋　亮

Photoelectric Effects of Cyanine Dye and Charge Transfer Complex

○T.Gweon, Y.Hayashi*,T.Tanaka and R.Hirohashi　(Chiba Univ., Asahi Chemical Industry Co.,Ltd*)

1．緒言

有機薄膜光伝導体は分子構造によってそれぞれ特徴ある電気的特性を有する。本研究では有機エレクトロニクス素子として用いられているシアニン色素とそれのTCNQ-Saltおよびシアニン色素のMeso位のDonor性置換基とTCNQ（ﾃﾄﾗｼｱﾉｷﾉｼﾞﾒﾀﾝ）との錯体の光電特性について検討した。

2．実験方法

実験に用いた試料はFig.1に示したシアニン色素(NK94,日本感光色素)とそれのTCNQ-Salt及びCT-Complexである。電極の形態はｻﾝﾄﾞｲｯﾁ型（PVCz分散ｷｬｽﾄ膜）及び表面型（ﾍﾟﾚｯﾄ）で行った。暗電流，光電流の測定は振動容量型ｴﾚｸﾄﾛﾒｰﾀを用い、真空中（約0.7Pa）及び乾燥大気中で行った。

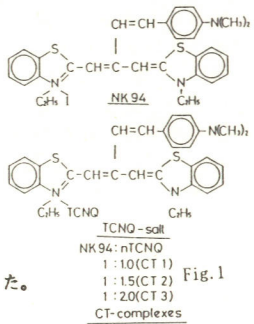


Fig.1

3．結果および考察

NK94およびTCNQ-Saltのキャスト成膜セルにおける暗電流，光電流の絶対値の電界強度依存性をFig.2に示す。光電流の大きさはNK94の真空中、大気中，TCNQ-Saltの真空中、大気中の順に大きくなっている。Fig2(a):暗電流に関してはNK94では有意差は認められないがTCNQ-Saltでは大気中の方が大きい。Fig2(b):また、雰囲気の影響を受け易いのはNK94である。ｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘｰ法による酸化還元電位測定の結果、NK94,TCNQ-Saltの酸化電位はそれぞれ0.58V,0.22Vであった。一般に電子密度が増加すると酸化電位が下がり、電子の放出、すなわち、電子が移動しやすくなり暗伝導度は増加する。また、電子親和力の大きさはＩ(3.06eV)＞TCNQ(1.7～2.8eV)＞O_2(0.44～0.5eV)となっており、この傾向は酸化電位に関しても同じである。従って、大気中の酸素の導入によって暗伝導が大きく変化するのはＩを含むNK94の場合であり、また光電流に関してはＩが大きく関与すると考えられるのでNK94は真空中で最小となる。CT-Complexの表面型セルにおける暗電流，光電流の電界強度依存性をFig.3に示す。暗電流はTCNQ°濃度の増加と共に著しく増加する、その暗電流(Id)のmol濃度依存性はlog Id≒6.5［TCNQ°］+log Isが得られた。しかし真の光電流（Ip-Id）はそれほど顕著ではない。これらの現象は、電子受容性の強いTCNQ°が増加することによって分子間相互作用を促進させ、その結果、光励起キャリアがホッピングしやすくなるため電気伝導度は増加する。

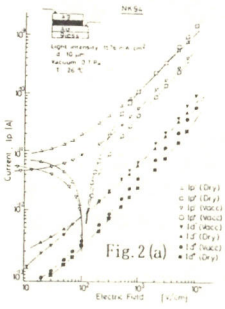


Fig.2(a)

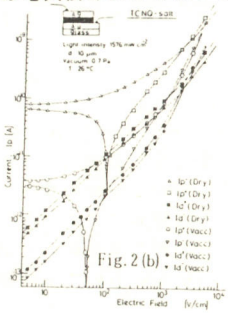


Fig.2(b)

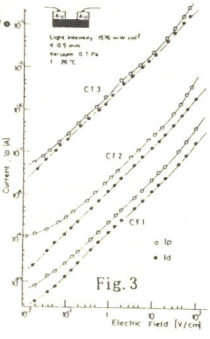


Fig.3

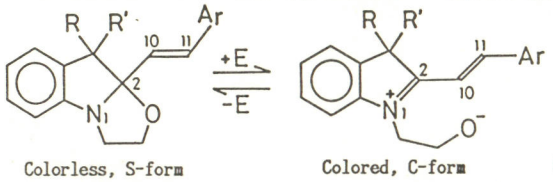
有機エレクトロクロミック化合物の構造化学的研究（3）

1A33　（関西学院大理）中津和三、吉岡　寛、川見智司、葛西瑞佳、梶谷　優（日本感光色素研）速水正明、岡崎庸樹

X-Ray Structures of Organic Electrochromic Compounds

K. Nakatsu*, H. Yoshioka*, S. Kawami*, M. Kassai*, M. Kajitani*, M. Hayami**, and T. Okazaki**
(*Kwansei Gakuin Univ., **Japanese Research Institute for Photosensitizing Dyes)

我々は、次のSchemeで表わされる有機エレクトロクロミック反応の立体化学的理解を得るために、表1に示した結晶のX線構造解析を行い、分子・結晶構造を明らかにした。以前に発表した結果[1,2]と併せて報告する。



Colorless, S-form　　Colored, C-form

Table 1. Crystals studied, and important distances(in Å).

Crystal	R	R'	Ar	Salt	C(2) - O	C(10) - C(11)
S-1	Me	Me	φ-NMe_2[1)]	−	1.446	1.290
S-2*	Me	Me	φ-Cl[2)]	−	1.411,1.416	1.290,1.304
S-3	Me	Me	Et-Cz[3)]	−	1.447	1.313
C-1	Me	Me	φ-NMe_2[1)]	HBr	3.319**	1.345
C-2	Me	Me	φ-Cl[2)]	HBr	3.342**	1.346
C-3	Et	Me	φ-NMe_2[1)]	HBr	3.34**	1.36
C-4*	Me	Me	CH=CH-φ-NMe_2[4)]	$HClO_4$	3.85,3.66**	1.36,1.36

* Two independent molecules in the unit cell. ** Non-bonded distances
1) p-dimethylaminophenyl　2) p-chlorophenyl　3) 9-ethylcarbazoyl
4) p-dimethylaminostyryl

消色形分子の構造の例を図1に示す。消色形分子に共通な構造の特徴は次のとうりである。スピロ炭素C(2)の周辺は原子が密集している。電圧の印加により開裂するC(2)-O結合距離は、表1に示すように通常の値1.43 Åと同程度であり、我々がこれまで研究してきたスピロピラン系フォトクロミック分子[3)]やフルオラン系感熱・感圧色素分子[4)]におけるように、結合

Fig. 1.
Molecular structure of S-3.

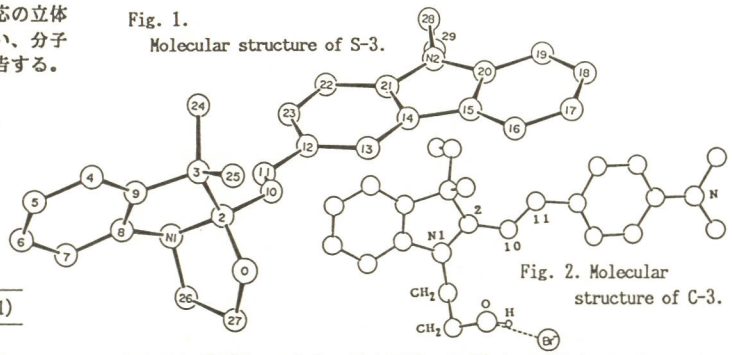


Fig. 2. Molecular structure of C-3.

の切れ易さが顕著にそれらの結合距離の伸長として現われていない。よって、これらのエレクトロクロミック分子においては、C(2)の周りの原子の密集やオキサザリン環の歪みのために、電圧の印加によって分子の電子構造に変化が惹起されて結合が開裂するのであろう。　C(10)-C(11) 距離は通常の2重結合距離1.34 Åよりもかなり短いが、その理由は不明である。

発色形分子（図2）は全体的に平面状であるが、ArからN(1)にかけてπ電子の局在化の傾向がみられる。結晶中でCH_2-CH_2-OHはOHがC(2)に近づいて再結合し易いように配向しているが、C-4 では両分子とも異なる配向をとっている。OHとBr^-またはClO_4^-との間に水素結合が形成されている。

1)川見、中津、岡崎、速水、日本写真学会年次大会(1986) B-12.
2)中津、川見、岡崎、速水、日本化学会秋季年会(1986) 3G07.
3)福島、吉岡、中津、日本写真学会秋季大会(1989) B-30.
4)久畑、吉岡、中津、松本、佐藤、"Chemistry of Functional Dyes" ed. Z. Yoshida, T. Kitao, Mita Press(1989), p.223.

エレクトロクロミックＮｉ酸化物膜の劣化機構

2A01　　㈱ニコン　　°潮　嘉次郎、　丹羽　達雄

Degradation of Electrochromic Nickel Oxide Films

Y. Ushio, T. Niwa (Nikon Corp.)

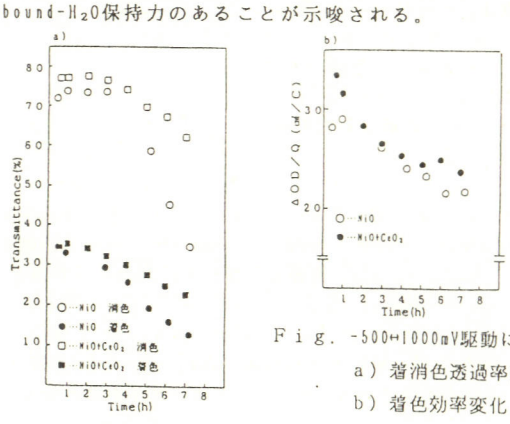
1.目的　褐色系発色のエレクトロクロミズム材料として注目されるNi酸化物は、その駆動耐久性が実用化への課題となっており、スパタリングによって作成されたもの、Ce、La等を添加したものでの耐久性向上等が報告されている。今回我々は、スパタリングによりNi酸化物膜及びCe添加のNi酸化物膜を生成し、そのアルカリ溶液中での駆動劣化を調べ、劣化機構について検討した。

2.方法　スパタリングターゲットはNiO、NiO＋CeO_2（20Wt％）を用い、導入ガスは、Ａｒ＋O_2（分圧比２：１、全圧3×10^{-3} torr）パワー密度3.2w／㎠とした。基板はＩＴＯ膜付きガラスで非加熱水冷（40~50℃）及び200℃加熱で生成した。ＥＣ駆動は、1M KOH中でＰｔ板を対極ＳＣＥを参照極として行ない、着色10sec消色10secで動作させた。動作電位は、-500↔+500, -500↔+1000, -500↔+1500（mV）。駆動に伴う透過率変化（C光源比視感度フィルタ）、着色効率、応答時間、ＣＶ等の経時変化を観察した。

3.結果　非加熱膜での-500↔+500mV駆動では、８時間駆動後でも透過率他に大きな変化は見られないが、-500↔+1000、-500↔+1500mV駆動では、透過率、着色効率とも低下し、応答時間も落ちる。劣化する場合、ＣＶの着色ピークはプラス側に移動する。ＡＥＳ観察では劣化後も組成の変化は認められず、Ｋの混入も見られない。長時間駆動で劣化したNi酸化物膜の表面は粒状の荒れが見られ、表面部を取り除くと透過部が露出しＥＣ性を示す場合がある。Ce添加のものでも同様の劣化をみせるが、透過率変化はNi酸化物のみの膜より小さく、表面の荒れは見られない。

これらのことより劣化は、表面（電解液界面）のより消色安定な層－β$Ni(OH)_2$と推定される－の生成によると考えられる。これは最近の角度分解ＩＲ観察の結果と符合する。この層はＥＣ性が低く構造的に脆い。Ce添加の膜では、透過率低下や構造的脆さは緩和される。

200℃加熱生成の膜は、同電位でのＥＣ動作は小さいが劣化も小さい。成膜時における膜中水分含有の差と考えられる。Ce添加の膜では加熱生成時のＥＣ性の差は無添加の膜より小さく、bound-H_2O保持力のあることが示唆される。



Ｆｉｇ．-500↔1000mV駆動による
ａ）着消色透過率変化
ｂ）着色効率変化

エレクトロクロミックな銅酸化物薄膜の電解析出

2A02　東京都立大学工学部　°小嶋 健、吉野 隆子、馬場 宣良

Electrochromic Copper Oxide Film by Electrodeposition

T. Kojima, T. Yoshino, N. Baba (Tokyo Metropolitan Univ.)

1．目的

エレクトロクロミズム（ＥＣ）を示す物質は、遷移金属酸化物を中心に数多く知られている。そのなかで、銅酸化物薄膜のＥＣ現象については詳細な報告が見られていない。そこで、本研究では電解析出法により、銅- アンミン錯体溶液から、銅酸化物薄膜の生成を試み、得られた薄膜のＥＣ特性および物性について検討した。

2．実験

0.01, 0.005, 0.001M の $CuSO_4$ と、それぞれモル濃度で3倍量の $(NH_4)_2SO_4$ を含む溶液に濃アンモニア水を加え、ｐＨを調整した。この電解液中で、作用極にNESAガラス、対極にＰｔを用い、900 ｍＶ（vs.SCE）で10分間定電位電解を行い、膜の析出状態などから成膜の最適条件について検討した。また得られた薄膜について、干渉顕微鏡を用い膜厚測定を行い、電析時間と膜厚の関係を調べたさらに、アルカリ電解液中でサイクリックボルタモグラムの測定を行い、ＥＣ特性について調べた。

3．結果

900 ｍＶ，10分間の定電位電解により、アノードのNESAガラス上に茶色の薄膜が析出した。得られた薄膜はアルカリ電解液中で、900-0 ｍＶの電位を与えることにより生じる酸化還元反応に対応して茶色の濃淡変化を示した。

それぞれの溶液濃度について、種々のｐＨに対する薄膜析出状態を表１に示した。溶液作製直後では膜の析出が見られるものが多いが、24時間後には、そのほとんどについて成膜が見られなくなった。溶液の寿命を考慮に入れると

表１．溶液濃度およびｐＨに対する薄膜の析出状態

	pH=8.4	8.6	8.8	9.0	9.2	9.4	9.6	9.8	10.0	10.2
0.01M $CuSO_4$ - 0.03M $(NH_4)_2SO_4$	×/×	○/×	○/×	○/×	×/×	→				
0.005M $CuSO_4$ - 0.015M $(NH_4)_2SO_4$	←	×/×	△/×	△/×	○/○	○/○	×/×	→		
0.001M $CuSO_4$ - 0.003M $(NH_4)_2SO_4$	←	×/×	△/×	△/×	○/×	○/×	×/×	→		

※　溶液作製直後の析出状態／溶液作製から24時間後の析出状態

○ ‥ 均一な薄膜が析出したもの
△ ‥ 薄膜が不均一であったもの
× ‥ 薄膜の析出が見られなかったもの

0.005M $CuSO_4$ - 0.015M $(NH_4)_2SO_4$ 溶液を用い、ｐＨを 9.2 ~9.4 に調整したものが最適条件と考えられる。この条件下で干渉顕微鏡を用いて電解時間と膜厚の関係を調べた（図１）。電解時間と膜厚は比例関係にあり、薄膜の成長速度は約 100 Å/minである。得られた薄膜について0.05M NaOH中で、0~900mV の電位掃引を行ったときのサイクリックボルタモグラムと、その時のλ＝500 nmでの光学濃度変化を測定した（図２）。ボルタモグラム上に、特に顕著なピークは見られないが、ＥＣ現象の可逆性について確認することができた。

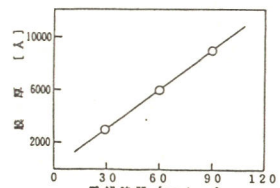


図1．電解時間と膜厚の関係

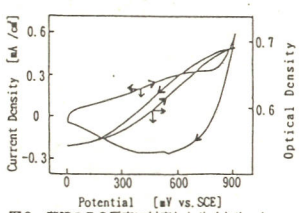


図2．薄膜のＥＣ反応に対応したサイクリックボルタモグラムおよび光学濃度変化

V_2O_5エレクトロクロミック素子の蛍光スペクトル電位依存性

2A03　山梨大学・工学部　金子吉一、°山田季美男、兒嶋弘直

Potential dependence of luminescence spectra of V_2O_5 electrochromic device

Y. Kaneko, K. Yamada, H. Kojima (Yamanashi Univ.)

1．目的　ｴﾚｸﾄﾛｸﾛﾐｯｸ素子は、主として蒸着法、ｽﾊﾟｯﾀ法などを用いて作製されているが、現在低ｺｽﾄ化、大面積化及び作製行程の簡素化などを目的とする種々の研究がおこなわれている。本研究では、電着法により作製したV_2O_5-ITO 電極の主としてﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｶｰﾎﾞﾈｰﾄ(PC) + $LiClO_4$ 中でのｴﾚｸﾄﾛｸﾛﾐｯｸ特性変化及び蛍光ｽﾍﾟｸﾄﾙ変化の電解電位依存性について調べた。

2．方法　薄膜作製に用いた電解液は、V_2O_5とH_2O_2(30mol%)を反応させ蒸留水で希釈することにより調整した。この電解液中でﾎﾟﾃﾝｼｵｽﾀｯﾄを用いて、ｻｲｸﾘｯｸに電位を変化させITOｶﾞﾗｽ(10Ω/□)上にV_2O_5非晶質薄膜を析出させた。ｴﾚｸﾄﾛｸﾛﾐｯｸ特性は、種々の条件で作製したV_2O_5-ITO 電極を用いて$LiClO_4$ + PC 溶液中でのｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾓｸﾞﾗﾑ(CV)の変化と蛍光ｽﾍﾟｸﾄﾙ変化を測定することにより評価した。同様にして、$LiClO_4$ + PC 溶液中でのCV変化と吸収ｽﾍﾟｸﾄﾙ変化の関係についても測定した。また、いくつかの異なる電解質溶液についても検討した。

3.考察　図1の様にCV曲線は比較的良い対称性を示し、可逆的に酸化還元反応が起こると見なされる。ｱﾉｰﾄﾞ方向へ電位を変化させると膜の色は黄緑色から黄色に変化し、4価と5価の混合原子価を有する酸化ﾊﾞﾅｼﾞｳﾑは、全て5価に酸化され黄色となると見なされる。ｶｿｰﾄﾞ方向に電位を変化させると膜の色は、黄緑色から青色に変化した。この変化はﾊﾞﾅｼﾞｳﾑの原子価の5価から4価への還元による。V_2O_5-ITO電極の吸収ｽﾍﾟｸﾄﾙは、300nm付近及び370～380nm付近にﾌﾞﾛｰﾄﾞなﾋﾟｰｸを示したので、蛍光ｽﾍﾟｸﾄﾙ測定の励起光は375nmとした。図2に図1の(A)、(B) それぞれ-1.0V及び1.0Vにおけるinsituでの蛍光ｽﾍﾟｸﾄﾙを示す。図2の(A)に見られる様に-1.0Vで還元すると新たな463nmのﾋﾟｰｸが現れ、Li^+ のﾘｼｴｰｼｮﾝにより5価のﾊﾞﾅｼﾞｳﾑと4価のﾊﾞﾅｼﾞｳﾑが共存することによりV=O二重結合のりん光の二つのｾﾝﾀｰが考えられる。また、(B)においては膜中のﾊﾞﾅｼﾞｳﾑは5価でありV=Oのりん光のｾﾝﾀｰは一つと考えられる。さらに、蛍光ｽﾍﾟｸﾄﾙのﾋﾟｰｸは、CVとよく対応して増加、減少を可逆的に繰り返すことが観察された。以上の実験結果から蛍光ｽﾍﾟｸﾄﾙの電位による変化は、EC変化を考察する上で有用な情報を与えてくれることがわかった。

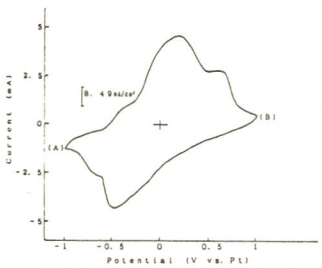


Fig. 1 Cyclic voltammogram of V_2O_5-ITO electrode in 1M (PC+$LiClO_4$) solution (Sweep rate: 50mV/sec)

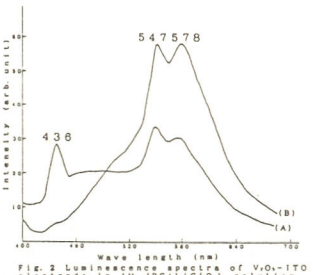


Fig. 2 Luminescence spectra of V_2O_5-ITO electrode in 1M (PC+$LiClO_4$) solution at room temperature
(A): Spectrum at -1V in Fig. 2
(B): Spectrum at 1V in Fig. 2

過酸化ポリ酸から得られるタングステン系複合水和酸化物薄膜のＥＣ特性

2A04　（東大生研、日東電工*）○高野早苗、岸本昭、斉藤史代*、工藤徹一

Electrochromism of the Spin-coated thin films based on hydrated Peroxopolytungstic acids

○S. Takano, A. Kishimoto, F. Saito*, T. Kudo (Institute of Industrial Science, Univ. of Tokyo, *Nitto Denko Corp.)

1．目的

発表者らはこれまで、金属WとH_2O_2の反応によって生成した過酸化ポリ酸を塗布して得られるEC薄膜について報告してきた[1]。出発原料としての金属を変化させる試みは、新たなEC膜を作成し、かつその機構を解明するために重要と考えられる。そこで今回は一部をMo、Ti、Nb等で置換した複合過酸化ポリ酸を合成するとともに、スピンコーティングによって形成した薄膜のEC特性ならびにイオンの拡散挙動等について検討することにした。

2．方法

既に報告した過酸化ポリタングステン酸（W-IPA）は金属W粉末に過酸化水素を加えて得られる[2]。今回はWと同時に金属Vを始めNbC、MoおよびTiCを各々所定量加え反応させた。得られた溶液は蒸発乾固により非晶質固体となる。これらを再び水溶液としスピンコートすることにより膜厚約0.4μmの均質な非晶質薄膜を作成した。濃縮に伴ってゲル化が起こるV添加試料は乾固を経ず溶液状態のままを用いた。これらを電極とし、三極セル法即ち0.1MLiClO$_4$/PCの電解液、Pt線の対極、Ag/AgCl(in sat. KClaq)の参照電極による電気化学的な測定を行った。

3．結果

得られた膜それぞれについて、Voltammogramの熱処理温度に依存した変化を図１に示した。Ti添加膜においてはW単味のものよりも着消色のコントラストも良く注入電荷量も多い結果が得られた。また熱処理温度を160℃まで上げると急激に注入電荷量の減少したW単味の膜に比べて、Ti添加膜では変化が小さく熱に対して安定であることを示している。逆にVの入ったものでは、60℃付近でその電荷注入量が最大になり160℃で処理すると殆ど電荷注入ができなかった。これはV-WIPA溶液がゲル化しやすいことに対応するのではないかと考えられる。

100℃焼成の各薄膜に関して透過スペクトルをとるといずれも還元状態で青色を示したが、Mo添加の着色状態では短波長から長波長にわたり平坦な透過スペクトルを示し（図２）、W単味の場合よりも黒色に近づく傾向が見られた。

図１ 焼成温度に伴うＩ－Ｅ曲線の変化

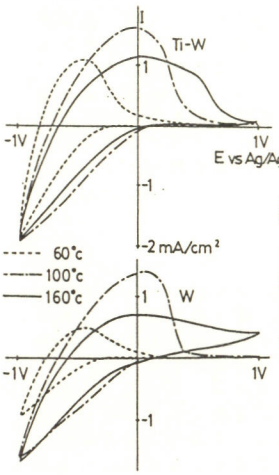
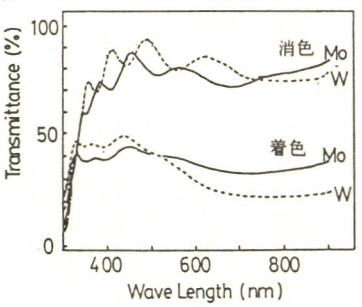


図２ 着消色時における透過スペクトル



4．参考文献

1)高野ら、電気化学協会第57回大会講演要旨集、229(1990)
2)K. Ymanaka, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 25, 1420(1986)

ナフチルチオヒトラゾン誘導体のエレクトロクロミック挙動

2A05　（千葉大工）○廣橋　亮、（日大理工）浜田　伊知朗、中澤　利勝、板橋　国夫

Electrochromic Response of Naphthyl thiohydrazone derivatives.

R.Hirohashi(Chiba Univ.), I.Hamata*, T.Nakazawa*, K.Itabashi*(Nihon Univ.*)

1．目的

メチル置換ナフチルプロピオンアルデヒドとヒドラジン誘導体との縮合反応により得られたナフチルチオヒドラゾン誘導体がエレクトロクロミック挙動を示すことを見出し、これらの誘導体の置換基の種類により酸化発色を示すもの、あるいは還元発色を示すものが得られた。これらのナフチルチオヒドラゾンの誘導体の分子構造と酸化還元電位との関係ならびに電極反応過程から発色機構を明らかにすることを目的とした。

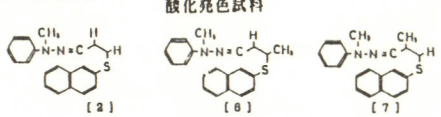
2．方法

2．1　試料

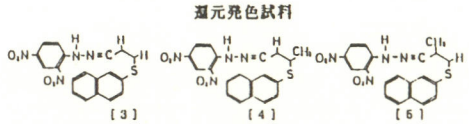
用いた試料の構造式を Fig.1に示す。

第１図　構造式

酸化発色試料



還元発色試料

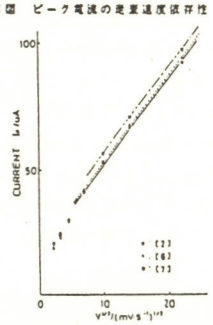


3．結果

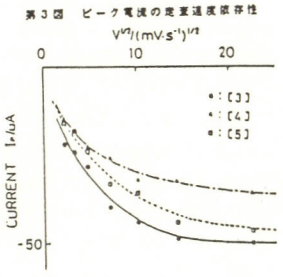
3．1　酸化発色、還元発色の律速過程

試料(2)～(7)について、サイクリックボルタムメトリー(CV)を行った。得られたＣＶ図から、横軸に$\sqrt{V}$、縦軸に酸化電流のピーク(Fig.2)および還元電流のピーク(Fig.3)をとり、それぞれ走査速度依存性を示す。酸化反応と還元反応の両過程での可逆反応が成立するには電荷移動速度が非常に速く、電流が物質移動で支配されている時である(Fig.2)。不可逆反応あるいは準可逆の系では、電荷移動が遅く、電極界面において電気化学的反応活性物質が存在しても完全にそれらを反応しつくすことができない(Fig.3)。

第２図　ピーク電流の走査速度依存性



第３図　ピーク電流の走査速度依存性



従って、試料(2),(6),(7)は拡散律速が支配している物質移動による酸化発色と、後続発色が支配している還元発色（試料(3),(4),(5)）とに分けられる。

アニリン誘導体の電解重合とその重合薄膜のエレクトロクロミズム

2A06

千葉大学工学部　°山田勝己　小林範久　廣橋　亮

Electrochemical Polymerization of Aniline Derivative and Electrochromic Properties of The Polymer Film.

K.Yamada, N.Kobayashi and R.Hirohashi (Chiba Univ.)

［目的］ポリアニリン誘導体は、多色表示が可能なECD材料や二次電池用電極材料などへの展開が期待されている。これらアニリン誘導体の電解重合は、主に、硫酸などを用いた酸性水溶液中で行なわれてきた。本報では、硫酸などを用いない有機溶媒中でアニリン誘導体を電解重合することで、電気化学的活性な高分子膜が電極上に得られたので報告する。さらに、その電気化学的挙動やEC特性についても検討を行なった。

［方法］アニリン誘導体としてまず2-クロロアニリンを用いた。減圧蒸留精製した2-クロロアニリン(0.05 mol·dm^{-3})と、過塩素酸テトラーｎ－ブチルアンモニウム(0.1mol·dm^{-3})[市販品（特級）]を、蒸留精製したジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム中にそれぞれ溶解し電解液とした。電解液中の溶存酸素を取り除くために、窒素ガスバブリングを充分に行なった後、溶液を25℃に保ち、電位走査により電解重合を行なった。電解重合は、白金板（1cm^2）を作用極と対極に用い、銀／塩化銀で構成される参照電極に対して、-0.35V～+1.80Vの電位走査範囲で行なった。

［結果］ジクロロエタン中で、2-クロロアニリンを電解重合したときのサイクリックボルタモグラムを図１に示す。第一回電位走査では、順方向走査によって無色→薄赤紫色→薄緑色→薄青色の色変化が認められ、その後の逆方向走査では逆の色変化が認められた。図１に示されるように、電位走査により現われた酸化還元波は、電位走査回数を増す毎にそれぞれ高電位、低電位側にシフトし、なおかつその電流値は増加していく傾向にある。これは重合された膜自体の酸化還元波を示しており、膜成長に伴い電気抵抗が増加したために、酸化還元波がシフトしているものと考えられる。次に、この高分子膜の電気化学的挙動を明らかにするために、2-クロロアニリンを含まないジクロロエタン溶液中でサイクリックボルタンメトリーを試みた。その結果、還元状態で溶液中への膜の溶解が認められた。そこで、硫酸水溶液を用いて同様な測定を行なった結果、還元状態でも膜が溶解せず、しかもこの膜は電気化学的に活性であり、淡黄色→緑色→青色に変化するエレクトロクロミズム特性をもつことを見い出した。作用極としてITO電極を用いて重合した高分子膜に、各電位を印加した場合の分光吸収スペクトルを図２に示す。各電位での吸収が大きく異なることからも膜の色変化が確認できる。また、この高分子膜は、硫酸水溶液中で重合されたものと同様の色変化とメモリー性を持っている。さらに、この高分子膜は一部の有機溶媒に可溶性を持つことも新たに認められた。

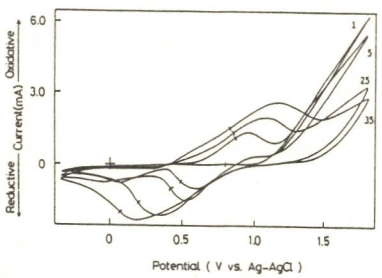


Figure 1.Cyclic voltammograms for electrochemical polymerization of 0.05M 2-chloroaniline in 1.2-dichloroethane.Scan rate: 100mV s^{-1}. Numerical figures indicate the number of potential cycle.

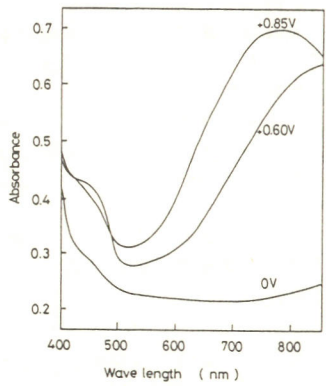


Figure 2.Absorption spectra of poly(2-chloroaniline) filmed on ITO electrode in 2.0M H_2SO_4 at different applied potentials.

金属ナフタロシアニン錯体のエレクトロクロミック現象に及ぼす中心金属の効果

2A07

東京都立大学工学部、関東学院大学工学部、○志村美知子、佐藤潔、出沼剛、小沢欣一、志村幸雄

Effect of Metals on the Electrochromism of Metal Naphthalocyanines

M.SHIMURA, K.SATOH, T.IDENUMA, K.OZAWA, and Y.SHIMURA, Tokyo Metropol. Univ. and Kanto-Gakuin Univ.

１．目的　　前報で、金属ナフタロシアニン錯体(MNc, M:中心金属）がエレクトロクロミズムを示すことを述べた。本報ではこのうち、カソード・エレクトロクロッミク現象について中心金属の効果および電解質、溶存酸素の効果を検討したので報告する。

２．実験　　中心金属の種類はCo, Ni, Cu, Fe, AL(AlF) などとし、これらを既報の方法で合成した後精製し、NESAガラス板上に真空蒸着によって薄膜化して電極とした。

電解液は KCl、KOH 水溶液などで、ガス交換型密閉セル中に入れ、N2ガスのbubbleによって溶存酸素を除去して用いた。対極はPt, 参照極はAg/AgCl 電極。カソード分極は電位掃引法（掃引速度：主として10 mV/cm）または定電位法によって行なった。MNc 電極のスペクトルは、電圧を印加した状態で、その場測定法により、可視分光光度計を用いて測定した。

エレクトロクロミズムへのK+イオンの関与は次のようにして調べた。MNc 電極の下端のみがKCl 液面に接触する状態で電圧を印加し、エレクトロクロミズム面の液面上への這い上がる速度を測定した。

３．結果　　Fig.1 はCoNc, FeNc薄膜電極のカソード・エレクトロクロミック現象を示している。カソード分極の増大と共にCoNc薄膜電極はGreen からRed へ, FeNcはGreen からBlueへと変化した。色の変化は可逆的で、分極の減少と共に元のGreen へと戻った。しかしNiNc, CuNc, AlNcF などの電極では変化は認められなかった。CoやFeの場合、ｄ軌道がNc配位子のHOMO-LUMO 遷移間に存在するため、中心金属が還元を受けるとMLCT遷移(Metal ligand charge transfer 遷移）が起きやすくなることによっている。これがカソード・エレクトロクロミズムであると考えられる。Fig.2 のvoltammogramは、CoNc、FeNcがエレクトロクロミズムを生じる電位の-0.85 V,-0.95 V にて中心金属M2+ のM+への還元が生じることを示している。

しかしMNc 電極において酸素の電気化学的還元反応が競合する。また酸素還元反応は電解質カチオンのMNc 薄膜内へのインターカレーションによって抑制される。このため、反応は複雑であり、見掛け上電解質カチオンの拡散過程（MNc 膜中への）がエレクトロクロミズムを律速する挙動が観察される。

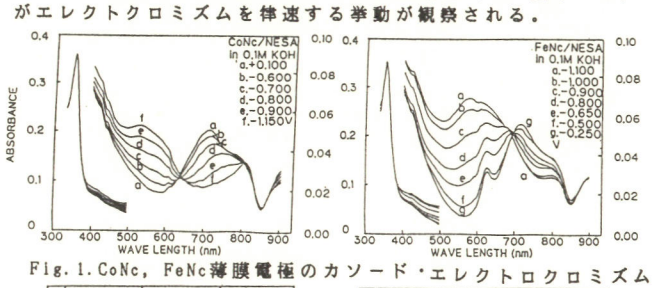


Fig. 1. CoNc, FeNc薄膜電極のカソード・エレクトロクロミズム

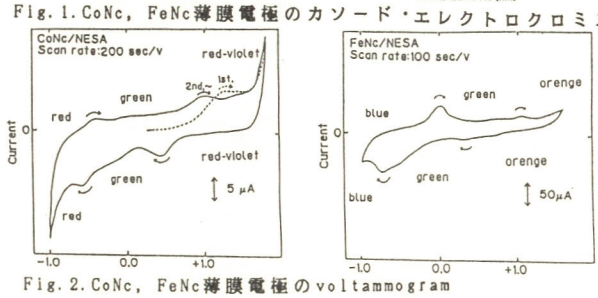


Fig. 2. CoNc, FeNc薄膜電極のvoltammogram

フタロシアニン／有機絶縁体　ヘテロＬＢ累積膜の形成（Ｉ）

2A08

日本大学理工学部：°加藤　洋一、鎌田　義彦、二戸　康好、山本　寛、田中　正一

Preparation of Hetero LB Films of Phthalacyanine / Organic Insulator (I)

Nihon Univ. College of Sci. & Tech. : ° Y.Katoh, Y.Kamata, Y.Nito, H.Yamamoto, M.Tanaka

１．目的　ルテシウムをはじめとする希土類ジフタロシアニンの膜は、電圧によって多色色変化を示すエレクトロクロミズム（ＥＣ）を示すことで興味をもたれている。また、有機超薄膜作製法の一つであるラングミュア・ブロジェット（ＬＢ）法は有機単分子膜を形成する上で有効であることは古くから示されており、ＥＣ材料についてもすでにメタルフリーあるいは希土類ジフタロシアニンのＬＢ膜について調べられている。

今回、我々はＬｕＨ（Ｐｃ）$_2$膜、さらにステアリン酸とのヘテロＬＢ累積膜を形成することを試みたのでその結果について報告する。

２．方法　用いた原材料は可溶性ターシャリブチル（ｔＢ）ＬｕＨ（Ｐｃ）$_2$（三洋化成）とステアリン酸（関東化学）であり、展開液としてクロロフォルム１０ｍｌにｔＢＬｕＨ（Ｐｃ）$_2$５ｍｇあるいはステアリン酸１０ｍｇを溶解したものを用いた。ＬＢ装置はＫｕｈｎらの開発した垂直付着型装置に準じている。装置全体は約２０℃に保たれた防塵室に設置し、約１８℃の高純水を用いた。

３．結果　Ｆｉｇ．１にｔＢＬｕＨ（Ｐｃ）$_2$の表面圧（π－Ａ）特性のさまざまな水温に対する変化の例を示す。水温が低いほうが固体状態の弾性が高いことが分かる。なお、比較的大きなπ－Ａ特性の変化から、分子間の相互作用は銅フタロシアニン等のモノフタロシアニンに比べてかなり小さいことが理解される。それとともに、約１５－４０ｍＮ／ｍの表面圧範囲での累積が可能であることが分かる。ステアリン酸に関しては約３０ｍＮ／ｍで比較的安定な累積が可能であった。

Ｆｉｇ．２はｔＢＬｕＨ（Ｐｃ）$_2$ＬＢ膜（３０層）の金修飾膜のＴＥＭ像である。２０～３０ｎｍの粒界がはっきりと観察される。また、幅数ｎｍ、長さ５０－１００ｎｍ程度の亀裂が一部見いだされ、完全な平滑膜とは言えないが、モノフタロシアニン等で報告されている大きなボイド欠陥はかなり改善されている。これは分子間力の小さなジフタロシアニンの特徴であろうと思われる。

ステアリン酸との混合あるいは累積の結果についての詳細は当日報告する。

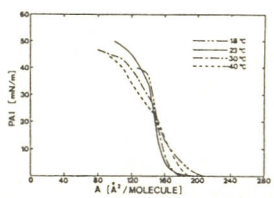


Fig.1 tBLuH(Pc)$_2$のπ－Ａ特性

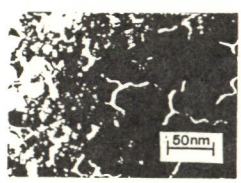


Fig.2 tBLuH(Pc)$_2$ LB膜（30層）のTEM像

小円筒セル集合構造の電気泳動表示素子

特 2A09

日本メクトロン株式会社　外山 二郎, 赤塚 孝寿, 多々隈 昭, 森 高志, 尾城 達彦, 松丸 昭彦

ELECTROPHORETIC DISPLAY PANEL WITH THIN MESH, DIVIDING THE SUSPENSION IN INDEPENDENT SMALL CELLS

J. Toyama, T. Akatsuka, A. Tadakuma, T. Mori, T. Oshiro, A. Matsumaru (Nippon Mektron Ltd.)

はじめに　着色した溶媒中で顔料粒子を電気的に制御して印刷物の様な自然な表示を得ようとする電気泳動表示素子の概念は，１９７０年に太田等により開示され[1]，その後ＯＡ表示端末用のマトリクス素子の開発が国内外の研究機関で進められ，フィリップス社のＭｕｒａｕは１９８４年に６４０×１６０のマトリクスパネルを発表した[2],[3],[4]。しかし，液晶表示のＯＡ分野での急速な進歩により電気泳動表示素子は寿命，安定性の点で遅れをとり[5]その後の研究発表は少ない。しかし，電気泳動表示は，広視野角，自然で目に優しい表示等，液晶表示に無い，優れた特性を有し，特に公衆表示－サイン－の分野では，新しい表示素子として，実用に値するものと考える。

筆者等は，電気泳動表示の公衆表示分野への実用化をねらい，その技術的問題点の一つとされる分散液の均一分散維持のために，分散液を小円筒セル集合構造となるように画壁で分割封入した新しいパネル構造の電気泳動表示素子を試作した。本報告では，その構造および試作結果について報告し，更に，表示の変色耐久性についての検討結果およびその対策について報告する。

1．パネル構造　一般に電気泳動表示素子は二枚のＩＴＯ電極付ガラスの間に，染料で着色した分散媒と顔料粒子から成る分散液を，挟んで構成され，パターン形成した電極間で顔料粒子を移動することにより表示を得る。この際粒子移動部から非移動部へ粒子が拡散し，書換頻度の高い表示部の粒子抜けが発生する。また，パネルを垂直にして使用すると，粒子と分散媒の比重差により粒子の沈降が生じ，パネル上部の粒子抜けが問題となる。試作したパネルでは表示側ガラスの内面に小円筒マトリクスを形成するよう画壁メッシュを印刷形成し，これに分散液を注入後，背面からＩＴＯ電極付ＰＥＴフィルムをメッシュに沿わせて圧着し，パネル周囲を接着剤で封止した構造とした（図１）。メッシュ材はシリコンゴムを採用，フィルム外囲器との密着性を強化している。このため各々の小円筒セルはセル相互間の粒子移動の無い独立した表示セルとなり，垂直設置動作で，３×１０^7 回以上の表示書換動作後も良好な表示を維持した。このメッシュはさらに電極間距離を均一化するためのスペーサとして機能し，また電極引出線部や表示パターン端部の円筒セルを埋めることで，上下電極の位置合わせの容易な不要表示の無い，鮮明な表示素子が実現出来た。

2．分散液変色　試作したパネルの寿命試験で，太陽光照射および直流電界印加の二種類の表示変色が認められた。前者は紫外線による染料の変質によるもので特に，顔料粒子としてTiO_2を採用した場合に顕著で，紫外線７×１０^{3}mJ/cm^{2}照射で青色表示が黄色に変色した。これはTiO_2の紫外線吸収時の触媒作用と考えられ，TiO_2をアルミナ被覆し更に７００～９００℃で焼成することにより変色照射量は８×１０^{6}mJ/cm^{2}以上（太陽光平均照射８００日）に向上した。また，硫化亜鉛粒子を白色顔料として用いる場合にはこの変色は殆ど認められなかった（図２）。電界印加による変色は印加パルス(E=1V/μm, PW=300ms, 2Hz) を同一極性で連続印加した場合，また環境温度が高いほど顕著であり，室温で約２０日，６０℃では数日の動作でΔＥ＝５０の色差（青色→黒青色）が生じた。一方同じパルスを極性を反転して交番パルスとして連続印加した場合には，６０℃でも６０日（１０^7 パルス）以上著しい変色は認められなかった。種々の液組成と変色の関係を調査した結果，変色は動作電流に依存し，また粒子移動後の直流電流成分に依存することが判明した（図３）。この結果をふまえ，試作素子では，素子のメモリー機能を利用し，表示反転後の同一極性パルス印加を抑止し，また表示劣化を事前に防ぐリフレッシュパルス印加機能を持つ駆動回路を開発して，この直流電界連続印加による変色を防止している。

3．表示特性　試作したＡ６サイズ・ニューメリックパネルの諸特性を図４及び図５にしめす。各セルのコントラストは１５：１以上，応答速度は２００ｍｓであった。またテストパネルでの寿命試験の結果，３×１０^7 回以上の表示書換動作で変色，コントラスト低下は認められなかった（図６）。図７に試作したＡ６サイズパネルの外観を示す。

4．まとめ　小円筒セルマトリクスで分散液を分割した新しいパネル構造と直流連続印加を抑止する駆動回路による電気泳動ニューメリックパネルを試作し，実用可能な表示特性，寿命特性を確認した。本パネル構造は大型化が可能で，電気泳動表示の広視野角特性を生かした，公衆表示への応用が期待できる。今後，信頼性の確認向上を進める予定である。

〔参考文献〕

[1] 太田，特許公報 昭50-15119　[2] I. Ota et al., IEEE Con. on Display Devices P. 46, 1972　[3] B. Singer et al., Proceeding of S. I. D. 3rd&4th Quarters, 1977　[4] P. C. Murau, Proceeding 5th International Display Reserch Conference, 1984　[5] A. L. Dalisa, IEEE Spectrum, July, 1986

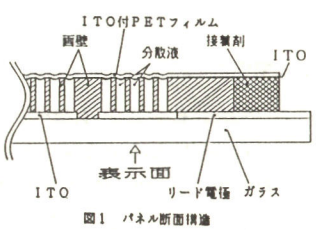


図１　パネル断面構造

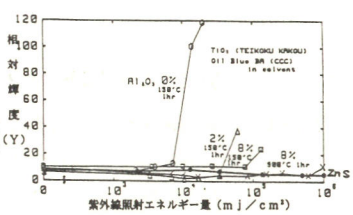


図２　顔料粒子の紫外線照射による分散液変色への影響

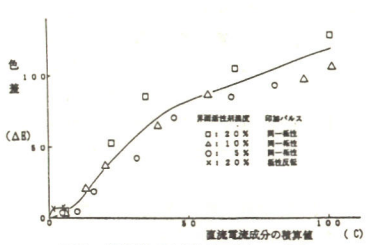


図３　直流電流成分積算値の変色への影響

表示方式	７セグメントニューメリック
文字寸法	縦：８cm　横：５cm
駆動電流	２４０μA／５０V
応答速度	２００ｍｓ（ＯＮ，ＯＦＦ）
コントラスト	１５：１（ＯＦＦ） ４：１（隔壁部含む）

図４　試作ニューメリックパネルの初期特性

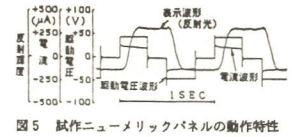


図５　試作ニューメリックパネルの動作特性

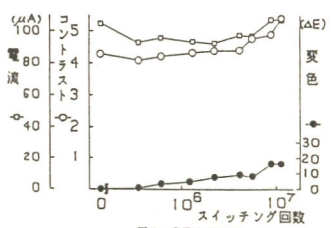


図６　表示寿命特性



図７　Ａ６パネル

大型ＥＣＤ文字表示器

徳山曹達（株）　○作田伸広、山本信幸、篠原　仁、飯田喜哉

2A10

Large Scale Electrochromic Display for Chinese Characters

N. Sakuta, N. Yamamoto, H. Shinohara, Y. Iida, TOKUYAMA SODA Co.,Ltd.

１．ＥＣＤは、表示器としての優れた視認性（視野角、見易さ）にも拘らず、応答速度、繰返し寿命及び駆動性の面で他の表示器に引けをとるため実用化が遅れている。また、文字表示をする為のドットマトリクスにおいては、単位画素間の分離が難しい事や、適当な固体電解質がない、及びＸ－Ｙマトリクス駆動ができないなどの問題があった。

上記の点を生かした応用として、公衆表示向け大型準静的表示器を、スクリーン印刷プロセスを適用し、高分子電解質ペーストを調整し、配線を画素個別に取り出す方法を見出だし開発した。

２．WO_3をＥＣ物質とした表示基板とガラスに金ペーストを印刷した配線基板とを合体し表示器を作製した。

表示基板として、１０Ω／□のＩＴＯガラスを用い、真空蒸着法によりWO_3を５０００Ａ成膜し、エッチングにより単位画素にパターニングした。次に、単位画素上に高分子電解質ペーストを印刷し、単位画素以外に絶縁体ペーストを印刷し、電解質上に対向電極、集電体を積層し、表示基板とした。配線基板として、ガラスに金ペーストを印刷、焼成しコンタクトパッド上に導電ペーストを、それ以外には接着剤を印刷した。両基板を対向させプレスで合体し表示器を製作した。その断面図を図１に示す。

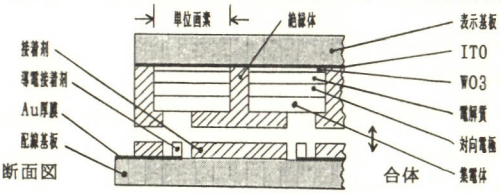


図１．断面図

３．単位画素のサイクリックボルタモグラムを図２に示す。酸化スズ粉末を主成分とする対向電極に対して±１．５Ｖスイープした場合、電解質のイオン伝導度は５×１０$^{-5}$Ｓ／ｃｍであり，電解質抵抗が律速した波形となっている。方形波で駆動した場合、光学濃度△ＯＤ＝０．７を得る応答速度は５秒である。

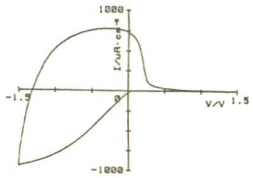


図２．サイクリックボルタモグラム　（スイープ速度 100mV/Sec）

試作した表示器の特性と信頼性試験結果を表１に示す。表示状態は図３に示したように、２４×２４ドットの個別配線マトリクスであり、準静的表示器として、情報表示に使用できるものである。

基板寸法	227×227mm
単位画素	8.6×8.1mm
スペース	縦1mm横0.5mm
視野角	160度
△OD　(25℃、±1.5V)	0.7
応答速度	5秒
メモリー、30%値	12時間
常温動作寿命	100万回以上
高温保存寿命(70℃)	1000時間劣化
高温高湿保存寿命(70℃、95%Rh)	1000時間劣化
低温保存(-30℃)	1000時間劣化
冷熱衝撃(-25~70℃)	5回以上

表１．特性と信頼性試験結果

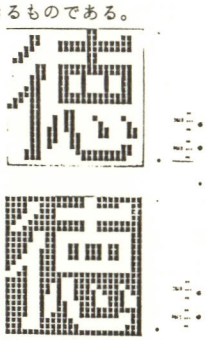


図３．試作品の外形

固定化液膜電解質のイオン導電性

2A11

東燃株式会社 総合研究所　○古関 恵一,向田 久美子,水野 祥樹,伊藤 卓爾

Ionic conductivity of immobilized liquid membrane electrolyte

K. Koseki, K. Mukaida, Y. Mizuno, T. Ito (Tonen Corporation)

［目的］近年、高イオン導電性固体電解質が精力的に研究されており、リチウム二次電池用をはじめとする素子への応用が期待されている。固体電解質に求められる物性として、広い温度範囲でバルクのイオン導電率が高く、広い電位幅で電気化学的に安定で、電解質－電極界面のインピーダンスの低いことなどが挙げられる。われわれは、モビリティーの良い、比較的低分子のポリマー電解質溶液を多孔性薄膜の細孔中に固定化させることにより、これらの物性を持ち実効的に固体的扱いが可能な電解質の研究を行なっている。

本研究は、薄膜と電解質溶液の表面物性(表面張力、接触角)、薄膜の電解質溶液保持能力及び薄膜中に固定化された電解質溶液のイオン導電性を、ポリエチレン微多孔膜及びＰＥＯをモデルとして検討することを目的とする。

［方法］固定化液膜電解質は,過塩素酸リチウムまたは、トリフルオロメタンスルフォン酸リチウムを 10 [mol%] 溶解したＰＥＯ(分子量約 200) 電解質溶液をポリエチレン薄膜中に固定化することにより調製した。固定化を確かめるために、固定化液膜電解質にN_2またはO_2ガスを 10 [Kg/cm^2]印可し、透過ガス量を測定した。固定化液膜電解質のイオン導電率の－40 [℃]から 60 [℃]における温度依存を複素インピーダンス法(1 - 100 [KHz]) で測定した。電解質溶液の表面張力及び接触角を、液滴法及び Wilhelmy 法を用いて測定した。

［結果］透過ガス量は少なく、且つN_2／O_2比が１ではないことから、電解質溶液は薄膜中に強く保持されていることが判った。（表１）

図１にＰＥＯ電解質溶液及び固定化液膜電解質のイオン導電率の温度依存性を示す。固定化液膜電解質のイオン導電率は、低温で比較的良好であることが判った。また薄膜中に保持することにより、イオン導電率は約１桁低下することが判った。このことは薄膜マトリックスによりイオンのモビリティが阻害されることを示唆する。

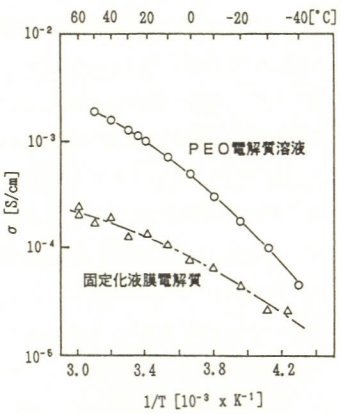


図１　固定化液膜電解質のイオン導電率の温度依存性

$LiClO_4$ (WT%)	γ (dyne/cm)	$R(N_2)^*$	$R(O_2)^*$
5.9	31.2	23.4	9.9

表１　電解質溶液の表面張力及び固定化液膜電解質のガス透過流量

*Unit;10^{-7} cm^3(STP)/cm^2·sec·cmHg

相補型ＥＣＤ用電解質添加剤

2A12

（株式会社豊田中央研究所）　○朝岡賢彦、　河原和生、　阿部勝司

Electrolyte Additives for Complementary Electrochromic Windows

A. Asaoka, K. Kawahara and K. Abe (Toyota Central Res. & Develop. Labs., Inc.)

1．目的

相補型のＥＣＤでは、酸化、還元両発色層間の電荷バランスが崩れ、着色深度にずれが生じると、消色時に一方のＥＣ層は消色するが、もう一方は完全には消色しない不具合が生じる。この問題を解決するため、電解質にレドックス種を添加し、両ＥＣ層間の電荷のアンバランスを解消する方法を考案した。余剰着色分を消色するための対極反応として、添加剤の酸化還元反応を利用しようというものである。今回は、この方法をポリアニリン（ＰＡｎ）／WO_3型ＥＣガラスに適用した結果を報告する。

2．方法

添加剤としては、酸化発色層の消色電位よりも卑な電位で還元される物質（被還元物質）と、還元発色層の消色電位よりも貴な電位で酸化される物質（被酸化物質）とを用いる。これは、電荷バランスが崩れて先に完全消色したＥＣ層上でのみ添加剤を作用させたいためと、消色反応と添加剤の反応が同時に起きて本来の消色反応を阻害しないようにするためである。ＰＡｎ／WO_3型ＥＣガラスの場合、１Ｍ $LiBF_4$／プロピレンカーボネイト溶液中に、被還元物質としては、コバルチシニウムイオンを、被酸化物質としては臭化物イオンをそれぞれ１０ｍＭづつ添加して電解液とした。（図１）

3．結果

図２(a)は、故意に電荷バランスを崩したセルの消色時の吸収スペクトルである。ＰＡｎ側の着色深度を、WO_3側より全着色量の３０％だけ深く設定したため、消色時にもＰＡｎに起因する吸収が認められる。無添加の電解液を用いて着消色を繰り返してもＰＡｎの吸収を消すことはできない（図２(b)）が、添加剤入りの電解液を用いるとＰＡｎの吸収は消えた（図２(c)）。これは、電解液中に添加した臭化物イオンが完全消色した後のWO_3極上で酸化反応し、これを対極反応としてＰＡｎの過剰着色分の消色（還元）反応が進行したためである。この例とは逆にWO_3側の着色が過剰になった場合も、ＰＡｎ極上でコバルチシニウムイオンが還元し、WO_3を消色できた。以上のように、本添加剤は、アンバランスを解消する効果を有するため、相補型ＥＣＤの電荷バランスを維持するのに有効である。

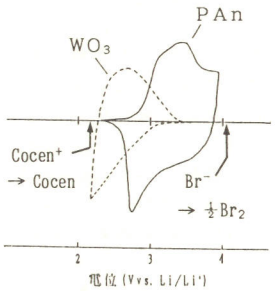


図１．反応電位

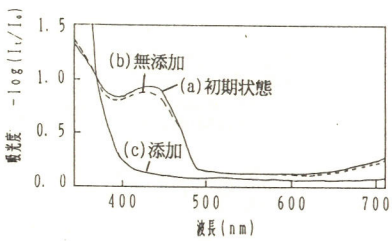


図２．　電荷アンバランス解消効果
50∾後の吸収スペクトル

a－WO_3 薄膜を用いたＥＣセルのダイナミック駆動の可能性

2A13

日本大学理工学部 ： °高木 雄二 , 武田 肇 , 柴田 昌行 , 山本 寛 , 田中 正一

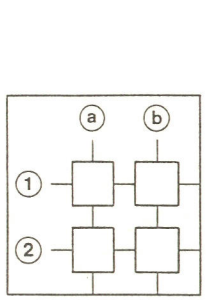
Possibility of Dynamic Driving in Electrochromic Cell of a-WO_3 Thin Film

Nihon Univ. College of Sci. & Tech. : Y.Takaki , H.Takeda , M.Shibata , H.Yamamoto , M.Tanaka

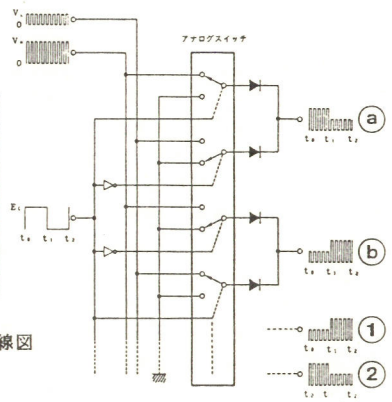
1．目的　　本来、エレクトロクロミックディスプレイ（ＥＣＤ）の表示性能はメモリータイプが中心であり、特に電荷により表示が行われるため基本的に直流駆動である。ＥＣＤは、材料の持っている基本的な特性のために実用的には直流駆動による単純な表示にとどまっているのが現状である。一部では、アクティブマトリクス駆動についても検討され始めているが、系が複雑となり実用された例はない。そこで今回我々は、まずパッシブな系でのダイナミック駆動の問題点をより明確にするため基本的駆動実験を行ったので報告する。

2．方法　　４ヶ所の表示セグメントを互いに結線した２×２マトリクスについて基礎的特性の評価を行った（Ｆｉｇ．１（ａ））。素子は、表示極ＩＴＯガラス基板上にWO_3蒸着膜を作成しさらに背景板を塗布形成して対向電極との間に電解液をはさみこんだ溶液型ａ－WO_3薄膜ＥＣセルを用いた。Ｆｉｇ．１（ｂ）に示したのは、着色電圧を振幅にもつパルス波形と消色電圧を振幅にもつパルス波形をアナログスイッチにより制御することにより、時間的に同期・非同期させたパルス列よりなる交流波形をつくるための回路構成図である。直流駆動では不可能である対角表示を、図に示したような交流波形を列電極・行電極に印可し、波高値やパルスの同期性に対する着消色応答を評価した。

3．結果　　数Ｈｚオーダーにおける交流波形を印加した場合には、対角表示が着消色動作をするのが観察された。しかし、数十Ｈｚオーダーの交流波形を印加するとコントラストの低下が極めて大きく、さらに高周波の交流波形になると、肉眼では全くの消色状態となってしまった。これは、消色時の応答速度が着色時に比べて非常に速いというセルの特性がかなり影響しているものと考えられ、この点についての改善法は現在検討中である。



Ｆｉｇ．１（ａ）　結線図



Ｆｉｇ．１（ｂ）　回路構成図

微細構造転写法によるＩＴＯ透明電極の作成

2A14 （東京都立大学・工） 益田秀樹，田籠直子，馬場宣良

Preparation of ITO Optically Transparent Electrode by Templating Method of Microporous Structure

Hideki MASUDA, Naoko TAGOMORI, Nobuyoshi BABA (Tokyo Metropolitan Univ.)

1．はじめに　酸化インジウム（ITO）等の光透過性電極は，エレクトロクロミック素子をはじめとする各種の表示素子を構成する上で重要な要素材料であるといえる．我々はAl陽極酸化皮膜を中心とする規則的な細孔構造を有する材料の幾何学構造を他の材料に転写することにより金属[1]及び半導体[2]等の多孔性材料を作成する手法を検討してきた．本報告では構造転写法による多孔性ITO薄膜の作成について検討を行った結果を報告する．

2．多孔性ITOの作成および結果　従来からの透明電極の表面性制御は一般に導電層を形成する際の作成パラメータの調整により行われており表面幾何学形状の制御には限界があった．構造転写法による多孔性透明電極の作成法は図１に示す様な方式による．ベースとなる多孔性基板としては，リン酸中で作製したAl陽極酸化皮膜をH_2SO_4中でのエッチング処理により所定の大きさにしたものを用いた．In_2O_3（5wt%SnO_2）をターゲットとし，Al陽極酸化皮膜多孔質表面上にスパッタ法によりITOを形成した．その後，透明接着層によりガラス基板に固定し，地金Al，酸化皮膜層を順次で溶解することにより多孔性ITO電極を得た．

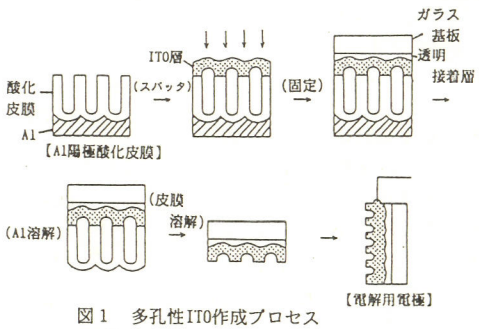


図１　多孔性ITO作成プロセス

図２に得られた多孔性ITO電極の表面走査電顕写真を示す．ベースとなるリン酸皮膜の細孔構造に対応し，約1000Åの孔径を有する微細孔が，ほぼ等間隔に形成されている様子がわかる．スパッタ時にこの様な細孔が形成される機構の詳細は現在のところ明らかではないが，ベース基板であるAl陽極酸化皮膜の表面構造の影響によりITOの幾何学構造が決定されているものと考えられる．

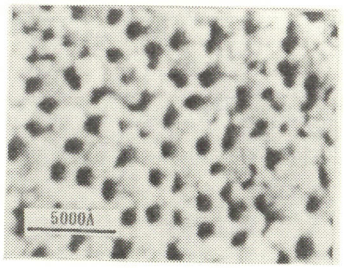


図２　多孔性ITO

作成された多孔性光透過性電極は，導通をとることにより電解用電極として利用できる．ビオローゲン系酸化還元系に適用することによりEC用基板電極として利用可能なことが確認されている．

1)益田ほか，表面科学会第8回大会，p30 (1988)，Chem. Lett.，1990，621 2)電気化学協会第57回大会，p232 (1990)．

イットリウムの電析について

2A17　山口大学工学部　松田好晴，○今橋健二，吉本信子，河村圭子

Electrodeposition of Yttrium

Y.Matsuda, K.Imahashi, N.Yoshimoto and K.Kawamura (Yamaguchi University)

1．緒言　希土類複合酸化物薄膜は、機能性材料として重要である。本研究ではこのような分野と関連して、イットリウムおよびその酸化物皮膜を得ることを目的として、有機溶媒を用いた浴からのイットリウムの電析過程ならびにその生成物を調べた。すなわち、Y^{3+}を含む有機非水溶液中でのカソード反応、ならびに電析のための基礎条件を種々検討した。

2．実験方法　溶媒にはジメチルホルムアミド(DMF)を減圧蒸留して使用した。電解質には$YCl_3 \cdot 6H_2O$を用い、これを含水塩のままDMF中に溶解した後、モレキュラシーブで脱水処理したものを電析用電解液とした。電気化学測定及び電析試料の作製にはビーカー型セルを用い、試験極には銅板（電流－電位曲線測定時：1×1cm、電析時：1×2.5cm）対極にはグラシーカーボン板（2×3cm）を、参照極にはSCEを用いた。電流－電位曲線の測定および電析はいずれも定電流下で行った。析出物の化学組成は試料を塩酸で溶解し、溶液中のY^{3+}量を原子吸光法により定量することにより決定し、析出物の構造分析はX線回折法を用いた。

3．結果と考察　Fig. 1に0.1mol dm^{-3} YCl_3/DMF溶液中で浴中の水分量を変化させて準定常法により測定した電流－電位曲線を示す。曲線の形は類似しており、いずれも-2.3～ -2.5Vに電位の停滞がみられる。イットリウムの標準電極電位（-2.37V vs.SHE）から考えて、この電流領域付近からイットリウムの析出が起こっているものと考えられる。Table 1 に0.1mol dm^{-3} $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶液を用い、通電電気量10Cで定電流電析を行ったときの析出電流効率（$Y^{3+} + 3e^- \rightarrow Y$ に対する）におよぼす電流密度の影響を示す。0.1mA cm^{-2}の時最も電流効率が高かった。これより有機非水電解液からのイットリウムの電析には、最適の電流密度があると思われる。また、同じ電流密度で浴中の水分量を変えて定電流電析を行ったところ、浴中の水分量が多いほど、析出電流効率は低下した。析出物のX線回折の結果では、基板上に析出したものから金属イットリウムの存在を示すピークが認められた。

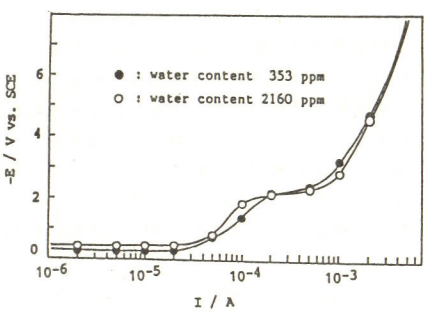


Fig.1 Current-potential curves for Cu electrode in 0.1 mol dm^{-3} YCl_3 / DMF

Table 1 Current efficiency for yttrium deposition in 0.1 mol dm^{-3} YCl_3 / DMF at various current densities

Current density / mA cm^{-2}	Current efficiency / %
0.05	26.1
0.1	51.7
0.25	26.4
0.5	20.8
1.0	11.5
2.5	12.4
5.0	14.6

硫酸イオンを含む分散めっき浴からの粒子の共析現象に関する研究

2A18

（岡山大学工学部精密応用化学科）　林　秀考，o松永　貫裕，田里　伊佐雄

Study on the codeposition from various sulfate bath

H. Hayashi, oT. Matsunaga, I. Tari　(Okayama Univ.)

1．目的

微粒子をめっき浴中に懸濁させ、金属と共に析出させる分散めっきにおいて、微粒子がどのような駆動力によって共析するかという点は興味がもたれる問題である。絶縁性である粒子は電極反応に関与しないという点で電気化学的に不活性であるが、その分散粒子はめっき浴中で帯電しているために、通常この帯電粒子と電極間のクーロン相互作用により共析が起こると考えられる。しかしながら、チタニア粒子を用いた場合には、負に帯電していても共析するという結果が得られている。そこで、本研究では、銅めっき浴、亜鉛めっき浴において表面の帯電状態を制御し易い硫酸バリウム粒子を用い、共析が起こるために不可欠な因子について考察を加えた。

2．実験

めっき浴としては、0．5MCuSO$_4$、0．5MZnSO$_4$、0．5MZnCl$_2$を用いた。又pH調整には、それぞれの浴のアニオンに合わせて硫酸、塩酸を用いた。電解槽にめっき液150mlを入れ、20g／lの割合で硫酸バリウム粒子を入れ30分間かくはんした後25±1℃で電流密度を変えて分散めっきを行った。電解後は、陰極を超音波分散、蒸留水洗浄後乾燥させ、めっき被膜の重さを測定した。次に共析した粒子の重さを測定するために、陰極を5NHNO$_3$に溶かし、溶液と粒子を遠心分離機により分離、洗浄後乾燥、秤量を行った。

3．結果

Fig．1に硫酸銅浴、硫酸亜鉛浴、塩化亜鉛浴で硫酸バリウム粒子を用いて分散めっきを行ったときの電流密度の変化に対する共析量の変化を示す。Fig．1より塩化亜鉛浴、硫酸亜鉛浴から硫酸バリウム粒子は共析しないことがわかる。ここで、共析しない系が存在するということは、粒子がめっき被膜に偶然的に取り込まれる可能性を否定している。又、塩化亜鉛浴中で硫酸バリウム粒子は正に帯電していることから、共析を粒子－陰極間のクーロン相互作用では説明ができない。一方、硫酸銅浴からは硫酸バリウム粒子の共析が起こる。したがって、共析の有無は金属カチオンの違いによるものと考えられる。講演ではこの金属カチオンのちがいと共析の有無の関係について論述する。

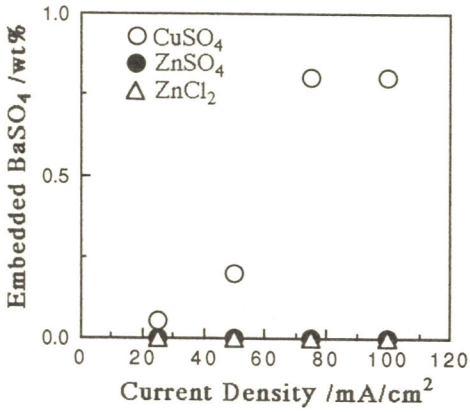


Fig.1 Codeposition of $BaSO_4$ from $CuSO_4$,$ZnSO_4$ and $ZnCl_2$ Bath

Ｎｉ－Ｉｎ合金めっき皮膜の接点への応用

2A19

名古屋市工業研究所　久米道之

Contacts Application of Ni-In Alloy Plated Films

M. Kume (Nagoya Mun. Ind. Res. Inst.)

1．目的

我々は電子部品接点めっき用金めっき代替皮膜を開発すべく、これまでPdおよびPd合金めっきについて研究を進めてきたが、Pd合金めっきについては、既に一部実用化されている。ところで近時、より安価な代替品としてNi合金めっき、特にNiと周期律表ⅢA、ⅣAおよびⅤA族元素との合金めっきが注目されている。したがって、ここではNi－In合金めっきの、接点応用への代替可能性について検討した。

2．方法

Ni－In合金めっき浴組成を表1に示す。浴温度および浴pHとしては、45℃および2．5を標準とした。合金皮膜組成は、析出皮膜を硝酸に溶解させ原子吸光分光法により分析した。接触抵抗は硬質金めっきを施したプローブを用い4端子法により測定した。エージング処理は合金めっきした試料を、120℃で72時間保持して行なった。

Table 1 Basic bath composition

$NiSO_4 6H_2O$	300 g/L
$NiCl_2 6H_2O$	75 g/L
$Na_3C_6H_5O_7$	100 g/L
In	1.5 g/L

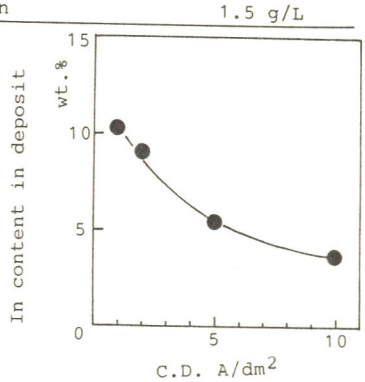


Fig.1 In content in deposit as a function of C.D.

3．結果

本実験で得られたNi－In合金めっき皮膜の断面を、光学顕微鏡観察した結果、Samuelsの報告と同様、層状構造であった。図1は、合金析出物中のIn含量と陰極電流密度の関係を示している。合金析出物中のIn含量は、浴中のIn含量より常に多く、本合金析出反応は異常型共析機構に該当する。つまり標準還元電位で、Niより約0．1V卑なInが優先的に析出することがわかる。

図2は合金めっき皮膜の接触抵抗と合金析出物中のIn含量の関係を示す。In含量が7～8％を越えると、接触抵抗が10mΩ以下となる。一方In含量が約5％以下の場合、エージング処理により接触抵抗値が大幅に増大した。これらはNiおよびIn酸化物生成と密接に関係する。

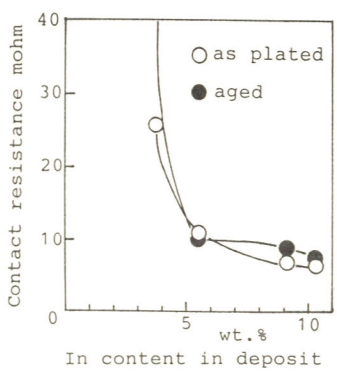


Fig.2 Contact resistance as a function of In content in deposit

チオスルファト金錯体－メチルチオ尿素浴からの無電解金めっき

2A20

（神奈川大学工学部・ＥＥＪＡ*）○佐藤祐一・大澤恒夫・海江田賢一・小早川紘一・来田勝継*
Electroless Gold Plating in Thiosulfato Gold Complex-Methylthiourea Bath
Yuichi SATO, Tsuneo OSAWA, Kenichi KAIEDA, Koichi KOBAYAKAWA and Katsutsugu KITADA*
Faculty of Engineering, Kanagawa University and EEJA*

１．金の無電解めっき浴は、その安定性からほとんどがシアン系浴であり、シアン化物を含まない浴としては金塩にチオスルファト金錯体、還元剤にチオ尿素を用いた浴が報告されている[1]。本研究では、還元剤として数種の化合物を検討した結果、メチルチオ尿素を用いることにより、チオ尿素を上回るめっき速度で、銅板上への金めっきが可能であることを見い出した。

２．金塩溶液として亜硫酸金にエチレンジアミン(en)を加えた溶液(Table 1)を用いた。基板として、電解脱脂し、10%硫酸でエッチング処理をした銅板(30×20×0.3mm)を用いた。めっき中、浴はマグネチックスターラーで機械的撹拌を行った。

Table 1 Bath compositions and condition for electroless gold plating.

Chemicals	Concentration
$Na_3Au(SO_3)_2\cdot en$	2.5ml/100ml
Na_2SO_3	3.0g/100ml
$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	3.0g/100ml
$CS(NH_2)_2$ or $CH_3NHCSNH_2$	0.0328mol/100ml

pH 9.0 adjusted with HCl

３．40℃,50℃,60℃の各温度において、析出速度は浴の温度が高くなるに従って速くなるが、各温度条件共、チオ尿素還元浴よりメチルチオ尿素還元浴からの析出の方が速いことが解った(Fig.1)。析出した金の外観は、めっき温度40℃,50℃においてはチオ尿素浴とメチルチオ尿素浴とも同程度の金属光沢を示したが、60℃においては、チオ尿素浴から析出した膜はメチルチオ尿素浴から析出した膜に比べむらが目立った。また70℃においては、両浴共十分な付着性が得られず、めっき膜は水洗することにより、はがれ落ちた。SEM観察によって析出皮膜を比較したところ、メチルチオ尿素浴から析出した皮膜は、チオ尿素浴からの析出皮膜に比べピンホールが目立った。pHを8.0-10.0の間で変化させてめっきしたところ、両浴とも低pHにおいて析出速度は速くなったが、めっき皮膜は荒くなった。そこで、ピンホールのないチオ尿素の析出皮膜とメチルチオ尿素の析出速度を合わせ持っためっき浴を得るため、チオ尿素－メチルチオ尿素混合還元浴について濃度比を変化させ析出速度を測定した(Fig.2)。チオ尿素とメチルチオ尿素の濃度比が3:1のとき、ピンホールのない良好な皮膜が得られた。また、5μmの無電解Niめっきをした銅板と、さらにNiの上に0.05μmの置換金めっきをした銅板を基板として用いると、いずれも銅板に直接めっきするよりもめっき速度が遅いことが解った。

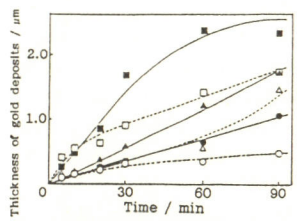


Fig.1 Relation between immersion time and thickness of gold deposits. Open:Thiourea, Closed symbols: Metylthiourea. ○: 40°C, △: 50°C, □: 60°C

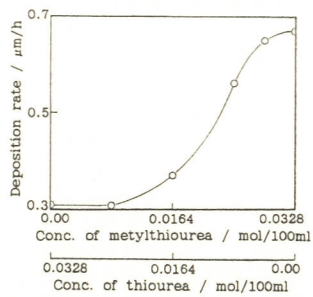


Fig.2 Relation between concentration of metylthiourea or thiourea and gold deposition rate in mixed bath of metylthiourea with thiourea at 40°C.

1）松浦，宮沢，富沢，牛尾，特公昭62-270779(1987).

鋳鉄の腐食に関する基礎研究

2A21

横浜国大工学部　○河野浩之、朝倉祝治
Fundamental study on cast iron corrosion
○H.Kouno, S.Asakura (Yokohama Nat.Uiniv.)

【目的】鋳鉄は他の普通鋼と比べて炭素の含有率が高く、炭素は黒鉛あるいはセメンタイトとして存在している。腐食反応においては鉄の部分が選択的に溶出し黒鉛に富むもろい層が残る。この層は黒鉛化層と呼ばれ古い鋳鉄管が優れた耐食性を持つのは黒鉛化層が保護皮膜として働くためと考えられている。しかし鋳鉄の耐食性に大きな影響を与える黒鉛化腐食についての研究は少ない。本研究では鋳鉄の腐食特性を明らかにするために矩形波分極抵抗法により黒鉛化腐食の基礎的な知見を得ることを目的とした。

【方法】実験にはねずみ鋳鉄およびＳＳ４１鋼を使用し所定のサイズ（1cm×1cm，2cm×1cm）に面積を定めた後１０００番までのエメリー紙で湿式研磨しアルコールで脱脂したものを実験試料とした。参照電極には飽和甘こう電極をもちい、電流を矩形波の形で試料に印可し、そのときの電位の変化を測定する矩形波分曲抵抗法から分極コンダクタンスの経過時間に対する変化を求めた。実験溶液には酸性溶液（塩酸・硫酸）と、中性溶液として塩化ナトリウム水溶液をもちいた。

【結果】Ｆｉｇ.１には塩酸１Ｍ，硫酸０.５Ｍ，塩化ナトリウム３ｗｔ%の溶液に鋳鉄およびＳＳ４１鋼を浸漬したときの分極コンダクタンス－腐食電位曲線の結果を示す。塩酸中のＳＳ４１鋼の軌跡が分極コンダクタンス増加を表しているのに対して塩酸・硫酸中の鋳鉄では双方とも分極コンダクタンスは減少する傾向を示し、実験後の試料表面にはそれぞれ黒鉛化層が生成していた。しかし互いの腐食様態には明かな違いがみられる。塩酸中での軌跡の動きから鋳鉄の腐食反応はでは黒鉛がカソード反応を活性化させる役となり分極コンダクタンスを増加させ腐食を促進させるが黒鉛化層がある程度の厚みを持つと今度はアノードへの物質の供給が阻害されアノード反応が抑制されるようになり分極コンダクタンスが減少する方向へ進むと考えられる。硫酸中では塩酸の時のような黒鉛がカソード反応を活性化させる腐食様態はとっていない。むしろカソード反応抑制によって分極コンダクタンスが減少している。これらふたつの反応の違いはアニオンの違いによるもので塩酸中ではCl^-がアノード反応抑制を、硫酸中ではSO_4^{2-}によってカソード反応が抑制されることは十分に考えられる。また生成した黒鉛化層の光沢にも違いがみられた。この結果からもアニオンの違いが黒鉛化層の生成過程および構造に影響していると思われる。

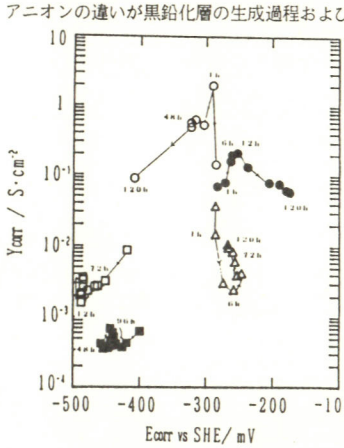


Fig. 1 Relationship between polarization conductance Ycorr and corrosion potencial Ecorr at 25℃
(cast iron) (SS41 steel)
○ 0.5M H_2SO_4 ● 1M HCl △ 1M HCl
□ 3wt% NaCl ■ 3wt% NaCl

塩化ナトリウム溶液中の鋳鉄では実験開始から１２０ｈまで黒鉛化層は認められていない。しかし塩酸や硫酸のように黒鉛化層が生成しそれによって腐食が抑えられると考えるならば塩化ナトリウム溶液における黒鉛化層の生成は分極コンダクタンスが減少の方向へ向かうか否かで判断することができる。また、黒鉛化層の生成する場合、電位と分極コンダクタンスの停滞する部分がみられるが、塩酸1Ｍ溶液中の鋳鉄ではこの停滞以前にはっきりとした黒鉛化層を生成していないことから、この停滞期間が黒鉛化腐食に転じる一つの要因であると考えることができる。

高濃度アルカリ性溶液中の鉄の溶解機構

2A22

横浜国立大学工学部　○宮田義一、　朝倉祝治

Dissolution Kinetics of Iron in High Concentrated Alkaline Solutions

Y. Miyata, S. Asakura (Yokohama National University)

1．緒言

高濃度アルカリ性溶液中で鉄は活性に溶解する。その溶解機構はKabanovらよって提案された。彼らは分極曲線からこの溶解機構を推定した。また酸性溶液中の研究においても分極曲線より腐食電位、腐食速度を求め溶解機構を推定している。しかしこの方法では外部から試料に電流が流れるため自然腐食状態が乱れてしまう。そこで本研究では自然腐食状態の電位を測定し、電流を流さず重量減少量から腐食速度を求めた。溶液濃度による腐食電位と腐食速度の変化を調べ鉄の溶解機構を推定した。

2．実験方法

試料には圧延鋼材ＳＳ４１鋼を用いた。湿式研磨した後エッチングし、脱脂、乾燥後使用した。試験溶液を特級水酸化ナトリウムで調整し、温度を恒温槽を用いて２５℃に保った。試験溶液には、二酸化炭素を除去した空気または窒素ガスをバブリングした。また溶液を常にスターラーで攪拌した。Hg-Hgo電極を参照電極として腐食電位を測定し、また重量減少量より腐食速度を求めた。

3．結果および考察

アルカリ性溶液中における鉄の溶解反応速度式は一般に次のように書ける。

$$I_a = K_a [OH^-]^m \exp(b_a FE/RT) \quad (1)$$

$$I_c = K_c [H_2O]^n [O_2]^l \exp(-b_c FE/RT) \quad (2)$$

ここで［ ］は活量を表す。反応機構を推定できればm、n、l、b_a、b_cの値が定まる。さらに$I_a = I_c$より腐食電位E_{corr}、腐食速度I_{corr}を求めると次のようになる。

$$E_{corr} = A - \frac{2.3RT}{(b_a+b_c)F} \log B \quad (3) \qquad I_{corr}/C = D \cdot [OH^-]^{\frac{mb_c}{(b_a+b_c)}} \quad (4)$$

$$A = \frac{2.3RT}{(b_a+b_c)F} \log \frac{K_c}{K_a} \qquad C = \{[H_2O]^n \cdot [O_2]^l\}^{\frac{b_a}{(b_a+b_c)}}$$

$$B = \frac{[OH^-]^m}{[H_2O]^n \cdot [O_2]^l} \qquad D = K_a \left(\frac{K_c}{K_a}\right)^{\frac{b_a}{(b_a+b_c)}}$$

(3)、(4)式より、E_{corr}と$\log B$、$\log(I_{corr}/C)$と$\log[OH^-]$のプロットは直線になる。したがってこの直線の傾きの計算値と実験値を比較することにより溶解機構を推定することができる。様々な溶解機構を推定し、傾きの値を比較した。代表的なものを表１に示す。この際カソード反応が酸素消費反応の場合（大気中の酸素を含む場合）は、n＝1/2、l＝1/4、b_c＝1/2とし、水素発生反応の場合（大気中の酸素を含まない場合）は、n＝1、l＝0、b_c＝1/2とした。m＝2、b_a＝3/2、とした場合がKabanovの機構に相当する。そしてこの時（３）、（４）式のプロットは図１、図２のようになり、実験値と計算値がよく一致した。よって鉄はKabanov機構にしたがい溶解すると考えられる。外部から電流を流さず自然腐食状態を計測することにより、高濃度アルカリ性溶液中の鉄の溶解機構を推定することができた。

表１　実験値と計算値の比較

		$dE_{corr}/d\log B$			$d\log(I_{corr}/C)/d\log[OH^-]$			研究者
m	b_a	実験値①	実験値②	計算値	実験値①	実験値②	計算値	
2	3/2	-34mV	-36mV	-30mV	0.48	0.46	0.5	Kabanov
1	3/2	-71	-67	-30	0.48	0.46	0.25	Bockris
2	2	-34	-36	-24	0.52	0.49	0.4	Heusler

①大気中の酸素を含む場合　②大気中の酸素を含まない場合

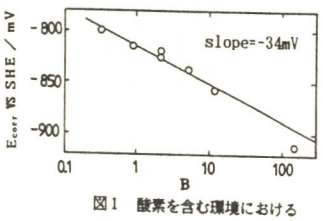


図１　酸素を含む環境におけるE_{corr}と$\log B$

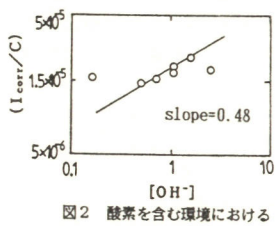


図２　酸素を含む環境における$\log(I_{corr}/C)$と$\log[OH^-]$

分極測定による金属エッチング挙動の評価

2A23

○上田龍二（凸版印刷㈱），朝倉祝治（横浜国大　工）

Evaluation of Metal Etching Behavior Using a Polarization Technique

R. Ueda (Toppan Printing Co., Ltd.), S. ASakura (Yokohama Nat. Univ.)

1．はじめに

金属エッチング加工は薄板や薄膜の微細加工方法として広く応用されている。特にエレクトロニクスの分野ではプリント配線板、ＩＣ・ＬＳＩなどの製造工程でエッチングが多用される。これらの電子部品では高集積化に伴い微細且つ高精度の加工が要求されエッチングの正確なコントロールが重要となる。しかし、金属エッチング速度は装置条件、加工材のエッチング性、エッチング液のエッチング能など絶えず変動する要因に左右され、その実時間計測と制御は容易でない。従来、酸化還元電位によるエッチング能の評価が一般的に行われてきているが、これは直接にエッチング速度の絶対値をあたえうるものではなかった。化学的なエッチングは激しい腐食反応による金属溶解と見なすことができ複合電極反応として認識できるものと考えられる。今回、金属エッチング速度（腐食電流）の電気化学的計測技術確立の基礎として、代表的なエッチング液である塩化第二鉄溶液による金属エッチングの分極測定を行いエッチング現象の評価を試みたので報告する。

2．方法

主要なＩＣリードフレーム材料であるＦｅ－Ｎｉ４２％合金を試料電極（１ｃｍ²）として電流－電位曲線の測定を行い、塩化第二鉄液の濃度（３～５mol/l）、温度（３０～６０℃）の影響を調べた。同時に重量減少から腐食電流を求め、エッチング速度と電流－電位曲線の関係を検討した。さらに白金を試料電極として電流－電位曲線の測定を行い拡散限界電流を求めた。

3．結果

塩化第二鉄液によるＦｅ-Ｎｉ合金のエッチングの主反応は

アノード反応　　$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$，$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e$

カソード反応　　$2Fe^{3+} + 2e \rightarrow 2Fe^{2+}$

である。重量減少から求めた腐食電流は数十ｍＡのオーダーであった。これは通常の腐食の千倍程度の速度である。過電圧に対して電流は直線的に増加し、電流－電位曲線の測定からターフェル領域を得ることは出来なかった。電荷移動過程は極めて速く、物質移動過程が支配的な系であることが確認された。また、静止系でスイープ速度を遅く(1mV/sec)することにより図１のように明確な拡散限界電流が現れ、カソード分極に対する拡散限界電流はＰｔ試料でのそれと一致を見た。さらに、この拡散限界電流と腐食電流に図２のような相関性を見いだした。

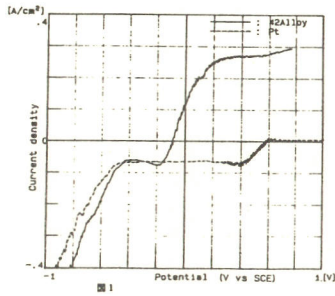


図１

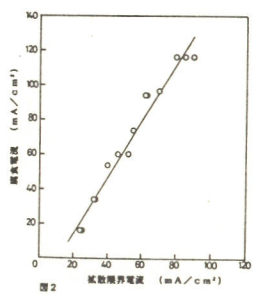


図２

電気化学的微細加工の基礎的検討

2A24　（職業訓練大，埼玉工大*，国立リハビリ研**）○青柿良一，藤田高広*，内山俊一*，矢尾板 仁**，山内 繁**

Fundamental Study on Electrochemical Micro-Machining

R.Aogaki, T.Fujita*, S.Uchiyama*, M.Yaoita**, S.Yamauchi** (The Inst.of Vocat.Train., *Saitama Inst.of Techn., **Natl.Rehab.Cetr.)

1．　近年、半導体の微細加工技術を応用した新しい表面加工法が注目され、その特長を生かしたマイクロアクチュエーターや各種センサーなどの製作が試みられている。素材としてはシリコン単結晶を用いており、加工方法としては研磨、切削には湿式の化学エッチング、積層、材料形成にはＣＶＤが主として用いられている。電気化学的方法としては研磨、切削に電解エッチングが用いられているものの基礎的検討は不十分なままである。そこで、電気化学的方法を広く微細加工に適応するために必要な基礎的データを得ることを目的として、マスクされた金属表面を微細加工する際に生じる電気化学的溶解について検討した。

2．　実験装置の概略を図１に示す。エッチング素材は銅、電解質として３Ｍ $NaNO_3$ を用いた。また対極として、微小開口先端面をもつガラスキャピラリー電極を用い、これを銅の作動極に密着させて、閉鎖された銅電極部分を作った。キャピラリー内部には溶液と同様３Ｍ $NaNO_3$ を満たし、Ｐｔ線によりコンタクトをとった。

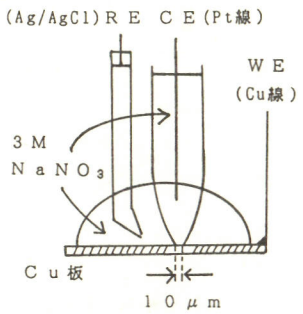


図１　実験装置

3．　図２に内径約５μｍの先端をもつキャピラリーを用いた時のエッチング結果を示す。また図３はキャピラリー先端のＳＥＭ写真である。図から明らかなように、キャピラリーと同程度の微小孔を得ることができる。これは、キャピラリー内を電解電流が流れることにより方向性のそろった均一な電流が得られる為であると考えられる。一般的に言って、多結晶の銅版などへの等方性エッチングではエッジ効果として周辺部のオーバーエッチングが大きな問題点となっている。そこでこの欠点を克服する上でエッジ面近傍の電流分布の均一化が不可欠である。本発表では、キャピラリー対極を用いた各種電気化学的測定結果についても併せて報告する。

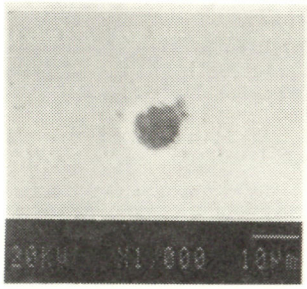


図２　エッチング結果のＳＥＭ写真

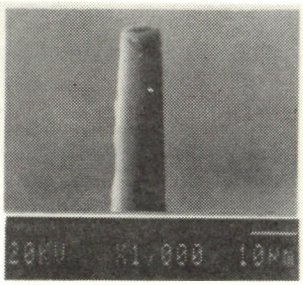


図３　キャピラリー先端のＳＥＭ写真

酸性溶液中におけるアルミニウムのエッチング反応の解析

2A25　東京理科大学理工学部　小浦延幸，○関口　攻

Studies on the Etching Reaction of Aluminum in Various Acidic Solutions

N.Koura and O.Sekiguchi(Tokyo Univ. of Sci)

1.目的

アルミニウムの表面処理法として非常に有用な手法である酸性エッチング法には、克服しなければならない課題としてエッチングの制御等がある。そこで本研究では、硫酸酸性エッチング液中でのアルミニウムのエッチングをとりあげ、エッチングの制御等に関する基礎的知見を得るべく、交流インピーダンス法を用いて、反応機構等の解明を試みることとした。

2.実験方法

2.1　重量測定

エッチング量は、硫酸酸性エッチング液に3004アルミニウム合金(0.37mm厚)を浸漬し、その重量減少を測定することにより評価した。

2.2　インピーダンス測定

硫酸酸性エッチング液200mlに3004アルミニウム合金（表面積：1cm²）を浸漬し、交流インピーダンス測定を行った。対極には白金(6cm²)、参照極には硫酸第一水銀電極を使用した。測定には周波数応答分析器とポテンショスタットを組合せ、得られたデータをマイクロコンピュータに取り込んで、データ解析等を行なった。

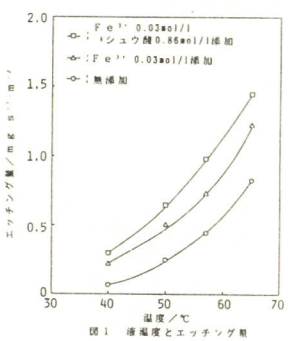


図１　温度とエッチング量

3.結果及び考察

3.1　重量測定

アルミニウムのエッチング反応に及ぼすシュウ酸及びFe^{3+}添加の影響を調べた結果、図１のように得られた。添加物を加えた溶液では、無添加の溶液と比較してエッチングはより促進されていることが明らかとなった。

3.2　インピーダンス測定

図２は、液温５７℃のときの各種酸性エッチング液中におけるアルミニウムのインピーダンス測定から得られたCole-Coleプロットである。プロットには典型的な半円及び誘導成分が現われた。添加物の添加により、半円の直径は小さくなる傾向がみられた。アルミニウムのエッチング反応速度は、添加物の添加によって大きくなったことが示唆された。これらを考察するため、等価回路を用いたカーブフィッティングを試みた。

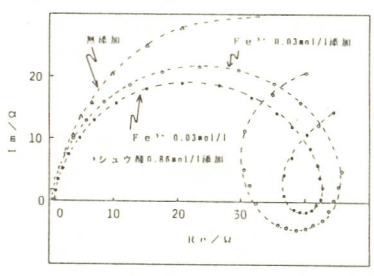


図２　各種溶液中でのAlのCole-Coleプロット（５７℃）

バリヤー層を形成する電解液中におけるアルミニウムの電極挙動

2A26

山形大学工学部　松木健三　菅原陸郎　○坪井伸行

Anodic Behavior of Aluminum in Adipic Acid Solution

Kenzo Matsuki, Michio Sugawara, Nobuyuki Tsuboi, Faculty of Engineering Yamagata Univ.

目的　低電圧大容量のアルミニウム電解コンデンサを得るためには、アルミニウム上にバリヤ型酸化皮膜が生成するときの初期過程について明らかにする必要があると考えられるが、十分な研究はなされていない。本研究では、電位走査法やクロノポテンショメトリーを用いて、アジピン酸アンモニウム水溶液中でのアルミニウムの分極測定を行い、アノード酸化反応について考察した。

方法　試料には99.99%のアルミニウム箔を用いた。試料極はまず、アルカリ処理を行い、次いで熱処理（600°C 空気中）沸とう水処理などの前処理を行った。また、比較のためエッチングしたアルミニウム箔も用いた。電解液は5%アジピン酸アンモニウム水溶液（pH=7）を用い、液温を30±1°Cに保った。測定は電位走査法と定電流、定電流パルス法を用い、電位走査法では同時に交流重畳によるインピーダンス測定も行った。

結果　Fig.1 にアルカリ処理した試料のサイクリックボルタモグラムを示す。まず、アノード方向に電位を走査すると、一定のアノード電流が流れ、電位を反転すると電流は直ちに零となる。続く２回目の走査では、反転電位より貴な電位でアノード電流が流れ１回目と同様な分極挙動を示している。分極曲線の電流値は走査速度に依存していたが、その際の電気量は一定であった。　Fig.1 のボルタモグラム

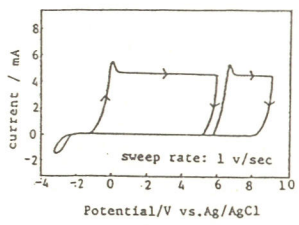


Fig.1 Cyclic voltammogram in 5% ammonium adipate solution

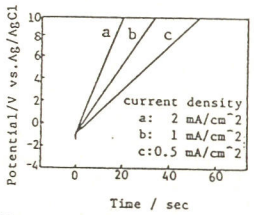


Fig.2 Potential-Time curves of aluminum electrode at current density

は前処理によって分極挙動に違いがみられ、またこの一定の電流値は電極の表面積に対応していた。 Fig.2に電流密度をパラメータとした電位－時間曲線を示す。電流密度が大きいほど、直線の勾配は急となるが、この勾配はFig.1の電位走査速度にほぼ一致した。Fig.2 における電位の上昇は皮膜の成長によることが知られていることから、Fig.1 の一定電流は皮膜生成反応によるものであり、インピーダンスの変化もそれを支持した。 Fig.2 の直線関係は、定電流パルスを与えたときのパルス数と電位の関係とも一致した。この応答電位の変化から、皮膜成長過程について知見が得られるものと考えられる。この応答電位はパルスの周波数、電流密度によって異なっていた。また、カソード電流を与えると、Fig.2 の直線の勾配に影響を与え、応答電位も異なることから、皮膜の生成や成長に及ぼすカソード分極の影響についても考察を行った。

2A27

Y^+およびZr^+イオンの注入による鉄表層の改質

〔東京理科大学理工学部1),理研2)〕○早川利治[1)],湯浅　真[1)],関根　功[1)]
岩木正哉[2)],高橋勝緒[2)]

Surface Modification of Steel by Y^+ and Zr^+ implantation

〔Faculty of Sci. & Tech.,Sci. Univ. of Tokyo1),RIKEN2)〕T.Hayakawa1),M.Yuasa1)
I.Sekine1),M.Iwaki2),K.Takahashi2)

1．目的　イオン注入法を用い、金属表面の電気化学的性質を変化させる試みは、Cr^+, Ti^+, Si^+など数多く報告されている。しかし、Y^+, Zr^+などの金属については、ほとんどない。本研究では、各種電気化学的測定（脱気下・室温）および表面分析により、電気化学的性質に及ぼすY^+およびZr^+の注入効果を検討した。

2．方法　基板として、純度99.9%の多結晶純鉄を、試験溶液は0.5mol·dm^{-3}酢酸－酢酸ナトリウム緩衝溶液（pH5）を用いた。イオン注入は、理研200kVイオン注入装置を使用し、加速エネルギー100keV、注入量0.1～3.5×10^{16} ions/cm^2 の条件で行なった。これらの試料について、ＸＰＳ及びＲＢＳ法により、注入元素の深さ濃度分布を、また、サイクリックボルタンメトリー(CVM)及びインピーダンス測定により、電気化学的性質を評価した。

3．結果　ＣＶＭ測定から、Zr^+注入では（1～3.5×10^{16} ions/cm^2）電位掃引初期において、鉄の溶解によるアノード電流は小さく、また、注入量増加に伴い電極のアノード溶解が進行しにくいことが示された。これは、鉄表層が比較的溶出しにくい合金層を形成したためであると考えられる。図１に、ピークアノード電流(i_p)を、電位掃引回数(n_p)に対してプロットし、注入層の溶解のしやすさを比較した。Y注入鉄については、アノード溶解抑制はやや小さいが、同様な傾向がみられた。

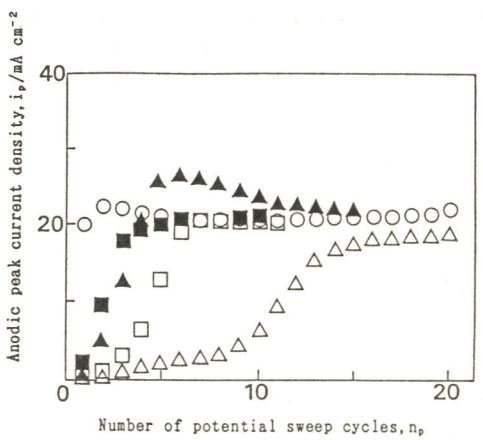


Fig.1 Anodic peak current against number of potential-sweep cycles of CVM for ion-implanted iron electrodes in a pH5 acetate buffer solution.
Doses: ▲=Zr-1×10^{16} ions/cm^2, △=3.5×10^{16} ions/cm^2
■=Y-1×10^{16} ions/cm^2, □=3.5×10^{16} ions/cm^2
○=Fe-pristine

以上の結果から、イオン注入法を用いたY^+, Zr^+の微量添加により、鉄表面のアノード溶解抑制が示されることがわかった。

2A28

光音響（ＰＡ）法と交流インピーダンス法による
塗装鋼板の劣化の評価

東京工業大学　工学部　°宇佐見 明　水流 徹

Evaluation of Under Film Corrosion of Galvanized Steel
Using Photo Acoustic Method and Impedance Measurement

Akira Usami,Tooru Tsuru (Tokyo Institute of Technology)

1．はじめに

塗装鋼板の劣化の評価としては加速試験による目視観察が行われているが定量化が難しい．そこで劣化過程を非破壊かつ連続的に測定する方法として光音響法と交流法を用い腐食分布の定量化を目的とした．

2．実験方法

試料　電気亜鉛メッキ（亜鉛コート量10,20g/m²）にエポキシ系カチオンＥＤ（20μm）塗装したものにクロスカットを与え，乾湿繰り返し試験（CCT）を行い，試験開始後 1,3,7,28 日後の試料をサンプリングした．

光音響測定　アルゴンレーザーの断続光を，対物レンズで絞り込み，XYステージ上の試料に照射した．試料の裏面にはセンサーとして圧電・焦電性に優れたＰＶＦ膜を貼り合わせた．クロスカット部周辺の40x40の測定点を走査間隔10～200μmで順次走査した．

インピーダンス測定

試料に直径6cmのガラスセルをクランプで固定し，3%NaCl水溶液を満たし，３電極法により1mHz～100kHzの周波数域で測定した．

3．結果と考察

光音響測定　ＰＡ信号および位相差をマッピングすることにより，クロスカット部および膨れに対応したデータが得られた．カット部からの塗膜下腐食の進行度を評価するために，Fig.1にクロスカットと垂直に走査したときのＰＡ信号の変化を示す．カット部と塗膜の境界で塗膜下腐食の進み具合に対応した信号の変化がみられた．Fig.2に試験時間とＰＡ信号のひろがり（腐食による塗膜剝離幅）の関係を示す．腐食の進行にともない平均値，および標準偏差も増加しており，加速試験の初期段階での塗膜下腐食速度の定量化が可能であることがわかる．

インピーダンス測定　クロスカットにより素地金属が露出しているため，測定されるインピーダンスはその周辺の腐食反応に対応している．それゆえ，電気二重層容量と剝離面積との相関が予想される．腐食の進行に伴い静電容量の増加が見られ，ＰＡ信号のひろがりとの相関関係を検討している．

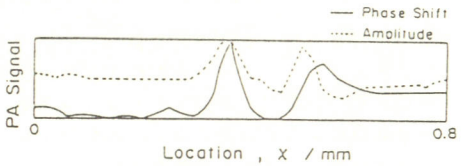


Fig.1 Change of PA signal across cross scribe.
time; 1day ,scanning step; 20μm

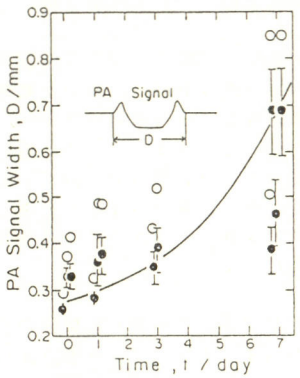


Fig.2 Relationships between PA signal width, D and accerated testing time
mean value,●;maximum value,○

2A29

タンニン酸の腐食抑制効果

（東京理科大学理工学部、*オルガノ）○川瀬哲也、城元孝之、湯浅　真、関根　功、
和気敏治*、今濱敏信*、柴田芳昭*

Effect of Corrosion Inhibition by Tannic Acid

T.Kawase,T.Shiromoto,M.Yuasa,I.Sekine,T.Wake*,T.Imahama*,Y.Shibata*
(Faculty of Sci. & Tech., Sci. Univ. of Tokyo, *Japan Organo Co., Ltd.)

1．目的　ボイラー水の代表的な脱酸素剤であるヒドラジンではその毒性が、また、亜硫酸ナトリウムでは溶解性蒸発物の増加が問題となっている。そこで、本研究では天然物高分子であるタンニン酸に注目し、その腐食抑制効果を室温及びボイラー実環境に対応したオートクレーブ中で評価した。

2．方法　用いたタンニン酸は中国産の五倍子から得たものである。試験には軟鋼(SS 41)を用い、測定条件は室温(25℃、大気圧)、オートクレーブ(180℃、9.3kgf/cm²)でpH 7及び11とした。測定としては、脱酸素速度、酸素還元量、腐食重量減試験(浸漬期間；室温 7日、オートクレーブ 3日)、電気化学的測定(分極曲線、自然電位の経時変化)及び表面分析を行った。

3．結果　タンニン酸の脱酸素速度は中性付近では非常に遅いが、pH 11に調整すると急激に速まった。脱酸素剤として考えた場合、タンニン酸はアルカリ条件下で用いなくては効果は少ない。室温での腐食重量減試験では中性、アルカリ性のいずれの場合もタンニン酸濃度の増加と共に腐食速度は低下し、270mg/l付近で最大抑制率を示した。電気化学的測定よりpH 7ではカソード抑制型、pH 11では不動態型インヒビターとして働くと考えられる。またオートクレーブ中での腐食重量減試験(図１)でもタンニン酸濃度の増加と共に腐食速度は低下し、100mg/l付近で最大抑制率を示した後腐食速度は増加した。オートクレーブ中での分極曲線(図２)より、ボイラー実環境では、タンニン酸の金属を不動態化させる力は弱くアノード、カソード両反応を抑制する混合型インヒビターとして作用すると考えられる。よって、腐食電位はいずれの溶液でも約-400mVとなり差は見られなかった。さらに、浸漬24時間後の自然電位はブランク溶液では-174mVと活性域に移行したのに対し、135mg/lタンニン酸添加溶液では-441mVとカソード域に移行した。つまり、ボイラー実環境ではタンニン酸はアノード、カソード両反応を抑制するが、経時的によりカソード反応を抑制するようになり自然電位を卑な方向に移行させたものと考えられる。

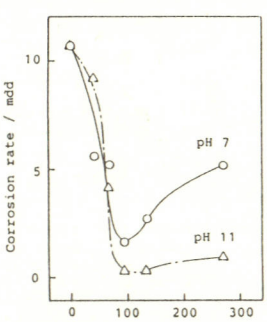


Fig. 1 Corrosion rate vs. tannic acid concentration in autoclave.

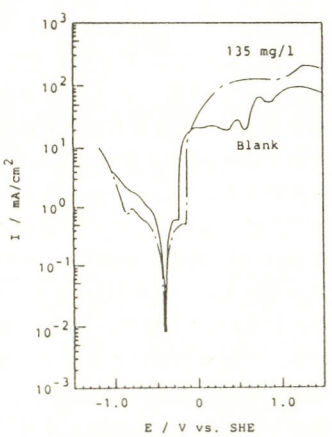


Fig. 2 Polarization curves at pH 11 in autoclave.

0.5M NaCl水溶液中での鉄に対するn－オクチルメルカプトプロピオン酸ナトリウムの腐食抑制機構

2A30

慶應義塾大学理工学部　○山元 裕一　西原 寛　荒牧 国次

Corrosion Inhibition Mechanism of Sodium 3-(S-n-octylmercapto)propionate for Iron in an Aqueous Solution Containing 0.5M Sodium Chloride

Y. Yamamoto, H. Nishihara, K. Aramaki (Keio Univ.)

1．緒言　強い腐食環境下にある海水のような塩化物イオンを多く(3wt%)含む中性水溶液中での鉄に対する腐食抑制剤として、Sodium 3-(S-n-octylmercapto)propionate（ＳＯＭＰ）$CH_3(CH_2)_7S(CH_2)_2COONa$が有効であることを報告した[1]。

一般的に、この化合物の腐食抑制機構として、この化合物が持つ-O⁻と-S-が溶出した鉄イオンと結合して六員環を作ってキレート化合物ができ、鉄表面に沈殿皮膜を形成すると考えられているが、Fe-Sの結合は確認されていない[2]。本研究では、先の鉄キレート化合物の存在とその表面分布を分光学的に明らかにすることを目的として、ＥＰＭＡ，ＩＲ，ＸＰＳ等による表面解析を行った。更に、電気化学的測定の結果と併せて、この腐食抑制剤の鉄に対する腐食抑制の作用機構を表面状態と皮膜構造から検討した。

2．実験　1×10^{-3}M ＳＯＭＰを含む0.5M NaCl水溶液に鉄ディスク（純度：99.9%）を開放系30℃で72時間浸漬した後、ＸＰＳ測定を行った。また、24時間浸漬したものでＥＰＭＡ測定を行った。更に、ＳＯＭＰを含む0.5M NaCl水溶液に鉄電極（純度：99.99%）を開放系30℃で浸漬して自然浸漬電位の経時変化を測定した。併せて、鉄イオン(Fe^{3+})とＳＯＭＰから生ずる沈殿のＩＲも測定した。

3．結果　ＥＰＭＡの結果からＳＯＭＰが主に存在しているのは、塩化物イオンが起こす孔食によって鉄が溶け出すピットの周辺であった。ＳＯＭＰを含む0.5M NaCl水溶液に浸漬した鉄電極の自然浸漬電位の経時変化の結果をFig.1に示す。Fig.1の電位の変化は鉄の溶け出しとその修復に起因するものと考え、先のＥＰＭＡの結果と密接な関係があると考察した。次に、ＳＯＭＰ、及び鉄イオン(Fe^{3+})とＳＯＭＰから生じた沈殿のＩＲをFig.2に示す。$1559cm^{-1}$が$1528cm^{-1}$(Ⅰ)と$1595cm^{-1}$(Ⅱ)に、$1424cm^{-1}$が$1444cm^{-1}$(Ⅰ)と$1412cm^{-1}$(Ⅱ)に、それぞれ沈殿生成によって変化した。(Ⅰ)は-ＣＯＯ⁻の二つのＯが一つの鉄に配位したbidentate[3]、(Ⅱ)は橋かけで二つの鉄に配位したbridging[3]の構造を持つ化合物の生成を示唆した。以上の結果から前述の六員環キレート化合物の生成は認められず、異なる構造を持つ沈殿皮膜であると考察した。

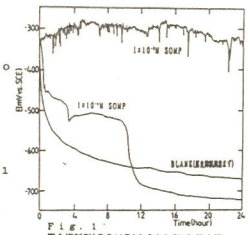


Fig. 1
腐食抑制剤(ＳＯＭＰ)を含む0.5M NaCl水溶液に浸漬したFeの自然浸漬電位の経時変化

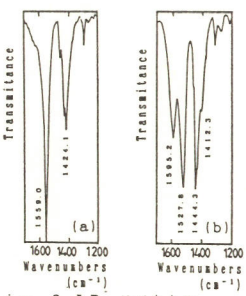


Fig. 2 IR スペクトル
(a) ＳＯＭＰ（腐食抑制剤）
(b) Fe^{3+}とＳＯＭＰから生じた化合物

（参考文献）
1) 山元，西原，荒牧，日本化学会第59春季年会予稿集，p58(1990)
2) K.Aramaki et al.,Boshoku Gijutsu,33,683(1984)
3) K.Nakamoto,'Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds',p232,Wiley,New York,(1978)

テルミット法で合成したＺｒＮ微粉末の電気泳動電着による回収・精製

2A31

（埼玉大学工学部）　○小林秀彦，加藤巳幸，三田村 孝

Purification and Its Recovery of Synthesized ZrN Fine Powder Using Electrophoretic Deposition

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

1．目　的

遷移金属の非酸化物セラミックスとしては，主に窒化物系，炭化物系及びホウ化物系がある．これらの非酸化物セラミックスの多くは，高融点，高硬度，金属並の導電性を有する物質として知られている．このようなセラミックスの微粉末合成の一つに，自己燃焼型のテルミット法がある．Ｍｇを還元金属とするテルミット法により，1000℃以下の比較的低温でＺｒO_2から合成したＺｒＮは平均粒子径：30nm，比表面積：$31m^2/g$の微粉末であった．しかしながら，この際に用いた多量のＭｇがＭｇＯとしてＺｒＮ粉末中に共存するために，この副生成物の効果的な除去操作が大きな問題となっている．そこで本研究では，副生成物のＭｇＯの酸洗溶出除去及び合成したＺｒＮの導電性と微粉末に着目して，電気泳動電着法によるＺｒＮ微粉末の回収と精製を行い，その電着条件を検討した．

2．方　法

○ＺｒＮ粉末合成；ＺｒO_2とＭｇを所定モル比（Mg/ZrO_2=２～５）で混合し，200ml/minの窒素ガス流通下で，所定温度（600～1000℃），所定時間（15～300min）反応させて，ＺｒＮ粉末を合成した．副生成物のＭｇＯをHNO_3（0.1～２Ｍ）で酸洗溶出除去した後，アセトンで洗浄，乾燥させた．

○ＺｒＮの電気泳動電着；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てＺｒＮ粒子を電着させた．電気泳動電着実験は一定の印加電圧下で行い，電着量は電着前後の重量変化の測定によった．

3．結　果

ＺｒＮ粒子の電着量は分散媒中のＺｒＮ粒子濃度に比例して増加するが，高粒子濃度側では電着量は飽和する傾向を示した．図１には，ＺｒＮ粒子の電着量の経時変化を示す．電着量は電着時間に比例して増加するが，ＺｒＮ粒子濃度の関係と同様に，電着時間が長くなると飽和する傾向を示した．これらは，電解浴の導電率の上昇に伴う電解電流の増加あるいはZrN電着層の凝析阻害に伴うガス発生によるものと考えられる．また，酸洗処理時の硝酸濃度の電着量に及ぼす影響は分散媒中でのＺｒＮ粒子の凝集によるものであることが分かった．このように，電気泳動電着法の電着因子を制御することで，ＺｒＮ懸濁溶液からのＺｒＮ粒子の回収および精製が容易となった．

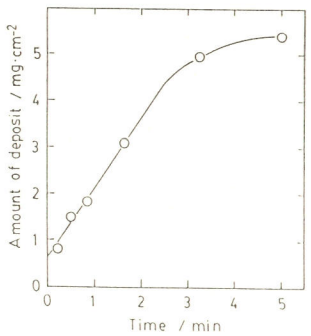


図 電着時間とＺｒＮ粒子の電着量の関係
ＺｒＮ粒子濃度：20mg·cm⁻³
印加電圧：20V
１Ｎ HNO_3

B 会 場

シンポジウム：

生物工学、生物電気化学に関する新しい展開

1B03～1B31
2B03～2B18

フリージングポテンシャルの振動現象：エタノール効果

1B 03　（千葉大学・理学部）尾関寿美男　指田則和　筧和則　鈴木孝臣　金子克美

Oscillayory Freezing Potential : Ice-Solution Interface

S.Ozeki, N.Sashida, K.Kakei, T.Suzuki, K.Kaneko (Chiba Univ.)

1．希薄な電解質水溶液が凍結するときに、氷と溶液の界面に電位差が生じる。この電位差は「フリージングポテンシャル（ＦＰ）」と呼ばれているが、凍結速度など多くの条件に依存するために、詳細な発生メカニズムは明らかではない。我々はLiCl水溶液のＦＰの微細構造　を調べ、EtOH添加による電位振動から、ＦＰ発生機構を考察した。

2．Fig.1にＦＰ測定用のセルを示す。セル本体はテフロン製で、電極には白金を用いた。上部電極はマイクロメーターに固定されたガラス管に封入されており、電極間距離を正確に設定できる。溶液の冷却は、液体窒素もしくは低温窒素ガスで冷却された銅ブロックによって行った。冷却速度は、それぞれ50K/min,0.75K/minである。電位および熱電対からの出力を、Fig.2に示すように、差動入力型のアンプで増幅後、A/Dコンバーターを介してコンピューターに入力し、1ms、精度5mVで測定した。

試料溶液には2.0×10^{-4}mol/ℓ LiClの水溶液および水－EtOH混合溶媒の溶液を用いた。また電極間距離は10mmとした。

3．Fig.3,4はそれぞれ、水溶液系および0.001%EtOH系でのＦＰの時間変化である。高温度勾配で冷却した場合(A)は、EtOHを添加すると、電位変化の全体的なパターンは変化しないが、電位の振動が発生している事がわかる。それに対して低温度勾配(B)では、電位発生の初期段階は似ているものの、EtOHを加えた系では長時間にわたって電位が振動しながら発生し続けており、周期も高温度勾配のものに比して長くなっている事がわかる。

水溶液系の電位発生は、従来言われているように[1]Cl^-イオンの選択的取り込みによる電荷分離と、氷デンドライト間に捕らえられたLi^+を過剰に含む溶液が氷結し、全体として電荷を中和する２つの過程が関与しているものと考えられる。電荷分離を解消する機構には、界面でのプロトン交換も考えられる[2]。EtOH添加効果は、この濃度では溶液の熱力学量や誘電率は、水に比してほとんど変化しないことから、イオン－EtOH間もしくはイオン－イオン間の相互作用が、ＦＰの振動に関与していると考えられる。また、電解質やエタノールの添加による氷構造の変化も考慮する必要がある。

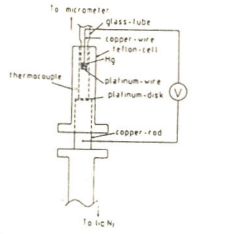


Fig.1
The apparatus for measurment of freezing potential

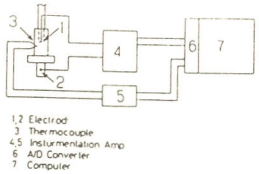


Fig.2
The block diagram of measuring system

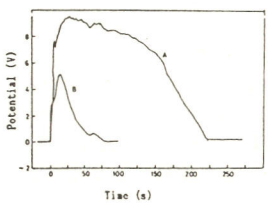


Fig.3
Variation of freezing potential with time
2.00×10^{-4}mol/ℓ LiCl (aqueous solution)
A : High freezing speed
B : Low freezing speed

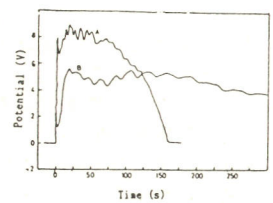


Fig.4
Variation of freezing potential with time
2.00×10^{-4}mol/ℓ LiCl (0.1% Ethanol)
A : High freezing speed
B : Low freezing speed

参考文献

1) H.R. Pruppcher, E.H. Steinberger, T.L. Wang, J. Geophys. Res., 73, 571(1968).
2) Vernon LeFebre, J. Colloid Interface Sci., 25, 263(1967).

片側を脂質二分子膜とした薄層セルを用いる脂質二分子膜のキャラクタリゼーション

1B 04　東北大（工）○山田　弘、末永智一、内田　勇

Characterization of bilayer lipid membrane(BLM) by thin layer electrochemistry

H.Yamada,T.Matsue,I.Uchida (Tohoku Univ.)

1)生体内において脂質二分子膜は細胞質を保持するだけでなく生体物質の選択的透過膜として、また光合成、呼吸ではそれらを触媒する一連の酵素を担持し、かつ反応場として機能している。我々は脂質二分子膜の新しいｷｬﾗｸﾀﾘｾﾞｰｼｮﾝの手法として片側を脂質二分子膜、もう一方を電極とする薄層ｾﾙを用いる手法を考案した。まず手始めに各種ﾚﾄﾞｯｸｽの膜透過について検討を行ったので報告する。

2)脂質二分子膜は大豆ﾚｼﾁﾝのn-ﾃﾞｶﾝ溶液(20mg/ml)を水中にてﾌﾛﾝｼｰﾄにあけた直径約2mmの小穴に塗り付けることにより作製した。二分子膜の形成は色の変化および電気容量により確認した。直径0.85mmのｸﾞﾗｯｼｰｶｰﾎﾞﾝ電極をﾏｲｸﾛﾏﾆｭﾋﾟﾚｰﾀｰを用い、実体顕微鏡観察下において膜に接近させることにより薄層ｾﾙとした。この薄層ｾﾙを用いﾌｪﾛｾﾆﾙﾒﾀﾉｰﾙ(FMA)、$Co(phen)_3^{2+}$、$Fe(CN)_6^{4-}$の膜透過を検討した。

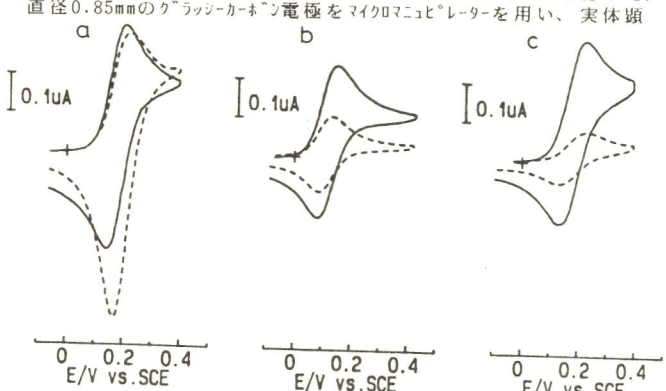


Fig.1.CVs of 0.5mM a)FMA,b)$Co(phen)_3^{2+}$, c)$Fe(CN)_6^{4-}$.Scan rate;20mV/s.
(——)semi-infinite condition.(－－－)thin layer cell.

3)Fig.1に各種ﾚﾄﾞｯｸｽについて電極を膜に近づけたとき(点線)、膜から十分離したとき(実線)のｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾓｸﾞﾗﾑ(CV)を示す。膜の両側のFMA、$Co(phen)_3^{2+}$、$Fe(CN)_6^{4-}$の各濃度は等しい。膜と電極の距離はほぼ同程度としてある。膜に電極を近づけたとき、$Co(phen)_3^{2+}$、$Fe(CN)_6^{4-}$ではﾋﾟｰｸ電流値は減少し薄層ｾﾙの挙動に近づいた。従って、この物質はほとんど膜を透過しないことがわかる。しかしFMAでは酸化ﾋﾟｰｸ電流は拡散に起因するのﾃｰﾙをひき、一方還元ﾋﾟｰｸ電流は膜から十分遠いときより増加し拡散のﾃｰﾙをひかない薄層ｾﾙの挙動が観られた。これは還元型FMAは疎水性が比較的高いので膜を透過し電極へと還元型FMAが供給されるが、酸化型FMAは正の電荷を持ち膜を透過できないためである。Fig.2に膜に電極を近づけたときの$Co(phen)_3^{2+}$のCVおよび電極と膜の距離9μmとしてﾃﾞｼﾞﾀﾙｼﾐｭﾚｰｼｮﾝにより計算した結果を示す。ｴｯｼﾞ効果のため若干のずれはあるがほぼ実験の結果と一致している。以上のように膜と電極の正確な距離の見積は膜を透過しないﾚﾄﾞｯｸｽのCVをﾃﾞｼﾞﾀﾙｼﾐｭﾚｰｼｮﾝにより求めることができる。

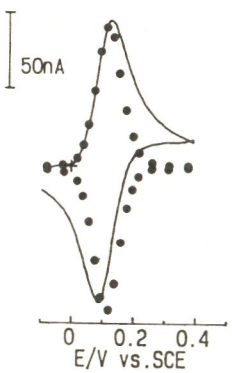


Fig.2.CV of 0.5mM $Co(phen)_3^{2+}$ with thin layer cell.(——)experimental reult.
(●)calculation.

ヌクレオシドオキシダーゼ固定化p-ベンゾキノン-カーボンペースト電極のヌクレオシド酸化に伴う還元電流応答

1B 05

京都大学農学部，大塚食品琵琶湖研・　○池田篤治，磯野義員・，千田貢

Nucleoside Oxidase-Modified Carbon Paste Electrode Containing p-Benzoquinone. Cathodic Current Response to Nucleoside.

Tokuji Ikeda, Yosikazu Isono, and Mitsugi Senda (Kyoto University, Otsuka Foods)

1　目的:　新しく Pseudomonas maltophilia LB-86 から単離された酵素，ヌクレオシドオキシダーゼ，(ＮＯＤ)，は酸素存在下でイノシンなどのヌクレオシドを次式

Inosine + $1/2O_2$ ⟶ Inosine-5'-aldehyde + H_2O

Inosine-5'-aldehyde + $1/2O_2$ ⟶ Inosine-5'-carboxylic acid

に従ってヌクレオシド５' カルボン酸にまで酸化する。　このときハイドロキノン，(ＢＱH_2)，が存在するとヌクレオシドの酸化と同時にＮＯＤはさらに酸素を消費してＢＱH_2をＢＱに酸化する。即ちラッカーゼ様活性を示す。この風変りな酵素の性質を利用してヌクレオシドの酸化をＢＱの電極還元反応と共役させ，ヌクレオシドにたいし還元電流応答を示す新しいタイプの酵素電極を構成しその機能評価を試みた．

2　方法:　ＮＯＤ[1]を我々の方法[2]に従ってＢＱを含んだカーボンペースト電極上に透析膜で覆うことによって固定化した．この電極をpH6.5のリン酸緩衝液中にいれ，温度２５° Ｃ，三電極方式で電気化学測定を行った．不使用時この電極はpH6.5のリン酸緩衝液中５° Ｃで保存した．

3　結果:　図１にこの電極でのサイクリックボルタンメトリーの結果をしめす．電極は緩衝液中でＡにしめすように電極にトラップされたＢＱのＢＱH_2への還元およびＢＱへの再酸化にもとずく還元酸化波をあたえる．ここで溶液中にイノシンを加えるとサイクリックボルタンモグラムはＢのように変化する．還元波のピークの電位，-0.1Ｖ，より負の電位領域でカソーディック電流の増加がみられる．これは電極で生成したＢＱH_2が酵素のラッカーゼ機能によってＢＱに酸化されエレクトロカタリティック増幅がおこるためと考えられる．電極の電位を-o.2Ｖに固定して緩衝溶液中にイノシンを添加してゆくと図２に示すようにイノシンの濃度に依存して還元電流が増大する．この定常電流の挙動について述べる．

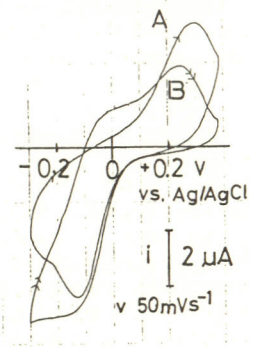


図１

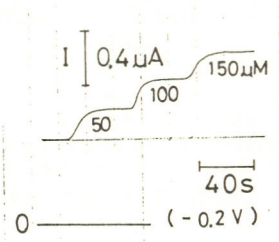


図２

[1]Y.Isono,T.Sudo,M.Hosino, Agric.Biol.Chem.,53,1671(1989);Y.Isono,MHoshino,Agric.Biol.Chem.,53,2197(1989).
[2]T.Ikeda,H.Hamada,K.Miki,M.Senda,Agric.Biol.Chem.,49,541(1985).

核酸塩基の界面電気化学挙動とその応用の可能性

1B 06

(熊本大・工) ○谷口　功 ・ 栄永麻里 ・ 屋宜和成

Interfacial electrochemistry of bases of nucleic acids and DNA.

I. Taniguchi, M. Einaga, K. Yagi (Kumamoto Univ.)

1．核酸は生体系に於ける情報素子であり、その構造や状態の解析は、生体メカニズムの理解や DNAに基づく医療診断などの観点から極めて興味深い。核酸を構成するアデニン、シトシン、チミン、グアニン等の塩基は、電気化学的に活性であり、特に核酸の二重ラセン構造の損傷が生じ、塩基が核酸分子表面に露呈した場合、この核酸塩基に基づく電気化学的情報が得られることが期待される。本研究では、電気化学的手法を用いた DNA 損傷評価の可能性を検討するため、核酸構成塩基や DNAについてそれらのボルタモグラム及び SERS 測定を行った。

2．ボルタモグラムの測定は、グラファイト電極を用いて、CV 法及び微分パルス(DPP)法によって行った。また SERS スペクトルは、Ar^+ レーザー(514.5 nm)を励起光として銀電極上の吸着種について測定した。

3．プリ系塩基であるアデニン、グアニン及びピリミジン系塩基であるシトシン、チミンは、グラファイト電極でそれぞれ 1.1, 0.7 及び 1.4, 1.15 V (vs. SCE) 付近に非可逆な酸化波を示す。この酸化ピークは金、銀、白金のような金属電極上では明確ではなく、グラファイト電極上では、各塩基が強く吸着することによって明確な酸化波が得られるものと考えられる。このことは、ボルタモグラムのピーク電流値が試料濃度に対して単純に直線的増加を示さないことや、濃度によって酸化電位がシフトする事からもうかがわれる。また一般的にこれらの塩基の電極反応には、後続化学反応が含まれることから複雑な電気化学挙動を示す。特に、pHによるピーク電位や電流値の挙動は、各塩基で特徴的である。通常 CV法では、10 μM 程度が検出限界となるが、DPP 法ではさらに1～2桁検出限界濃度を低下させることができる。一方、銀電極上での SERS スペクトルも、各塩基で特徴的なシグナルを与える(Fig. 1)。これらの結果を参考にして DNA(Salmon Sperm, Wako)について検討したところ、ボルタモグラムにグアニン、アデニンに基づくと考えられる（ピーク電位及び電位の pH シフト等より）酸化ピークが認められた。SERSシグナルもアデニン及びグアニンの混合シグナルを与え(Fig. 1)ボルタモグラムの結果と一致している。一方、二重ラセン構造を保持した損傷のないDNA では、ボルタモグラムやSERSシグナルはほとんど認められない。

DNA の熱変性の様子などからDNAのシグナルは、DNA二重ラセン構造の損傷部分に基づくものと考えられる。これらの結果は、電気化学シグナル及び分光電気化学シグナルを詳細に検討することで DNA損傷状態についての情報が得られる可能性を示している。

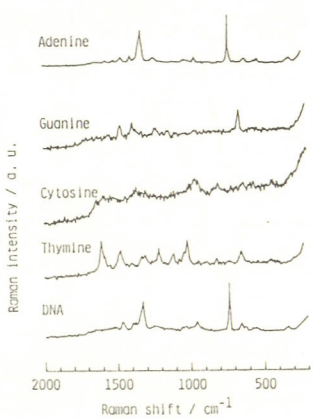


Fig. 1. SERS spectra of bases and DNA (Salmon sperm) at an Ag electrode. 0.1 M KCl + phosphate buffer solution (pH 7); -0.4 V (vs. SCE)

ＤＮＡと結合したルシゲニンの電気化学発光に関する研究

1B 07　（東工大　生命理工）　碇山　義人、　○田口　芳昭、　篠原　寛明、　相澤　益男

Study on the Electorochemiluminescence of DNA Binding Lucigenin

Y. Ikariyama, ○Y. Taguchi, H. Shinohara, M. Aizawa (Tokyo Inst. of Tech.)

１、目的

アクリジンオレンジ、エチジウムブロミド等の蛍光色素は二本鎖ＤＮＡにインターカレートすることが知られている。我々は、これらの色素がＤＮＡにインターカレートすると蛍光特性が変化することに着目し、これをＤＮＡ複製のリアルタイム測定やＤＮＡに作用する薬剤の一次スクリーニングに利用できることを示した[1]。本研究ではアクリジン化合物の一種であるルシゲニンに着目した。ルシゲニンは、中性緩衝溶液中において電気化学発光し、二本鎖ＤＮＡと結合するとその電気化学発光特性が著しく変化することが見いだされた。ＤＮＡと結合したルシゲニンの電気化学発光特性について知るために電極上で発生するスーパーオキシドアニオン等の酸素活性種の発光に対する影響およびタンパク質等の疎水的環境の効果について検討を加えたのでこれを報告する。

２、方法

ＤＮＡとしてλＤＮＡ(10μg/ml)を用い、ルシゲニン(0.5μM)とともに0.2Mトリス緩衝溶液(pH 7.3)に溶解したのち所定の電位を印加し、ルシゲニンの発光をフォトンカウンターで測定した。電位印加は、サイクリックボルタンメトリ法、およびポテンシャルステップ法で行った。

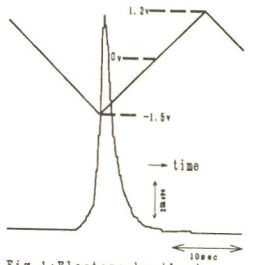


Fig. 1:Electorochemiluminescence of Lucigenin

３、結果

ルシゲニンは、アルカリ水溶液中で過酸化水素の共存下に化学発光することが知られている[2]。ところでルシゲニンの中性緩衝溶液中で電位を+1.2vから-1.5vの範囲で走査したところ、-0.8v付近から発光が観測され、電位の降下とともに増大してゆくことがわかった(Fig.1)。この結果を参考にして電位設定条件を検討したところ、+1.2vと-1.5vの間をステップ的に印加する時、最も大きな発光が得られることがわかった。次にルシゲニンの電気化学発光を種々の物質の共存下で行った(Fig.2)。図からわかるように牛血清アルブミン(BSA)の共存下では発光量が増大し、スーパーオキシドジスムターゼ(SOD)の共存下では減少していることがわかった。この時、負電位では溶存酸素が一電子還元されて電極上でスーパーオキシドアニオン(O_2^-)を発生する。そのためこのスーパーオキシドアニオンがルシゲニンの電気化学発光に深く関与していると思われる。このときの発光量の増大はタンパク質の疎水場でO_2^-が安定化されて引き起こされるものと思われる。またＤＮＡの共存下でルシゲニンの電気化学発光を調べた結果をFig.3に示す。比較のために同一濃度のアデノシン一リン酸(AMP)、ＢＳＡ共存下での発光量も測定した。Fig.3によるとルシゲニンの電気化学発光は、ＤＮＡの共存下でその重量濃度に対し指数的に増大することがわかる。このことは、ルシゲニンが二本鎖ＤＮＡにインターカレートした状態で存在し、電極上で発生したO_2^-はＤＮＡへリックス内部の疎水場に局在化した状態で安定化され、ルシゲニンと反応するために発光するものと思われる。

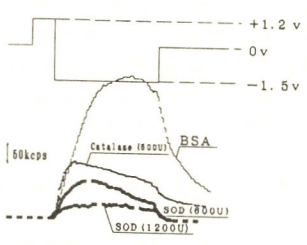


Fig. 2:ECL of Lucigenin

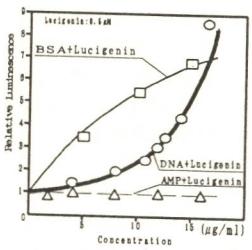


Fig. 3:ECL of Lucigenin in the presense of DNA

１）碇山ほか、日本化学会　第５９回春期年会講演要旨集(1990)
２）K.Gleu and W.Petsch, Angew. Chem. ,48, 57 (1935)

Effective Electron Transfer of PQQ Enzyme in Mediator-coimmobilized Conductive Polypyrrole Electrode

1B 08

G. F. Khan, H. Shinohara, E. Kobatake, Y. Ikariyama and M. Aizawa
Dept. of Bioengineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo.

1. We have recently reported that the electron transfer between a PQQ enzyme (fructose dehydrogenase, FDH) and electrodes occurs directly and reversibly through molecular interface[1]. Conductive polymer (polypyrrole, PP) was employed as a molecular interface between the active site of the enzyme and the electrode surface. Due to the smooth electron transfer through PP network, most of the enzymes on the electrode surface may become electrochemically active. However, we have observed that the response current for D-fructose was lower than the theoretical current calculated from the enzymatic activity of the FDH entrapped PP electrode. In this study, we have incorporated a mediator (ferricyanide, FCN) into the PP matrix by coimmobilizing FCN and FDH to improve the electron transfer of this enzyme electrode.

2. A monolayer FDH was prepared on a clean Pt electrode by applying a potential of 0.5 V (vs. Ag/AgCl) for ten min in a pH 6.0 buffer solution containing 5 mg/ml FDH. After cleaning with water, pyrrole polymerization (2 mC/cm^2) were carried out for FCN immobilization at a potential of 0.7 V in a 0.1 M KCl solution containing 10 mM FCN and 0.1 M pyrrole.

3. The differential pulse voltammograms (DPV) of PP/FDH/Pt and PP/FCN/FDH/Pt electrodes in a pH 4.5 McIvaine buffer solution are presented in Fig.1. The DPVs of both electrodes exhibited a pair of oxidation and reduction peaks at a redox potential of 0.07 V. The magnitude of peak current of a PP/FCN/FDH/Pt electrode was about 2 times greater than that of a PP/FDH/Pt electrode, mainly due to the oxidation and reduction of the mediator. Figure 2 shows a pair of calibration curves for D-fructose using these two electrodes at 0.4 V. The response current of the PP/FCN/FDH/Pt electrode was about 4 - 5 times greater than that of the PP/FDH/Pt electrode, indicating a highly effective electron transfer mediation by FCN. The proportionality range of the curve of the PP/FDH/Pt electrode was from 10 μM to 10 mM. However, in the case of the PP/FCN/FDH/Pt electrode the calibration curve was parabolic shape, due to the loss of the low molecular mediator from PP matrix in course of time when polypyrrole thickness was very thin (2 mC/cm^2).

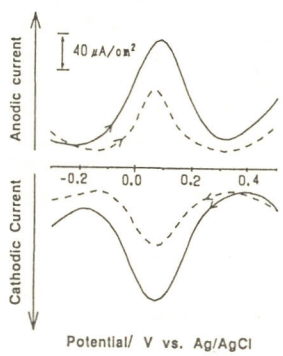


Fig. 1 DPVs of PP/FDH/Pt (---) and PP/FCN/FDH (——), Scan rate = 10 mV/s, Amplitude = 50 mV, Interval = 1 s.

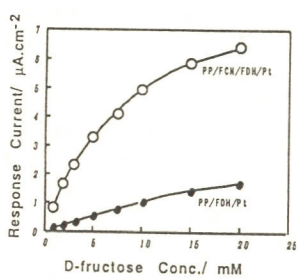


Fig. 2 Calibration curves for D-fructose at a potential of 0.4 V (vs. Ag/AgCl) at 37°C in pH 4.5 McIvaine buffer solution.

Reference: 1. G. F. Khan, H. Shinohara, Y. Ikariyama and M. Aizawa, "Proc. of the 3rd Internatl. Meeting Chem. Sensors" September 1990, Cleveland, Ohio, USA.

酸化酵素／電極系でのカテコール誘導体の増幅測定

1B09　（繊維高分子材料研究所）○水谷文雄，矢吹聡一，浅井道彦

Amplified Current Responses for Catechols at Oxidase/Electrode Systems

Fumio MIZUTANI, Soichi YABUKI and Michihiko Asai, Research Institute for Polymers and Textiles

1.緒言　先に，演者らはｸﾞﾙｺｰｽ酸化酵素(GOD)固定化膜で被覆したｸﾞﾗｯｼｰｶｰﾎﾞﾝ(GC)電極上でｶﾃｺｰﾙｱﾐﾝ類の高感度測定が可能なことを示した[1]．ｶﾃｺｰﾙｱﾐﾝが電極上で酸化されてｷﾉﾝ誘導体となり，ついでGOD反応によりｷﾉﾝ誘導体からｶﾃｺｰﾙｱﾐﾝが再生されるというｻｲｸﾙを利用した増幅測定法である．ただし，電流の増幅率はｶﾃｺｰﾙｱﾐﾝの種類に大きく依存していた．ここでは，この依存性の原因についての知見を得ることを目的として種々の酵素，ｶﾃｺｰﾙ誘導体の組合せについて増幅測定を試みた．

2.実験　酵素としてGODの他，乳酸酸化酵素(LOD)あるいはｸﾞﾙﾀﾐﾝ酸酸化酵素(GlOD)を利用した．酵素をGC電極上に固定化した，あるいはfreeの状態で，約10種類のｶﾃｺｰﾙ誘導体の酸化電流と酵素基質濃度との関係を調べた．酵素固定化はPVA-SbQ[2]を利用する方法で，得られた固定化膜の厚さは，20-50umである．又，溶液はAr飽和の0.1Mﾘﾝ酸緩衝液(pH 7，25℃)とした．

3.結果　表1は，3種の酵素固定化電極でのｶﾃｺｰﾙｱﾐﾝ測定における増幅率を示している．増幅率は，電極電位0.5V(vs.Ag/AgCl)で，10uMｶﾃｺｰﾙｱﾐﾝを添加した後の電流増加Δi_1を記録し，次いで10mMの酵素基質(ｸﾞﾙｺｰｽ，乳酸，ｸﾞﾙﾀﾐﾝ酸)を添加して電流増加Δi_2を記録したとき，$(\Delta i_1+\Delta i_2)/\Delta i_1$で与えられる．表1から明らかな通り，3種の電極のいずれにおいても増幅率は，ﾄﾞｰﾊﾟﾐﾝ＞ﾉﾙｱﾄﾞﾚﾅﾘﾝ＞＞ｱﾄﾞﾚﾅﾘﾝで表された．

表2は，0.1mMｶﾃｺｰﾙ誘導体及び3mg/ml GODを含む緩衝液中でｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘｰ(電位掃印速度10mV/s)を行って，ｱﾉｰﾄﾞﾋﾟｰｸ電流$\Delta i_{a,1}$を求め，次いで溶液中に0.13Mｸﾞﾙｺｰｽを添加後，同様にしてｱﾉｰﾄﾞﾋﾟｰｸ電流$\Delta i_{a,2}$を求めた場合の$\Delta i_{a,1}/\Delta i_{a,2}$の値を示している．ｸﾞﾙｺｰｽ無添加の場合に多少でも，ｷﾉﾝからｶﾃｺｰﾙ再生に基づくｶｿｰﾄﾞ電流の観測されたｸﾞﾙｰﾌﾟ(A)では，ｶｿｰﾄﾞ電流の認められないもの(B)に比べて，$\Delta i_{a,1}/\Delta i_{a,2}$値は大きい．

これらの結果は，ｶﾃｺｰﾙ誘導体測定の増幅率の大きさは，その酸化型(ｷﾉﾝ誘導体)と酵素との間のinteractionにより決定されると言うよりはむしろ，単に酸化型の安定性に強く依存するものであることを示唆している．

【文献】[1]Mizutani et al., Biosensors & Bioelectronics, submitted; 水谷，矢吹，浅井，電化協会57回大会1A22. [2]K. Ichimura, J.Polym.Sci.,Polym.Chem.Ed., 22, 2817(1984).

表1

	GOD電極	LOD電極	GlOD電極
ﾄﾞｰﾊﾟﾐﾝ	64	45	25
ﾉﾙｱﾄﾞﾚﾅﾘﾝ	60	40	15
ｱﾄﾞﾚﾅﾘﾝ	1.9	2.1	1.5
(酵素膜厚	50	35	20 um)

表2

ｸﾞﾙｰﾌﾟ	ｶﾃｺｰﾙ或は誘導体	$\Delta i_{a,1}/\Delta i_{a,2}$
A	ｶﾃｺｰﾙ	18
	ﾄﾞｰﾊﾟﾐﾝ	17
	3,4-ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼﾌｪﾆﾙｸﾞﾘｺｰﾙ	10
	ﾉﾙｱﾄﾞﾚﾅﾘﾝ	6.8
	3,4-ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼﾌｪﾆﾙ酢酸	3.1
	3,4-ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼﾏﾝﾃﾞﾙ酸	2.1
B	ｲｿﾌﾟﾛﾃﾚﾉｰﾙ	1.6
	ｱﾄﾞﾚﾅﾘﾝ	1.3
	3,4-ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼﾌｪﾆﾙｾﾘﾝ	1.3
	ﾄﾞｰﾊﾟ	1.2

ハイドロキノン共存導電性グルコースオキシダーゼ膜の作製

1B10　（繊維高分子材料研究所）○矢吹聡一，水谷文雄，浅井道彦

Preparation of electroconductive glucose oxidase membrane containing hydroquinone.

So-ichi Yabuki, Fumio Mizutani, Michihiko Asai (Research Institute for Polymers and Textiles)

1．目的　我々は既に，グルコースオキシダーゼ（ＧＯＤ）を包括したポリピロール膜を作製し，ＧＯＤとポリピロール間の電子移動が起こることを確かめた[1]．導電性ＧＯＤ膜をブドウ糖のセンシングに用いるため，メディエーターであるハイドロキノンを共存した導電性ＧＯＤ膜を作製した．またキノンの膜への導入法として，導電性ＧＯＤ膜をクロラニル溶液で処理し，この膜のブドウ糖に対する電流応答も併せて検討した．

2．方法　ハイドロキノン共存導電性ＧＯＤ膜の作製　充分に脱酸素した0.1 M ピロール，50 mM ハイドロキノン，0.1 M 塩化カリウム水溶液に，ＧＯＤ（5 mg/ml，東洋紡製，Grade II，100 u/mg）を溶かした．浸漬した0.5 mmφ，長さ10 mm の白金線に+1.0 V vs. Ag/AgClを印加し電気化学重合を行い，導電性ＧＯＤ膜を得た．この際の通電電気量は50 mC であった．

導電性ＧＯＤ膜のクロラニル処理　前述とほぼ同じ方法で，キノンが含有していない導電性ＧＯＤ膜を作製した．この膜を，0.1 M クエン酸緩衝液（pH=5.5）中に30分間浸漬し，その後10 mM クロラニル（ﾃﾄﾗｸﾛﾛ-1,4- ﾍﾞﾝｿﾞｷﾉﾝ）／アセトニトリル溶液中に１時間浸漬した．次いで，クエン酸緩衝液中に30分間浸漬し，次の測定に供した．

3．結果　キノン共存導電性ＧＯＤ膜の酵素活性を測定した結果，17 mU/cm² の活性を保持していた．これより，キノンによるＧＯＤ活性の阻害はないものと推察された．このキノン共存導電性ＧＯＤ膜を脱酸素した0.1 M クエン酸緩衝液（pH=5.5）中に浸漬し，+0.3 V vs. Ag/AgClの電位を印加した．30分後，溶液中に所定の濃度のブドウ糖を添加すると，酸化電流の増加が認められた（図１●）．これに対して，キノンが共存しない導電性ＧＯＤ膜では，小さな酸化電流しか測定されなかった（図１×）．これより，ポリピロール膜中のキノンが電子メディエーターとして機能していると考えた．

クロラニル処理を行った導電性ＧＯＤ膜の酵素活性を測定した結果，12 mU/cm² の活性を保持していた．このクロラニル処理導電性ＧＯＤ膜に対し，前述と同様にブドウ糖の酸化電流を測定した．その結果，10 mM のブドウ糖を添加すると150 nAの酸化電流増加が認められた．キノンと比較して電流が小さいのは，クロラニルのポリピロールへの導入量が少ないためであると考えられる．これより，クロラニルが膜中で電子メディエーターとして機能することが明らかになった．

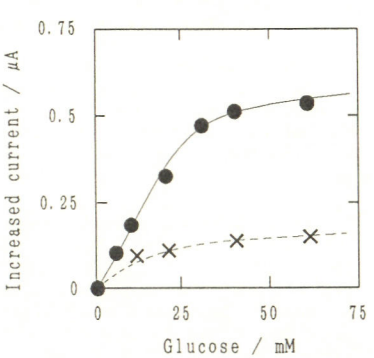


図１　ブドウ糖添加に対する電流増加量

1) S.Yabuki, H. Shinohara, M. Aizawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1989) 945.

半導体加工技術を利用した微量分析用グルコースセンサー

1B11

(ｾｲｺｰ電子工業(株),東京理科大工*1,東大先端研*2)○須田正之,村松　宏,作原寿彦,安宅龍明,内田　隆*1,村上祐二*2,
鈴木正康*2,民谷栄一*2,増田勇三*1,軽部征夫*2

Glucose sensor processed with IC technology for microanalysis

Masayuki Suda,Hiroshi Muramatsu,Toshihiko Sakuhara,Tatsuaki Ataka,Takashi Uchida*1,Yuji Murakami*2,Masayasu Suzuki*2,
Eiichi Tamiya*2,Yuzo Masuda*1,Isao Karube*2 (Seiko Instruments Inc.,*1 Science Univ. of Tokyo,*2 RCAST Univ. of Tokyo)

1.*目的*　近年、シリコン単結晶基板（シリコンウエハー）を異方性エッチング等により加工し、種々のセンサーを作製する研究が広く行われている。本研究では微量分析を目的として、シリコンウエハー上にフォトリソグラフィー，エッチングにより微小な試料セルを設け、その内壁に酵素（グルコースオキシダーゼ）を固定化したグルコースセンサーを開発したので報告する。

2.*センサーの構造と作製方法*　本センサーの構造を図１に示す。本センサーは、シリコンウエハー上に試料セルを有し、電極をパターンニングしたガラス基板がそれを覆う構造となっている。また、シリコンウエハーには試料セルに試料を導入するための試料導入口が設けてある。本センサーの作製方法は、まずシリコンウエハーの鏡面研磨面に幅100μm，長さ5mmの試料セルを異方性エッチングを利用して作製した後、裏面より同様に異方性エッチングにより試料導入口，および電極とのコンタクトホールをあける。電極は、鏡面研磨したPYREX®ガラス上にクロム200Å，金2000Åを蒸着し、これをフォトリソグラフィーによりパターンニングした。電極の幅は200μmである。ウエハー，ガラスの加工が終了後、両者の研磨面を張り合わせ、10^{-4}Torr，800℃中に20分間放置し接合した。グルコースオキシダーゼはＢＳＡ，グルタルアルデヒドを用いて、試料セル導入口部分に固定化した。

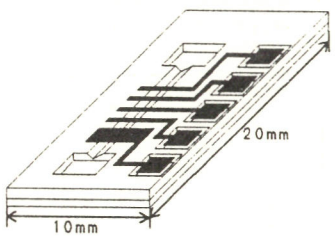


図１　センサーの構造

3.*実験，結果*　本センサーによるグルコース濃度の定量には次のような方法を用いた。まず、センサーを蒸留水で洗浄した後、窒素ガスを吹き付け試料セル内部の溶液を排出させる。その後、試料導入口に5μlの試料をマイクロシリンジにより滴下する。滴下された試料中にグルコースが含まれている場合、試料導入口で酵素反応が起こり過酸化水素が生成する。これが試料セル内へ移動していくので、電極電位をあらかじめ過酸化水素の酸化電位に設定しておけば、図２のような応答曲線が得られる。この応答曲線のピーク電流値を測定とした。図３に本センサーの検量線を示す。測定に要する時間は約１分であった。

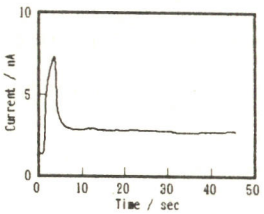


図２　本センサーの応答曲線

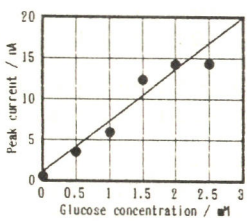


図３　本センサーの検量線

ＩＳＦＥＴ型バイオセンサ用微小送液系の検討

1B12

(日本電気株式会社、防衛医科大学校) ⁰伊藤成史、木村　純、栗山敏秀、篠原志緒、萱嶋信介*、荒井恒憲*、菊地　眞*

Micro-flow analysis equipment for an ISEFT biosensor

N.Ito,J.kimura,T.Kuriyama,S.Sinohara,S.Kayashima,T.Arai,M.Kikuchi
(NEC Corporation, *National Defence Medical College)

1，はじめに　我々はISFET型ｸﾞﾙｺｰｽｾﾝｻの医療応用として、吸引浸出液（以下「SEF」と略す）を用いた無侵襲血糖値測定装置の検討を続けてきた。また、ヒト75g経口糖負荷試験(75gOGTT)を行い、SEFと血液中とでｸﾞﾙｺｰｽ濃度の良好な相関を得ている(1-3)。今回、上記装置の小型・軽量化を目的として、ISFETｸﾞﾙｺｰｽｾﾝｻ測定セルとSEF採取セルを微小な流路によって接続し一体化した装置について検討したので報告する。

2，方法　ｸﾞﾙｺｰｽｾﾝｻはｶﾞﾗｽｴﾎﾟｷｼ基板のﾄﾚﾝﾁ部分に実装し、その上部にｱｸﾘﾙｾﾙを接着して測定セルとした。攪拌は小型ﾏｸﾞﾈﾁｯｸｽﾀｰﾗを測定セル上部に装備して行った。浸出液採取セルは直接四方のﾛｰﾀﾘｰﾊﾞﾙﾌﾞに接着されており、ﾊﾞﾙﾌﾞの出入口は測定セルと減圧用吸引ﾎﾟﾝﾌﾟ、送液ﾎﾟﾝﾌﾟに接続されている(図1)。実際には1のﾎﾟﾝﾌﾟで採取セル内を0.6気圧に減圧し、SEFを採取した。そしてSEFがﾊﾞﾙﾌﾞの回転部分(8μl)以上溜ったとき、ﾊﾞﾙﾌﾞを90度回転させ、緩衝液(20mM HEPES I=0.15 pH7.5)40μlによって測定セル内に送液する。測定セルでは、7倍希釈のｽﾄｯﾌﾟﾄﾌﾛｰ方式にて測定した。また、測定されたｾﾝｻの出力はｿｰｽﾌｫﾛｱ回路を介してﾚｺｰﾀﾞに記録される。この装置により、標準液の繰り返し再現性、ウサギを用いた浸出液中ｸﾞﾙｺｰｽ濃度の測定(図2)を行った。

3，結果　本装置による500mg/dlｸﾞﾙｺｰｽ標準液の繰り返し再現性は、2%以下のCV値が得られた。ウサギによる浸出液中ｸﾞﾙｺｰｽ濃度測定のセンサ応答を図3に示す。その結果本システムによって微小送液系を用いた無侵襲血糖値測定装置の実現可能性が示された。

1)伊藤ら　第7回化学センサ研究会予稿集　p.41(1988)
2)萱嶋ら　第29回日本ME学会論文集　p.82(1990)
3)Ito, N. et al.,Sensors and actuators (1990) B1, 488

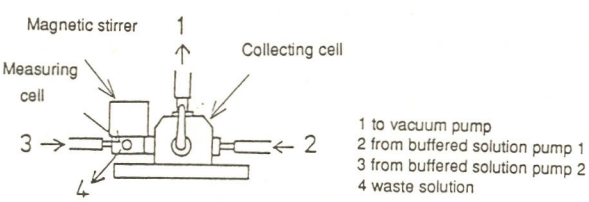


Fig.1 Transcutaneous effusion fluid measurement device

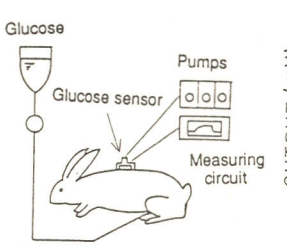


Fig.2 Experimental set-up for glucose monitoring

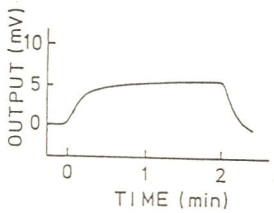


Fig.3 ISFET glucose sensor output for transcutaneous effusion fluid

1B17 白金被覆カーボンファイバー電極を用いた微小バイオセンサーの作製とその特性

（*東大先端研、**Teknolog、***東工大総合理工）○杉浦陽子*、溝下真悟**、秋山明胤***、民谷栄一*、軽部征夫*

Fabrication and Characterization of micro-biosensor by using platinized carbon fiber electrode

Y.Sugiura*,S.Mizosita**,A.Akitane***,E.Tamiya*,I.Karube*（*RCAST,Univ.of Tokyo,**Teknolog,***Graduate School at Nagatsuta,Tokyo Inst.of Tech.）

1、目的

細胞内や細胞間の化学情報を直接得ることが可能な in vivo 微小バイオセンサーを開発することは、生物の細胞レベルでの代謝や神経伝達などを研究するうえで極めて重要である。すでに筆者らはφ７μｍのカーボンファイバー電極上に酵素を固定化した微小バイオセンサーの製作に成功している。今回は特にセンサー応答感度の向上、安定性の向上などを目的として実験を行った。すなわち本研究ではカーボンファイバー上に白金をメッキした微小白金ディスク電極をトランスデューサーとする微小グルコースセンサーを作製し、これを用いて高感度にグルコースの測定を行なった。

2、実験

センサーの作製は次の様にして行った。まずキャピラリープーラーを用いて先端部を細くしたガラスキャピラリー中に直径７μｍ のカーボンファイバーを挿入し、内部をシリコン樹脂で充填した後、先端部を直径１０～２０μｍ に研磨した。次にカーボンファイバーの断面上に電解メッキ法により白金を析出させた。この方法を用いて容易に微小白金ディスク電極を作製することができる。白金析出の状態はサイクリックボルタメトリーとＳＥＭを用いて電気化学的および形状的に検査し、良好なもののみを選択した。牛血清アルブミン（ＢＳＡ）とグルコースオキシダーゼ（ＧＯＤ）を光架橋性樹脂（ＰＶＡ－ＳｂＱ）を用いて電極上に包括固定化した後に、グルタルアルデヒドを用いて架橋させた。グルコース濃度の測定は、酵素反応にともなう過酸化水素を測定することにより行った。すなわちセンサーの作用極に Fig.1 に示す電位を印加し、高電位印加時のパルス末端から１６０ｍｓｅｃ間の電流値を応答値として使用した。また全ての測定はｐＨ７．０のリン酸緩衝溶液中、３０℃の条件下バッチ方式で行った。

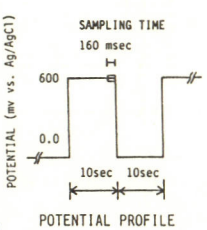


Fig.1

3、結果

まず白金メッキ後の電極に６００ｍｖの定電圧を印加して過酸化水素に対する応答を検討した結果、得られた応答値は白金を析出させる前のカーボンファイバーディスク電極のおよそ５０倍の電流値であった。またＧＯＤを固定化後、Fig.1 に示すパルスを用いて過酸化水素およびグルコース濃度を測定した結果 Fig.2 に示すように極めて安定な出力電流値が得られた。次にグルコース濃度に対するパルス応答値を測定したところ、濃度２μＭ～２ｍＭにかけて良好な相関関係が成り立つことが確認できた（Fig.3）。なお最小検出濃度（２μＭ）における電流応答値は４．７ｐＡと極めて微小であるにもかかわらず充分に安定であった。このようなセンサーの特性はカーボンファイバー電極や白金ディスク電極をそのまま用いた場合には得られない。カーボンファイバーの白金被覆がセンサーの高感度化や安定性の向上に極めて有用であることが確認された。

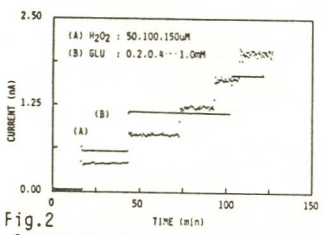


Fig.2 Current-time recording upon increasing H_2O_2 (A) and glucose (B) concentrations

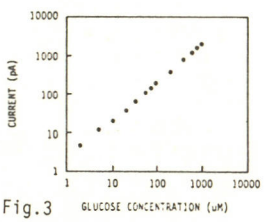


Fig.3 Relationship between current and glucose cocentration

1B18 脂質膜被覆水晶振動子における匂い物質の吸着に伴う共振周波数、共振抵抗、膜電位変化の同時測定

セイコー電子工業（株）　°葉選静、村松　宏、木村一彦、作原寿彦、安宅龍明

Simultaneous Measurement of Resonant Frequency, Resonant Resistance and Membrane Potential Changes with Adsorption of Odorants to a Lipid-coated Piezoelectric Crystal Resonator

X. Ye, H. Muramatsu, K. kimura, T. Sakuhara, T. Ataka (Seiko Instruments Inc.)

１．（目的）　近年、匂い物質による脂質膜の膜電位変化および匂い物質の脂質膜への吸着挙動に関する研究が、生体系での匂い物質の識別機構との関連から広く行われるようになってきている。しかし、これまでの研究では、吸着と膜電位変化を別々に測定するため、吸着と膜電位変化の関係についてはほとんど不明である。本研究では、匂い物質の脂質膜への吸着と膜電位変化の関連に着目し、脂質膜を被覆した水晶振動子を用い、吸着過程を反映する共振周波数と共振抵抗、さらに膜電位を同時に測定する系を構成し、種々の匂い物質について各パラメーターの変化を測定するとともに、相互の関係について詳細に検討したので報告する。

２．（方法）　脂質膜を被覆した水晶振動子を共振周波数および共振抵抗を測定するためのインピーダンスアナライザーに接続し、同時に参照電極を介して膜電位を測定するためのエレクトロメーターに接続して測定系を構成した（図.1）。水晶振動子は脂質膜を被覆した片面の電極のみが溶液に接するようにした。匂い物質の測定は水晶振動子と参照電極を20mlの電解質溶液が含まれるセル中につけ、匂い物質のエタノール溶液を注入することにより行なった。参照電極はAg/AgCl電極を用い、測定温度は25℃にコントロールした。また、脂質膜としては安定なジオクタデシルジメチルアンモニウムとポリスチレンスルホンナトのポリイオンコンプレックス型ニ分子膜ラメラ層固定化フィルム（$2C_{18}N^+2C_1/PSS^-$）を使用した。

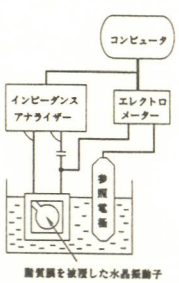


図.1 測定系の模式図

３．（結果）　図.2に代表的な匂い物質であるβ－ヨノンに対する応答を示した。β－ヨノンのエタノール溶液（1%）を20mlの0.1MKCl溶液中に50μlづつ（矢印）注入すると、匂い物質の脂質膜への吸着量を反映する共振周波数の減少、脂質膜の性質（密度、粘度）を反映する共振抵抗の増加および膜電位の変化が観察された。また、共振周波数と共振抵抗の変化量は注入した量に応じて増加していくのに対して、膜電位の変化量は徐々に少なくなっていくのが観察された。これは匂い物質の吸着により脂質膜構造または膜荷電密度が変化することによると考えられる。さらに、電解質溶液の濃度および種類を換えて測定を行ったところ、特に膜電位がこれらの因子に大きく依存して変化することがわかった。また、他の種々の匂い物質についても詳細に検討を行った。

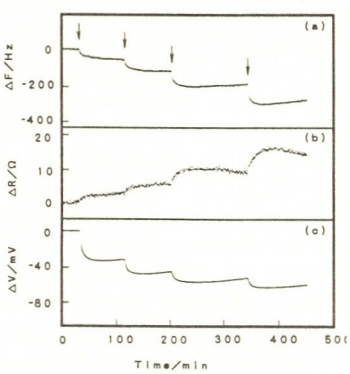


図.2 匂い物質β－ヨノンに対する応答

表面光電圧法を用いた免疫センサの安定化

埼玉大学　工学部　内田　秀和、　原　正史、　勝部　昭明

1B19

Stabilization of IgG Sensor with Surface Photovoltage Measurement

H.Uchida, M.Hara and T.Katsube　Department of Electronics, Saitama University

【はじめに】　我々はこれまで半導体技術を活用した免疫センサの研究を進めてきており、前回の報告では表面光電圧検出型の新しい免疫センサを試作し、高感度なセンサを構成できることを示した。今回はセンサ材料の検討を行うと共に、イオンシールド効果を積極的に利用した新たな測定法を試み、免疫センサの安定化、高感度化に有効な手法である事がわかったので報告する。

【原理】　ポテンショメトリック法で電極表面の電荷量の測定を行おうとする場合、溶液中に含まれるイオンのシールド効果により感度が低下するという問題がある。イオンシールド効果を減少して高感度測定を可能とする方法として表面光電位法が有望である。[1]表面光電位法では低イオン濃度の溶液中でも測定が可能である。本報告は表面光電圧法により溶液中のイオン濃度をシールド効果の強い高濃度からほとんどない低濃度まで掃引して電極表面電位の変化を測定することにより、表面電荷の高感度測定を試みたものである。

【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90nmの窒化膜を表面保護層として持つＰ型Ｓｉ基板の表面に測定対象となるタンパク質を吸着させた状態のものである。Ｓｉ基板に対向してＩＴＯガラスによる対極を設置し、電極間にフローシステムによってＰＢＳ（pH6.9）を導いた。ＬＥＤの微弱な点滅光をＳｉ表面に照射し、表面光電圧を容量結合によりLock-in Amp.を用いて測定した。

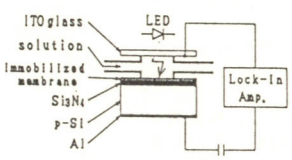


Fig. 1 Measurement system of surface photovoltage technique.

測定はＰＢＳ濃度を2.5×10^{-8}Mから2.5×10^{-1}Mまで変化させ、各ＰＢＳ濃度に対する表面光電圧の測定値の変化から表面電荷の検出を行った。

【結果と検討】　図２に電極表面に牛血清アルブミンを固定化した試料についての測定結果を示す。10^{-6}M前後のイオン濃度において表面光電圧の顕著な変化が観測された。この時の電位変化は～５０μＶであり、Ｓ／Ｎ比は５０程度である。この表面電位の変化はイオンシールド効果がほぼ完全に除去されたときの値とほぼ一致しており、表面電荷の高感度測定が可能である事がわかる。なお、図中の（ｂ）はアルブミンを固定化しない電極の応答である。この時はイオン濃度の変化に対して表面電位はほとんど変化しない事がわかる。この手法では、イオン濃度を高速に変化させる事により、短時間で繰り返し測定が可能な事、イオン種の識別も可能な事等の特徴も考えられる。

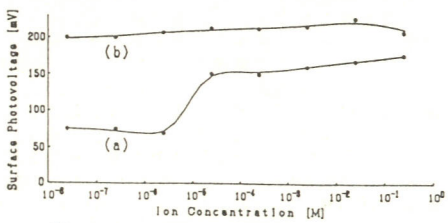


Fig. 2 Surface photovoltage as a function of ion concentration.

【文献】 1) 電気化学協会 第５７回大会 講演要旨集 p.13

免疫反応を利用したＴＮＴ類似化合物の検出

（松下電器　中央研究所）・中山　浩　杉原宏和　高橋系子　竹谷　誠　光赤忠泰

1B20

Detection of TNT derivatives by Immune Reaction

H.Nakayama,H.Sugihara,K.Takahashi,M.Taketani,T.Mitsumata(Matsushita Electric Industrial Co.,Ltd.)

【目的】

当研究室では、極微量有機化合物の選択的測定方法として、抗原抗体反応を利用した免疫的測定法を開発している。前回までに、空気中からﾄﾘﾆﾄﾛﾄﾙｴﾝ(TNT)を捕集し、抗ﾄﾘﾆﾄﾛﾄﾙｴﾝﾓﾉｸﾛｰﾅﾙ抗体（αTNT-mAb）を用いたFIA方式のﾓﾃﾞﾙ装置により検出測定を行なったことを報告した。今回、このαTNT-mAbによるTNT類似化合物であるｼﾞﾆﾄﾛﾄﾙｴﾝ（DNT）、ﾆﾄﾛﾄﾙｴﾝ（NT）、ﾃﾄﾘﾙ、ﾍｷｿｰｹﾞﾝ（RDX）, ｵｸﾄｰｹﾞﾝ（HMX）の検出の可能性について酵素免疫測定法（ELISA）を用いて調べた。

【実験方法】

酵素免疫測定法（ELISA：抗原固相第二抗体法）

ﾄﾘﾆﾄﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝｽﾙﾎﾝ酸（TNBS）と牛血清ｱﾙﾌﾞﾐﾝとのｺﾝｼﾞｭｹﾞｰﾄを固定した（固相抗原）ﾌﾟﾚｰﾄに、αTNT-mAbと各種ﾆﾄﾛ化合物の混合溶液を加えた。この際、ﾆﾄﾛ化合物は、固相抗原と競争反応して、αTNT-mAbと固相抗原の結合を阻害する。

以下、抗原固相第二抗体法の常法に従い、最終的にﾍﾟﾙｵｷｼﾀﾞｰｾﾞの基質であるo-ﾌｪﾆﾚﾝｼﾞｱﾐﾝの酸化による492nmの吸光度を測定した。このことにより、αTNT-mAbに対する各種ﾆﾄﾛ化合物のTNTに対する相対的な親和性を調べた。

【結果】

各種ﾆﾄﾛ化合物の最終濃度が0の時、吸光度は最大となり、ﾆﾄﾛ化合物が高濃度になるにつれ吸光度は減少した。吸光度が50%減少するときの各種ﾆﾄﾛ化合物の濃度（50%阻害濃度）を表1に示した。これら値は、αTNT-mAbに対する各種ﾆﾄﾛ化合物の相対的な親和性を示しており、50%阻害濃度が低いほど検出感度が高いことを示している。この抗体は、2,3-DNT、o,m-NTおよびRDXに対して非常に低い親和性を示した。　一方、2,4-DNT（50%阻害濃度：1.0×10^{-7}M）、ﾃﾄﾘﾙ（50%阻害濃度：2.5×10^{-8}M）およびｵｸﾄｰｹﾞﾝ（50%阻害濃度：1.0×10^{-7}M）に対しては、TNT（50%阻害濃度：1.6×10^{-8}M）と同様に親和性が高く、高感度な検出が可能であることがわかった。

また、この抗体の各種ﾆﾄﾛ化合物に対する親和性は、ﾆﾄﾛ基の位置に依存しており、ﾍﾞﾝｾﾞﾝ環上の4位のﾆﾄﾛ基が重要な役割を果たしているものと考えられる。

表1　ＥＬＩＳＡによる各ニトロ化合物の５０％阻害濃度

化　合　物　名	５０％阻害濃度　（Ｍ）
２，４，６－ＴＮＴ	1.6×10^{-8}
２，４－ジニトロトルエン（ＤＮＴ）	1.0×10^{-7}
２，３－ＤＮＴ	Ｎ．Ｄ．
２，６－ＤＮＴ	6.3×10^{-6}
３，４－ＤＮＴ	1.6×10^{-5}
ｏ－ニトロトルエン（ＮＴ）	Ｎ．Ｄ．
ｍ－ＮＴ	Ｎ．Ｄ．
ｐ－ＮＴ	7.9×10^{-5}
テトリル	2.5×10^{-8}
オクトーゲン（ＨＭＸ）	1.0×10^{-7}
ヘキソーゲン（ＲＤＸ）	Ｎ．Ｄ．

Ｎ．Ｄ．＝ｎｏｔ　ｄｅｔｅｒｍｉｎｅｄ（10^{-4}Ｍ以上）

耳からの音の放射とその発生機構

1B21

（東京医科歯科大学・難研・神経生理）　○本間知夫、細川　浩、森山俊男、村田計一

AC-induced otoacoustic emission and outer hair cells.

T. Homma, Y. Hosokawa, T. Moriyama, and K. Murata (Tokyo Med. & Dent. Univ.)

1．目　的：音の受容器官である耳から逆に音が放射され、記録されている。この現象は“耳音響放射”と呼ばれ、1978年の最初の報告以来数多くの報告がこれまでに出されているが、未だに耳音響放射の生理学的意義あるいはその発生機構は明らかにはなっていない。しかし最近、単離した蝸牛外有毛細胞が様々な刺激に対して可動性（収縮運動）を示すことが相次いで報告されていることから、外有毛細胞が能動的な音放射発生素子ではないかと考えられている。本研究では、モルモット蝸牛内に交流通電することによって起こる耳音響放射についてその特性を調べると共に、耳毒性物質による外有毛細胞の選択的障害の放射への影響を調べることによって、外有毛細胞が耳音響放射にどの様に関与しているかを検討した。

2．方　法：プライエル反射正常のモルモット（250-400g）に対して、10-50mg/kgナイトロミンを1回腹腔内投与、あるいは400mg/kg/day硫酸カナマイシンを14-21日間筋肉内投与して外有毛細胞を選択的に障害した。ナイトロミンの場合、投与2-9日後実験に使用した。蝸牛内交流通電による耳音響放射の測定は図1のように行った。ウレタン麻酔（1.5g/kg、腹腔内投与）したモルモットの一側骨胞を開き蝸牛を露出し、第2あるいは第3回転中央階に小孔を開けて白金電極を刺入して切開創の開創器を対極として蝸牛内へ交流通電した。また外耳道に挿入したイアバーに組み込んだ静電型イアホーンで純音を負荷した。外耳道内の音をプローブチューブマイクロホンで誘導し、FFT解析して周波数スペクトログラムを求め、外耳道内音圧を dB SPL(re 20μPa)で表した。音響放射測定後、動物を深麻酔して素早く両側頭骨を摘出し、正円窓から蝸牛頂部に開けた小孔に向けて反応液を蝸牛内灌流し、恒温槽中（37.5 ℃）で 15分間反応させて有毛細胞を酵素組織化学的に染色した。10%緩衝ホルマリン液（pH 7.4）で組織の固定を行い、一晩以上経過後、Surface preparation法でコルチ器の剝離標本を作り、有毛細胞の障害状態を観察した。

3．結　果：何も薬物を投与していない正常なモルモット蝸牛中央階に交流（Fc）を通電し同時に純音（Ft）を負荷すると、外耳道内音のスペクトル分布には図2に示すように交流通電成分（Fc）及び純音と通電交流の歪成分（Ft±Fc）の放射が認められた。このFc及びFt±Fcの振幅は通電交流の周波数及び通電部位に依存して変化した。しかし通電部位の外有毛細胞が障害を受けるとFc、Ft±Fcの振幅は共に小さくなり、外有毛細胞が消失するとFcは周波数によっては僅かに残っていたが、Ft±Fcは消失した。またこれらの放射は障害が大きくなるに従って放射音圧の周波数依存性がみられなくなり、周波数特性は平坦化し、またその振幅も正常動物に比べて減少した。

このように放射の諸特性は通電部位の外有毛細胞の状態に依存して変化し、蝸牛内交流通電による耳音響放射の発生に外有毛細胞が関与していることが明らかとなった。

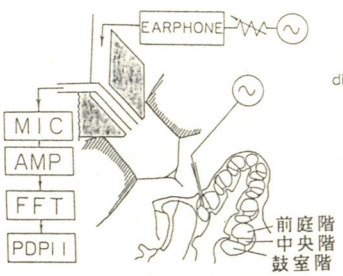


図1　実験系概略図

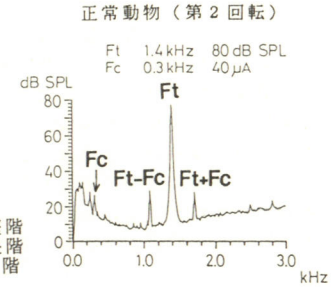


図2　周波数スペクトログラム

ラット好塩基球を利用した食物アレルゲンの検出

1B22

（東京農工大・工）○後藤正弘、中村徳幸、松永　是

Detection of food allergen using rat basophilic leukemia.

M. Goto, N. Nakamura, T. Matsunaga; Tokyo Univ. of Agri. and Tech.

1．目的　当研究室ではラットの好塩基球（RBL-1 細胞）をサイクリックボルタメトリーの手法を用いることで、細胞内のセロトニンが電極と反応し、その電流値によってアレルギー反応の検出ができることを示した[1]。そこで本研究では各種食物アレルゲンに対するアレルギー反応を検出し、RBL-1 細胞を用いた人工PCA(passive cutaneous anaphylaxis)試験について検討した。

2．方法　RBL-1 細胞はMEM-Eagle 90%－FBS 10%培地で、37℃、CO_2 5％下で72時間培養し、生細胞率90％以上のものを用いた。これをTris-Aで洗浄し、Tris-ACMで再懸濁し、細胞数の調製をした。RBL-1細胞 5.0×10^5 cellsにイムノグロブリン(Ig)を含む抗血清と各種アレルゲンを最終濃度がそれぞれ 200μg protein /ml、10μg protein /mlになるように調製し、２時間CO_2インキュベーターに静置させ、感作させた。この細胞懸濁液をメンブランフィルター(孔径 0.45μm)上に滴下し、アスピレーターで吸着させた。このメンブランフィルター上のRBL-1 細胞を直接作用極に接触させ、リン酸緩衝生理食塩水(pH 7.4)中でサイクリックボルタメトリーを行った。作用極には表面積19.6 mm^2のBPG(basalplane pyroytic graphite)電極、対極には白金線、参照極には飽和甘コウ電極(SCE) を用いた。

3．結果　卵アレルギー患者から得られたIgを含む抗血清とアレルゲンをRBL-1 細胞と感作させて、サイクリックボルタメトリーを行ったところ、0.3～0.4 V vs.SCE 付近のセロトニン由来の電流値は、アレルゲンとして何も加えなかった対照のピーク電流が$0.87\mu A/1.0\times10^6$ cellsであるのに対し、卵白の抽出物を加えた場合は$0.53\mu A/1.0\times10^6$ cellsとなり大きく減少した。同様にアレルゲンを牛乳、大豆抽出物に変えて測定したところ、牛乳の抽出物ではピーク電流が$0.75\mu A/1.0\times10^5$ cellsとなり、大豆では$0.70\mu A/1.0\times10^6$ cellsとなり、卵白の抽出物を加えた時に比べるとあまり減少しなかった。これらの結果から、卵アレルギーの患者のIgを含む抗血清は卵白を加えたときに特異的に反応することが示された。次にRBL-1 細胞に大豆抽出物を加えてサイクリックボルタメトリーを行ったところ、大豆抽出物を何も加えない対照のピーク電流値が $0.46\mu A/5.0\times10^5$ cells に対し、大豆抽出物の濃度が1.0μg protein/mlでは$0.43\mu A/5.0\times10^5$ cells 、100μg protein/mlでは$0.45\mu A/5.0\times10^5$ cellsで、ほとんど減少は見られなかった。これに対し、RBL-1 細胞にIgを含むウサギの大豆抗血清と大豆抽出物を加えて感作させ、同様にサイクリックボルタメトリーを行ったところ、ピーク電流値は$0.29\mu A/5.0\times10^5$ cellsとなり、対照と比べて著しく減少した。この結果から大豆アレルギーの系でもアレルゲンである大豆抽出物をRBL-1 細胞の0.3 V 付近のピーク電流値から検出できることが明らかになった。以上の結果からRBL-1 細胞と抗血清を利用してサイクリックボルタメトリーのピーク電流値により食物アレルギー反応の検出が可能であることが明らかになった。

1) T. Matsunaga et al.; Anal. Chem., 61, 2471 (1989)

1B23

好中球の電極反応

（東京農工大・工）°中村徳幸、後藤正弘、松永　是

Electrochemical reaction of neutrophils.

N. Nakamura, M. Goto, T. Matsunaga; Tokyo Univ. of Agri. and Tech.

1．目的　当研究室では、動物細胞の電極反応を利用したアレルギーセンサに関する研究を行っている。これまでにイムノグロブリンE(IgE)で感作したRBL-1 細胞[1]や白血球[2]を用いて、サイクリックボルタメトリーの手法を組み合わせて、アレルギー反応の検出が可能なことを示した。そこで本研究では、白血球成分の大半を占める好中球に着目し、その電極反応について検討した。

2．方法　ヘパリン(400 U)を加えた末梢静脈血20 mlに2%-メチルセルロース溶液を2.5 ml添加し、室温で40分間放置後、赤血球を沈降させ、上澄みを分取し、これを150g、5分間遠心を行い、血清と白血球に分離した。好中球は、モノ・ポリ分離溶液(Flow Lab. 製)3 mlに同容量の血液を加え、300g、30分間遠心を行なうことにより分離した。得られた血球成分はリン酸緩衝生理食塩水(PBS; pH 7.4)で洗浄後、メンブランフィルター(孔径 0.45μm)上に固定化し、表面積19.6 mm^2 のBPG(basal-plane pyrolytic graphite) 電極表面上に接触させて作用極とした。対極には白金線、参照極には飽和甘コウ電極(SCE) を用い、PBS を加えたH型セル中で、サイクリックボルタメトリーを行った。各血球成分はライト染色法により、また、好中球はトリパンブルー染色法によりその活性を確認した。

3．結果　白血球について、サイクリックボルタメトリーを行なったところ、0.33 V～0.35 V vs. SCE に酸化ピーク電流が得られた。このピーク電流値は白血球10^6 個当たり0.36μA であった。そこで白血球成分をモノ・ポリ分離溶液を用いて好中球と、リンパ球－単球に分離したところ、好中球成分には5%程度のリンパ球や単球の混入が認められたが、好中球の生存率は98% であった。得られた各成分のサイクリックボルタメトリーを行った。好中球においても、0.33 V vs. SCE付近に酸化電流が得られた。このとき、ピーク電流値は0.58μA/10^6 cells であった。これに対して、リンパ球－単球の混合物からは、0.33V vs. SCE に対応する酸化ピーク電流は得られなかった(Fig.)。以上のことから、白血球を用いたときに得られる0.33 V付近でのピーク電流には、好中球が寄与していることが明らかになった。さらに超音波破砕処理を行い、細胞内の成分について、液体クロマトグラフィーを用いて分析した。

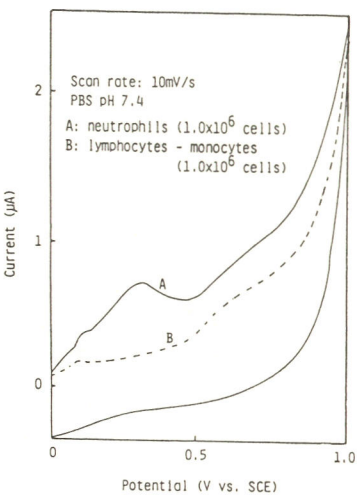


Fig. Cyclic voltammograms of human neutrophils and lymphocytes - monocytes.

1) T. Matsunaga et al.; Anal. Chem., 61, 2471 (1989)
2) 中村ら；電気化学協会第57回大会講演要旨集，p.22 (1990)

アレルギーの臨床と科学

特1B24

国立小児医療研究センターアレルギー免疫研究部部長　飯倉洋治

Clinical Findings and Science of Pediatric Allergy

Yoji Iikura,M.D., *Department of immunology and allergy, National children's medical research center*

最近はアレルギーの疾患が増加し、その対応に追われているのが臨床医の立場です。そして新しい治療法に対する検討も様々な角度から行なわれていますが、工学関係の人との共同研究による病態解明、新しい治療法はまだ少ないように思います。

そこで今回はアレルギー疾患の代表的な気管支喘息と、アトピー性皮膚炎について話をし、先生方の立場でのアドバイスをいただければ幸いに思っております。

1．気管支喘息：　この疾患は呼吸困難を繰り返したり、また正常人と変わらぬ状態になったりする気管支の病気で、免疫学的にみますとＩｇＥ抗体による即時型の反応でまず発作が引き起こされ、次いで種々の化学伝達物質が周囲組織に影響し、気管支内腔を狭めて呼吸をしにくくします。

こういった状態を喘息発作といいますが、その程度を調べるのに熱線式オートスパイロといった肺機能の機器を用い、肺内変化を推定します。しかし、あくまで肺内変化を努力呼気量で探るわけで、内部はどうなっているのかを知りたくなり、最近は^{81m}Ｋｒ（クリプトン）ガスを用い、肺のイメージ像を調べ、発作時の病態を探ることの研究も行なっています。

こういった物質を用いてわかったことは、喘息患者の気管支反応は全てが同時に反応するのではなく、ある気管支がまず反応し、その反応があるうちは他の肺野は犯されず、普段よりよりsensitiveに働いていることが判ります。

こういった、患児はまた気圧の変化に強く左右され、低気圧時発作が起こり易く、高気圧時発作が治ってくることがよくあります。そこで、高度１万米、水中10米までの圧を変化させられる人工気象室を作り、そこでの喘息児の肺機能を調べた結果、気道の反応を知るのに大変役立つことが判りました。すなはち、ほとんど発作がない人でも喘息発作を経験した人は健康人と比べ反応が異なっていることがわかり、今迄の肺機能検査と異なる視点から肺内病変を捕らえることができました。

治療に関してはホコリがまず第一の原因で空気清浄器を用いることを勧めています。薬では従来気管支拡張剤を用いていましたが、最近は抗アレルギー剤といって、アレルギー反応が起こるのをブロックする薬を用いて患者コントロールを行なう考えも盛んになり、各種抗アレルギー剤の開発が進んできました。

また、人工気象室に患者を入れ圧を下げていくと空気密度が少なくなり呼吸がし易くなることから発作時に喘息児を人工気象室に入れ、酸素を投与することで発作が軽減すると考えらます。

2．アトピー性皮膚炎：　人で最初に起こるアレルギー疾患の代表がアトピー性皮膚炎で最近特に増えてきました。

なぜ増加したのかその背景を探ることと、アレルギー児の発症予防、治療が大きな研究課題になりますが、実際は難しいことが沢山あります。

まず、アレルギー増加の一つの背景因子は食生活の変化でありもう一つは生活環境の変化といえます。

こういったことが考えられることから我々は妊婦のアレルギーチェックを行ない、その子供を長期followしていきますと、妊娠早期に食物除去を行なった母親から生まれた子供はアレルギー症状の発症が少なく、また母親の喫煙はアレルギー発症に強く関係していました。

このように小児のアレルギー疾患の発症にはかなり親の生活環境が作用していることから小児科医も今後は妊婦にアドバイスを行なうような姿勢が必要になりました。食物制限を行なうといっても栄養面のことも十分考えての指導が必要になってきます。そこで、例えばミルクアレルギーでアトピー性皮膚炎、下痢が起こっている人には代用物が必要になりますが、その場合、まず牛乳を沸騰させてみる、ミルクアレルギーの主役であるβ－ラクトグロブリンを除去したミルクを作る、加水分解ミルクを用いる、さらにアミノ酸ミルクを用いるといったことを行なっていき、栄養面でのマイナスを防ぐように努めていきます。

住宅環境ではジュータン1.8ｍ^{2}を45秒間掃除器でゴミを採り、ダニをカウントしますと約750匹検出されることからジュータンの除去を考えるのですが、近代建築でのジュータン除去は大変問題がありますし、ファンヒーターは多くのものが下向きに風が出るようになっていますが、これも問題といえます。

薬物治療も種々の方法がありますが、生活環境をよくしないと治らぬため、現在は難治のアトピー性皮膚炎も増加しています。

そこでこういった難治例に海水浴療法を行ない効果があることから人工的に紫外線照射室を作り、塩水を体にかけ、冬でも夏の海水浴効果を期待する方法をとっています。

アメフラシ学習メカニズムの光学計測

1B27

（三菱電機中研、北大薬）　o塩野悟、山田訓、中島道夫、松本健司

Study of Aplysia Learning Mechanism by Optical Recording

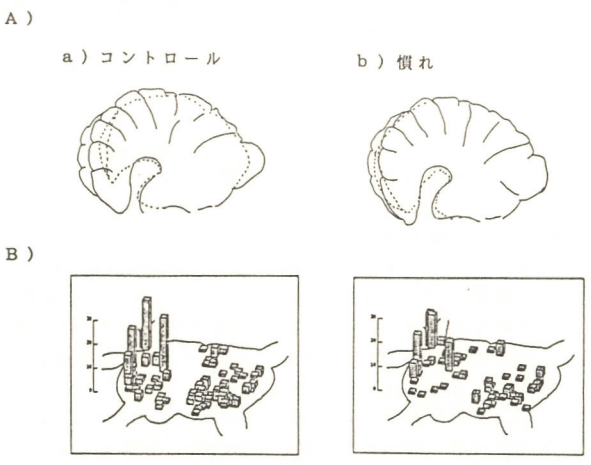
S.Shiono, S.Yamada, M.Nakashima, K.Matsumoto* (Mitsubishi Elec. Corp. CRL, *Hokkaidou Univ.)

われわれは、膜電位感受性色素を利用する神経活動の光学多点同時計測法を用い、水口刺激により誘起されるアメフラシえら運動における学習メカニズムを研究している。前の大会では４４８チャンネルの光学計測装置を用いたえら運動時のニューロン活動の計測結果などについて報告した。今回の報告では、慣れ学習前と後の腹部神経節ニューロンの応答の変化などの実験結果について報告する。

アメフラシから、腹部神経節、えら、水口を含むプレパレーションを切り出し膜電位感受性色素Nk3041により染色後光学実験を行った。光学計測は、２０秒単位で行い計測開始後５秒後に１秒の機械刺激を水口に加えた。

図に慣れ学習前と後の腹部神経節ニューロン活動の光学計測例を示す。図のA)はえらの動きを、一方B)はニューロンの活動を示す。慣れ前のコントロール実験a)では水口刺激により顕著なえら引き込みを生ずるのに対し、慣れ学習の後b)ではほとんどえら引き込みは生じなくなることが図A)からわかる。図B)には活動電位を検出できたニューロンの神経節上での位置と活動電位の発生頻度を表示している。コントロールa)に比べ、慣れ時b)には活動電位発生の頻度減少やさらにその停止を示すニューロンが多数見られる。

またニューロン間の情報伝達の程度を見積るために、活動電位を検出した２個のニューロンの間の相互情報量の計算を行った。慣れ学習前後の相互情報量の変化についても報告する。



図。水口刺激によるえら運動慣れ学習の光学計測
A)えらの動き；実戦は刺激前の状態、点線は刺激により最も収縮した状態を表す。B)ニューロン活動；刺激開始から２秒感の活動電位数を表す。

植物の種子を用いるアミノ酸センサー

1B28

神奈川大学工学部　○佐藤祐一・牧野哲也・小早川紘一

Amino Acid Senser Using Plant Seed

Yuichi SATO, Tetsuya MAKINO and Koichi KOBAYAKAWA, Faculty of Engineering, Kanagawa University

1．目的　酵素や抗体を固定化する代わりに身近で安価な植物組織をバイオリアクターとして用い、化学センサーと組み合わせたバイオセンサーが検討されている[1]。演者らは既に、パセリ(Petroselnium Crispum)の葉をアンモニア電極に固定化したセンサーが、L-アスパラギン、L-グルタミン、尿素等に対して高い応答性を示すことを報告した[2]。今回は、葉の代わりにパセリの種子を使用し、各種アミノ酸に対する応答性を調べた結果について報告する。

2．方法　パセリの種を一定量秤量してpH緩衝液中(室温)に一昼夜浸漬した後、ミンチした。これを透析膜とO-リングを用いて、アンモニア電極(電極面積約1.1cm²)に固定化した。次に、パセリ固定化電極を30℃に保ったpH緩衝液に入れ、この溶液に基質を断続的に滴下して濃度を変えつつ、そのとき酵素反応によって生じたアンモニアによる電位変化を測定した。この電極は、測定時以外はpH緩衝液中(室温)に保存した。

3．結果　パセリの種6.3mg(3粒)を固定したアンモニア電極を用い、L-アスパラギンに対する応答を調べた。pH7.4において、その濃度の対数と電位の関係は、6×10^{-5}～7×10^{-4}mol/lの濃度範囲で直線関係を示し、その傾きは51mV/decadeであった(Fig.1)。

固定化するパセリの種の量を増加させると、活性(傾き)は、6mg(種子3粒)で最高値を示して低下した。また、応答時間(90%応答)は、6mg(種子3粒)以上から急激に遅くなった(Fig.2)。種組織をアンモニア電極に固定化した直後の活性は低いが、2回、3回と連続して測定すると最高値を示し、その後、活性は30日以上ほぼ同じ値を維持し、パセリの種組織中の酵素は、高い活性を非常に長時間安定に保持することがわかった。

このパセリ固定化電極は、pH7.4において、グルタミン、アスパラギンに対してはL-体、D-体ともに応答したが、D-体に対する応答電位は、濃度2.0×10^{-4}mol/lの場合、それぞれL-体の約60%、30%であった。また、セリン、スレオニンはL-体のみに応答した。その他、L-アルギニン、尿素に対しても応答した。

一般にパセリの種子は、葉において懸念されるような季節変動や部位による酵素成分、濃度の変動が少なく、かつ長時間に渡ってより高い活性を示した。また、葉より多種類の含窒素化合物に対して応答した。

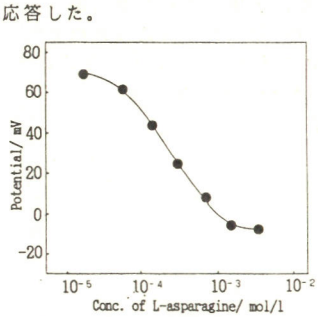


Fig.1 Calibration curves for L-asparagine using 6.3mg immobilized minced parsley seeds electrode in 0.1M Tris-HCl buffer at pH 7.4, 30°C.

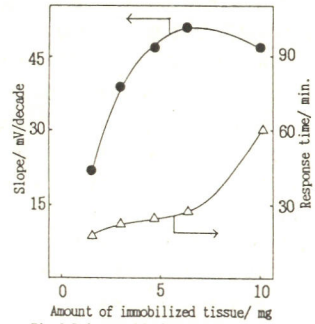


Fig.2 Relationship between anount of immobilized tissue and sloop(●) or response time(△) for L-asparagine at pH7.4, 30°C

1) S. Uchiyama and G.A. Rechnitz, Anal. Lett., 20, 451 (1987).
2) Y. Sato, K. Chikyu and K. Kobayakawa, Chem. Lett., 1989, 1305.

タバコ単離細胞の膜電位に及ぼす細胞壁の影響

1B29 東京農工大学応用生物工学，東大理* ○谷 洋之，松岡英明，長田敏行*

Influence of Cell Wall to Membrane Potential of Tobacco Cell

H.Tani, H.Matsuoka, T.Nagata* (Dept.Biotechnology, Tokyo Univ.Agricul.Technol., *Univ. of Tokyo)

1．目的：タバコ生葉のCO_2ガス応答機構を細胞レベルで解析するとともに、タバコ単離細胞をガスセンサー用素子としても直接利用するためには、単離細胞の膜電位を長時間、連続に測定する方法の開発が必要である。すでに膜電位感受性蛍光色素M540、dis-C_3-(5)での連続測定を試みたが長時間の測定には適さないことがわかった。そこで本研究では、吸光度法に基く膜電位感受性の色素NK3041の適用性を検討することとした。それによって、特に膜電位定常値、及びCO_2ガスに対する応答電位に及ぼす細胞壁の影響を解析することとした。

2．方法：タバコ生葉(Nicotiana tabacum "Xanthi nc")から二段階酵素処理法により単離細胞及びプロトプラストを調製した。そしてそれらの細胞をNK3041液(0.1mM)中に懸濁させて染色後、各々の吸光度(λ_{max}=640nm)を測定した。また細胞懸濁液にCO_2ガス曝気させて吸光度変化を測定した。

3．結果：単離細胞の場合の吸収スペクトルをFig.1に示す。溶存状態でεの値1.33×10^5を用いて形式的に計算すると、この場合、細胞濃度1.6×10^4cells·ml^{-1}でΔOD_{648}=OD_{648}（染色済みの細胞懸濁液）-OD_{648}（染色していない細胞懸濁液）=0.009であった。一方プロトプラストの場合はFig.2に示すように細胞濃度0.7×10^4cells·ml^{-1}でΔOD_{648}=0.009であった。単離細胞とプロトプラストの細胞電位が等しければ、吸着したNK3041の分子数の比は3.3×10^9:6.6×10^9でプロトプラストの方が多くの色素分子が吸着していることになる。逆に、吸着色素分子数がほぼ等しいと仮定すれば、単離細胞の方がより負に帯電していることになる。

細胞壁はイオン透過の障壁ににはならず、従ってイオン濃度変化に伴う膜電位変化は細胞壁の有無によらないと予想されたが、本研究の結果からは、細胞壁の存在によって見かけの膜電位が異なることがわかった。一方、単離細胞あるいはプロトプラストの懸濁液にCO_2ガスを曝気させた時はいずれも電位変化が認められなかった。以上により、単離細胞とプロトプラストの膜電位変化を光学的に測定する技術が確立し、今後様々のストレスに対する応答を調べる準備が整った。

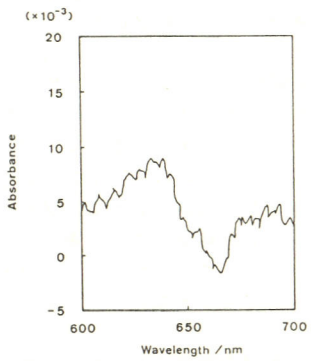


Fig.1 Absorbance spectrum of NK3041 in tobacco single cells

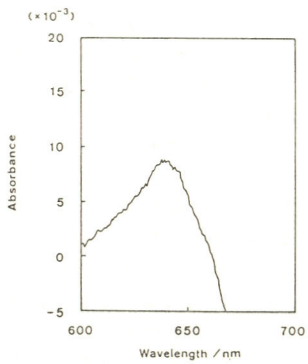


Fig.2 Absorbance spectrum of NK3041 in tobacco protoplasts

タバコ細胞固定化膜のCO₂ガス応答

1B30 東京農工大学応用生物工学，浜松ホトニクス（株）*，東大理** ○斉藤美佳子，松岡英明，伊藤博康*，長田敏行**

The Response of Immobilized Tobacco Cell Membrane to CO_2 Gas

M.Saito, H.Matsuoka, H.Itoh* and T.Nagata** (Dept.Biotechnology, Tokyo Univ.Agricul.Technol., *Hamamatsu Photonics Co.Ltd., **Univ. of Tokyo)

1．目的：本研究は、既に明らかにされている生葉のCO_2ガス応答性に着目し、その構成要素である葉肉細胞を固定化したCO_2ガス応答膜の開発を目的として、単離細胞固定化膜の他、生葉、表皮剥離切片、単離細胞等の応答特性を比較した。

2．方法：タバコ(Nicotiana tabacum "Xanthi nc")生葉から常法に従って単離細胞を調製した。単離細胞固定化膜はメンブランフィルター（1.0μmφ）に吸着固定後、これを寒天膜（1%;約0.5mm厚）で被覆して調製した。CO_2ガスとの反応は気相で行ない、H^+、K^+、Cl^-との反応は液相で行ない、これらの反応に伴う蛍光変化（λ_{ex}=480nm, λ_{em}=680nm）を測定した。

3．結果：生葉(L)、表皮剥離切片(K)、及び単離細胞固定化膜(M)のCO_2ガス応答を調べた結果、Fig.1のように(L)、(K)では速い応答成分(RC)と遅い応答成分(DC)とから成るのに対して(M)ではDCのみであることがわかった。従って、RCが得られるためには組織としての葉の構造が必要であり、単に細胞を配列させただけでは得られないと判断された。次に、蛍光強度の増大をもたらす要因について検討した。CO_2ガスとの反応に伴って、pH変化が生じると推定されるので、(K)を浸漬した0.6Mマンニトール溶液（3ml）にHCl（500mM, 100μl）を添加したところ、Fig.2に示すように蛍光強度は逆に減少し、1分程で増大し始めた。RCは気相でCO_2ガスを反応させた場合と全く逆になった。しかし、引き続き生じた蛍光強度の増大速度は、(L)の場合のDCに近かった。RCの生成機構を考える際には液相と気相の差をも考慮する必要があると考えられた。また単離細胞懸濁系でもpH変化に対しては蛍光強度が増大したが、RCは得られなかった。一方、K^+, Cl^-の濃度変化に対しては、いずれの場合も応答が得られなかった。以上により、CO_2ガス応答は、(L)と(M)とで区別して解析する必要があり、特に(L)におけるRCの解析は、今後、ガスセンサーへの応用を図る上で極めて重要であると結論された。

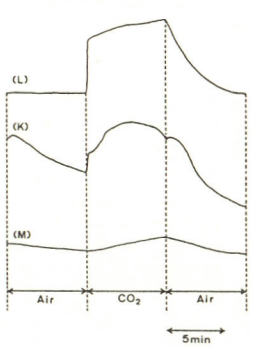


Fig.1 Response pattern of chlorophyll fluorescense change to CO_2 gas

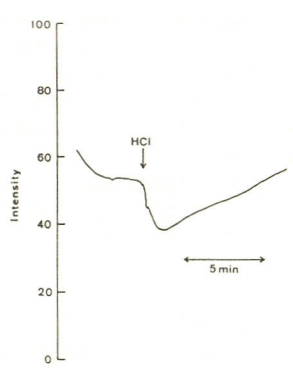


Fig.2 Fluorescense intensity change in response to HCl

ＰＣ１２単離細胞の成長過程の定量化

1B31　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*，堀江琢二*，宮川厚夫**

Quantitative Expression of Growth Process of PC12 Isolated Cell

Y.Kazuno*, H.Matsuoka*, T.Horie*, A.Miyakawa** (*Dept. Biotechnology, Tokyo Univ. Agricul. Technol., **Olympus Optical Co.Ltd.)

1．目的：近年、神経細胞の成長過程に影響を及ぼす神経栄養因子の検索、評価が盛んに行われている。しかし神経細胞の成長には複数の因子が関与すると考えられている。特に共存細胞の影響が無視し得ないとの報告がある。そこで本研究では単離細胞実験系を新たに開発し、これを用いて成長過程を指標とした単一因子評価系の確立、既存の栄養因子の単一因子としての効果、並用した場合の効果等についての検討を目的としている。

2．方法：培養は分化誘導培地を用いて３日間行った。培地にはTable 1に示される栄養因子を各濃度で添加した。成長の評価は神経線維出現率(Rn)、神経線維平均伸長距離(L)、神経線維平均存在時間(T)、細胞生存率(Rs)、経過時間に対する神経線維出現率(Nc)について行った。神経線維出現率は培養期間中に線維を出現させた細胞(Np)のサンプル数(Nt)に対する割合(Rn=Np/Nt)、平均伸長距離は出現した各神経線維の最長伸長距離(li)の平均(L=Σli/Nt)、細胞生存率は培養期間を通して生存し続けた細胞(Ns)のサンプル数に対する割合(Rs=Ns/Nt)として示した。経過時間に対する神経線維の出現率は新たに線維を出現させた細胞(Nn)のサンプル数に対する割合(Nc=Nn/Nt)を12時間ごとに示した。評価は各因子を単独で用いた場合、並用した場合の両者について行った。

Table 1　Concentrations of Neurotrophic Factors

Factor	Concentration
Nerve Growth Factor (NGF)	10 ng·ml⁻¹
Insulin-like Growth Factor-I (IGF-I)	20 ng·ml⁻¹
Insulin-like Growth Factor-II (IGF-II)	20 ng·ml⁻¹
Epidermal Cell Growth Factor (EGF)	10 ng·ml⁻¹
Fibroblast Growth Factor-asidic (aFGF)	10 ng·ml⁻¹
Fibroblast Growth Factor-basic (bFGF)	1 ng·ml⁻¹
Platelet Derived Growth Factor (PDGF)	10 ng·ml⁻¹

3．結果：各栄養因子を単独で添加した場合の結果をTable 2に示す。神経線維の平均伸長距離、出現率はNGFが最も高い値を示した。神経線維の平均存在時間、細胞生存率ではNGFをわずかに上回るものがみられた。このことから、神経栄養因子を単独で用いた場合、神経線維の出現に対してはNGFが最大の効果を示すと評価できた。また、複数の因子を並用した場合は、NGF+EGF、NGF+EGF+PDGFの場合はNGFのみの場合と同程度の値を示したが、他の場合はむしろ阻害的に作用していると推定される結果が得られた。同様に、経過時間に対する神経線維の出現率を調べたところ、Fig.1に示すように全ての場合についてNGFの効果に対する抑制作用が示唆された。

Table 2　Parameters for the Expression of Growth Process of Isolated Cell

	NGF	IGF-I	IGF-II	EGF	aFGF	bFGF	PDGF
Relative Number of Cells with at least one Neurite (Rn) (%)	58.82	7.69	—	17.65	16.67	21.05	5.88
Average of Maximum Length of Neurite (L) (μm)	47.75±8.54	28.8	—	21.88±2.65	20.33±2.45	38.85±3.87	42.24±2.83
Average Existing Period of Neurite (T) (hr)	11.05±8.60	5.92	—	4.67±2.65	5.35±2.45	10.03±3.87	18.87±2.83
Relative Number of Living Cells (Rs) (%)	82.35	46.15	36.36	47.06	88.89	68.42	58.82

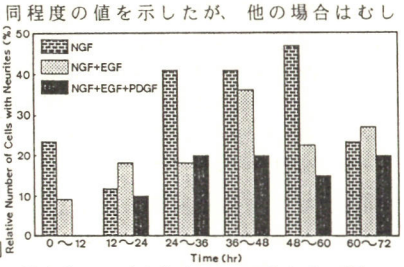


Fig.1　Frequency of the Neurite Appearance During Every 12 hrs.

導電性高分子表面での電気化学的付着制御

2B03　（東京農工大・工）°中園　聡、北島洋二、中村徳幸、松永　是

Electrochemical control of bacterial attachment on a electro-conductive polymer surface.

S. Nakasono, Y. Kitajima, N. Nakamura, T. Matsunaga; Tokyo Univ. of Agri. and Tech.

1．目的　当研究室では、これまでに電極を用いた電気化学的殺菌について報告してきた。近年、火力発電所の冷却管内や船舶の表面における付着生物の増殖は大きな問題になってきている。これまでこうした固体表面における微生物の付着増殖に対し、塩素ガスや次亜塩素酸などの殺菌剤の注入や有機スズなどをコーティングするなど化学物質によって処理されてきたが、これらは水中への残留毒素などの問題がある。本研究では、導電性高分子を含む樹脂をプレート状に成形し、それを電極として用い、表面における細菌の電気化学的付着制御について検討した。

2．方法　導電性高分子としてポリアニリンを用いた。ポリアニリンは、精製したアニリンを1M-HCl中で過硫酸アンモニウムを酸化剤として、-5℃で一晩撹拌することにより得られた。付着実験には海洋付着細菌 Vibrio alginolyticns ATCC 17749 を用いた。培養は、marine broth 2216 培地を用い、27℃で10時間好気的に行った。培養後、遠心集菌し滅菌した海水で洗浄し、ヘマサイトメーターを用いて10^5 cells/mlの菌濃度の試料水を調製した。ポリアニリン含有樹脂プレートは、ポリアニリンを約30％の割合で樹脂に混合することにより調製した。樹脂は、シリコン、リポキシ等を用いた。これらを作用極とし、参照極に飽和甘コウ電極（SCE)、対極にカーボンファイバーを用いた。電位はポテンショスタットにより印加した。プレートの上の生菌は、ピッペッティングすることによって回収された。生菌数は、コロニー計数法を用いて測定した。

3．結果　まず、作製したポリアニリン含有樹脂プレートが電極として用いることができるか調べた。0.1M-H_2SO_4中でのフェロシアン化カリウム(20 mM)の電極反応で確認した。ポリアニリンを含む樹脂にリポキシを用いたところ、サイクリックボルタモグラムより0.4 V vs. SCE に酸化ピーク、0.2 V vs. SCE に還元ピークがみられたことから、このプレートが電極として用いることができることが示された。次に、ポリアニリンを30 wt％含むリポキシ樹脂プレートを電極として殺菌実験を行ったところ(Fig. 1)、0.8～1.0 V vs. SCEでほぼ完全に殺菌できることがわかった。

さらに、ポリアニリン固定用の樹脂にシリコン、エポキシ、アクリルなどを用い導電性、付着制御などを検討した。シリコン樹脂を用いたプレートは30wt％のポリアニリンを含む場合でも 20kΩ程度の抵抗があった。そこで、シリコン樹脂に線維状活性炭を含有させたところ、殺菌に応用できることが明らかになった。0.8V vs.SCE の電位を10分印加すると、付着細菌は初期の２％以下に減少した。

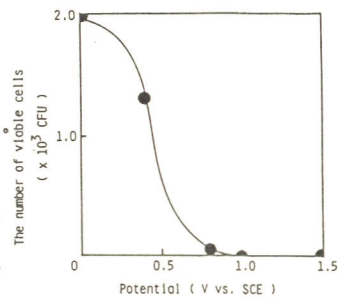


Fig. 1 Effect of electrolysis potential on the number of viable cells using electrically conducting polymer(poly aniline) electrode.
Electrolysis time : 20 min
Electrode area : 2.25 cm²
Phosphate buffer : 0.1 M , pH 7.0

無血清培養液での動物細胞の電気制御培養

2B04

(東工大・工)　○小島淳一郎、小畠英理、篠原寛明、碇山義人、相澤益男

Electrically Controlled Culture of Mammalian Cells in Serum Free Medium

1．　演者らは、電位を制御した電極表面で動物細胞を培養すると、細胞の増殖や分化、タンパク質産生等、多様な細胞機能を制御しうることを明らかにし、定電位電極の表面上で行う細胞培養を電気制御培養法として提案した。MKN45細胞は、癌胎児性抗原（CEA）を特異的に高濃度に産生する細胞であるが、演者らはこの細胞を通常の培養液（含10% FBS）中で電気制御培養を行うと、銀塩化銀参照極に対して正の電位領域でその産生能が活性化されることを見出した。一方動物細胞を利用して物質産生を行う場合には、経済的理由や、未知の物質に起因する影響を除外するために、無血清培溶液を利用する方法が広く研究されている。本研究では無血清培溶液中で電気制御培養を行い、細胞の物質産生（CEA）に及ぼす電気効果を明らかにする。

2．　白金を蒸着したプラスチックプレート（30 x 24 mm）を作用極とした。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。プレート表面にMKN45細胞を接着した後に、10%のFBSを含むE-RDF培養液（極東製薬）中で100時間培養を行い、細胞を増殖させた。この後、細胞が接着したプレートを血清を含まないRPMI 1640（Flow Lab.）培養液中に移し、さらに100時間の培養を行い、その後に電位設定を行った。電極系を固定したシャーレは、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。培養液を一日毎に採取し、EIA法により培養液中に含まれるCEAの定量を行った。培養終了後に、電極上の細胞を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．　無血清培養液中で培養を行うと、細胞の増殖は抑制される傾向を示したが、培養液中に含まれるCEA濃度はFig. 1に示すように経時的に増加し、CEA産生が行われていることが明かとなった。100時間の電気制御培養を行った時のCEA産生の電位依存性をFig. 2に示す。+0.4V付近の電位を頂点として、プラス側の電位領域でその産生が活性化されていることがわかる。また細胞表面のCEAを蛍光染色し、通常の培養と+0.4Vの電位で培養をした場合を比較しても、+0.4Vにおいて強い蛍光が得られた。以上の結果は、無血清培養液中でMKN45細胞の電気制御培養を行うと、プラス側の電位領域でより多くのCEAが培養液中へ分泌され、また形質膜表面にも存在するようになることを示している。これらの結果は、血清を含む培養液を用いた場合に得られる結果と同様の傾向を示すものである。

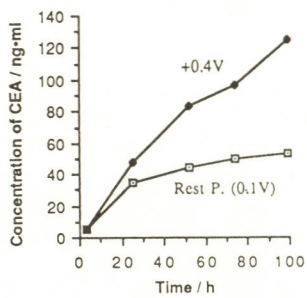


Fig. 1　Time course of CEA secretion in serum free medium.

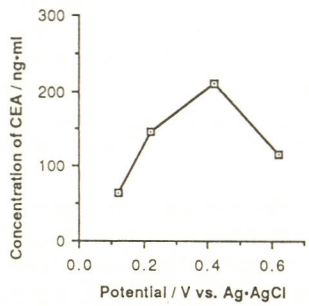


Fig. 2　Dependence of CEA secretion on applied potential in serum free medium.

エレクトロポレーション法による精子細胞への化学物質導入

2B05

（東大先端研、東京理科大工*）○民谷栄一、中西慶次郎、永谷尚紀*、増田勇三*、軽部征夫）

Introduction of chemical substances into sperm using a electroporation method

OE.Tamiya, K.Nakanishi, N.Nagatani*, Y.Masuda* and I.Karube (RCAST,Univ.of Tokyo,Science Univ.of Tokyo*)

1．目的　卵や精子に外来遺伝子を導入し、その発現を調べることは発生分化過程を明らかにするうえで極めて重要な方法論となっている。すでに演者らは、メダカ卵にホタルルシフェラーゼ遺伝子を導入し、その発現の特性を検討した[1]。しかし従来、遺伝子を導入するには微小ガラス管にＤＮＡを入れ、これをマイクロマニュプレータを用いて、核内に直接挿入することが行われており、きわめて繁雑な操作を必要とした。一方、演者らはエレクトロポレーション法により酵母細胞にプラスミドＤＮＡを導入することも明らかにしており[2]、本法が発生工学分野にも応用できれば極めて効果的であると考えた。そこで、本研究ではエレクトロポレーション法を用いて精子細胞に外来ＤＮＡを導入することを検討した。

2．実験方法　本実験では、野生型ヒメダカを用いた。精子細胞は雄の腹腔を切開後、精巣を取り出しこれを所定の緩衝液中でほぐすことにより、精子細胞を得た。まず、高電圧パルスの印加によって精子細胞の膜透過性が促進されるかを調べた。すなわち、蛍光色素　ヘキスト3342及びクロロマイシンを用いて、細胞の透過性を調べた。蛍光染色された細胞数は、落射蛍光顕微鏡に高感度SITテレビカメラを装着したシステムを用いて測定した。遺伝子導入実験には、ルシフェラーゼ遺伝子を含むｐＲＳＶＬプラスミドを用いた。導入された遺伝子の確認は、メダカ精子ゲノムＤＮＡをあらかじめルシフェラーゼの翻訳開始点の上流34番目から20 merと終点の下流107番目の20 merを合成し、これをプライマーとしてＰＣＲ増幅させた後、サザンブロット法により解析した。なお、遺伝子導入装置として島津製ＧＴＥ－１０を用いた。

3．結果　まず電極間距離　5mmのセルを用いて0.25Mのマニトール緩衝液中で蛍光色素と共に精子細胞に高電圧パルス（パルス幅　3.5 msec）を印加し、色素の導入率を調べた。その結果、パルス印加回数3回とした場合、Fig.1及びFig.2 に示す結果が得られた。すなわち印加電圧の増大と共に色素の導入率が増加することが明かとなった。とくにヘキストを用いた場合、800Vで90%以上の導入率を示した。電圧を印加しない場合でも染色された細胞が観測されたが、これは精子細胞中に存在する精母細胞が主に染色されていたためと考えられた。次に精子細胞をＤＮＡの存在下で高電圧パルスを印加し、充分洗浄後、細胞からＤＮＡを抽出しサザンブロット法により解析したところ、800V 3回のパルスの印加により外来ＤＮＡが精子細胞中に導入されることが示唆された。

参考文献）1)E.Tamiya et al. Nucleic Acids Research, 18 (4) 1072 (1990)
2)E.Tamiya et al. FEBS Lett. 182, 90 (1985)

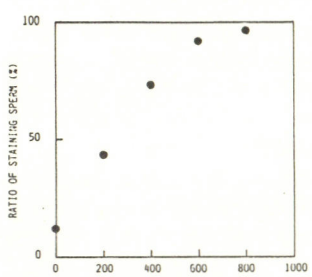


Fig.1　Introduction of Hoechst 33342 to sperm by high voltage pulse

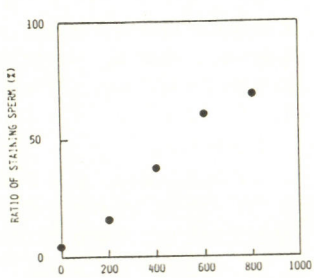


Fig.2　Introduction of Chromomycin to sperm by high voltage pulse

ウルトラマイクロ電極を用いたプロトプラスト内への物質移動の測定

2B06

（東北大・工） ○小池伸二、松本伯夫、末永智一、内田　勇

Measurement of Mass Transfer into a Single Protoplast Using Ultramicroelectrode

S.Koike , N.Matumoto , T.Matue , I.Uchida (Faclty of Eng. Tohoku Univ.)

1．単一細胞内で電気化学測定を行うことは生体内で行われる機能を解明する上で重要である。従来、単一細胞内でアンペロメトリックな電気化学測定を行うことは、測定対象の微小さゆえ非常に困難であった。一方、演者らは既にシール部を含めた電極全体の微小化を行い、単一細胞内でのアンペロメトリックな電気化学測定に成功している。そこで、今回は光合成阻害剤としても知られているビオロゲン類の細胞膜透過性について検討を行ったので報告する。

2．電極は、ガラスキャピラリーの内壁に銀鏡反応によって銀を析出させ、その内部をエポキシ樹脂でシールすることにより作製した。測定は、作製した電極を微量の海水中に浮遊させたハネモのプロトプラスト中に挿入後、電極電位を、ビオロゲン類の還元において明らかに拡散限界電流が観測される電位に固定し、海水に溶解した 1 mM のビオロゲン類を大量に加えた後の電流の時間変化をレコーダで記録した。このとき、酸素の影響を避けるため、窒素雰囲気下で測定した。

3．1 に関して測定を行った結果を Fig. 1 に示す。ところで、フィックの第１法則から導いた、物質添加からの経過時間（t）と、その時の細胞内添加物質濃度（Ci^t）の関係は、式（１）で表される。

$$\ln\{(Co^0-Ci^t)/Co^0)\} = -(PAk/V) \qquad (1)$$

ここで、P,A,k,Vはそれぞれ、細胞膜透過係数、細胞の表面積、細胞の分配係数、及び、細胞の表面積である。得られた時間－電流曲線の電流値を添加物質の濃度に換算し、（１）式の傾きから見積もられる膜透過係数を Table 1 に示した。2 の膜透過係数は、分子の大きさが同程度である 1 に比べ、小さく見積もられている。

$Fe(CN)_6^{3-}$ の膜透過係数の小さいこと、及び、一般に細胞膜の外側は負の電荷を持つことを考慮すると、細胞膜は、負の電荷を持った物質は透過しにくいと考えられる。また、O_2 は他の物質と比較して大きな膜透過係数を与えているので、電気的に中性で、小さな物質ほど細胞膜を透過し易いと考えられる。以上の結果から、本法は細胞膜透過性を測定する手段として有効であることが示唆される。

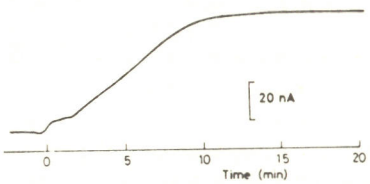


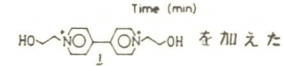
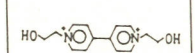
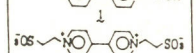
Fig. 1  を加えた後の電流の経時変化

Table 1 各種物質の膜透過係数

物質	膜透過係数 (Cm/sec)
O_2 *)	1.3×10^{-4}
	7.8×10^{-6}
	2.3×10^{-6}
$Fe(CN)_6^{3-}$ *)	2.5×10^{-7}

*)第57大会講演要旨集P118参照

光励起酸化チタンによる殺細胞の機構－－細胞内カルシウム濃度変化からの検討－－

2B07

（東大工，横浜市大医*，早大人間科学**）○酒井秀樹，蔡　汝雄，加藤隆史，橋本和仁，藤嶋　昭，
窪田吉信*，伊藤悦朗**，吉岡　亨**

Photocatalytic Effect of TiO_2 Particles on Tumor Cells
-Concentration Change of Intracellular Calcium Ion on Cell Death-

H. Sakai, R. Cai, T. Kato, K. Hashimoto, A. Fujishima, Y. Kubota*, E. Ito**, T. Yoshioka**
(Univ. of Tokyo, Yokohama City Univ.*, Waseda Univ.**)

1，目的　我々はこれまでに光励起されたTiO_2半導体微粒子がその強い酸化還元力のために殺細胞効果を持つことを報告してきた。[1] またこの系の殺細胞が、TiO_2が光励起されることによって生成する電子－正孔対、あるいはそれらが水と反応することによって生じる活性酸素種と細胞との相互作用によって生じることを示した。[2] 一方細胞が種々の毒性物質に暴露される時，細胞内カルシウム濃度（$[Ca^{2+}]_i$）が急激な上昇を示すことが知られている。[3] そこで今回、光励起TiO_2 の存在下での $[Ca^{2+}]_i$ の時間変化を測定することにより、この系の殺細胞の過程について検討を行ったので報告する。

2，方法　細胞内Ca^{2+}の濃度変化は、細胞に取り込ませたCa^{2+}蛍光指示薬 fura-2 からの蛍光強度の時間変化を測定することにより調べた。TiO_2微粒子（P-25,日本エアロジル社）を100 μg/mlの濃度になる様 F-12培地中に分散させ、ヒト膀胱癌由来のT-24細胞に 24h 投与した。5 μMのfura-2 AM 溶液を1h 加えて細胞にfura-2 を取り込ませた後、70Wキセノン灯の340nm 及び380nmの光でTiO_2を励起しながらfura-2 由来の細胞からの蛍光強度の時間変化を測定した。

3，結果　Fig.1 にキセノン灯照射下での細胞内カルシウム濃度変化を示す。図の縦軸は340nmと380nmの光を細胞に交互に照射した時に得られる510nm の蛍光強度の比を表しており、この時間変化が $[Ca^{2+}]_i$ の相対的な変化に相当している。TiO_2を加えずに光照射のみを行った時には $[Ca^{2+}]_i$ はわずかに直線的な上昇を示しただけだったのに対し、100 μg/mlの濃度のTiO_2分散液を細胞に取り込ませた時には $[Ca^{2+}]_i$ は光照射後4～8分後から急激な上昇を示し、また濃度の上昇は２段階に分かれて起った。そこで次に濃度上昇時の各段階における細胞活性をethidium bromide染色により調べたところ、２段目の濃度上昇が生じる時になってはじめて細胞膜が破壊され、細胞活性が失われることがわかった。

次に光照射下における細胞内カルシウム濃度の２次元的な分布を調べたところ、細胞内の膜に近い外側の部分において $[Ca^{2+}]_i$ の上昇が顕著であった。更に光励起TiO_2の存在下で細胞外液からCa^{2+}を除去して $[Ca^{2+}]_i$ の時間変化を測定したところ、濃度上昇はほとんど観察されなかった。これらのことから濃度上昇分のCa^{2+}は細胞の外側から細胞膜を介して流入してきたと考えられる。

現在これらの結果をもとに、この系の $[Ca^{2+}]_i$ の２段階の上昇の機構について検討を行っている。

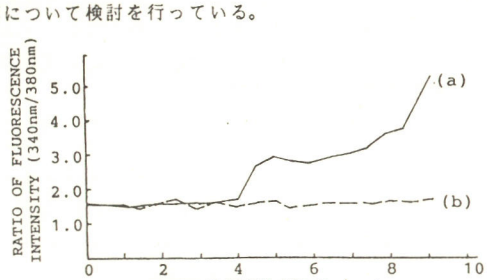


Fig.1 The time course of the intracellular calcium concentration of T-24 cell on irradiation with a 75-W Xenon lamp: (a) with 100 μg/ml of TiO_2 medium; (b) without TiO_2 medium.

参考文献 1)R. Cai et. al., Photomed. Photobiol.,10, 253 (1988)
2)川畑ら，日本化学会第58春期年会1IIG40 (1989)
3)S. Orrenius et. al., ISI Atlas Sci. Pharmacol., 2, 319 (1989)

磁場中での固体表面とNOとの相互作用

2B08 千葉大学理学部　尾関寿美男・内山博幸・金子克美

Interaction between NO and Solids under Static Magnetic Field

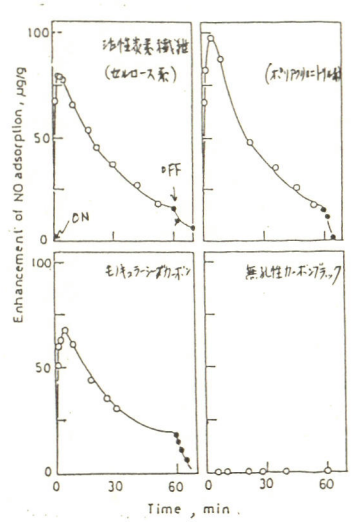
Sumio Ozeki, Hiroyuki Uchiyama, Katsumi Kaneko ・ Chiba University

1. 生体高分子が磁場中で配向する例や光化学反応への磁場効果の例は多いが，固体表面と分子との相互作用（界面現象）に磁気的相互作用が果たす役割についての研究は少ない。外部磁場の生物機能への影響を考えるとき，界面現象としての側面をもつ場合が少なくないと思われる。常磁性のNOは固体表面に吸着するとき，外部磁場の影響を受ける可能性が強い。活性炭や鉄酸化物はNO吸着能が大きく，種々の磁性，表面状態をもつから，NO-固体相互作用への磁場効果の支配因子を検討するのに好都合である。

2. NO吸着量は容量法によって，303Kで測定した。種々の活性炭・活性炭素繊維・鉄酸化物を真空加熱処理したのち，NOを導入した。擬吸着平衡に達した系に，静磁場（永久磁石：1～9.6 kG）を印加し，NO圧力変化を追跡した。

3. 孔をもつ活性炭素(繊維)へのNO吸着は，磁場印加によって促進された（図1）。孔をもたないカーボンブラックのNO吸着量は磁場によって変化しなかった。磁気吸着は急激に起こるが，数分後に指数関数的な減少に転ずる。活性炭素繊維の磁気吸着量100μg/gは鉄酸化物系の20倍以上であった。カーボン系への磁気吸着は，孔の大きさや表面官能基に支配され，孔内でのNOダイマー生成と関係している。

鉄酸化物系では，強磁性のマグネタイトやマグヘマイトで磁気吸着性が大きかったが，これらの酸化・還元処理効果等の結果，固体磁性は磁気吸着現象の主因ではないことがわかった。強磁性のδ-含水酸化鉄も含めて，含水酸化鉄類は唯一磁気脱着性を示した。マグネタイトを零囲気を変えて加熱すると，NOの磁気吸着性が大きく変化した。O_2処理によって磁気吸着量は大きく増加し，その大部分は不可逆的に吸着した。H_2処理では，磁気吸着量は変わらなかったが可逆吸着性を高めた。これらから，磁気吸着性はNOの表面吸着種の種類や状態に大きく依存するものと推定される。また，鉄酸化物の一部はミクロ孔をもち，これらも活性炭にみられたように，磁気吸着に寄与しているものと思われる。



(文献)
Ozeki, Uchiyama; J. Phys. Chem., 92, 6485 (1988)
Uchiyama, Ozeki, Kaneko; Chem. Phys. Lett., 166, 531 (1990)
Uchiyama, Ozeki, Kaneko; Chem. Phys., submitted

磁性細菌粒子のＰＥＴフィルムへの固定化

2B09 （東京農工大・工）○工藤聡子、中村徳幸、松永　是

Immobilization of bacterial magnetic particles onto PET film.

S. Kudo, N. Nakamura, T. Matsunaga; Tokyo Univ. of Agri. and Tech.

1．目的　当研究室において、磁性細菌より分離した磁気微粒子の表面修飾に関して、すでに酵素および抗体などのタンパク質固定化について報告した[1]。今回は、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムへの固定化を行い、さらに均一な固定化のための最適条件を検討するために、電子顕微鏡等を用いて観察を行なった。

2．方法　磁性細菌はMSGM培地で定常期に達するまで培養後、4℃、15分、8000xg にて遠心集菌した後、超音波破砕機（トミー精工、UR-200P）で菌体を破砕し、サマリウム－コバルト(Sm-Co)磁石を用い磁気微粒子を分離した。この磁気微粒子を超音波分散させながら4℃で1時間、10%グルタルアルデヒド水溶液と反応させ、洗浄し、一方のPETフィルムはγ－アミノプロピルトリエトキシシラン(γ-APTES)と10分間反応させ洗浄した。磁気微粒子を含む水溶液中にて、超音波で分散させながら4℃で反応させた。固定化最適条件を求めるために、反応させる際の水溶液のpH、反応時間、グルタルアルデヒド処理の洗浄回数などの条件を変えて固定化を行い、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてその評価を行った。

3．結果　グルタルアルデヒド処理後、4回洗浄した磁気微粒子と、γ-APTES 処理したPETフィルムを水溶液中で4℃、6時間反応させて得られた磁性細菌粒子固定化フィルムはSm-Co 磁石に応答した。このことより磁性を有することが確認された。SEM によりその表面観察を行ったところフィルム表面に磁気微粒子がほぼ均一に分散して固定化されており(Fig. 1)、超音波を用いることにより分散性のよい状態での固定化がなされることが示された。磁性細菌粒子の固定化が確認されたことから、次に最適固定化条件について検討した。グルタルアルデヒド処理後の洗浄回数が多いサンプルほど分散性がよかった。これは、粒子間同士の凝集反応を起こす原因となる過剰なグルタルアルデヒドの除去が、粒子の均一な固定化に影響を与えているものと推定された。反応系のpHに関しては、低いサンプル(pH 3.0)ほど分散性がよく固定化量も多く、逆にpHが高くなると粒子間の凝集が観察された。これは、グルタルアルデヒドは一般にpHの高い方が反応性が高いので、pHの低い条件で行うことにより、粒子へのグルタルアルデヒド処理の際の副反応である粒子間の凝集（架橋反応）を抑制していると考察された。反応時間の長いものほど固定化量は多く、特にpHの低い条件では粒子が均一に固定化されていた。

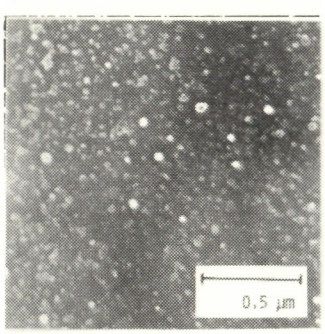


Fig.1 Immobilized bacterial magnetic particles on PET film.

1) T. Matsunaga and S. Kamiya:
Appl. Microbiol. Biotechnol., 26, 328 (1987)

2B10

中　止

チトクロムｃと電極表面修飾物質との相互作用

2B11

横浜国大工学部　○相樂 隆正、村上 光、五十嵐 聡、阿久津 秀雄、仁木 克己

Interaction between Cytochrome c and Surface Modifiers

T. Sagara, H. Murakami, S. Igarashi, H. Akutsu, K. Niki (Yokohama Natl. Univ.)

1．目的　電極と生体分子との間の界面電子移動を制御する一つの方法は、表面を修飾した電極を用いることである。これまでに、電子伝達蛋白質に対して有効な種々の表面修飾剤が見い出されているが、電子伝達蛋白質が表面修飾剤存在下でどのような構造をとって電極と電子授受するのかを分子レベルで明らかにすることが求められている。

これまでの我々の電気化学的研究で、チトクロムｃ（cyt.c）の電極反応に対する表面修飾剤の役割にはいくつかの型があることが示唆されている[1]。本研究では、cyt.cと４－ピリジル誘導体との相互作用をバインディング（結合）挙動から検討し、両者の相互作用と表面修飾剤としての役割との関連を明らかにすることを目的とした。

2．実験　馬心筋チトクロムｃ（Sigma, Type VI）を精製して用いた。cyt.cと４－ピリジル誘導体との水溶液中での結合挙動のパラメータをYM5膜を用いた限外ろ過法により測定した。電気化学測定は、金電極を作用極に用いた３極式セル（銀／塩化銀参照極、白金対極）にて窒素雰囲気下で行なった。可視紫外反射スペクトル（ＥＲ）は、既に報告した装置[2]を用いて測定した。以下、用いた４－ピリジル誘導体は次の略称を用いて示す：4-PyS (bis(4-pyridyl)disulfide)、4-PySH (4-mercapto pyridine)、4-Bipy (4,4'-bipyridyl)、4-PyCH (trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene)。

3．結果　cyt.cと４－ピリジル誘導体との結合挙動は、平衡式

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{nK_B} \cdot \frac{1}{[L]_f} + \frac{1}{n}$$

に従った。rはcyt.c１分子あたりに結合した４－ピリジル誘導体（Ｌ）の分子数、nはcyt.c１分子あたりの結合サイト数、K_Bは結合定数、$[L]_f$は結合していないＬの濃度である。表１に、30 mM リン酸緩衝溶液（pH 7.0）中で測定したK_Bとｎの値を示す。結合のパラメータは、４－ピリジル誘導体によって大きく異なることがわかる。結合挙動のｐＨ依存性と共存溶液種との競争結合を調べた結果は、結合が、４－ピリジル基の窒素原子とcyt.cのリジン残基のε-アミノ基との間のプロトンブリッジによることを示唆した。溶液中では電極表面に吸着したときと異なった構造をとる4-PySHを除くと、結合測定に結果は、電気化学測定とＥＲ測定の結果から明らかになった挙動（①4-PySは金電極上に強く吸着し、その吸着層の上にcyt.cが安定に固定化される、②4-PyCHは、電極表面への吸着力とcyt.cを固定化する機能とがともに比較的弱い、③4-Bipy 吸着層の上にはcyt.cは、固定化されない）と明らかに相関があることがわかった。また、弱い相互作用にも拘らず、4-Bipyは、共吸着したcyt.c 分子のunfoldingを抑制することが、ＥＲ測定からも示された。

表１　チトクロムｃと４－ピリジル誘導体との結合

	K_B / M^{-1}	n
4-PyS	2.1 X 10^3	1.1 ± 0.5
4-PySH	no binding	
4-Bipy	no binding	
4-PyCH	4.9 X 10^2	0.9 ± 0.2

1) T. Sagara et al., Langmuir, 6, 254 (1990).
2) 相樂 他、電気化学第５７大会講演要旨集 2H-16 (1990).

ヒドロゲナーゼ（硫酸還元菌宮崎株）の酸化還元反応

2B12

横浜国大工学部　○平山 浩一、古市 弘、相樂 隆正、阿久津 秀雄、仁木 克己

Redox Reaction of Hydrogenase extracted from *Desulfovibrio vulgaris*, Strain Miyazaki F

K. Hirayama, H. Furuichi, T. Sagara, H. Akutsu, K. Niki (Yokohama National University)

1．目的　ヒドロゲナーゼ(H_2ase)は、硫酸還元菌内でチトクロムc$_3$と共役して水素分子を酸化還元して電子伝達を行う酵素である。この酵素の酸化還元中心は3つの鉄－硫黄クラスターである。どのような機構で高効率かつ可逆的な水素の酸化還元触媒能が発現するのか非常に興味ある問題であるが、活性中心の構造・機能・電気化学的性質については不明な点が多い。

本研究は、共鳴ラマン分光法によって鉄－硫黄クラスターの構造について検討すると共に、H_2aseの電極上での酸化還元反応と触媒的水素発生反応とについて解析することを目的とした。

2．実験　H_2aseは、硫酸還元菌宮崎株(DvMF)からトリプシン処理により可溶化・抽出し、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って精製(Purity Index≧2.8)した。共鳴ラマン分光測定では水素分圧を変化させて様々な酸化状態を作り出し、各々の状態で可視紫外吸収スペクトルと共鳴ラマンスペクトル（励起波長457.9nm）とを測定した。電気化学測定は、吊り下げ水銀電極(HMDE)を作用極にした三極式セル（銀／塩化銀参照極、白金対極）にて窒素雰囲気下で行なった。

3．結果

1)共鳴ラマン分光測定：　図1に種々の酸化状態での共鳴ラマンスペクトルを示す。完全酸化状態では341cm^{-1}の3Fe-4Sクラスターのラマン線しか見えないが、還元していくにつれ333cm^{-1}の4Fe-4Sクラスターのラマン線が出現した。このことから、DvMFのH_2aseには3Fe-4Sクラスターと4Fe-4Sクラスターとが存在することがわかった。また、①－⑤のスペクトルより、完全還元状態にあったクラスターは、酸化が進むにつれ、まず4Fe-4Sクラスターが酸化され、その後に3Fe-4Sクラスターが酸化されることがわかった。

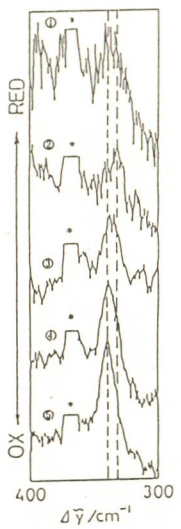


図1　種々の酸化状態での共鳴ラマンスペクトル

＊：自然放出光
OX：酸化
RED：還元

2)電気化学測定：　図2にH_2aseが吸着しているHMDEのトリス緩衝溶液中での定常電流－電位プロットを示す。H_2aseによって触媒された水素発生による電流が-470mV付近から立ち上がりはじめている。この立ち上がり電位はpH7.0の可逆水素電極電位(-610mV)よりかなり貴である。H_2aseは共役相手のチトクロムc$_3$がなくても水銀電極と直接電子授受し、高い水素発生触媒能を示すことがわかった。ただし、大きく卑方向への電位掃引(≦-700mV)と長時間の電位印加はH_2aseを失活させた。H_2aseのサイクリックボルタモグラムは、-500mV付近に鋭い還元ピークを与える非常に特徴的な波形を示した。現在、電極反応過程を解析中である。

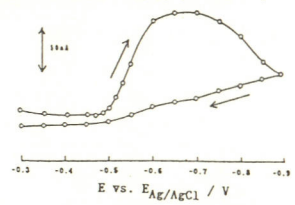


図2　定常電流－電位プロット

清浄な銀表面におけるシトクロムc酸化還元挙動

2B17

山梨大学工学部　○柴田正実，中村和夫，古屋長一，渡辺政広

Electrochemical behavior of cytochrome c on purified Ag electrodes

M. Shibata, K. Nakamura, N. Furuya, M. Watanabe (Yamanashi Univ.)

［目的］　スズ，インジウム，イリジウムおよびルテニウムの酸化物電極上ではシトクロムcの準可逆的な酸化還元が可能であることが報告されている。また有機化合物をプロモーターとした修飾銀電極とシトクロムcとの直接的な電子移動反応が報告されているが、銀電極上ではシトクロムcの酸化還元反応は観察されておらず、電子移動反応は著しく遅いとされてきた。

我々は、吸着状態が明確であり、かつ、これを任意に制御できる ad-atom（異種吸着原子）をプロモーターとして用いてきた。S，Ag，Snで修飾した白金電極上およびS，Se，Sn，Sb，Ag，Hgで修飾した金電極上で、シトクロムcとの電子授受が起こりうることを明らかにしてきた。このうち銀ad-atomでは、1原子層以上に銀を析出させても電子授受が速く起こりうる傾向にあることを見いだした。そこで、これが単原子層程度の銀原子の特異な性質であるのか、あるいは電極表面の銀原子に本質的にこのような特性があるのかを明らかにする観点から、銀電極の前処理等とシトクロムc酸化還元挙動との関係を調べた。

［方法］　電極に次のような種々の前処理を行った。①:蒸留水で洗浄のみ，②:エメリー研磨，③:硝酸エッチング，④:エメリー研磨後、電解研磨，⑤:酸化炎中で溶融，⑥:酸化炎中で赤熱後、蒸留水で急冷，⑦:3原子層の銀原子を金電極上に析出，⑧:金電極上に銀メッキ．

各々の方法で調製した電極を蒸留水でよく洗浄した後、清浄なリン酸緩衝液中に移し、ブランクのボルタモグラムを測定した。次に 精製した0.300mM酸化型シトクロムcを含むリン酸緩衝液中でボルタモグラムを測定した。

［結果］　リン酸緩衝液中の還元電流値に対するシトクロムc還元電流値の比をR$_{e.n}$と定義し、各々前処理した電極でのこれらの値を比較した。銀電極上のｼﾞﾋﾟﾘｼﾞﾙｼﾞｽﾙﾌｨﾄﾞの効果をこれで評価すると、R$_{e.n}$値は5.2となる。　方法①，②，③，④ではシトクロムc還元電流値が観察されなかった。機械的研磨，化学的研磨，電解研磨による表面処理ではシトクロムcとの電子授受が起こりうる電極表面が得られないことが分かった。方法⑤のように銀電極を溶融した場合には電極中に酸素が溶け込み、酸素の還元電流が大きく観察される。この電極ではシトクロムc還元電流値が観察されなかった。一方、白金単結晶等の清浄な電極表面を調製する手法である方法⑥を用いると、シトクロムc酸化還元反応が観察され、R$_{e.n}$値は2.8であった。方法⑦，⑧では、銀の析出量に関わらず、シトクロムc酸化還元反応が観察され、R$_{e.n}$値は各々3.0，3.9であった。

以上の結果は、電極表面に硫化銀層を形成しているかあるいは表面の銀原子が酸化状態のときにはシトクロムcとの電子授受はないことを示し、銀電極表面が清浄な場合には直接的な電子授受が生ずることを示している。すなわち、被覆率1の銀ad-atom修飾電極上で 観察されたシトクロムc酸化還元反応は、単原子層程度の銀原子の特異な性質ではなく、清浄な銀原子の特性であることが分かった。

特 2B18

電子伝達たんぱく質のプロモータの役割

横浜国立大学工学部　仁木克己

Katsumi Niki (Dept. of Phys. Chem., Yokohama Natl. Univ.)

The Roles of Surface Modifiers in the Electrode Reaction of c-type Cytochromes

チトクロムc（cyt.c）は、金電極上で-0.38V（vs. 銀／塩化銀電極）に還元ピークのみを示す非可逆なボルタングラムを与えるが、ここに、4,4'-bipyridyl（4-Bipy）のような表面修飾剤を加えるとnativeなcyt.cの酸化還元電位（formal potential, $E^{\circ\prime}$ = +0.06V）に可逆な酸化還元ピークを示す。このように電極／溶液界面において電子移動反応を促進する物質はプロモータとも呼ばれている。電子伝達蛋白質に対するプロモータの役割は、両者の相互作用が、蛋白質の構造と電子授受機能とにどのように影響しているのかを分子レベルで明らかにしてはじめて理解され得る。Hillらは、プロモータの役割に関して画一的なモデルを提案したが、プロモータ各々には個性があって、必ずしも彼らのモデルには当てはまらまいことが明らかになってきた。我々は、従来の電気化学的手法に加えて、表面巨大ラマン散乱法（ＳＥＲＳ）、可視紫外表面反射法（ＥＲ）などの分光電気化学的手法を適用して、c型チトクロムに対するプロモータの役割の研究を進めている。本講演では、cyt.cの電極反応に対する4－ピリジル誘導体のプロモータとしての役割を中心に述べる。

プロモータを含まない溶液中で、cyt.c は金電極上に単分子層吸着し、-0.38Vで酸化還元することが、acインピーダンスとＥＲの測定からわかった。$E^{\circ\prime}$の卑方向への440mV のシフトは、直接吸着したことによりcyt.cがunfoldingしたためと考えられる。cyt.c を吸着させた金電極をBis(4-pyridyl)disulfide（4-PyS）溶液に浸漬すると、電極表面に吸着したcyt.c は4-PySによって完全に置換されて電極表面は4-PySによって覆われ、この上に置換されたcyt.cが固定化される。この複合固定化膜は安定で容易に脱着しない。固定化されたcyt.cの$E^{\circ\prime}$はnativeなcyt.cの$E^{\circ\prime}$にほぼ等しく、この複合膜で修飾された電極を用いると、溶液中のcyt.cはnativeなcyt. cの$E^{\circ\prime}$で、かつ可逆的に酸化還元する。電子移動は電極上に固定化された4-PyS－cyt.c 複合膜を通して起こる。cyt.cを吸着させた金電極を4-Bipy溶液中に浸漬すると、吸着していたcyt.cの一部分（約半分）は4-Bipyにより置換され、電極から脱着する。4-Bipyとcyt.cの両方を含む溶液中の金電極では、２つの電位でcyt.cの酸化還元過程が観察される。acボルタモグラムを図１に示す。0.06V 付近のピークは、溶液中から電極表面に拡散してきて反応するnativeな cyt.cの酸化還元過程（過程Ⅰ）に、また、-0.16V 付近のピークは、4-Bipyと共吸着したcyt.cの酸化還元過程（過程Ⅱ）に対応する。

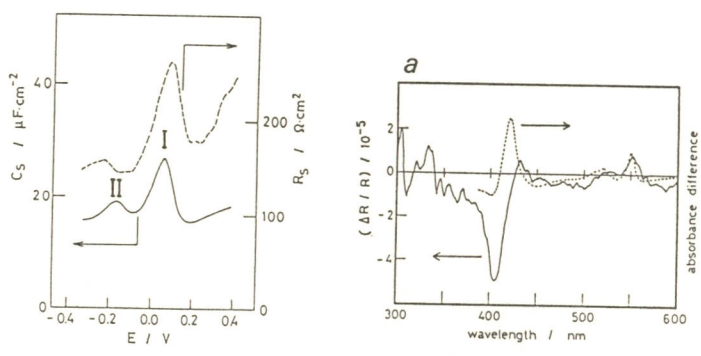


図1　cyt.c(140μM) + 4-Bipy(10 mM)溶液中での金電極のacボルタモグラム(20Hz)

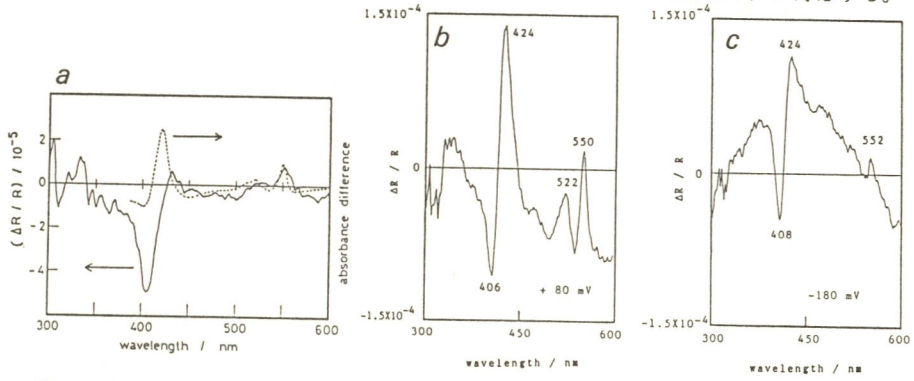


図2　金電極上のcyt.cのＥＲスペクトル（a. 4-Bipy なし、-325 mV, b. 4-Bipy 存在下、+80 mV （過程Ⅰ）, c. 4-Bipy 存在下、-180 mV （過程Ⅱ））、a.の点線は native な cyt.c の差スペクトルを示す。

図２に、３種類の状態でのcyt.cのＥＲスペクトルを示す（a：金電極に直接吸着、b：4-Bipy共存下の過程Ⅰ、c：同じく過程Ⅱ）。ＥＲスペクトルは、実際に反応している吸着種の「還元体引く酸化体」の差スペクトルに対応するので、溶液中のnativeな状態での差スペクトル（図２－ａの点線）と比べることにより、各々の状態のcyt.c分子の電子状態を知ることができる。Soret帯付近でスペクトルを比較すると、金電極に直接吸着したときの電子状態が、nativeな状態と最も大きく異なっており、過程Ⅰはnativeな状態に最も近く、過程Ⅱはその中間である。以上のことから、① 溶液沖合いから拡散してきて4-Bipy吸着層上で反応するcyt.cはnativeな状態を保っていること、および、② 4-Bipyは電極表面上に直接吸着したcyt.cと共吸着して、cyt. cのunfoldingを小さく抑える働きがあることが結論できる。なお、ＥＲで測定されたスペクトルの相違は、低スピン６配位状態（native）と高スピン５配位状態（unfolded）との相違に相当するものと推察される。

上に述べた２つの表面修飾剤の他に、1,2-bis(4-pyridyl ethylene および4-mercaptopyridine をcyt. cと共存させた場合についても検討した結果、金電極表面におけるcyt.cと４－ピリジル誘導体との相互作用には、３種類の形態があることがわかった。そのモデルを図３に示す。

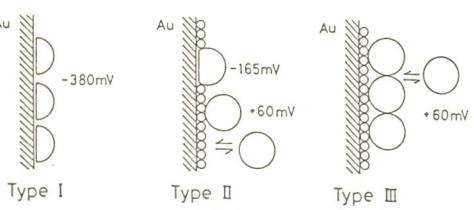


図3　金電極上でのcyt.cの構造と酸化還元電位（銀／塩化銀基準）、大円がcyt.c、小円がプロモータを示す。

C 会場

シンポジウム：**分子機能電極に関する新しい展開**

1C03～1C32
2C01～2C22

電解析出過程のｉｎ－ｓｉｔｕ　ＳＴＭ

1C03

東北大学工学部　○蜂谷敏徳　本棒英利　指方研二　板谷謹悟

In-situ STM observations of electrodeposition

T. Hachiya, H. Honbo, K. Sashikata, K. Itaya (Tohoku Univ.)

1．目的　電極／溶液界面で進行する電解析出過程を理解する上でその初期過程を原子レベルで明らかにすることはきわめて重要である。この初期過程において、平衡電位よりもアノード側の電位で起こる単原子層程度の吸着現象であるUnderpotential Deposition（ＵＰＤ）はきわめて興味深い現象である。ここでは、in-situ ＳＴＭにより、Au(111)上へのPb、及びCuのＵＰＤについて検討を行った結果について報告する。

2．方法　試料に用いたAu単結晶はClavilier等[1]の方法により作製し、水素－酸素炎中でアニールして清浄表面を得た。ＳＴＭ測定は、自作の４極式電気化学－ＳＴＭ装置を用い、試料及び探針の電位は、バイポテンショスタットにより参照電極に対して個別に設定した。

3．結果　１）Au(111)上のPb電析　Green等は、ＵＰＤによりPb原子がAu(111)上に島状に電析することを報告している。[2]演者らの結果においても、Pb層がAu面上に島状に生成するのが確認されており、さらに試料電位をカソード側に掃引することによりAu全面にPb層が電析するのが観察された。

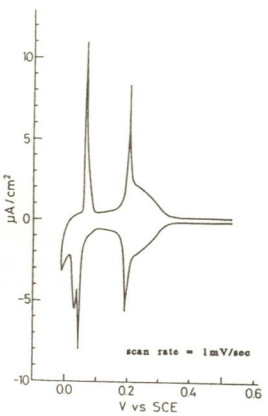


図１　1mM $CuSO_4$ + 0.05M H_2SO_4 溶液中のAu(111)のＣＶ

２）Au(111)上のCu電析　図１に1mM $CuSO_4$ + 0.05M H_2SO_4溶液中のAu(111)のサイクリックボルタモグラム（ＣＶ）を示す。0.04V、及び0.18V vs. SCE のピークはCuのＵＰＤによるものである。LEEDの測定結果から、Cuは0.18V vs. SCE付近の電位ではＵＰＤによりAu(111)上に（$\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$）構造をとることが報告されており、[3]Behm等は、この結果と非常によく一致するCu原子像を確認している。[4]図２に 1mM $CuSO_4$ + 0.05M H_2SO_4溶液中でAu(111)上にＵＰＤしたCuのＳＴＭ像を示す。試料及び探針の電位はそれぞれ0.23V、0.65V vs. SCEである。（$\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$）構造を形成し電析したCu原子が観察された。この結果は、Behm等の報告と一致しているが、さらに詳細な検討を現在進めている。

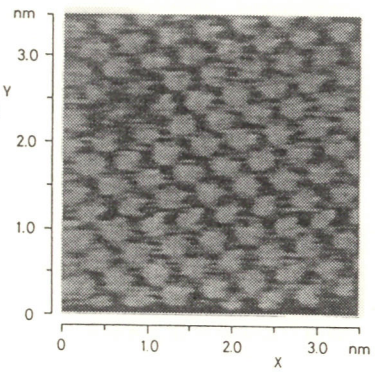


図２　Au(111)上にＵＰＤしたCuのＳＴＭ像

文献　1)J. Clavilier,et al., J. Electroanal. Chem., 107, 205(1980). 2)M. P. Green, et al., J. Phys. Chem., 93, 2181(1989). 3)Y. Nakai, et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88, 340(1984). 4)O. M. Magnussen, et al., Phys. Rev. Lett., 64, 2929(1990).

貴金属単結晶電極表面の原子構造

1C04

（東北大工・山梨大工*）○指方 研二、古屋 長一*、板谷 謹悟

Surface structures of noble metals with atomic resolution

○Kenji Sashikata, Nagakazu Furuya*, Kingo Itaya (Tohoku Univ., *Yamanashi Univ.)

目的：近年、ＬＥＥＤと電気化学系を組み合わせたシステムで貴金属単結晶表面の構造評価が検討されてきているが、この手法では電解質溶液中での真の構造を知る事が出来ない。我々は、溶液中で動作可能な電気化学ＳＴＭを開発してきたが、今回はPt、Rh、Pd等の貴金属単結晶の電位を制御しながら電解質溶液中でin-situ ＳＴＭ測定を行った結果を報告する。

実験：ＳＴＭ測定に用いたPt、Rh、Pd等の単結晶試料はClavilier等の方法で作製した。電解質溶液には0.1N H_2SO_4 を使用し、この溶液中での単結晶試料の清浄表面及び、電気化学的活性化処理による表面構造の変化をＳＴＭで測定した。

結果及び考察；　１）Pt(111)面　図１に、0.1N H_2SO_4 溶液中でのPt(111)清浄面のＳＴＭ像を示す。Pt(111)上には平滑なテラスと白金１原子に相当する高さのステップが観察され、電解質溶液中においても表面が原子レベルで平滑なことが明らかになった。

次に、試料の電位を酸素発生及び水素発生電位間で掃引し、試料表面に１原子層程度の白金酸化物の形成とその再還元を行うことにより、表面の電気化学的活性化処理を行った。この活性化処理を１回だけ行った場合には、テラス一面に白金アドアトムが出現するが、活性化処理の繰り返しにより、テラス上のアドアトムが直径3-5 nm、高さ1-2原子のドーム状の構造を形成して定常状態に至ることが見いだされた。

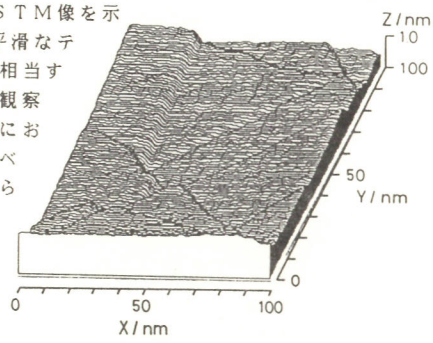


図１ 活性化前のPt(111)面のSTM像

２）その他の貴金属単結晶面　図２に0.1N H_2SO_4 溶液中での活性化前のRh(111)清浄面のＳＴＭ像を示す。Rh(111)面に酸化物層が形成しないように試料電位を0.4V vs RHE に設定している。表面はPt(111)と同様に、表面は平滑なテラスと高さ１原子の直線的なステップからなっており、Rh(111)についても、電解質溶液中で原子レベルに平滑な構造を有していることが明らかとなった。次に試料電位を 0.1～1.5V 間で掃引して活性化処理を行った結果、活性化処理１０回後にはPt(111)と同様な突起構造が形成された。この他に、 Pd(111)、Ir(111)で同様の検討を行った結果、活性化前の清浄面はいずれも原子レベルで平滑な構造であることが明らかになった。

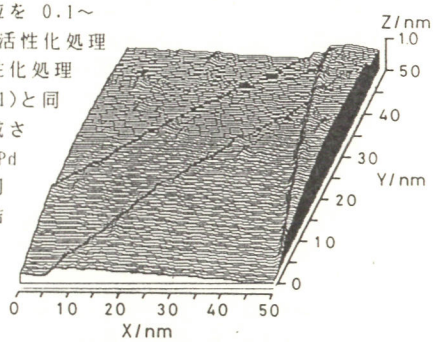


図２ 活性化前のRh(111)面のSTM像

Ａｕ単結晶表面の原子移動

1C05

東北大学工学部　○本棒英利，板谷謹悟
Atom migration on Au single crystal surface.
H. Honbo, K. Itaya (Tohoku Univ.)

1.目的　電極の表面構造をＳＴＭにより原子レベルで解明することは、電極／電解質溶液界面で起きる種々の反応過程を理解する上で極めて重要である。演者らは、これまでにin-situＳＴＭにより、金単結晶(111)面の電気化学的活性化処理に伴うダイナミックな表面の構造変化の過程について、詳細な検討を進めてきた。ここでは、他の低指数面である(100)面についても同様な実験を試み、(111)面の場合と比較検討した。

2.方法　ＳＴＭ測定には当研究室で開発した電気化学用ＳＴＭ装置を用い、データ処理にはセイコー電子工業社製SAM3100を利用した。ＳＴＭ電気化学セルは、試料，参照電極，対極，探針の４極で構成されており、バイポテンショスタットにより、探針電位を二重層領域に設定し、試料電位のみ掃引した。このとき、試料電位と探針電位の差がトンネルバイアスとなる。

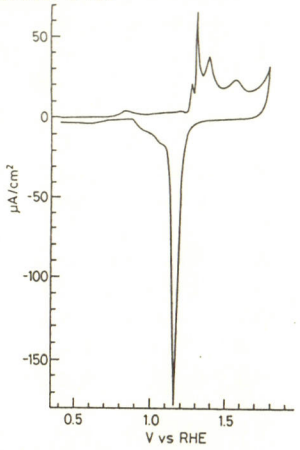


図１　0.1M $HClO_4$溶液における Au(100)面のCV

3.結果　活性化処理によるAu(111)面の変化　0.8～1.8V vs.RHEの範囲で酸化還元処理を行った場合、テラス上に直径数10Å，深さ原子１層のピットが形成される。これらのピットはハロゲン等の汚染がない場合、超高真空下と同程度のマイグレーション速度で、小さなピットほど早く消失する。以上の点については既に報告している。[1,2]

Au(100)面のＳＴＭ測定　図１に0.1M $HClO_4$溶液中でのAu(100)面のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。このCVは、(111)面と大きく異なり、Au(100)面特有の４つのピークが現れる。このことから、酸化物の形成過程が面方位によって大きく異なることが予想される。図２に0.1M $HClO_4$溶液中におけるAu(100)清浄表面のＳＴＭ像を示す。試料及び探針電位は、それぞれ0.75，0.9V vs. RHEに設定した。(100)面に由来すると思われる約90°に曲がったステップと四角形の大地状の構造が観察された。ここで、0.8～1.8V vs. RHEの範囲で活性化処理を行った。活性化処理後には、テラス上にピットが形成され、同時に、直径10Å程のクラスターも観察された。

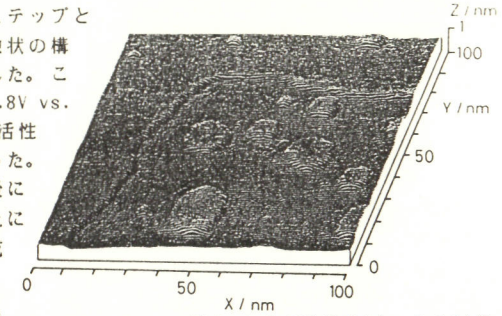


図２　Au(100)清浄面のＳＴＭ像

1)本棒，指方，菅原，板谷，'89秋季大会講演要旨集，2F08 (1989).
2)H. Honbo, S. Sugawara, K. Itaya, Anal. Chem. in press.

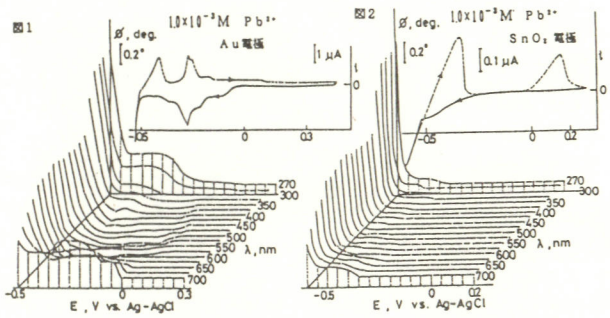
金電極上の鉛吸着層の磁気旋光測定

1C06　東京薬科大学　　○湯浅浩一・楠　文代・高村喜代子
Magnetic Optical Rotation Measurement of a Lead Adsorbed Layer on a Gold Electrode
K. Yuasa, F. Kusu, K. Takamura (Tokyo College of Pharmacy)

1.目的　これまでに、光と磁場を用いた新たな電極界面の分析方法の開発を目的として光透過性電極を用いた磁気旋光法を開発し、本法が電極への有機化合物の吸着の有無、Ｐｂのアドアトム形成の有無を知る手段となり得ることを報告した。　本報ではさらに磁気旋光の波長依存性に着目し、Ａｕ電極へのＰｂのアンダーポテンシャルデポジションについて、アドアトムおよびバルク層での相違を検討し、SnO_2電極上のＰｂ析出層との比較を行った。

2.方法　磁気旋光測定装置は旋光度測定装置と光軸上に配置した光透過性電極を含む電解セルおよび電磁石から構成される。作用電極には石英ガラス上に蒸着したＡｕ、あるいはSnO_2を用い、電磁石により最大12 kGの磁場を電極面に垂直な方向にに印加しながら定電位電解法により電解を行った。磁気旋光測定装置では、直線旋光の入射光が電解セル中を透過する際に生じた偏光面の回転角、φ、を読取り、これを磁気旋光の測定値とした。

3.結果と考察　$1X10^{-3}$MのＰｂ$^{3+}$を含む　0.1 M$HClO_4$ 中、光透過性Ａｕ電極を電解し、磁気旋光の電位および波長依存性を測定した。図１に磁気旋光の電位および波長依存性とサイクリックボルタモグラムを示す。サイクリックボルタモグラムには0V~-0.4V付近でi-E 曲線にＰｂの還元波が観測され、Ｐｂ／Ｐｂ$^{2+}$の可逆電極電位よりも正の電位範囲でＰｂがＡｕ電極上にアドアトムを形成することがわかった。270nm~700nm の波長領域において測定した磁気旋光には、0Vよりも正電位側のＰｂの吸着しない電位範囲に比較して、Ｐｂアドアトムが形成される負電位領域で、磁気旋光の明らかな変化が見られた。このことから、Ｐｂアドアトム形成により磁気旋光変化が生じることが明らかである。-0.5V よりも負電位側ではＰｂが電極に析出するが、析出したバルクＰｂ層ではアドアトムとは異なる磁気旋光の波長依存性が観測された。図２にSnO_2電極を用いて測定した結果を示す。-0.5V位よりも負電位側ではＰｂが電極に析出するが、Ａｕ電極上に析出したバルクＰｂ層の波長依存性を、SnO_2電極上に析出したバルクＰｂ層の波長依存性と比較したところ、両者は酷似していた。これよりバルクＰｂ層の波長依存性は下地の種類によらずＰｂの光学的性質を反映しているものと思われた。Ａｕ電極上へのＢｉのアンダーポテンシャルデポジションにおいてもＢｉのアドアトムと析出したＢｉ層とは異なる磁気旋光の波長依存性が観測された。磁気旋光の波長依存性はアドアトム層の状態の違いを反映しているものと考察した。Ｐｂ、Ｂｉなどの金属の吸着層の波長依存性と有機化合物の吸着層の波長依存性を比較すると、金属の吸着層は、有機化合物の吸着層に比べて大きな波長依存性を示した。このことは磁気旋光の波長依存性が吸着物質の光学的性質を反映するためと考察した。



電解重合反応の初期過程 -ＳＴＭ、ＸＰＳによる評価

1C07　○直井勝彦*、小山　昇*、D.F. Evans**、W.H.Smyrl**　(* 東京農工大工, ** Univ. of Minnesota)

Initial Stage of Electropolymerization: Evaluation with STM and XPS techniques

K. Naoi*, N. Oyama*, D. F. Evans** and W. H. Smyrl**　(*Tokyo Univ. Agri. & Tech., **Univ. of Minnesota)

1　電解重合膜はその生成の際、溶液中のｱﾆｵﾝをﾄﾞｰﾊﾟﾝﾄとして膜内に取り込み、活性ｻｲﾄ（ﾗｼﾞｶﾙｶﾁｵﾝ）との相互作用により、さまざまな構造を示すことが知られている。本講演では、電解重合の初期過程においてその生成反応に関してQCM法を用いて検討し、生成した膜については、STMおよびXPSなどを用いてその構造、ｲｵﾝと活性ｻｲﾄ間の相互作用などを検討したので報告する。

2　電解重合膜としては代表的なﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙを用いた。重合膜はﾋﾟﾛｰﾙと電解質を含むｱｾﾄﾆﾄﾘﾙあるいは水素溶液中でSi/Auおよびｸｫｰﾌﾞｸﾘｽﾀﾙﾏｲｸﾛﾊﾞﾗﾝｽ電極上に、直接生成させた。ﾄﾞｰﾊﾟﾝﾄｱﾆｵﾝとしては、ClO_4^-、BF_4^-、$CF_3SO_3^-$、$CH_3C_6H_4SO_3^-$、PVS(Polyvinylsulfonate)、PSS (Poly(4-styrenesulfonate))、ｱﾙｷﾙｽﾙﾌｫﾈｲﾄ$C_nH_{2n+1}SO_3$(n=1,2,3, 5,7,12) などを用いた。STMによる構造決定は、HOPG(Highly Oriented Pyrolytic Graphite)上に100Å以下の膜厚に析出させたものに対してﾅﾉｽｺｰﾌﾟⅡを用いて行った。

3　ＳＴＭによる構造決定[1]：ﾓﾉﾏｰﾚﾍﾞﾙの大きさのﾄﾞｰﾊﾟﾝﾄ(BF_4^-, ClO_4^-) を含むﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙ･ﾎﾟﾘﾁｵﾌｪﾝ膜は電解重合初期過程においてﾍﾘｯｸｽ構造を示し、1周期の中にﾓﾉﾏｰﾕﾆｯﾄが9~10コ含まれていた。膜の酸化、還元反応に伴うﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞ･脱ﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞ 現象に応じて、このﾍﾘｯｸｽがﾊﾞﾈのように伸びちぢみする事も解かった。従って、ﾄﾞｰﾌﾟされた状態の間隔は90Å、脱ﾄﾞｰﾌﾟした状態の間隔は、50Åであることがｱｰﾘｴ解析より解かる[2]。長い鎖状のﾄﾞｰﾊﾟﾝﾄを含むﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙ膜は、ほぼ並行に直線性を保ったまま生長している。くさりの周期は約 0.43 ±0.02 nm 。この値はBF_4^-を脱ﾄﾞｰﾌﾟしたﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙの周期性に近い値であることから、PSSの長い分子はﾍﾘｯｸｽの中ではなく、外側をﾕｰﾄしているのではないかと考えられる(Train-loop-tail Model)。

ﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙ分子の電子状態（XPSによる分析）[2]：　ClO_4^-とPSS$^-$をﾄﾞｰﾊﾟﾝﾄして含んだﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙ膜に関して、N1S, C1S,Cl2pのXPSｽﾍﾟｸﾄﾙに関して波形解析を行った。ClO_4^-とﾋﾟﾛｰﾙの分子の間の相互作用は、極小的なものではなく、ﾓﾉﾏｰ分子全体に渡っているものと考えられる。また、ClO_4^-とﾋﾟﾛｰﾙﾓﾉﾏｰ間には大きく分けて２つのﾀｲﾌﾟが存在すると考えられる。１つはOrder-typeでもう１つはDisorder-typeである。さらにN1S, O1S, Cl2pなどのｽﾍﾟｸﾄﾙを詳細に分析してみるとより長い分子鎖を持ったﾎﾟﾘﾏｰ状のｱﾆｵﾝを含む電解重合膜の構造に、より近い事が解かった。

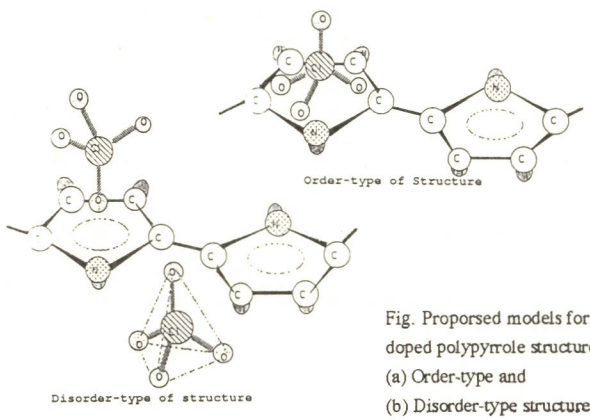


Fig. Proporsed models for a doped polypyrrole structure; (a) Order-type and (b) Disorder-type structures

References
1. R.Yang, K.Naoi, D.F.Evans, W.H.Smyrl and W.A.Hendrickson, J. Phys. Chem., submitted.
2. L.Atanasoska, K.Naoi and W. H. Smyrl, J. Vac. Sci. Tech., submitted.

ad-moleculeの被覆率制御とその作用 (1)

1C08　山梨大学工学部　○柴田正実，中村和夫，古屋長一，渡辺政広

Controle of coverage of ad-molecule at Pt and Au electrodes and its effect

M. Shibata, K. Nakamura, N. Furuya, M. Watanabe (Yamanashi Univ.)

［目的］　電極触媒作用はその表面の性質に著しく依存するものと考え、表面修飾によって、積極的にその触媒機能の向上を計ってきた。その１つとして、吸着状態（被覆率など）が明確であり、かつ、これを任意に制御できる ad-atomを用いてきた。その結果、ad-atomの種類はもとより,その被覆率に電極触媒効果が大きく依存することを明らかにしてきた。

一方、有機化合物で修飾した金，白金電極上の反応例としてシトクロムｃの酸化還元が挙げられる。ここ10年来、種々の有機物がプロモーターとして見いだされてきた。しかしながら、ad-atomの場合とは異なり、吸着有機分子（ad-molecule）の被覆率制御が十分になされていないのが現状である。

そこで、今回は ad-moleculeの被覆率制御条件を検討し、さらにシトクロムｃ酸化還元およびメタノール酸化をモデル反応として、ad-moleculeの効果と被覆率関係を調べた。

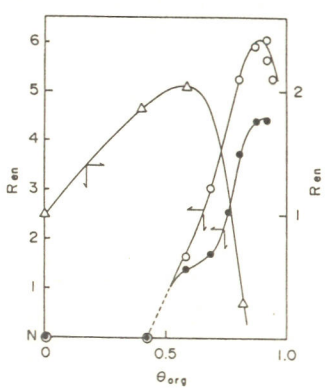
［方法］　電位規制下で有機種を電極上に吸着させ、これを蒸留水で洗浄した後、有機化合物を含まない 0.05M硫酸水溶液中に導入した。0.05Vから1.55V（Ptの場合）あるいは0.6から1.7V（Auの場合）の電位範囲で 多数回ストリッピングし、吸着量を測定した。電位はＲＨＥ基準、温度は25°Cであった。

被覆率既知の修飾電極を用い、精製 0.3mMシトクロムｃを含むリン酸緩衝液中でボルタモグラムを測定した。

また1Mメタノールを含む0.5M硫酸水溶液中で、電位ステップ法により酸化電流値を測定した。さらに、素過程におけるad-moleculeの効果を液クロと電量計を用いて調べた。

［結果］　ｼﾞﾋﾄﾞﾛｼﾞﾙｼﾞｽﾙﾌｨﾄﾞ濃度 2x10^{-6}M中，ほぼ平衡吸着となる15分間後の被覆率の電位依存性を調べた。その結果、吸着電位が貴なほど被覆率は小となり、特に0.8V以上でこの減少が著しい。次に 0.6Vで2x10^{-5}M，2x10^{-6}M，4x10^{-7}Mの各濃度における被覆率の吸着時間依存性を調べた。濃度2x10^{-6}M，4x10^{-7}Mの場合、吸着12分間で、各々 $t^{1/2}$，tに対し、ほぼ直線となる。これらの濃度では吸着時間によって ad-molecule被覆率を任意に調整可能であることが分かった。

有機種に占められた白金サイト当りの酸化電気量（ｅ／ｓ）を測定したところ、どの被覆率においてもこの値はほぼ等しいことが分かった。これは被覆率の違いによる吸着種の相違および１分子層以上の吸着がないことを示す。



図にシトクロムｃ酸化還元（○:Au，●:Pt）およびメタノール酸化の第一素反応（△）に対する ad-moleculeの効果を調べ、被覆率に対してプロットした。これらの反応に対し、 ad-atomの場合と同様に、ad-moleculeの効果は 著しい被覆率依存性を示すことが分かった。

溶液内レドックス種の電極反応に対する吸着ビオロゲンのゲート機能

1C09

（東工大総理工）　○北村房男、大坂武男、徳田耕一

Gate Function of the Viologen Adlayer on Hg Surface for the Electrode Reactions of Solution Species

F.Kitamura, T.Ohsaka and K.Tokuda (Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

1．目的　ビオロゲン類は、ＥＣＤの素材としてのみならず、そのすぐれたアクセプターとしての働きを利用して修飾電極への応用なども盛んに試みられてきている。これらビオロゲンのもつメディエーション機能を理解する上において、種々の電極上での吸着挙動、及びその酸化還元挙動を明らかにする必要がある。一方、ビオロゲンは水銀電極上に吸着してＣＶ上に非常に特徴的な一対のスパイク状のピークを与える（図1）。先に我々は、種々のアルキル側鎖をもつビオロゲン類についてこのスパイク状ピークの挙動を調べ、アルキル鎖が長くなるほどピーク電位は正側へシフトすること、また aging 現象を示すことなどを見い出してきたが、今回、吸着ビオロゲンがこのスパイク状のピークを示す前後で、他の溶液内レドックス種の酸化還元反応を ON/OFF させるゲート機能を持つことを見いだしたので報告する。

2．方法　HMDE には EG&G PARC model 303（電極面積 0.011±0.0005cm^{-1}）を用い、また対極には白金線、参照極にはＳＣＥを用いた。試薬はすべて市販の特級品をそのまま用いた。電気化学的測定には、サイクリックボルタンメトリー、クロノクーロメトリーなどの方法を用いた。

3．結果　図1（ａ）に、1mM ヘプチルビオロゲン（ＨＶ）の HMDE 上でのＣＶを示す。負方向のスイープでは、-0.33V に吸着ビオロゲンによる鋭いスパイク状ピークがみられ、また -0.6V 付近からはHV^{2+}から$HV^{+\cdot}$への1電子還元に伴い、電極上へのＨＶの析出が起こる。-0.75V に見られるピークは2段目の還元反応 $HV^{+\cdot} \rightarrow HV^{0}$ によるものである。一方、正方向のスイープにおいては、析出したHV^{0}が -0.6～-0.5V 付近でHV^{2+}にまで酸化されて溶解してゆくが、吸着第1層によるスパイク状ピークはやはり -0.3V 付近に現れてくる。

一方、TEMPOL は弱塩基性溶液中で図1（ｂ）の破線に示すように $E_{1/2}$= -0.36Vに1電子反応による可逆波を示すが、これにＨＶを少量添加するとその波形は実線のように大きく変化する。すなわち、負方向のスイープにおいては、はじめのうち TEMPOL による還元電流が流れるが、スパイクの出現後は電流が全く流れなくなる。その後、ビオロゲン自身が還元されはじめる電位付近から再び還元電流が流れはじめるが、この電流は TEMPOL 濃度のみならず、ＨＶ濃度にも比例して増加することから、ＨＶ還元種によるメディエーションにより TEMPOL の還元が進行していることが判明した。このメディエーション効果は、β-シクロデキストリンを溶液中に添加してＨＶ還元種の溶解性を増すことによってさらに増大した。また、正方向のスイープでは、やはり-0.6V 付近に電極上に析出したＨＶ還元種の再酸化ピークがみられるが、-0.3V のスパイクを越えると同時に TEMPOL の再酸化による電流が流れ始める。特にこのスパイクの近傍に注目してみると、スパイクより正側の電位では TEMPOL の電極反応はビオロゲンの影響を全く受けずに自由に起こっているが、スパイクより負側では反応が完全に抑制されていることがわかる。一方、このような吸着ビオロゲンによるゲート機能は、フェリシアン化物イオン等の還元に対しては効果がみられなかった。これは、両者の電子移動反応機構の相違によるものと考えられる。

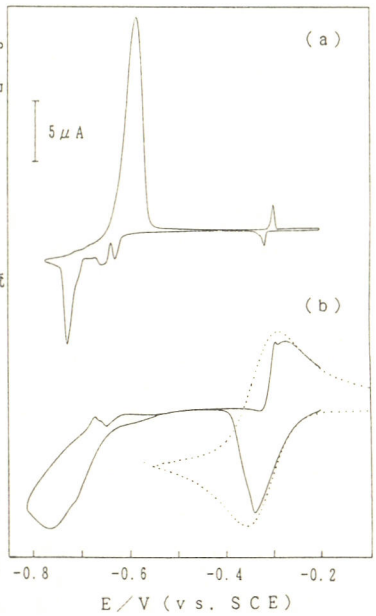


Fig. 1（ａ）1mM ＨＶのＣＶ,（ｂ）5mM TEMPOL(----)と、これにＨＶを微量加えたときのＣＶ(——)。いずれも 10mM NaOH + 0.1M Na_2SO_4水溶液中、ｖ=50mV/S で測定。

ビオローゲン二分子膜マトリックスの電子・物質移動－ＱＣＭ法による評価－

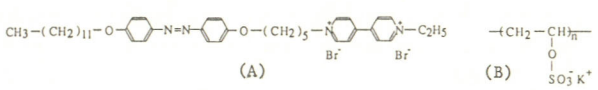
1C10

（東京農工大工・日本女子大・）　○小山　昇、下村政嗣、池田　信、三縞久美・、金川姫子・、中村節子・

Charge-Mass Transport in Bilayer Film of Viologen Polyion Complexes. -Investigation by QCM Method-

N.Oyama, M.Shimomura, S.Ikeda, K.Mishima・, H.Kanagawa・ and S.Nakamura・ (Tokyo Univ.of Agr.& Tech., ・Japan Women's Univ.)

（緒言）ビオローゲン化合物は電気化学的に活性であり種々の機能性を有し、ある種の置換基を導入することでラングミュアーブロジェット（ＬＢ）法やself-assembly法による電極基板上への固定化が容易になることから、化学修飾電極への応用が非常に注目されている。本研究では、以下に示すようなビオローゲン化合物（$C_{12}AzoC_5EV^{2+}$）とポリビニル硫酸（PVOS）から成るポリイオンコンプレックス型二分子膜を、微量質量変化の測定に非常に有用であるQuartz Crystal Microbalance（ＱＣＭ）測定用の電極上にＬＢ法にて被覆し、サイクリックボルタンメトリーと共に”in situ”ＱＣＭ測定を行なうことで、ビオローゲンの酸化還元反応に伴う物質移動過程を評価した。またインピーダンスアナライザーを用いて系のコンダクタンスを測定し、酸化還元反応に伴う膜のviscoelasticity変化を評価した。



Structures of (A)$C_{12}AzoC_5EV^{2+}$ and (B)PVOS.

（結果）$C_{12}AzoC_5EV^{2+}$/PVOS ＬＢ膜の電気化学的挙動及び周波数変化は、ＬＢ膜の累積数に大きく依存した。Fig.1は各々、累積数5のＬＢ膜被覆電極の0.2M $NaClO_4$水溶液中で得られた電流－電位曲線(a)及び周波数－電位曲線(b)である。ビオローゲンの酸化還元反応（$V^{2+} \rightleftarrows V^{+\cdot}$）に相当する鋭いピークが観察され、電位掃引を繰り返すことにより徐々に周波数が増加した。この時ピーク電流値の減少は確認されなかったことから、見かけ上の質量の減少は電極上に固定されたビオローゲンの脱着によるものではないと考えられる。ＱＣＭ測定における周波数変化は膜のviscoelasticityにも大きく影響を受ける。そこで各電位掃引後にインピーダンスアナライザーを用いて系のコンダクタンスを測定した。得られたコンダクタンススペクトラムの半値幅は1回目の後で5038Hz、10回目の後で4404Hzであり、電位掃引を繰り返すことにより徐々に減少した。以上の結果から、電位掃引に伴う周波数の増加は膜のviscoelasticity変化に起因していると推定した。

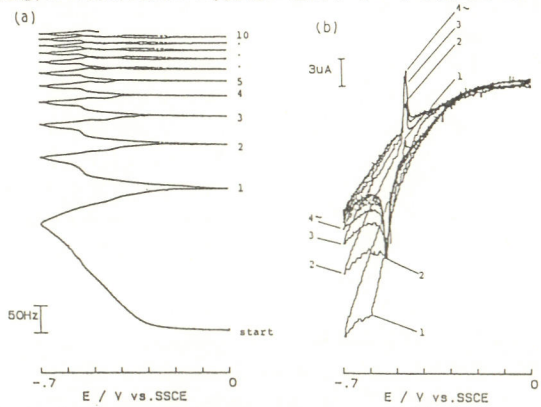


Fig.1 (a)Potential-frequency curves and (b)cyclic voltammograms obtained at a 5layers coated QCM electrode from 1st to 10th potential scan in 0.2M $NaClO_4$ aqueous solution. Scan rate:10mVs^{-1}.

自己組織化能を有する分子固定試薬の開発と修飾電極への応用

1C11

九州大学工学部　合成化学教室　○中野幸二，平　浩昭，高木　誠

Synthesis of Bifunctional Dialkyl Disulfide Containing Activated Carboxy Ester Terminal Group and Application to Fabrication of Electrode Surface

K. Nakano, H. Taira, M. Takagi *(Kyushu University)*

1．長鎖アルカンチオールにみられる，金や銀など，“ソフト”な金属表面における自己組織的な吸着現象が注目されている。*1* は，このような現象を利用した分子修飾法の実現といった観点から開発した修飾試薬である。これまでの検討により，*1* は，比較的欠損が少なく絶縁性の分子膜を形成すること，*1* の分子膜を介して酵素分子の表面固定が可能であることを確認した。このような知見に基づき，ここでは，修飾電極の交流電気化学特性について検討した。

2．*1* の合成と電極の修飾，酵素（*alanine aminotransferase, ALT*）の固定は，既報[1]に準じて行った。交流測定にはSolartron 1250A 型周波数応答分析器，および1286型ポテンシオスタットを用いた。作用極には金板（10x10 mm）を用い，測定セルは3極構成とした（対極，白金網；参照極，銀／塩化銀）。測定は，水溶液中，作用極の電位を規制した条件下で行った（窒素雰囲気下，zero -dc current）。

3．図1に，各電極について得られた複素インピーダンスプロットを示す。未修飾電極，*ALT* 固定化電極いずれの場合も，実数軸に傾いたほぼ直線の軌跡を示す。また，$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ イオンをマーカーに用いてサイクリックボルタンメトリーを行った結果，未修飾電極ではほぼ可逆な酸化還元波が観測されるのに対し，*1* で表面処理した電極では電流値が20％程度に抑制されることがわかった。このような知見に基づき，電極表面の性質を，損失コンダクタンスを含む誘電体に等価とみなし，緩和モデル[2]を適用してインピーダンススペクトルを解析した。得られた誘電緩和スペクトルを図2に示す。*1* を吸着させた電極は，未修飾電極にほぼ類似した緩和挙動を示す。しかし，*1* を介して*ALT* を固定化した電極では緩和の強度，緩和周波数いずれも大きく異なる。さらに，*ALT* の基質分子の添加にともない，緩和周波数が高周波域に若干シフトする挙動がみられた。このような現象は，電極表面に固定した酵素分子由来の誘電分散現象に基づくものと考えている。

1) 平ら，日本化学会第58春期年会講演予稿集 I，pp 369 (1989).
2) J. Tanguy et al., J. Electrochem. Soc., 134, 795 (1987).

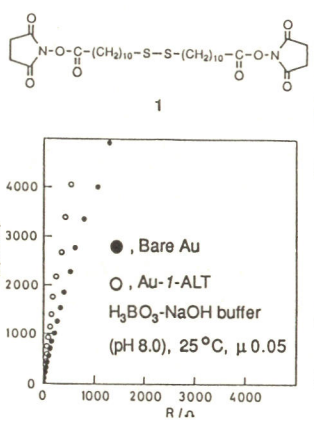


図1　複素インピーダンスプロット

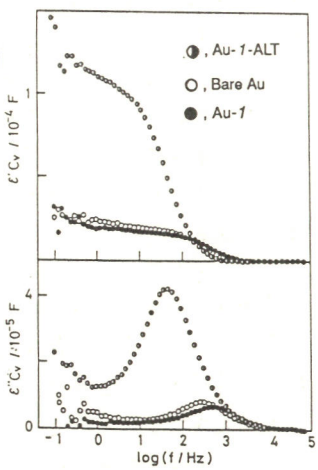


図2　誘電緩和スペクトル

電子移動メディエーターとしてのフェロセニルアルカンチオール単分子層の特性

1C12

（北大理）○佐藤　縁、魚崎浩平、喜多英明

Characteristics of Ferrocenylalkanethiol Monolayer as an Electron Transfer Mediator

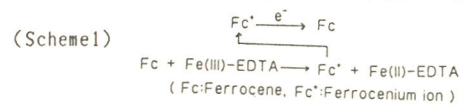
Yukari Sato, Kohei Uosaki, Hideaki Kita　(Hokkaido Univ.)

［目的］種々の機能を持つ固体表面の創製に関する研究が活発に行われている。特に、ラングミュア・ブロジェット（ＬＢ）法による機能性表面の作製については数多く報告されているが安定性などの問題が存在する。本研究では、安定な膜が得られるセルフアセンブリング法により金電極表面に固定した種々の炭素鎖を持つフェロセニルアルカンチオールの電子移動のメディエーターとしての特性について報告する。

［方法］ガラス上に金を1200Åの厚さに真空蒸着(300℃)したものを電極として用いた。修飾分子であるフェロセニルアルカンチオール類（Ferrocenylhexanethiol：C_6Fc、Ferrocenylundecanethiol：$C_{11}Fc$）は合成して用いた。金表面の修飾はこれらチオールのヘキサン溶液に種々の時間浸漬して行い、その後ヘキサン、水で洗浄した。電気化学測定は支持電解質($HClO_4$)および種々の酸化還元種を含む溶液中で電気化学測定を行なった。Fe(III)-EDTAの酸化還元電位は 薄層電気化学セルを用いて決定した。

［結果］図1(a)は$C_{11}Fc$の1mMヘキサン溶液に50時間浸漬して作製した修飾金電極の1M $HClO_4$溶液中でのサイクリックボルタモグラム(CV)である。フェロセンの酸化還元に対応したピーク(+200 mV付近)と、特異的な電流スパイク(+300mV付近)が見られた。このスパイクの半値幅は20mV程度であり、通常の酸化還元過程に伴うものではなく、チオールの吸着分子層の再配列によるものであると考えられる。次に、このように電流スパイクが見られる電極について1mM Fe(III)-EDTAを含む1M$HClO_4$中でCVを測定した。図1(b)のようにフェロセニウムイオンがフェロセンに還元されるピークがFe(III)-EDTAの添加により大きくなることが観察された。この還元波のピーク電流値は走査速度の増大とともに増加しまた、溶液中のFe(III)-EDTAの濃度に比例している。これらの結果より、このピークが溶液中のFe(III)-EDTAの拡散挙動に支配されていると考えられる。また、このピークに対応する酸化ピークは見られなかった。これらの結果は金電極表面に固定されたフェロセニル基が還元時にメディエーターとして働き、金電極から溶液中のFe(III)-EDTAへの電子移動が起こるようになったことを示している（Scheme 1）。さらに、溶液中のpHによる影響も検討したので合わせて報告する。

(Scheme1)



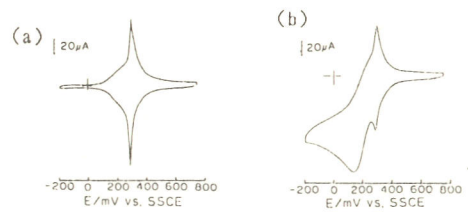


図1修飾金電極のCV。走査速度：100mV／s。
(a)1M $HClO_4$中、(b)1mM Fe(III)-EDTA／1M $HClO_4$中。

機能性大環状化合物の油水界面イオン透過促進効果 — イオン移動ポーラログラフィー

特1C17

千葉大学理学部化学科　松田博明

Facilitation Effects of Macrocyclic Ligands on the Ion Transfer across the Water/Oil Interface as measured by Ion Transfer Polarography

Hiroaki MATSUDA (Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Chiba Univ.)

クラウンエーテルに代表される機能性大環状化合物は金属イオンと選択的に錯生成し，その極性空孔内へのイオンの取込みによる有機溶媒への溶解を可能にするという特性のため，多くの分野で注目を集め，より高い配位能と選択性を目指して非常に多くの環状ポリエーテル及びその類縁化合物が合成され，その機能が検討されてきた。特に，溶媒抽出や膜輸送による分離・濃縮及び液膜型イオン選択性電極や液体クロマトグラフィーによる分離定量等において種々の試みが行われている。

一方，ニトロベンゼンのような水との相互溶解度が小さく誘電率の大きな溶媒（O-相）に親油性の電解質を溶かして，LiClのような親水性の電解質を含む水溶液（W-相）に接触させると500 mV程度の分極領域をもつ分極性油水界面を作ることができる。この時，O-相にクラウンエーテルのような中性配位子を微量加えると，分極領域にリシウム・クラウンエーテル錯体の界面透過によるいわゆる促進波が観測される。ここでは，イオン移動ポーラログラフィーあるいはボルタンメトリーを用いて測定した促進波の挙動から，大環状化合物錯体の機能について，どのような知見が得られるかについて述べよう。

一般に，イオンの界面透過とW-及びO-相における錯生成の速度は比較的大きく，秒オーダーの電解時間を用いる測定では可逆波として扱うことができる場合が多い。したがって，先ず可逆促進波の挙動について，イオン移動ポーラログラフ波を例にとり，理論及び実験の両面から考察し，次いでW-相に2種類の金属イオンが存在する場合の競争的イオン界面透過の場合へと拡張する。更に，イオン対生成の影響を考慮に入れて，O-相が誘電率のあまり大きくない溶媒の場合へと考察を進める。そして最後に，イオンの界面透過の機構の解明に必要となる速度論的考察について，最近の進歩について紹介する。

1) 可逆促進波の電流－電位曲線

図1に模式的に示した条件の下に，W-及びO-相における M^{z+}，L及び ML^{z+} の物質収支を表わす連立拡散微分方程式を，ポーラログラフィーの分野で用いられているものと類似の数学的手法を用いて，解いて電流－電位曲線の一般式を求めることができる。通常用いられて来ている実験条件に対応する次の2つの極限の場合：

(A) $\sqrt{D^W}C_M^* \gg \sqrt{D^O}C_L^*$; (B) $\sqrt{D^W}C_M^* \ll \sqrt{D^O}C_L^*$

には，一般式は非常に簡単化され，通常の可逆ポーラログラフ波の式と同じ形になる。そして，$K_{D,L}$ が既知ならば半波電位の濃度依存性より β_1^O（及び β_1^W）を求めることができる。

2) 競争的イオン界面透過

W-相に2種類の金属イオンが存在し，O-相中に配位子Lを入れた場合，イオン透過はそれぞれの錯生成定数の相対的な大きさに応じて競争的におこる。この場合にも，1) と同様の計算を行えば，半波電位の2つの金属イオンの濃度依存性より両者の錯生成定数についての知見を得ることができる。

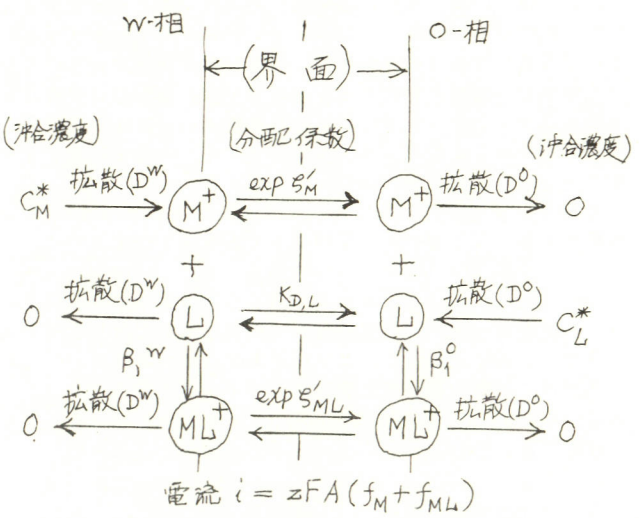
3) イオン対生成の影響

O-相として，1,2-ジクロロエタンやクロロホルムなどのように誘電率が約10以下の有機溶媒を用いる場合には，必ずO-相におけるイオン対生成の影響を考慮に入れねばならないであろう。イオン対生成が可逆的におこると仮定して，どのような影響を電流－電位曲線に与えるかについても考察する。

4) イオン界面透過の速度

速度論的な考察には電解時間の短い測定法を用いねばならない。現在まで，ACボルタンメトリー及びコンボリューション・ボルタンメトリー等を用いて測定が行われて来たが，その例はまだ非常に少いが，現状を紹介する。

図　1



$\zeta'_M = (zF/RT)(\Delta\phi - \Delta\phi^{o'}_M)$; $\zeta'_{ML} = (zF/RT)(\Delta\phi - \Delta\phi^{o'}_{ML})$

$\Delta\phi^{o'}_j$: j 種イオンのイオン移動式量電位

$\Delta\phi$: W/O界面電位差 $(\phi^W - \phi^O)$

f_j : j 種イオンの界面におけるフラックス

疎水性ビオローゲンを用いたレドックス薄膜の酸化還元挙動

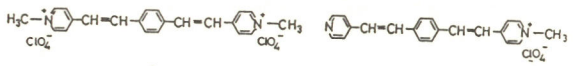
1C 20

（長崎大工）○河原伸一郎・那須健司・國武雅司・中嶋直敏・真鍋修

Redox behavior of monolayer modified electrodes consisting of viologen analogues

Shinichirou Kawahara, Kenji Nasu, Masashi Kunitake, Naotoshi Nakashima,Osamu Manabe (Nagasaki Univ.)

1．目的　疎水性ビオローゲン、ピリジルピリジニウム塩を用いて作成した単分子膜機能電極と溶液中の基質との電子移動反応を前回[1]報告した。今回は、新たに単分子膜長に相当する分子長を有する共役拡張型ビオローゲン類縁体1、2を合成し、これを用いた単分子膜機能電極の作成について報告する。



1　　2

2．方法　修飾電極は、以下の二通りの方法で作成した。(1) オクタデシルメルカプタンを吸着させた金ディスク電極を1、2の溶液に浸すことによって吸着型単分子膜修飾電極を作成した。(2) 2もしくは、1と2の混合溶液を水面に展開、圧縮して気／液界面単分子膜を形成させ、水平付着法により金ディスク電極上に1層移し取り単分子膜修飾電極とした。

3．結果　図1に1及び2の均一系でのCVを示した。1は可逆な1電子酸化還元(Epc=-0.83V,Epa=-0.78V vs.SCE)を示した。-1.2V までの電位範囲でキノリド体への2電子還元は観察されなかった。2は、還元ピーク（Epc=-0.96V）のみしか現れていない。これは、2の1電子還元ラジカルが、有機溶媒からプロトンを引き抜く不可逆反応を起こすためと考えられる。次に、1、2を吸着単分子膜中に固定することを試みた。1は、分子の両端に親水部を持つため、長鎖チオール単分子膜中に安定に固定できなかった。2は、単分子膜中に吸着させることができ、水溶液中でCVを測定すると、有機溶媒中での測定と異なり、酸化ピーク（Epc=-1.03V, Epa=-0.87V）も観察された。（図2）これは、ラジカルが水中で安定であるためと思われる。さらに、1を配向固定するために、気／液界面単分子膜による固定化を検討した。2は、極限占有面積が27Å²（CPKモデルから求めた2の占有面積 21Å²）の単分子膜を単独で形成した。1は、単独での単分子膜形成は困難であったが、2倍のと混合することによって可能であった。この混合単分子膜を電極上に移し取り、CV（図3）を測定した。1に由来する酸化還元ピーク(Epc=-0.83V,Epa=-0.78V) が観察された。

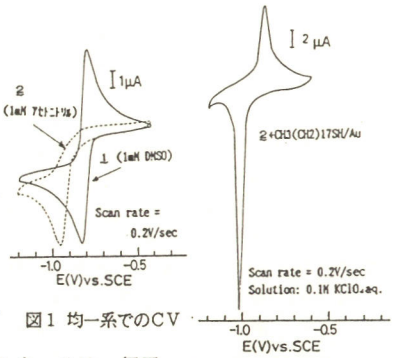


図1 均一系でのCV　　図2 吸着型修飾電極のCV

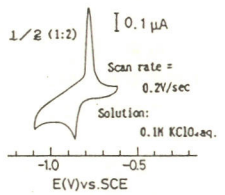


図3 水平付着法による単分子膜電極のCV

1)電気化学春期大会予稿集
2H-01 (1990)

単分子膜機能電極におけるpH依存性

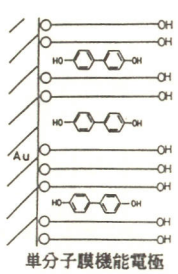
1C21

（長崎大工）○川棚浩二・國武雅司・中嶋直敏・真鍋修

The pH dependence of redox behavior on monolayer modified electrodes

Kouji Kawatana, Masashi Kunitake, Naotoshi Nakashima,Osamu Manabe (Nagasaki Univ.)

1．目的　最近、我々は金電極表面上のアルキルチオール単分子膜の形成する電気不活性な疎水場に疎水性レドックス活性な分子（メディエーター）を保持させた単分子膜機能電極を用いて水溶液中の基質との電子移動挙動について検討を行ってきた[1]。今回は、末端に種々の官能基を有する単分子膜中に、4,4'-ジヒドロキシビフェノール 1，4,4'-ジフェノキソン 2 を固定した単分子膜機能電極を作製し、酸化還元挙動のpH依存性を検討したので報告する。



単分子膜機能電極

2．実験　単分子膜機能電極の作製は以下のように行った。研磨した金ディスク電極を11-メルカプト-1-ウンデカノール3のEtOH溶液にそれぞれ所定時間浸すことにより電極表面に単分子膜を吸着させた。この単分子膜修飾電極を1、または2の溶液に浸して、単分子膜中に機能分子を保持させ、さらにこれをEtOH/$CHCl_3$で過剰分を取り除き修飾電極を作製した。1M HCl,1M NaOHを用いてpHを調製した 1M Na_2SO_4溶液中脱気下でサイクリックボルタムグラム測定を行い、酸化還元電位を決定した。

3．結果　図1は、3を電極上に修飾し、その膜中に1あるいは2を保持させたときの標準酸化還元電位をpHに対してプロットした図である。この図は、4つの領域に分けられる。プロットの勾配より1、2は、aの領域では2プロトン関与、c領域では1プロトン関与、d領域で非プロトン関与のそれぞれ1組の酸化還元反応が観察される。しかし、b領域では電位の異なる2組の酸化還元波が得られた。半円は2つの酸化還元電位をそれぞれ示す。この領域ではQH_2，QH^-の2つの化学種が単分子膜中に共存するため、バッファ効果が働き、バルクのpHと膜近傍のpHが大きく異なると考えられる。そのため、この領域では、膜中のプロトン濃度はばるくのpHに比例せず、ほぼ一定となっており、2つの化学種の存在比だけがバルク中のpHに合わせて変化していると考えられる。このb領域から単分子膜中でのpKa1=6.6となり、

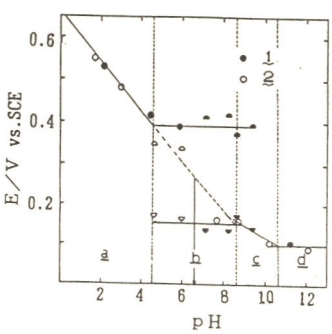


図1 酸化還元電位のpH変化

$$Q \xrightarrow{2e^-} Q^{2-} \xrightarrow{H^+} QH^- \xrightarrow{H^+} QH_2$$

1の水中でのpKa1=8.9、カチオンミセル（CTAC）中でのpKa1=8.25よりもさらに低pH側に存在する。講演時には、単分子膜の吸着量の影響、OH基以外の官能基を導入した単分子膜修飾電極での結果について合わせて報告する。

1)M.Kunitake,K.Akiyoshi,K.Kawatana,N.Nakashima,O.Manabe, J.Electroanal.Chem. in press

1C22

自己集合型チオール修飾電極の機能化（１）：酵素の単分子固定と基質のセンシング

（東北大・工）　○澤口隆博、末永智一、内田　勇

Functionarization of Self-Assembled Thiol Monolayer (1): Immobilization of Enzymes and Detection of the Substrates.

T.Sawaguchi, T.Matsue and I.Uchida (Faculty of Eng., Tohoku Univ.).

1. 緒言　我々は、チオール類が金表面にメルカプチド結合を介して形成する自己集合型単分子膜の機能化を試みている。前回、グルタルアルデヒド架橋法によりチオール単分子膜に酵素（ジアホラーゼ(Dp)）を固定化した酵素センサーを報告した。ここでは、ジアホラーゼ単分子固定化電極を用いたNADHの定量と、新しくグルコースオキシダーゼ(GOD)の固定化を行い、グルコースの直接的センシング試みたので報告する。

2. 方法　金電極を２－アミノエタンチオール($H_2NCH_2CH_2SH$)の溶液に３０分浸漬後、４％グルタルアルデヒド溶液の３０分、酵素溶液に３０分浸漬して酵素（Dp及びGOD）を単分子固定した（図１）。電極は、各溶液に浸漬後十分洗浄した。支持電解質としてりん酸緩衝溶液（pH 7.2）を用い、酵素－電極間のメディエーターとしてフェロセニルメチルアルコール(FMA)を加えた。NADH及びグルコースに対する応答は、サイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）及び定電位法を用いて検討した。

3. 結果　①Dp単分子固定化電極　基質に対する応答をＣＶで観測すると、NADHの添加によりメディエーターの酸化ピークに比べて５倍以上のピーク電流が流れ、NADHの酸化反応が触媒的に進行していることがわかった。NADHが低濃度の時には、プレピークが現れることから反応が非常に速いことが示唆される。このピーク電流よりNADHを５μＭ～１ｍＭの濃度範囲で定量可能であった。

②GOD単分子固定化電極　GODの場合、グルコース添加によるＣＶの酸化ピークの増加は小さく、ＣＶによる定量は困難であった。これは、酵素反応がDpに比べて遅いためと考えられる。そこで、電極電位を酸化電位に固定して基質のセンシングを試みた。図２は、その応答結果である。グルコース濃度の増加にともなって定常電流の増加が観測された。この電流増加からグルコースの定量が可能である。現在、ダイナミックレンジの拡大及び応答電流の安定化を目指して検討中である。

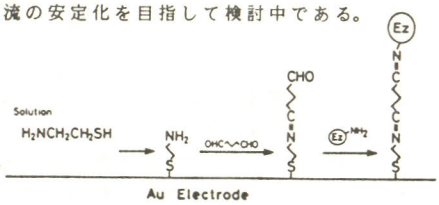


図１　酵素単分子固定化電極の作製法

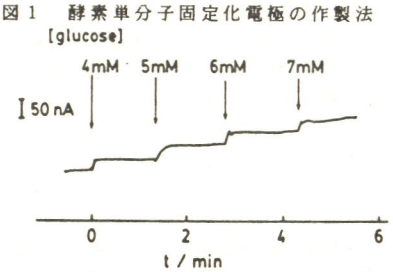


図２　GOD単分子固定化電極の応答電流

1C23

自己集合型チオール修飾電極の機能化（２）：有機ホスト分子の取り込みと評価

（東北大・工）　○澤口隆博、大澤雅俊、末永智一、内田　勇

Functionalization of Self-Assembled Thiol Monolayer (2): Incorporation of Organic Hosts and Characterization.

T.Sawaguchi, M.Ohsawa, T.Matsue and I.Uchida (Faculty of Eng., Tohoku Univ.).

1. 緒言　我々は、チオール類によって金表面に形成される自己集合型単分子膜に新規な機能性の付与を試みている。これまでの検討よりｎ－アルキルチオール単分子膜は疎水性が高く、電気化学的なバリアー層として機能することが解っている。ここでは、疎水性の高い有機ホスト分子を疎水性相互作用による単分子膜内への固定化を試み、その応答及びキャラクタリゼーションを行ったので報告する。

2. 方法　ｎ-アルキルチオール単分子膜修飾電極は、金及び銀電極を0.2 mM ｎ-アルキルチオール溶液(EtOH:H_2O = 4:1)に30分浸して、単分子層を自発的に化学吸着させて作製した。有機ホスト分子としてK^+イオンに感能なジシクロヘキシル-18-クラウン-6-エーテルを用い、チオール溶液に混合する方法とチオール単分子膜に後から取り込む方法の２種類の方法で固定化した（図１）。SCE及びAg/AgCl電極を参照電極とし、電位応答を観測した。電解質溶液として主にNaCl（あるいはKCl）を用いた。

3. 結果　金電極にジシクロヘキシル-18-クラウン-6-エーテルを混合したチオール溶液に浸漬し単分子膜を形成した電極は、0.1M NaCl溶液中に浸漬後には電位が変化するが、約20分程度で電位変化がなくなり電位は安定化した。この溶液にKCl溶液を添加すると、図２に示す様な電位の変化が観測された。電位応答は比較的速く数分で定常電位になった。これは、溶液中にK^+イオンを添加することにより、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6-エーテルがK^+イオンと錯形成し表面にK^+イオンの蓄積を生じて、電位の変化が起こったものと考えられる。また、ｎ－アルキルチオール単分子膜内へのクラウンエーテルの取り込みを評価するために、高感度反射ＩＲによる電極表面分析を現在検討している。



図１　有機ホスト分子の取り込みの想像図

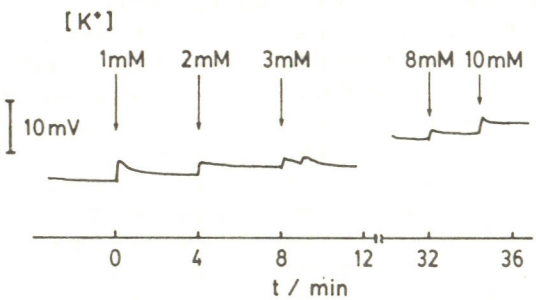


図２　K^+イオン添加による電位応答

オスミウム高分子錯体薄膜の電子・物質移動—ＱＣＭ法による評価—

1C24 ○ A.J. Kelly(1), 大坂武男(2), 直井勝彦(1), 小山昇(1)（東農工大工(1)・東工大総合理工(2)）

An evaluation of electron and molecular transport in an Osmium complex polymer film using the Quartz Crystal Microbalance.

○ A.J. Kelly (1), Takeo Ohsaka (2), Katsuhiko Naoi (1) and Noboru Oyama (1) (1) Tokyo Univ. of A & T (2) Tokyo Inst. of T

In situ mass transport and viscoelastic behaviour of an osmium polymer complex modified electrode was investigated using an electrochemical quartz crystal microbalance (ECQM). The osmium polymer complex, ([Os(bpy)$_2$(PVP)Cl]Cl where bpy = 2,2'-bipyridyl, PVP = poly-4-pyridine, Os:VP = 1:10) has useful electrocatalytic properties and excellent stability (1).

The in situ mass transport measurements showed that mass movement into or out of the polymer film occurs during oxidation or reduction of $Os^{2+/3+}$ couple respectively. In the case of perchlorate containing electrolytes there is permselective movement of the anion into the film during oxidation in order to maintain electroneutrality in both water and acetonitrile solutions. The para toluene sulphonate anion, pTS, also shows similar behaviour in acetonitrile but in water the anion movement is accompanied by large scale movement of the solvent molecules. This was demonstrated by replacement of water by deuterium oxide (2).

The response for other electrolytic anions, sulphate, chloride and nitrate in water was also larger than could be explained by permselective anion transport but H_2O/D_2O replacement experiments did not show an 11% increase in mass but a decrease. Anomalous behavior may result if the rigidity of the polymer film is decreased. The conductance response of the EQCM is a measure of the rigidity of the polymer, increasing broadening and decreasing magnitude indicate an increase in the viscosity of the attached film. The conductance response was measured in Fig. 1 in NapTS. In 0.1 M NapTS, there is no change in the width of the conductance response between the oxidised and reduced state providing further supportive evidence that the rigid layer approximation is valid. Above the concentration of Os sites in the polymer (0.7 M) there is considerable dampening by the polymer which we ascribe to considerable solvent swelling of the polymer film. In sulphate containing aqueous electrolyte solutions, anomalous behaviour for D_2O is not evidenced by an increase in the broadening or a decrease in the height of the conductance response.

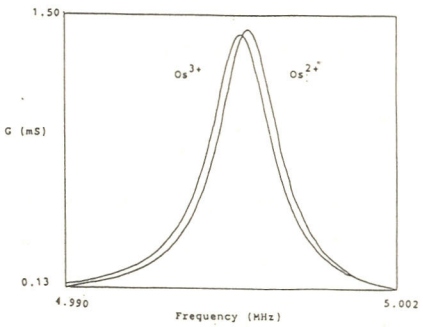


Fig. 1 CONDUCTANCE RESPONSE OF THE OSMIUM POLYMER FILM IN 0.1M NapTS

REFERENCES

1) R.J. Forster, A.J. Kelly, J.G. Vos and M.E.G. Lyons, J. Electroanal. Chem., 250, 207 (1989).

2) A.J. Kelly, T. Ohsaka, N. Oyama, R.J. Forster and J.G. Vos, J. Electroanal. Chem., 287, 185 (1990).

単分子膜の分子配列と分子認識

特 1C25

九州大学工学部合成化学科・国武豊喜

Molecular Alignment of Monolayers and their Molecular Recognition

Toyoki Kunitake, Department of Organic Synthesis, Faculty of Engineering, Kyushu University

1. はじめに

分子認識は生体機能の分子的基礎を確立する場合の主要な概念であり、また新しい機能材料開発の有効な手段ともなる。界面とくに単分子膜レベルにおける分子認識は、細胞表面での分子認識、界面での物質移動、センサーなど関連するところが多い。

界面における分子認識は実験方法、検出感度の限界があるため、研究例が比較的限られていたが、ごく最近興味深い結果が報告され始めた。

2. 単分子膜によるイオンの認識

クラウンエーテル環を極性基とする単分子膜によるイオン認識は以前より研究されている。[1,2] いずれもπ－A曲線の膨張や表面電位の変化がクラウンエーテルとアルカリ金属イオンとの相互作用の順序に一致することが確かめられている。

われわれは、開環型のイオノフォアにオクタデシル基を導入して、アルカリ金属イオンの結合を、同時に結合するピラニンアニオンの水面反射吸収スペクトルにより定量した（図1）。[3] 一方、極性部にエステル基を持ち、環員数が4，6，8であるカリックスアレンはいずれも水面単分子膜を形成する。水層にアルカリ金属の塩化物を加えると、環員数に対し特異的に単分子膜が膨張する（図2）。[4] これらの結果は、バルク系で認められていた特異結合と同じである。

3. 単分子膜による有機分子の認識

川端らは太垣らが合成したアルキル置換β－シクロデキストリンが安定な単分子膜を形成することを見い出している。[5] 青山らはレゾルシノールとアルデヒドの縮合により生ずる環状四量体（図3）が有機溶媒中で糖を特異的に認識することを見い出した。[6] ドデシル鎖を含むこの化合物はやはり安定な水面単分子膜を形成し、水中の低濃度の糖やリボフラビン、合成高分子などを結合する。[7] シクロヘキサントリカルボン酸（Kemp酸）を極性基とする単分子膜も水中の核酸塩基、アミノ酸などを10^{-2}M以下の低濃度で取り込む（図4）。[8]

1) S. Yu Zayitsev, V. V. Lutsyenko, V. P. Zubov, Biol. Chem. (USSR), 9, 569(1983)

2) H. Matsumura他, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 2747 (1987)

3) M. Yanagi, H. Tamamura, K. Kurihara, T. Kunitake, Langmuir, 印刷中

4) Y. Ishikawa, T. Kunitake, T. Matsuda, T. Otsuka, S. Shinkai, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 736(1989)

5) e.g., Y. kawabata他, Chem. Lett., 1933(2986)

6) Y. Aoyama, Y. Tanaka, H. Toi, H. Ogoshi, J. Am. Chem. Soc., 111, 634(1988)

7) K. Kurihara, K. Ohto, Y. Tanaka, Y. Aoyama, T. Kunitake, J. Am. Chem. Soc., 印刷中

8) I. Ikeura, Y. Honda, K. Kurihara, T. Kunitake, Chem. Lett., 169(1990)

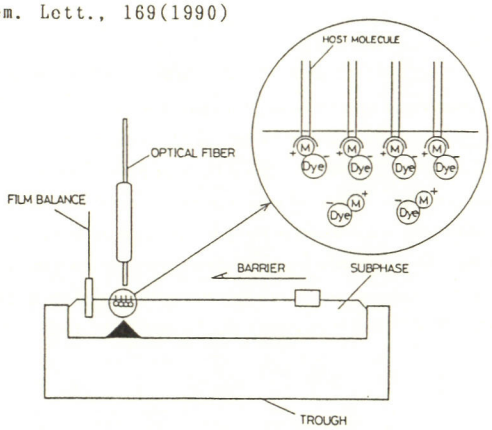


図1. 水面単分子膜中へのイオン結合とスペクトル的検出

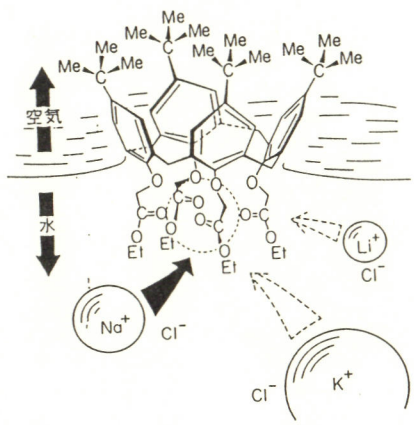


図2. カリックスアレン単分子膜

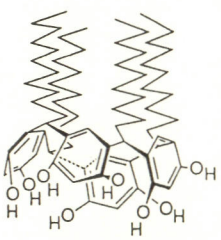


図3. 糖結合性単分子膜

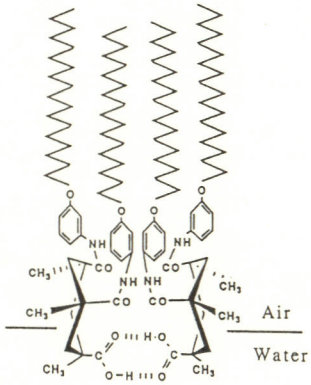


図4. Kemp酸誘導体の単分子膜

1C29 細菌細胞膜酵素固定化電極における直接バイオエレクトロカタリシス．電極材料および電極表面処理効果の検討．

京都大学農学部　宮岡修二，松下文雄，伏見文良，○池田篤治，千田貢

Direct Bioelectrocatalysis at Membrane-bound Enzyme Modified Electrodes.

Syuji Miyaoka, Fumio Matsushita, Fumiyoshi Fushimi, Tokuji Ikeda and Mitsugi Senda (KYoto University)

1　目的:　細菌細胞膜中に存在する酸化還元酵素グルコン酸デヒドロゲナーゼ，ＧＡＤＨ，はカーボンペースト電極上に強固に吸着し，この電極は吸着酵素との直接電子移動に基ずき溶存基質の接触電解酸化を行うことが出来る．前回[1]この接触電流応答の安定性を各種条件下で調べ電流応答の定量的解析の可能性を示した．今回は電極材料としてグラシーカーボン(GC)やパイロリティクグラファイト(PG)などの炭素電極ならびに金や白金などの金属電極を用いた場合について基質の直接接触電解酸化（直接バイオエレクトロカタリシス）の可能性を調べた．電極表面処理の効果についても検討を行った．またこの直接電子移動には酵素分子中ヘムｃの存在が重要と考えこれを支持する実験として本酵素（フラボサイトクロームｃ）と同様に酸化還元サイトの一つとしてヘムｃを有するキノプロテイン膜酵素，フルクトースデヒドロゲナーゼ，ＦＤＨ，およびアルコールデヒドロゲナーゼ，ＡＤＨ，を用いた場合の直接バイオエレクトロカタリシスの可能性[2,3]を確認する実験も行った．

2　方法:　ＧＡＤＨおよびＡＤＨはそれぞれP.fluoresence FM-1およびG.suboxydansのcytoplasmic membranes から 既報に従って抽出単離精製した．ＦＤＨは市販標品（東洋紡社）をそのまま使用，標品(0.1%TritonX100 を含むpH4.5の緩衝液に溶解)中のＦＤＨ量はヘムｃの吸収スペクトルから求めた．電極: カーボンペースト電極(CPE)は我々の方法[1]に従って作成，PG電極はbasal面を使用前に新しく切り出して使用した．GC，AuおよびPt電極はアルミナ研磨を行い超音波洗浄後使用した．白金電極上に金めっきした電極および白金黒電極は文献に従って作成した．これらの電極上に酵素をdroplet evaporation法またはdip coating 法で固定化し緩衝液でリンス後使用した．電気化学測定は適切な緩衝液中Ag/AgClを参照電極とする３電極方式で２５°Ｃまたは５°Ｃで行った．

3　結果: ＧＡＤＨ固定化電極; PGやGCなど炭素電極を用いた場合CPEを用いた場合と同様酵素はこれらの電極に吸着固定され基質にたいする電流応答を示した．ただしその大きさ（幾何表面積あたりの電流密度）はCPEを用いた場合に比べて小さいものであった．AuやPt電極においても基質にたいする電流応答が条件によっては認められたがその大きさはPGやGC電極の場合に比べてさらに小さいものであった．しかしメッキAu電極および白金黒電極においてはCPE電極を用いた場合に比べ得る程度の電流応答が得られた．これらの結果について前回[1]と同様の解析を試みた．またＦＤＨおよびＡＤＨ(図1)がＧＡＤＨと同様電極に吸着固定化されて基質の直接接触電解酸化を行うことも確認された．

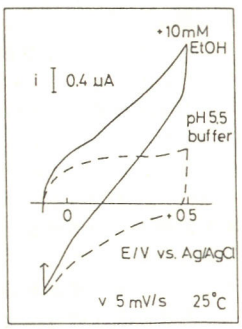


図１ ADH-CPEのCV

[1]宮岡修二，池田篤治，千田貢，第57回電気化学大会，京都，4月，1990．[2]池田篤治，伏見文良，三木功次郎，千田貢，分析化学,583,(1989)．[3]伏見文良，京都大学修士論文,1988.

1C30 ジアホラーゼ（EC 1.6.99.-,好熱菌由来）固定化電極におけるＮＡＤＨの間接およ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，小沢省吾，三原達也，千田貢

Indirect and Direct Bioelectrocatalysis of NADH atDiaphorase-Modified Electrode

Tokuji Ikeda, Shyougo Ozawa, Tatuya Mihara, Mitsugi Senda (Kyoto University)

1　目的:　好熱菌由来のジアホラーゼ，Diaph，はキノン類，なかでもビタミンK₃（ＶK₃，2-メチル-1,4-ナフトキノン）を良好な電子受容対としてＮＡＤＨのＮＡＤ⁺への酸化反応を触媒する．ＶK₃は電極で速やかに酸化還元反応を行いまた水不溶性でもあるので我々のカーボンペースト(CP)を用いるメディエータ保持型酵素電極に都合よく用いることが出来る[1]．このような結果をふまえて今回はさらにいくつかのキノン類ならびにフラビン類についてDiaphの電子受容体および電子伝達メディエータとしての機能をしらべた．また電極を直接の電子受容体とするばあいの触媒能、即ちDiaphの電極との直接電子移動に基ずくＮＡＤＨの接触電解酸化についても検討をおこなった．

2　方法:　Diaph(1.6.99.-,from B.Stearothermophilus, ﾌﾗﾋﾞﾝﾓﾉﾇｸﾚｵﾁﾄﾞ,FMN,を活性中心に含む)はユニチカ社のものを使用した．用いた酵素標品の純度はSDSﾎﾟﾘｱｸﾘﾙｱﾐﾄﾞｹﾞﾙ電気泳動で確認また分子量は同法によって23000と推定された．また本酵素標品中に遊離のFMNは検出されなかった．電極は主としてCPEをまた必要に応じてグラシーカーボン電極(GCE)を用いた．Diaph溶液の一定量を電極の表面に添加し溶媒蒸発後透析膜で被覆することによってDiaph固定化電極とした．電気化学測定はpH8.5 及び 7.0 の緩衝溶液中Ag/AgClを参照電極とする３電極方式で除酸素下２５°Ｃで行った．電子受容体としての機能評価には分光法も適宜併用した．

3　結果:　キノン類とともにフラビン類もここで作成したDiaph固定化電極において電子伝達メディエータとして働くことがわかった（図１）．Diaphにたいする電子受容体としての特性をRiboflavin(RF)の場合について分光法を用いて調べた結果NADH／Diaph／RF の反応はピンポン機構で説明出来ることが分かった．またDiaphとRFとの反応速度定数は$5.4\times10^{5}M^{-1}s^{-1}$(pH8.5, 25°C)と見積られた．Diaph固定化電極はまたメディエータが存在しない場合でもNADHにたいしてその大きさは小さいが電流応答を示すことが分かった．図２に電流応答の電位依存性を示す．電流応答はNADH濃度にたいして酵素触媒反応の場合にみられる飽和傾向を示し，酵素濃度にも依存して変化した．電極に吸着した酵素が接触電流活性を示すとしてこれらの結果の解析を試みた．

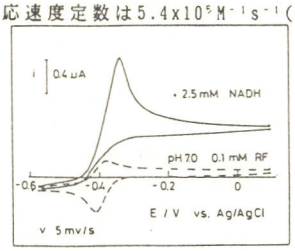


図1 CV of a film-Diaph-GCE

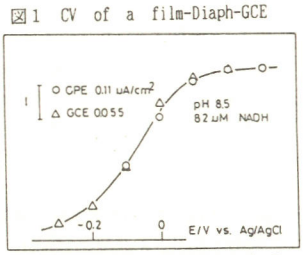


図2 I as a function of E film-Diaph-CPE and film-Diaph-GCE

[1] K.Miki, T.Ikeda, S.Todoriki and M.Senda, Anal. Sci. ,5,265(1989).

チオール類で修飾した金電極上での電極反応

（熊本大・工）○谷口　功・米村浩二・冨永昌人

1C31

Electrode reactions on gold electrodes modified with thyols

I. Taniguchi, K. Yonemura, M. Tominaga (Kumamoto Univ.)

1．チオール類はイオウ原子との強い相互作用を利用して金および銀電極上に容易に固定化できる。ここで電極表面修飾剤の修飾量の定量的評価と修飾電極の電気化学的挙動を明らかにすることはこの種の電極の界面機能を理解する上で極めて重要である。本研究では、アルキル鎖長の異なるチオール類およびフェニルならびにピリジン系チオール類を電極上に修飾し、修飾量の定量的評価と合わせて金属錯体やチトクロムｃの電極反応について比較検討した。

2．電極上へのチオール系修飾剤の吸着量の評価は、主に水晶振動子を用いたＱＣＭ法で行った。修飾電極上での電気化学的挙動はサイクリックボルタンメトリーによって評価した。

3．金あるいは銀電極上にアルキル鎖長の異なる（Ｃn：n = 2, 4, 10, 20）チオール類を非可逆吸着させた修飾電極上での金属錯体（例えば　$Mo(CN)_8^{3-/4-}$，　$Fe(CN)_6^{3-/4-}$，$Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$）の Redox 波は、アルキル鎖長が増加するにつれて減少し ドデカンチオールを用いた場合には、　ほとんど Redox 波はブロックされた（Fig. 1）。アルキルチオール類の電極表面上への吸着量は　10～6 × 10^{-9} moles/cm^2 とアルキル鎖長が長くなるにつれて若干減少する傾向が認められたが、ほぼ単分子吸着層が電極表面に形成されていることが示された。この吸着分子量の減少傾向は、アルキル鎖が長くなるにつれて分子の実効投影占有面積が増大することによると考えられる。また、アルキル鎖の増大につれて電極表面の疎水部の厚さが大きくなるため電極反応がブロックされたものと推察される。一方、ピリジンジスルフィド（PySSPy）およびピリジンアルデヒドチオセミカルバゾール（PATS）とそれぞれに対応するフェニル系化合物（PhSSPh，BATS）の場合、前者で修飾した電極上では電極反応の目立った妨害はないが、後者の場合には金属錯体の電極反応が抑制された。金電極上への吸着量はフェニル系化合物の場合、対応するピリジン系化合物より約２倍程度大きく、約 5 × 10^{-9} moles/cm^2 程度であった。吸着分子量はドデカンチオールと同程度であり、分子の投影面積を考えると、単分子層がせいぜい２層程度であるにもかかわらず極めて大きなブロッキング作用を示すことは興味深い。　チトクロムｃは、PySSPy および PATS 修飾電極上では Redox 波が得られるが、金属錯体の電極反応がみられたエタンチオール電極上ではその速い電極反応は認められなかった。このことは、修飾剤の表面過剰量に加えて修飾剤自体の性質が電極反応に影響を及ぼすことを示している。

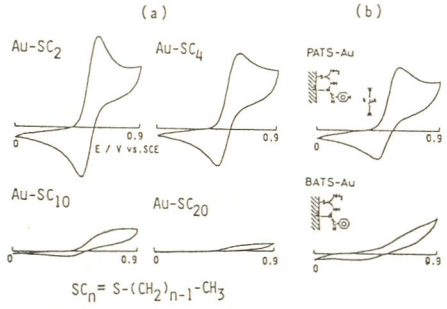


Fig. 1 Cyclic voltammograms of 2 mM $K_4Mo(CN)_8$ at various modified electrodes,　20 mV/s

微小くし形電極(８)：ドーパミンの高感度、選択的検出

1C32

（ＮＴＴ基礎研究所）　○田部井　久男、丹羽　修、森田　雅夫

Interdigitated Array Electrodes (8) : High Sensitive and Selective Detection of Dopamine

Hisao TABEI, Osamu NIWA and Masao MORITA, NTT Basic Research Laboratories

（緒言）くし形微小電極において、一方の電極を目的物質の酸化電位以下に固定し、他方を電位掃引すると２本の電極間でレドックスサイクルが起こり大きな限界電流が得られる。我々はこの現象を利用し可逆な活性種で10^{-8}Mの高感度測定が実現できることを報告した(1)。しかし、カテコールアミンなど準可逆なものの測定では、後続化学反応により活性種のくし形電極上での可逆性が低下する。とくにこの傾向は、生体中の妨害物質であるL-アスコルビン酸（AA）存在下で大きい。これらの系で高いレドックスサイクルを実現するには電極間隔を極めて小さくする必要があると予想される。今回、極微小間隙を有するくし形電極を作製し、ドーパミン（DA）の感度及び選択的検出について調べた結果を報告する。

（実験）くし形電極は通常の平面型のタイプと、２本の電極が微小段差により分離されたタイプのものを数種類ずつ作製した。DAは0.1Mのリン酸緩衝溶液（pH7）中に溶解させ、くし形電極の一方を－0.2Vに固定し、他方を電位掃引してサイクリックボルタンメトリ（CV)測定を行なった。またAAをDAの1-10倍ほど共存させ、DAの選択的検出について調べた。

（結果）種々の大きさのくし形電極上でのフェロセン（Fc）とDAのＣＶ測定を行ない、得られた酸化電流と還元電流の値から計算した捕捉率の電極サイズ依存性について検討した。結果を図１に示す。電極間距離が大きい場合はFcとDAの間に大きな捕捉率の差が見られるが電極サイズが減少するに従いDAの捕捉率は急激に増加してFcの値に接近し、間隔２μm以下では90%以上の高い捕捉率が得られた。これは電極間での活性種の拡散時間が減少しDA酸化体が短時間で還元側に捕捉されるため酸化体の化学反応（環化反応）が抑制され捕捉率が増加したためと考えられる。更に、この結果から電極間隔が２μm程度より小さい場合、DAなどの不安定な物質でもレドックスサイクルを利用して高感度な測定が実現できることが予想される。実際にDAの限界電流の濃度依存性を調べると濃度と限界電流の間には良い直線性が得られ，酸化側電極で10^{-7}M、電位を固定して充電電流の影響のない還元側電極で10^{-8}Mの高感度な検出が実現できた。

次に溶液内に過剰のAAを添加してDAの選択的検出について調べた。図２に種々の濃度のAAを含む10^{-3}MのDA溶液のＣＶ測定により得られた捕捉率の電極形状依存性を示す。酸化側電極上で酸化されたDAはAAにより素早く還元されるため、電極間隔7.5μｍでは捕捉率は極めて低い。しかしながら、最も微小なくし形電極では10倍量のAA存在下においても50%以上の捕捉率が得られており、電極を微小化することにより、測定の際の妨害物質の影響を減らすことができることが分かった。

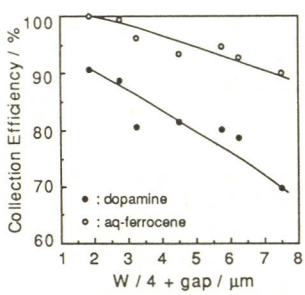


図１．ﾌｪﾛｾﾝとﾄﾞｰﾊﾟﾐﾝの捕捉率の電極サイズ依存性

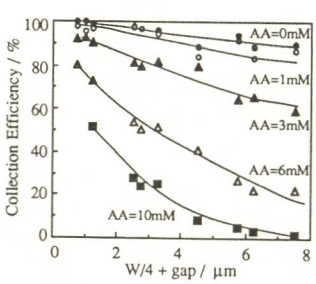


図２．L-ｱｽｺﾙﾋﾞﾝ酸存在下でのﾄﾞｰﾊﾟﾐﾝの捕捉率の電極サイズ依存性

1).O.Niwa, M.Morita, H.Tabei, *Anal. Chem.*, 62, 447 (1990)

金属ナフタロシアニン錯体のエレクトロクロミズムを利用した微量酸素の検出

2C01 東京都立大学工学部、関東学院大学工学部、○志村美知子、佐藤潔、出沼剛、小沢欣一、志村幸雄

Detection of Oxygen Using Electrochromism of Cobalt-naphthalocyanine

M.SHIMURA,K.SATOH,T.IDENUMA*,K.OZAWA*,and Y.SHIMURA*,Tokyo Metropol. Univ. and Kanto-Gakuin Univ.*

1． CoNc薄膜電極の酸素還元触媒能を検討した時に、酸素を除去した系（back ground ）でカソード・エレクトロクロミズムを見出した。そこで今回はカソード・エレクトロクロミズム（ Green →Red)を利用して液中の溶存酸素濃度を評価することを検討した。

2． CoNcは、2,3-ジシアノナフタレンと無水CoCl2 を精製キノリン（240 ～250 ℃）中で約8 ～10 hr 反応させて合成した。精製後、真空蒸着法によりNESAガラス基板上に薄膜化して電極とし、以下の実験に用いた。

電解液は0.01～1 M KCl 液などで、液温（25～40℃）の調節ならびにN2(99.99 %) ガスのbubbleによって溶存酸素量を変化させた。酸素濃度は溶存酸素計により測定した。CoNc薄膜電極のエレクトロクロミズムは定電位法でカソード分極（Ag/AgCl 電極基準）しながら分光光度計により測定した。

3． Fig.1 は1 M KCl液（30℃）におけるCoNc薄膜電極のvoltammogramを示している。空気開放系ならびに酸素ガスをbubbleさせた系では、CoNc電極の触媒作用によって酸素還元電流が顕著に流れている。電極の色（基板裏面に白色のビニールテープを貼った）は、酸素をbubbleした系では全く変化がなく（-1 .2 vまでの分極で）もとのGreen のままである。ところが、N2のbubbleによって溶存酸素を除去した系では、-0.7 vより変化が起き始め、-0.85 V ではRed に変った。これは-0.85 V で中心金属の還元によってCo+ が生じ、MLCT遷移が起こるようになったことによっている。しかし溶存酸素が存在する場合には酸素側への電荷移動（酸素還元反応に使われる）が起き、Co+ はCo2+に戻ってしまう。酸素が存在しなければCoNc薄膜電極はRed になり得る訳であるから、電極の色の違いから溶存酸素量を推定することができよう。

Fig.2 は1 M KCl （40℃）中でCoNc薄膜電極に-0.85 V を印加した時の可視スペクトルを示している。酸素を強制付与した系ではCoNcのスペクトルが何等変化せず、一方、N2（99.99 %）のbubbleによって脱酸素した系ではCo+ が存在しMLCT遷移による新たなスペクトルが生じている（708 nm の吸収が減少して560 nmに吸収が現われている）。このように溶存酸素の有無を反映して異なったスペクトルが得られることから、酸素指示計としての利用が可能と考えられる。

Co+ の安定性は電解質カチオン（K+）濃度に依存しているとみられる。すなわち低KCl 濃度液中ではCo+ は不安定でありMLCT遷移の確率は小さくなる。Co+ 状態を維持するには酸素除去をさらに十分に行なわねばならない。低KCl 液を用いると、極微量酸素を検知することが可能となるであろう。

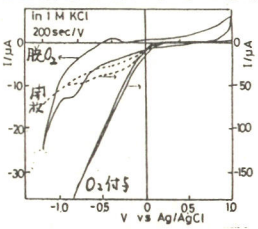


Fig. 1. CoNc薄膜電極の voltammogram

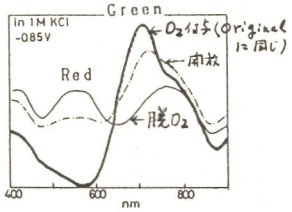


Fig. 2. CoNc薄膜電極の可視スペクトル

D－アミノ酸オキシターゼを担持したポリ（ヒドロキノン）修飾電極

2C02 神奈川大学 工学部 ○安田健彦・新井五郎・安盛岩雄

Electrode Modified with Poly(Hydroquinone) Film Incorporated with D-Amino Acid Oxidase

T. Yasuda, G. Arai, I. Yasumori (Kanagawa Univ.)

1・ 目的

D－アミノ酸オキシダーゼ（EC 1・4・3・3 from Hog Kidney）（AAOD）を導電性ポリマーであるポリ（ヒドロキノン／p－ベンゾキノン）膜中に固定し、このAAODと基板電極との間の電荷移動について検討する。 このようにして作成したAAOD修飾電極を用いて、D－システインおよびL－システインの酸化反応を行ない、その選択性をしらべた結果を報告する。

2・方法

0．4mMのメルカプトヒドロキノンを含むpH6．0のリン酸緩衝液（5ml）を十分に脱酸素した後、20mgのAAODを溶かして電解液として用いた。 基板電極には、グラッシーカーボン電極（フルウチ製、直径3mm）を用い、＋0．5V vs．Ag／AgClで30分間、メルカプトヒドロキノンの電解酸化重合を行ない、ポリマー膜中にAAODをとり込んだ。 さらに、このAAODを担持したポリマー修飾電極を、AAODのみを含む約5℃のリン酸緩衝液（pH6．0）に一晩浸し、水洗した後、各種の測定に用いた。

3・ 結果

AAOD共存下でのメルカプトヒドロキノンの電解酸化重合で得れるポリマー修飾電極でも、AAODによる酸化還元応答のサイクリックボルタモグラム（CV）は現われたが、さらにAAOD溶液に一晩浸すと酸化還元に基くCV波は、さらに大きく現われたため、この手順でAAODの固定化をおこない、以下の結果を得た。 図1には、AAODを固定したポリ（ヒドロキノン／p－ベンゾキノン）膜修飾電極のCVを示した。－0．3V～－0．6V付近に現われるCV波は、AAODによるもので、そのE°（＝（E^a_p＋E^c_p）／2）値は、溶液のpHに対して約60mV／pHの傾斜を示す。 図2には、このAAOD修飾電極を用いて、D－システインが10、20、35mM溶解したpH6．0のリン酸緩衝液中で測定したCVを示す。－0．3V～－0．6V付近の波は、D－システインの濃度増加とともに消失し、新たに－0．1V～－0．3V付近にE^a_p、E^c_pを持つCV波が現われる。 この現象は、同濃度のL－システインを加えても、全く認められない。 また、これらのCV測定をした後、水洗して再びD－システインを含まない溶液中で測定するとAAODによるCV波が再現する。

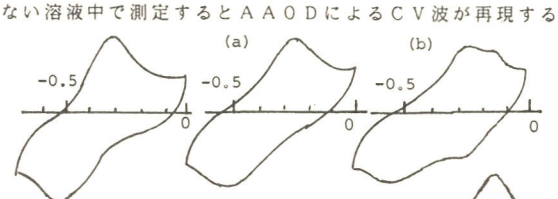


Fig. 1
CV of AAOD-modified GCE
Scan rate : 50 mVs^{-1}

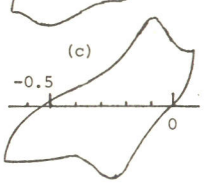


Fig. 2
(a) 10 mM
(b) 20 mM
(c) 35 mM

ナフィオンに固定した酸化還元色素とポリアニリンとの複合体の光電気化学特性

2C03

（阪大工）○三井一樹、桑畑　進、米山　宏

Photoelectrochemical properties of polyaniline films doped with redoxdye-bound Nafion

K.Mitsui, S.Kuwabata, H.Yoneyama

1．カチオン性の酸化還元色素であるメチレンブルー（MB）を単独あるいはルテニウムトリスビピリジル（Rubp）とともに静電的にナフィオン膜に取り込ませることにより調製した電極（MB/ITO, MB-Ru/ITO）ならびにメチレンブルーをナフィオンのスルホン酸基の一部に静電結合させ残りのスルホン酸基をドーバントとして調製したポリアニリン電極（PAn-MB/ITO）は、犠牲剤であるアスコルビン酸の存在下で光照射することにより電極内のメチレンブルーが還元されることを見い出した。この現象を利用して、フォトクロミック素子および、可視光増感光電極を作成できることを明らかとした。

2．MB/ITOは10倍に希釈したナフィオンのアルコール溶液をITO電極に10μl cm^{-2}塗布し乾燥させ、1mM MB水溶液に10分間浸漬することにより作成した。またMB-Ru/ITOを作成する際には先の調製浴に種々の濃度のRuを溶解したものを用いた。ポリアニリン電極の作成は 5mM アニリンおよび 1mM MB を溶解したナフィオン溶液を電解液とし、ITO電極に40μA cm^{-2}の定電流を24mC cm^{-2}通電させることにより行なった。各々の修飾電極の光電気化学特性の測定には、0.1M アスコルビン酸を溶解した0.1M HCl水溶液を用いた。

3．MB-Ru/ITOに0.1M アスコルビン酸を溶解した0.1M HCl水溶液中で光照射を行なった際の吸収スペクトルの時間変化を Fig.1 に示す。メチレンブルーに帰属される600nm 付近の吸光度が時間経過とともに減少し、光照射によりメチレンブルーの還元反応が進行し消色することが明らかとなった。この電極を試験極とし、対極 Pt 、参照極 SCE を用いてメチレンブルーを酸化しうる電位（0.4V vs SCE）を印加したところ、減少した吸収ピークが再び増加し、もとの形へ復帰した。つぎにMBのみを固定した電極（MB/ITO）とMBを結合したナフィオンをドーバントとするポリアニリン電極（PAn-MB/ITO）を用いて同様の実験を行なったところ MB-Ru/ITOの場合と同様に MB の還元による消色が見られた。それらの吸光度の応答変化をFig.2 に示す。図から明らかなように、MB-Ru/ITOではこの波長における吸光度が数分でほとんど0になりしかも吸光度変化が MB/ITO に比べて速いものであることがわかった。このことから Rubp の光励起された電子がMBの還元に関与しているものと考えられる。PAn-MB/ITO の吸光度変化もMB/ITO と比較すると若干速いものであるが、これはPAn が導電性のマトリックスとして電子の移動を容易にしているためと考えられる。また、MB-Ru/ITO および MB/ITOを用いて光電流の測定をおこなった。電極電位を 0.3V vs SCE とした時の光の ON/OFF に対する電流応答も MB-Ru/ITO では大きくなり、(Fig.3) このことからも Rubp から MB への電子移動の寄与が示唆された。

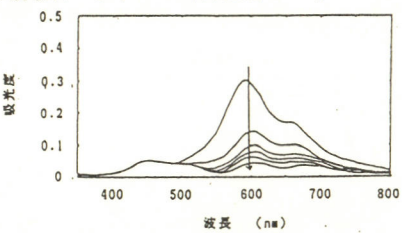


Fig.1 MB-Ru/ITO の光照射に対する吸収スペクトル変化
（測定周期 1 分）

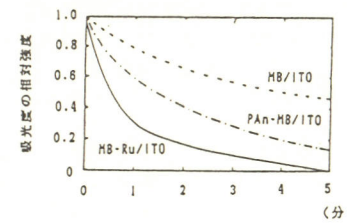


Fig.2 MB-Ru/ITO,PAn-MB/ITO,MB/ITO の光照射による 600 nm の吸光度の対時間変化

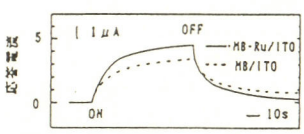


Fig.3 MB/ITO,MB-Ru/ITO の光照射 ON/OFF に対する応答電流

プラズマプロセスを用いたリチウムイオン伝導性電解質薄膜の作製

2C04

（京大工）○内本喜晴、小久見善八、竹原善一郎

Preparation of Thin Lithium Ion Conductive Films by Plasma Process

Y. Uchimoto, Z. Ogumi, and Z. Takehara (Kyoto University)

1．目的　最近、極性高分子とリチウム塩との複合体からなる高分子固体電解質がリチウム電池などの電気化学デバイス用の電解質として注目されている。しかしこれらの電解質においては、リチウムイオンのみでなくアニオンも動きうるために、電解質内部の電荷分布の不均一に基づく分極がおこってデバイスの内部抵抗が増大する。本研究ではアニオン種であるスルホン酸基もしくはカルボン酸基を高分子鎖に固定したリチウムイオンのみを導電種とする高分子固体電解質薄膜をプラズマ重合法によって作製した。

2．方法　平行平板型内部電極を備えたガラス製反応装置に 13.56 MHz の高周波電力を印加してプラズマを誘起した。図1にカルボン酸基を固定した高分子固体電解質薄膜の作製手順を示す。出発物質としてトリス（２－メトキシエトキシ）ビニルシランおよびアクリル酸メチルを用いた。基板上に厚さ0.5μmのプラズマ重合膜を堆積させた。これにスプレー法によってヨウ化リチウム層を積層し、さらに厚さ0.5μmのプラズマ重合膜を堆積させた後、熱処理してヨウ化リチウムを膜中に拡散させた。さらに熱処理を行なうことにより、カルボン酸エステル基のカルボン酸リチウム塩への変換を行なった。

3．結果　作製したプラズマ重合膜のＩＲ測定の結果より、重合膜にはカルボン酸エステル基が固定されていることが確認された。ヨウ化リチウムと反応させることにより、カルボン酸エステル基に帰属されるピークの強度が減少し、かわってカルボン酸基のCO_2^-伸縮振動(1619 cm^{-1}）の吸収が認められ、膜中のカルボン酸エステル基がカルボン酸リチウム塩へ、変換されたことが確認された。膜中に未反応のヨウ化リチウムが残留していないことをEPMA測定、ヨウ素－デンプン法によって確かめた。

作製した厚さ1 μm のリチウムイオン伝導性高分子固体電解質薄膜の導電率を図２に示す。右側の縦軸に膜の抵抗を同時に示した。導電率は膜中に固定したカルボン酸基の量に比例して増大した。これは導電種であるリチウムイオンの量が増大するためであると考えられる。導電率の温度依存性は WLF式に従った。

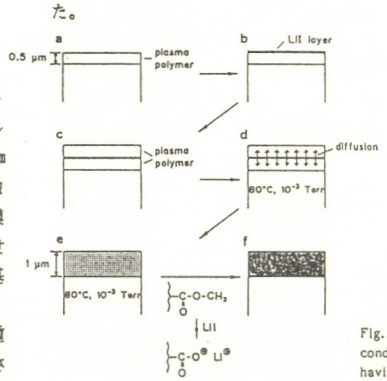


Fig. 1. A schematic diagram of the process for synthesis of a thin film of solid polymer electrolyte having lithium carboxylate group.

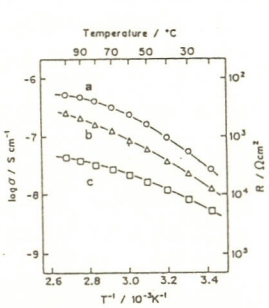


Fig. 2. Temperature dependence of ionic conductivity of solid polymer electrolytes having fixed carboxylic acid group. (a)Solid polymer electrolyte containing 0.4% Li^+, (b)Solid polymer electrolyte containing 0.2% Li^+, (c)Solid polymer electrolyte containing 0.1% Li^+.

混合導電性ポリチオフェン誘導体－イオン／電子混合伝導体中の電荷輸送

2C05

上智大学理工学部　　○山口洋一　渡辺正義　讃井浩平　緒方直哉

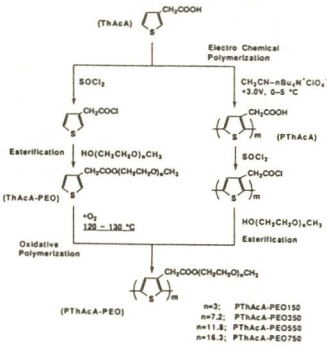
Charge Transport in Ion / Electron Mixed Conducting Polythiophenes having Polyoxyethylene Side Chains

Y.Yamaguchi, M.Watanabe, K.Sanui, N.Ogata (Sophia Univ.)

【目的】　近年、導電性高分子についての研究及び応用が盛んに行なわれている。これら導電性高分子はその電荷輸送機構から考えると電子伝導性高分子と、イオン伝導性高分子という二つのタイプに分類できる。ここで導電性高分子中での第三の電荷輸送機構を考慮すると、イオン／電子混合導電性高分子という今までにない新しい導電性高分子を考えることができる。これらは、電荷の移動が電子及びイオンの両者によって行なわれ、また完全な固体状態、つまりそれ自身でＲｅｄｏｘ活性を示すという新しい特性が期待できるために、導電性高分子を種々の分子デバイス等に応用する際に重要な役割を果たし得る。

本研究ではイオン／電子混合導電性高分子という新しい導電性高分子を合成し、さらにその電荷輸送機構を検討するために、主鎖に電子伝導性ポリマーであるポリチオフェンを、側鎖にイオン伝導性を有するポリエチレンオキシド鎖を持つようなポリマーを設計した。このポリマーは可溶性導電性高分子という点に加え、イオン伝導性も発現することから新しい機能性エレクトロニクス材料としての応用が期待できる。

【実験方法】　試料はポリチオフェン酢酸（ＰＴｈＡｃＡ）とポリエチレングリコールモノメチルエーテル（ＰＥＯ　Ｍｗ：３５０～７５０）とのエステル化反応による方法と、モノマーであるチオフェン酢酸－ＰＥＯエステル（ＴｈＡｃＡ－ＰＥＯ）を、酸素バブリング下１２０～１３０℃に加熱することによって重合する方法との、二通りの方法によって得た。このポリマーをホットプレス法によって円盤状サンプルとし、これにヨウ素ドープしたもの及び、$LiClO_4$を溶存した膜を測定用サンプルとして用いた。測定は導電率測定用セル及び、両極に白金電極を用い膜厚方向の導電率を２端子法によって測定した。



【結果】　合成したポリマーはクロロホルム、ＤＭＦなどの種々の溶媒に可溶であり、加熱により成形可能であった。またＰＴｈＡｃＡ－ＰＥＯ７５０の膜の導電率は10^{-12}～10^{-15}(100℃～R.T)Ｓｃｍ$^{-1}$程度であったが、ヨウ素をドープすることによって電子伝導性が発現しその導電率は約１０～１２桁上昇した。また過塩素酸リチウムを溶解したものの導電率を測定した結果、従来のＰＥＯ系の高分子固体電解質と同様のイオン伝導特性を示し、その導電率は１００℃で10^{-5}Ｓｃｍ$^{-1}$、室温で10^{-7}Ｓｃｍ$^{-1}$であった。(Fig.1) ＰＴｈＡｃＡ－ＰＥＯの固体状態でのＲｅｄｏｘ活性を調べるために、ＰＴｈＡｃＡ－ＰＥＯの$LiClO_4$溶存膜の固体サイクリックボルタンメトリー（固体ＣＶ）を測定した結果、ポリチオフェン誘導体に特徴的な酸化波及び還元波を示し、試料の固体状態でのＲｅｄｏｘ活性が明らかになった。これは本試料が混合導電性を有するためと考えられる。

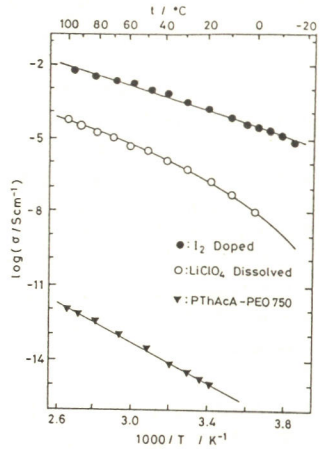


Fig.1　Temperature dependence of conductivity.

イオン伝導性高分子を被覆した超微小電極の固体電気化学
---レッドクスサイト間の電子移動反応

2C06

（上智大学理工学部）○渡辺正義、緒方直哉　(Univ. of North Carolina) Royce W. Murray

Solid State Voltammetry in Polymer Electrolytes Coated on Ultramicroelectrodes---Electron Transfer Reaction between Redox Active Centers

Masayoshi Watanabe, Naoya Ogata (Sophia Univ.), Royce W. Murray (Univ. of North Carolina)

１．目的

イオン伝導性高分子を溶媒に用い、超微小電極を有するミクロセルを適用すると、高分子中に溶解あるいは高分子鎖に結合したレドックス活性分子の定量的な固体電気化学を議論する事が可能となる。これは、高分子中に導入した分子の分子機能を抽出し、さらに高度に集積するための方法論でもあると考え研究を進めている。[1-5]

これまでに、イオン伝導性高分子中に導入した$TCNQ^-$の酸化電流値が還元電流値と比較して大きいという特異な現象を見いだした。[6]

本研究では、この特異な現象が主に$TCNQ^{-/0}$間の電子移動反応により生起し、$TCNQ^-$のmigration効果もこれに寄与していることを示す。さらに電子移動反応に及ぼす$TCNQ^-$の物理的拡散および高分子鎖のダイナミクスの影響を議論する。

２．方法

固体ボルタンメトリー測定に用いたミクロセルは、作用極であるPt微小円盤電極(25 μm dia.)、Ag参照極、Pt対極を同一絶縁性平面上に露出させた構造を持つ。用いたイオン伝導性高分子は、poly(ethylene oxide) (PEO) triolをtoluene diisocyanateで架橋したnetwork PEOであり、$LiClO_4$および$LiTCNQ$存在下、架橋反応をミクロセル上で進行させる事により、電極上に被覆した。測定はすべてArガス雰囲気下で行なった。

３．結果

イオン伝導性高分子として用いたnetwork PEOは、30°C で10^{-5} Scm^{-1}のイオン導電率を示す。このような低分子溶媒を含まない高分子固体電解質中においても、微小電極を用いることにより、定量的な議論が可能な電気化学測定が可能となる（図１）。またnetwork PEO中の$TCNQ^-$の酸化電流値は還元電流値より大きく、かつその差は$TCNQ^-$濃度と共に大きくなる。図１のボルタモグラムの２つの可逆波は$TCNQ^{-/0}$および$TCNQ^{-/2}$なる反応に帰属でき、電極への拡散種はいずれの場合も$TCNQ^-$であるから、この電流値の差には特別な機構が働いている。chronoamperometryから求めた$TCNQ^-$の拡散定数は、$D_{1/0}$ ($TCNQ^{-/0}$)が$LiTCNQ$濃度に対しゆるやかに増大するのに対し、$D_{1/2}$ ($TCNQ^{-/2}$) は指数関数的に減少する。その結果$D_{1/0}$-$D_{1/2}$は$LiTCNQ$濃度に比例して増大することがわかった。この現象は$TCNQ^{-/0}$反応において、拡散層中の$TCNQ^-$／$TCNQ^0$分子間の電子移動反応が$D_{1/0}$に対して寄与すると考えることで説明可能であり、$TCNQ^{-/0}$間の速い電子交換速度(k_{ex} = 4.7 x 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ in CH_3CN at 24 ℃)、および高分子相内の遅い物理的拡散が上述の電子移動反応の観測を可能にしていると結論される。

1) M.Watanabe and N.Ogata, Br.Polym.J., 20, 181 (1988) and references therein. 2) M.Watanabe, M.Longmire, and R.W.Murray, J.Phys.Chem., 94, 2614 (1990). 3) M.Longmire, M.Watanabe, H.Zhang, T.T.Wooster, and R.W.Murray, Anal.Chem., 62, 747 (1990). 4) M.J.Pinkerton, Y.LeMest, H.Zhang, M.Watanabe, and R.W.Murray, J.Am.Chem.Soc., 112, 3730 (1990). 5) M.Watanabe,H.Shibuya, K.Sanui, and N.Ogata, in *2nd International Conference on Polymer Electrolytes*, ed. B.Scrosati, Elsevier, London, 1990, pp165. 6) M.Watanabe, T.T.Wooster, and R.W.Murray, 177th Electrochemical Society Meeting, Montreal, May, 1990, Abstract No. 729.

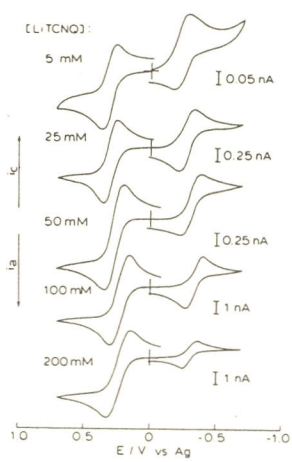


Fig. 1 Solid state voltammetry of LiTCNQ in network PEO electrolyte (Li/O=0.02) at 42 °C. v=20 mV/s.

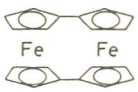
bis(fluvalene)diiron電解重合膜の合成とその電気化学特性

2C07

（慶大理工）○西原　寛、阪本　桂、荒牧国次

Synthesis of Poly[bis(fluvalene)diiron] Electrode Film by Electropolymerization and Its Electrochemical Properties

H. Nishihara, K. Sakamoto, K. Aramaki (Keio Univ.)

フェロセンの二量体であるbis(fulvalene)-diiron (BFD)は、 

BFD(3,3)$^{2+}$/BFD(2,3)$^{+}$（数字はFeの酸化数を表す）とBFD(2,3)$^{+}$/BFD(2,2)の２段階の可逆的な酸化還元応答をし、またＴＣＮＱなどとの電荷移動錯体は１０^{2}Ｓｃｍ$^{-1}$の高い導電性をもつなどの興味ある性質を示す。本研究では、電解重合性基である-CCl=CHCHOを１～３個導入したBFD誘導体(BFD-CFV$_{1-3}$)を新規合成し、電気化学的な重合膜の生成及び重合膜被覆電極の分光電気化学などを検討した。

BFD-CFV$_{1-3}$はBFDをアセチル化し、更にVilsmeire試薬（POCl$_3$-DMF）と反応させることにより合成した。いずれの誘導体も、アセトニトリル中で電解還元することにより、グラッシーカーボン(GC), SnO$_2$, ITOなどの電極へ均一な重合薄膜を形成した。Fig. 1にBFD-CFV$_3$の電位掃引法による還元重合時（ａ）及び得られたBFD高分子膜被覆電極（ｂ）のサイクリックボルタモグラムを示す。（ｂ）において電極表面に固定されたpoly(BFD-CFV$_3$)中のBFD(2,2)/BFD(2,3)$^{+}$およびBFD(2,3)$^{+}$/BFD(3,3)$^{2+}$にもとづく二段の可逆な酸化還元波が現れている。膜厚は20ｎｍ程で、サイクリックボルタモグラムから得られた電気化学的活性サイトの被覆量（Γ）から見積もられるBFDの表面濃度は0.5Mであった。

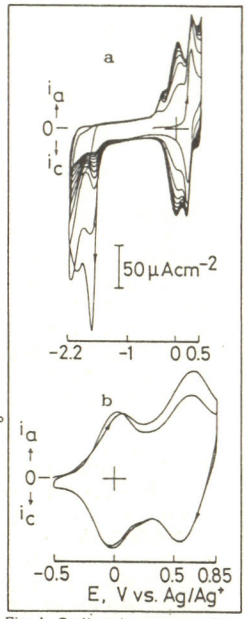


Fig. 1. Cyclic voltammograms for reductive polymerization of 0.3 mM BFD-CFV$_3$ in 0.1 M Bu$_4$NClO$_4$-CH$_3$CN by consecutive potential scans at 0.1 V/s (a) and of the polymer-coated electrode thus formed in 0.1 M Bu$_4$NClO$_4$-CH$_3$CN at 0.1 V/s (b).

Fig. 2にITO／poly-(BFD-CFV$_3$)の可視吸収スペクトルの電位依存性（0.5V vs. Ag/Ag^{+}におけるスペクトルとの差スペクトル）を示す。BFD(2,3)$^{+}$に帰属される640nmの吸収は0.2Vで極大となり、その後BFD(3,3)$^{2+}$にもとづく420nmの吸収が増大する。この変化はサイクリックボルタモグラムと一致し、ピーク強度変化とΓから見積もられる吸光係数は無置換BFDの溶液中での値とほぼ同じであった。

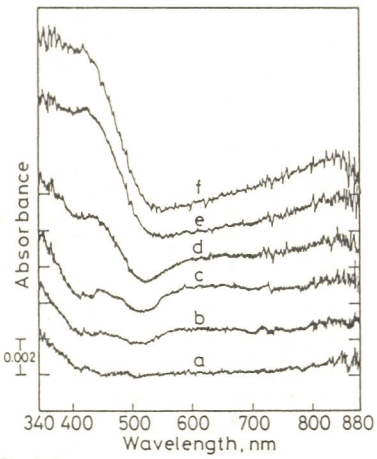


Fig. 2. Difference in visible spectra of ITO/poly-(BFD-CFV$_3$) in 0.1 M Bu$_4$NClO$_4$-CH$_3$CN at -0.1 V (a), 0 V (b), 0.2 V (c), 0.4 V (d), 0.6 V (e) and 0.8 V (g) vs. Ag/Ag^{+} from the spectrum at -0.5 V.

その他、poly(BFD-CFV$_3$)の導電性等について報告する。

プロトン伝導性高分子固体電解質の合成とその特性

2C08

（東京農工大・工学部）○石垣憲一・大野弘幸・小山　昇

Synthesis and property of proton conductive solid polymer electrolytes

K. Ishigaki, H. Ohno, and N. Oyama (Tokyo Univ. of Agric. & Tech.)

目的

高いイオン伝導度を有する高分子固体電解質の開発と応用を目的とし、今回はプロトンだけが伝導できる高分子固体電解質を合成し、そのイオン伝導機構を解析したので報告する。

方法

Poly[(ω-methoxy) oligo(oxyethylene) methacrylate-co-methacrylic acid]（以下、P(MEO-MAA)と略す）のモノマー組成の異なるものをラジカル共重合によって合成した。これらのガラス転移温度とイオン伝導度の温度依存性はDSC, 及びSolartron1260型を用いて測定した。

さらに、Poly[(ω-carboxy) oligo(oxyethylene) methacrylate]（以下、P(CMEH)と略す）と、Poly[(ω-hydroxy)oligo(oxyethylene) methacrylate]－(α,ω-sulfo)poly(propylene oxide)混合系（以下、P(MEO)/PPOS系と略す）についても同様の検討を行った。

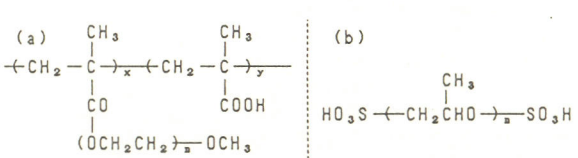


Fig 1. Structure of (a) P(MEO-MAA) and (b) PPOS.

結果

P(MEO-MAA)系では、MAA分率が増すほどガラス転移温度の上昇がみられた。この系での温度変化に対する伝導度の変化が、これまでのP(MEO-MMA)のアルカリ金属塩系におけるアルカリ金属イオンの伝導度の変化と同様な挙動を示すことから、プロトンもセグメント運動に沿って移動するということが明らかになった。

P(CMEH)やP(MEO)/PPOS系ではP(MEO-MAA)系よりも高い伝導度が得られた。イオン半径とイオン伝導度の関係にこの結果を当てはめてみるとP(CMEH)の伝導度はLi^{+}とNa^{+}系の間であった。H^{+}はLi^{+}よりも小さいためイオン伝導度はさらに低いものと予想されるが、この結果はH^{+}はH$_3$O^{+}として動いていることを強く示唆した。

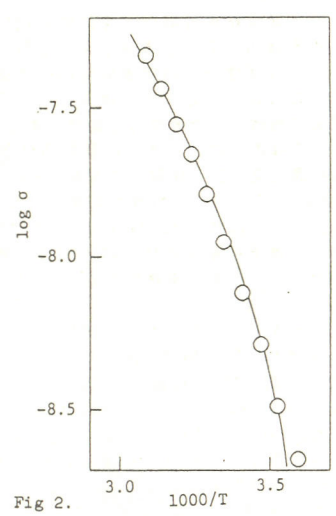


Fig 2. Temp. dependence of conductivity of P(MEO-MAA), [MAA]=0.15.

ランダムなモルフォロジーをもつ導電性高分子の導電層伝達のシミュレーション

2C09 福井大学工学部・青木幸一

Monte Carlo simulation of growth of the conductive zone in interconversion of conducting polymer films involving random morphology

K. Aoki (Fukui Univ.)

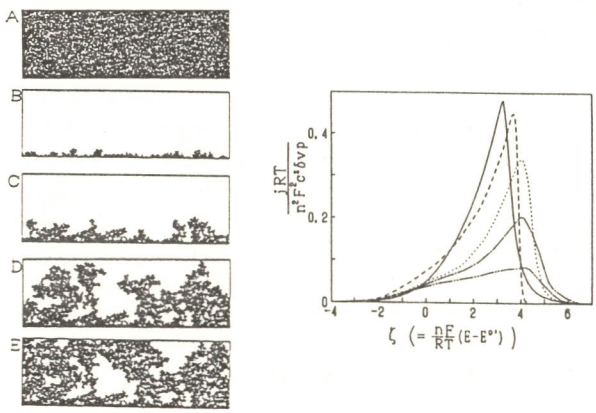
1。目的 電極上に合成した導電性高分子の酸化還元過程は未だ明かではないが、ポリピロール膜系の場合、酸化過程は導電層伝播モデルによって説明できることを示した。それによると、基盤電極で酸化されたポリピロールは導電体となるから、それに接する還元ポリピロールを酸化する電極として働き、その結果導電層は電荷移動速度に律速されて成長していく。膜の微視的不均一性が巨視的な形態を生ずることが知られているが、その不均一性を導電層伝播モデルに取り入れると、どのような形態の膜ができるか、計算機シミュレーションを実行してみた。

2。計算機実験 導電性高分子のモデルとして、一辺が電極（電子導電体）に接した二次元正方格子を用いた。その要素は酸化体（導電体）、還元体（絶縁体）、電気化学的不活性体（高分子フィブリル間の溶液層、もしくは酸化還元活性を失った高分子鎖）のいずれかの状態を取るものとした。電気化学的活性種の分率 p が与えられた値となるよう、モンテカルロ法により電気化学的活性サイトと不活性サイトを格子上にランダムに分散した。電解開始前には、すべての活性サイトを還元体にした。電極で酸化を始めると、電極に接した還元体が導電体となり、それが電極として働くことにより、それに接した還元体が次々と導電体となった。電解方法にはデジタル化した線形電位走査法を用いた。電位1ステップに1要素の酸化が起こるように、導電層伝播理論式に基づいて電位ステップ幅を決めた。プログラムはC言語を用い、16ビットのパソコンを用いて実行した。

3。結果 シミュレートした二次元導電層の成長パターンを図1に示す。（A）はランダムに分散された活性種の分布である。導電層の成長は電位掃引と共にネルンスト式に従って電極に接した層から開始した（B）。還元体が不活性種に取り囲まれているときは、電気の通路が無いため酸化されることはない。その結果、島状となって還元体がそのまま残った（C－E）。成長は電極から膜上部へ向かうばかりでなく、電極へ向かうこともあった（D）。最終的な酸化状態は（E）のように、多くの島を含む導電層となった。導電層のクラスターの大きさに対して平均半径（クラスター重心からそのクラスターに含まれる要素までの距離の二乗平均）をプロットしたところ、クラスターの体積が長さの非整数べキとなり、フラクタルとなった。図2には種々の p におけるボルタモグラムを示す。

Fig.1 Distribution of the latent electroactive sites (A) and development of conductive zones at $p = 0.6$ for $\zeta(nF(E - E^{o'})/RT) =$ (B)−0.73, (C) 1.91, (D) 4.08 and (E) 6.41.

Fig.2 Dimensionless voltammogram ($jRT/n^2F^2c^*\delta vp$ vs. ζ) for $\lambda(k^oRT/nF\upsilon\delta) = 0.1, \beta = 0.5$ and $p = 0.6$ (A), and averaged voltammograms (B) simulated for different initial distribution of the electroactive sites at $p =$ (—) 1.0, (−−) 0.70, (···) 0.62, (− · −) 0.60 and (− ·· −) 0.58, where j is the current density and c^* sum of the concentrations of the electroactive and the electroinactive species, k^o the charge transfer rate constant, β the transfer coefficient, υ the potential sweep rate, and δ the film thickness.



ピロロピロール誘導体の電解重合反応初期過程

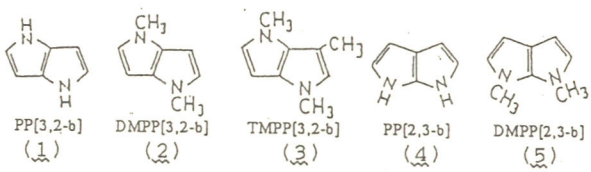
2C10 （東京農工大工、東工大総合理工*、東北大理**、分子研***）○宮本浩久、小山昇、直井勝彦、大坂武男*、熊谷勉**、宮仕勉**、田中彰治***

Initial Stage of Electropolymerization Reaction of Pyrrolopyrrole Derivatives.

○H.Miyamoto, N.Oyama, K.Naoi, T.Ohsaka*, T.Kumagai**, T.Miyashi**, S.Tanaka*** (Tokyo Univ. Agri.&Tech, Tokyo Institute of Tech*, Tohoku Univ.**, Istitute for Molecular Science***.)

目的）我々は、新規縮環系複素環式化合物ピロロ［3,2-b］およびピロロ［2,3-b］ピロール（1～5）を合成し、それらを電解酸化し得られる電解重合膜の電気化学的、分光学的特性評価を行ってきた[1]。

このピロロピロール系の中で最も安定な1,4-ジメチル-1,4ジヒドロピロロ［3,2-b］ピロール（DMPP[3,2-b]）を用い、ナノグラムオーダーでin-situに微量質量測定できる水晶振動子マイクロバランス（QCM）法による重合初期過程及び得られた重合膜の酸化還元反応に伴うドーパントのドーピング・脱ドーピング反応について調べ、また電解酸化反応で消費された電荷(Qi)と電位掃引回数(N)との関係からポリマー成長反応を検討した結果について述べる。



実験）電解液として10mMDMPP[3,2-b]と0.1MNaClO$_4$ を含むアセトニトリル溶液を、作用電極としてBPGまたは、金を蒸着した水晶振動子(5MHz)を、参照電極には銀線を用いた。

結果）DMPP[3,2-b] の電解時のサイクリックボルタモグラム(CV)(a)、周波数(f)-電位(E) 曲線(b)、電解重合膜のCVとQCM応答(c)をFig.1に示す。Fig.1(a)で、0.75V付近のモノマーの電解酸化で電極上に生成した重合膜のredox応答が0V付近に見られる。Fig.1(b)から、電位掃引を繰り返すに従い周波数が減少し、電極上に重合膜が生成していることがわかった。また掃引の復路の0.5V～-0.2V付近での周波数が増加し膜全体の質量が減少していることから、膜の酸化還元に伴いアニオンが出入りしていることがわかった。

また、モノマーの電解で消費した電荷(Qi)と電位掃引回数(N)との関係を調べたところ、Qi は10回目までの掃引ではNにそれ以降ではN^2 に比例することがわかった。この関係は電位掃引速度で変わることから、現在さらにその詳細を検討している。

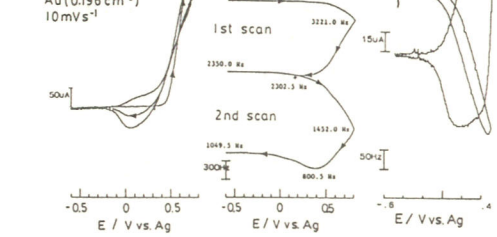


Fig.1 (a) I-E, (b) f-E curves of DMPP[3,2-b] durring electropolymerization. (c) I-E and f-E curves of poly-DMPP[3,2-b] film in 0.1M $NaClO_4$ acetonitrile solution.

1)N.Oyama et al., Synth Met., 20,245(1987). ibid.,28,C193 (1989).

電解架橋法を利用した新規高分子修飾電極の作製

2C11　（東北大工）　○張　憲彰、大澤雅俊、末永智一、内田　勇

Preperation of a Noble Polyviologen-Modified Electrode Based on Electrocrosslinking

H.-C. Chang, M. Ohsawa, T. Matsue and I. Uchida (Faculty of Eng., Tohoku Univ.)

目的　水溶液中でのモノマーの電解重合法による高分子修飾電極の作製に関してはこれまで種々が報告されているが、電解架橋反応を利用した作製法に関してはほとんど検討されていない。前回われわれは水溶性ビオロゲンオリゴマー（V^{2+}）をトリス緩衝液に溶解し、グルタルアルデヒド（ＧＡ）共存下で電解することにより、安定な架橋型ポリビオロゲン膜修飾（ＰＶ）電極が作製できることを報告した[1)]。今回は生成したＰＶ膜を分光学的および電気化学的手法を用いてキャラクタリゼーションを行った結果を報告する。

実験方法　電解液には1%のV^{2+}と1%のＧＡを含むトリス緩衝液（pH=7.5）中 -1.0 V vs. SCEで通電量が 25 mCとなるまでグラシカーボン（GC, φ= 3 mm）を用いて電解した。膜構造の分光学的検討には FT-IRおよび ESCAを用いた。電気化学的測定は主にサイクリックボルタメトリー（ＣＶ）によった.

結果と考察　ＰＶ膜の生成はトリスまたはグリシン緩衝液を電解液とした場合に認められ、リン酸あるいはホウ酸緩衝液を使用した場合には認められなかった。また、電解液にメチルアミンのようなアミノ基を持つ化合物の添加によってもＰＶ膜が作成できる。FT-IR および ESCA から膜中に多量のアミノ基の存在が示唆され、また、電極の洗浄を繰り返してもアミノ基に由来するピークの強度はそれほど減少しなかった。したがって、ＰＶ膜の生成にはアミノ基が強く関与していることが推測できる。図1のｂにはＰＶ電極の$Fe(CN)_6^{4-}$に対する濃縮能を示した。溶液中に 15 μMの $Fe(CN)_6^{4-}$を溶存させるだけでＣＶ図上には特徴的な対称酸化還元波が約 0.15Ｖに見られた。この現象はＰＶ膜が大きなアニオン交換能を有していることを示している。ＰＶ電極を好熱菌由来のジアフォラーゼ（ｄＩ）液中に10分間浸漬しｄＩを吸着させ、$Fe(CN)_6^{4-}$共存下でＮＡＤＨの触媒酸化反応も検討した。ｄＩ液にし浸漬しない場合（図1のｃ）では、$Fe(CN)_6^{4-}$の酸化波が変化せず、ＮＡＤＨの直接電解酸化波が 0.60 Ｖ に見られた。これに対し、ｄＩ液に浸漬後のＣＶ図（図1のｄ）では +0.05 Ｖ付近にプリピークが現れ、$Fe(CN)_6^{4-}$の酸化ピーク電流も明かに増えた。これにより、正電荷を持つＰＶ膜はポーラスであり、ＮＡＤＨの膜中への拡散ができることを示している。また、$Fe(CN)_6^{4-}$のような陰イオンあるいは負電荷を持つ酵素を濃縮することが明かとなった。

1)張　憲彰、末永智一、内田　勇、電気化学協会第55回大会、p118 (1988).

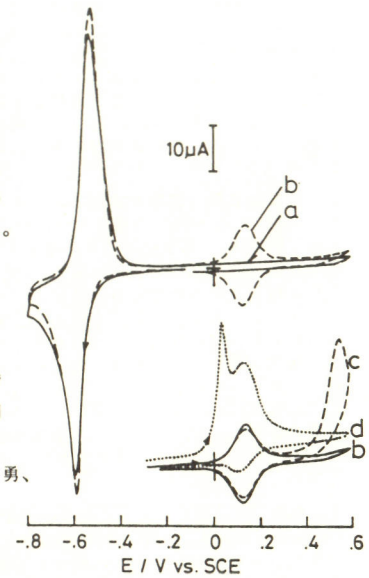


Fig. 1　Cyclic Voltammograms at a PV electrode. (a): No addition. (b): With 15μM $K_4Fe(CN)_6$ in solution. (c): With 15μM $K_4Fe(CN)_6$ and 1mM NADH in solution. (d): At enzyme-adsorbed PV electrode, other condition as (c).

マイクロマルチバンド電極を用いた導電性高分子の特性評価

2C12　（東北大・工）　○西沢　松彦、澤口　隆博、末永　智一、内田　勇

Charactarization of Conductive Polymer with Micromultiband electrode

M.Nishizawa,T.Sawaguchi,T.Matue,I.Uchida(Tohoku Univ.)

【目的】　電解酸化重合によって得られる導電性高分子は機能性薄膜としての応用を踏まえた見地から注目され、活発に研究されている。本報では、近接した２電極上に　ポリピロール（PPy）を重合し、その際の膜成長及び接合の過程を電気化学的に追跡することにより、膜特性を評価した。

【方法】　用いた電極はフォトリソグラフィーによりガラス上に作製した白金の交互型マイクロアレイ電極（ 電極幅10um 、ギャップ幅 10um、電極長3.0mm 、各電極数６本）である。

PPy膜は 0.1M ピロールモノマー及び 1M KNO_3を含む水溶液中に於て、初めの100mC/cm²は電位掃引法（100mV-600mV）、その後は定電流法（1mA/cm²）で作成した。

アレイ電極間のインピーダンス測定は重合を中止した状態でｿｰﾗﾄﾛﾝ1260を用いて周波数10mHz-100kHz(振幅=10mV)で行い、測定時の電位は白金対極との間に外部から微小定常電流を流して規制した。

【結果】　Fig.1に、膜成長に伴うCole-Coleプロットの推移を示す。両電極上のPPy膜が互いに結合した時点においてプロットの形状は大きく変化し((a)→(b))、膜が成長するにつれてインピーダンスの絶対値が減少した(→(c)→(d)→(e))。膜成長に伴って消滅していく低周波側の半円は、両PPy膜の接合部の電子伝達に対応していると思われる。一方、高周波側の半円は電極/PPy界面の電子移動、及びPPyのバルクにおける電子伝達やドープ・脱ドープ過程などに対応する。又、ここの微分容量は約10uFと非常に高い値を示し、高容量コンデンサー材料としてのPPyの特性を反映している。

Fig.2は、Cole-Coleプロットの膜成長初期における電位依存性である。PPy膜が還元（脱ドープ）状態において高抵抗の絶縁体になることを反映した挙動が得られた。カソードで現れる高周波数域の半円はPPy-電極界面の電子移動に起因すると考えられる。

現在、等価回路の考案及び、それに基づいた各パラメーターの定量的評価を行い、Cole-Coleプロットの形状解析を試みている。有機溶媒中においても同様の実験を行う予定である。

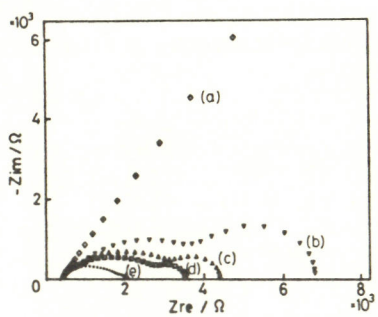


Fig.1 膜成長に伴うﾌﾟﾛｯﾄの変化 (at 200mV vs.SCE)

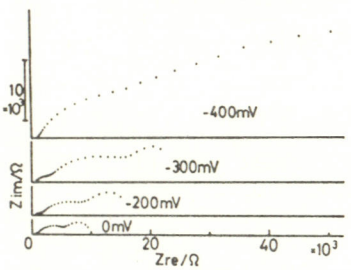


Fig.2 ﾌﾟﾛｯﾄ の電位依存性

2C17

電気化学的活性高分子膜の溶媒交換における活性変化

（早大理工）逢坂哲彌，塩田晃，門間聰之，○西村賢

Activity Change of Electroactive Polymer Films by Solvent Variation

T.Osaka, K.Shiota, T.Momma, K.Nishimura (Waseda Univ., School of Sci.and Eng.)

１．電解重合ポリピロール(PPy)は，リチウム二次電池正極材料として，その電気化学的特性の研究が盛んである[1]．電解重合膜は溶媒が変化するとその電気化学的活性度が変化する[2]．そこで，今回はPPy膜の溶媒交換におけるサイクリックボルタモグラム(ＣＶ)の変化に注目し，波形の変化挙動ならびに電解重合PPy膜の電気化学的活性変化について，アニオン移動型PPy膜だけでなく，特にリチウム移動型として扱えるＰＰｙ／ポリスチレンスルホン酸(PSS)複合膜をも含めて考察を行ったので報告する．

２．PPyは，白金電極上に0.25mol dm^{-3} ピロール(Py)，支持電解質として0.5mol dm^{-3} $NaClO_4$あるいは0.5N PSSNa水溶液中にて，通電電気量を0.5C cm^{-2}とし0.75V vs. Ag/AgClにて定電位電解重合にて作製した．重合して得られた膜について，1.0mol dm^{-3} $LiClO_4$／ジメチルスルホキシド(DMSO)電解液中で浸漬処理後，2.0-3.55V vs. Li/Li^+，走査速度 20mV s^{-1}でＣＶ測定を行なった．

３．PSSNaを含む水を溶媒とした重合液中にて 電解重合して得られたPSS$^-$アニオンがドープされたPPy/PSS膜を，非水溶媒であるDMSOを溶媒とする電解液中で15分間浸漬洗浄後，DMSO電解液中でＣＶを測定するとサイクルを重ねる毎にピーク電流値が増加し，定常化する現象が見られた(Fig.1)．この現象が溶媒交換によるものであることを確認するために，$NaClO_4$を支持電解質とし水を溶媒とした重合液より得られたPPy/ClO_4膜を，同様にDMSOを溶媒とした電解液中にてＣＶを測定したところ，電解液での浸漬洗浄時間が15分の場合にはFig.1 のような電流値の増加及び定常化が見られた(Fig.2)．しかし，浸漬時間を12時間以上とした場合にはこのような現象は見られず，数サイクル目から定常化した．一方，PPy/PSS膜においては12時間以上の電解液中での浸漬洗浄後もＣＶ波形の変化挙動は変わるものの，電流値の増加及び定常化という現象は確認できた．PPy/PSS膜とPPy/ClO_4膜の電解液中での長時間の浸漬洗浄による電気化学的挙動の差違は，高分子アニオンが水分子を保持しやすいことに起因すると考えられる．

これらのＣＶ波形の変化は，PPy膜の活性サイトへの溶媒分子による溶媒和の状態が変化してRedox特性が変化する，という電気化学的環境変化によるPPy膜の活性度の変化が 主たる原因と考えられる．従って，リチウム二次電池正極材料への応用が期待される電解重合膜にとって，重合液溶媒と電解液溶媒の選択は重要である事が示唆された．

文献.1) T.Osaka et al. J.Electrochem.Soc., 135,1071 (1988)
2) 逢坂哲彌 他，第29回電池討論会講演要旨集，P219 (1988)

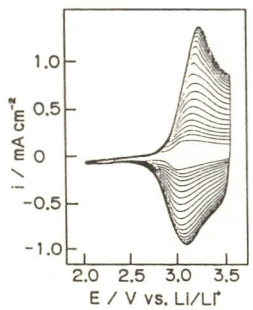


Fig.1. Cyclic voltammogram for PPy/PSS film (0.5C cm^{-2}) in 1.0mol dm^{-3} $LiClO_4$ / DMSO solution at 20mV s^{-1}. PPy/PSS film was formed at 0.75V vs.Ag/AgCl in (0.25mol dm^{-3} pyrrole + 0.5N PSSNa) / H_2O.

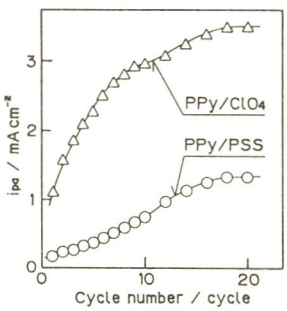


Fig.2. Dependence of cycle number on anode peak currents of cyclic voltammograms at 20mV s^{-1} in 1.0mol dm^{-3} $LiClO_4$ / DMSO for PPy/PSS(○) and PPy/ClO_4(△) films. Polymerization potential : 0.75V vs.Ag/AgCl. Film formation charge :0.5C cm^{-2}.

2C18

Nafion中のアニリンの透過に与える通電の影響

（京大工） 小久見善八・砥山浩司・○稲富敬・竹原善一郎

The effect of current to permeation of aniline in Nafion..

Z.Ogumi, K. Toyama, K. Inatomi, and Z. Takehara(Kyoto Univ.)

1．熱的化学的に安定なペルフルオロスルホン酸系カチオン交換膜であるNafionは、食塩電解、燃料電池、有機電解等への応用が検討されている。このNafionは架橋していないため、イオンクラスターと呼ばれる親水性の領域と疎水性の高分子マトリックスとにミクロに相分離した構造をしている。このため、有機物は膜との間に疎水性相互作用が働き、透過挙動が複雑になると考えられる。本研究では、通電を行なった際のNafion中のアニリンの透過挙動について、架橋構造を持つ炭化水素系カチオン交換膜と比較しながら検討した。

2．Fig. 1に示すセルを用いてアニリンの透過挙動を調べた。Nafion 117 （有効膜面積 3.14 cm^2）を介してＢ室にSource液（全量 1 L）、Ｃ室に Reciever液（50 mL）をそれぞれ独立に9 mL/minでフローさせた。アニリンが電極で反応するのを防ぐため、Ｂ，Ｃ室と電極の間にアニオン交換膜を挟んだ。Ａ，Ｄ室にはReciever液を入れた。すべての溶液は、Li^+,Na^+,K^+,Rb^+および Cs^+を共存カチオンとしてpH=4.0、イオン強度 0.3となるように調製した。定電流を通電し、Reciever液に透過してくるアニリンを吸光光度計を用いてモニターした。また比較のため、セレミオンＣＭＶ中のアニリンの透過挙動も調べた。

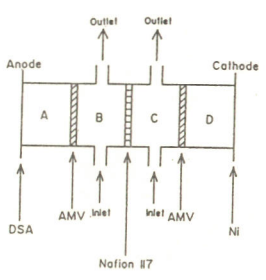


Fig.1 Schematic diagram of a cell for transport measurements. A:Anode chamber B:Source C:Receiver D:Cathode chamber

3．この系では、膜中に共存カチオンが存在する。共存カチオンを変えるとアニリニウムイオンとの選択係数が異なるため、アニリン種の膜中濃度も変化する。従って、共存カチオンが異なる場合、それぞれのフラックスを比較するのは適当ではない。そこで移動係数（Ｎ＝Flux／C_{An^+}）を導入した。共存カチオンを変えたときのアニリンの移動係数の電流密度依存性をFig. 2に示す。Nafionの含水率が高くなるとアニリンの移動係数は大きくなると考えられる。Nafionの含水率は共存カチオンが Na^+の場合が最も高く、K^+,Cs^+の順になっている。移動係数と含水率の順番はK^+とCs^+で逆になっている。Nafion中で Cs^+はイオンクラスターと疎水性の骨格領域の間に存在する疎水性の界面領域に存在すると考えられている[1]。アニリンとこの領域との間に疎水性相互作用が働く。したがって、共存カチオンがCs^+の場合は 他のカチオンと異なる透過挙動を示したと考えられる。

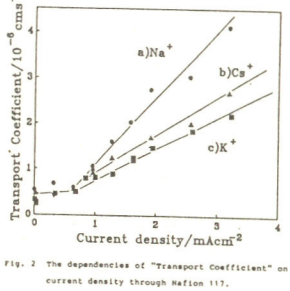


Fig. 2 The dependencies of "Transport Coefficient" on current density through Nafion 117.
a) Na^+, b) Cs^+, c) K^+

1) H.L.Yeager and A.Steck, J. Electrochem. Soc., 128, 1880(1981).

2C19

染色法を模した新しい有機薄膜の作成

（東工大　工）　○山田　幸枝、谷　尚修、竹尾　総明、佐治　哲夫

Formation of Organic Thin Films Based on Dyeing

Y.Yamada, H.Tani, F.Takeo, T.Saji (Tokyo Inst. of Tech.)

１．機能性有機薄膜の作成法として種々の方法があるが、有機化合物によっては既存の方法では所望の薄膜を得られない場合があり新しい薄膜の出現が期待される。そこで本研究では、建染染色における酸化還元過程に注目し、これを模した電解による建染染料を用いる新しい有機薄膜の作成法を検討する。以下に本法の原理を示す。（図１）

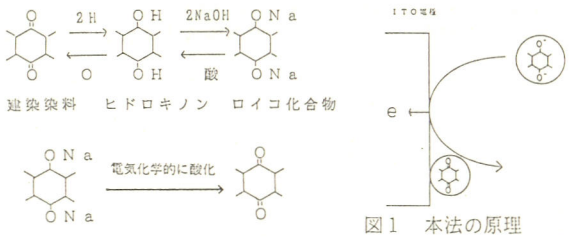


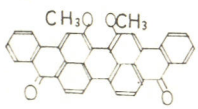
図１　本法の原理

２．窒素下で建染染料（ 0.4～1.0 mM ）を0.1 M NaOH、1.6 mM $Na_2S_2O_4$で還元し染色浴（Vat）を調製した。ロイコ化合物（還元体）の酸化電位は、サイクリックボルタモグラムより決定した。成膜は、ＩＴＯ電極を用い酸化波のピーク電位で定電位電解して行った。なお、市販の染料は、純度が低いため必要に応じてキシレン中での連続抽出により精製した。

３．製膜を試みた染料とその結果を表１に、膜の表面と断面のＳＥＭ写真を図２に示す。図２より、ＩＴＯ電極上に長さ０．３μm程度の染料粒子で構成された均一な膜厚の薄膜の生成が確認された。膜の生成量と電解時間の関係は、Ｃｏｔｔｒｅｌｌの式の積分式を満足していた。これにより、電解時間と染料濃度により膜厚を制御できることが明らかになった。

表１

染　料	酸化のピーク電位	成膜の状況
ｲﾝﾀﾞﾝｽﾚﾝ・ﾌﾞﾘﾘｱﾝﾄ・ｸﾞﾘｰﾝ	-0.70 V	透き通った薄膜生成
ｲﾝﾄﾞﾌｧｽﾄ・ﾌﾞﾘﾘｱﾝﾄ・ｽｶｰﾚｯﾄ	-0.50 V	密着性が悪く成膜不可
ｲﾝﾀﾞﾝｽﾚﾝ・ｵﾘｰﾌﾞ　T	-0.70 V	密着性の良い膜生成
ｽﾚﾝ・ｵﾚﾝｼﾞ	-0.72 V	透明度は低い
ｽﾚﾝ・ﾌﾞﾘﾘｱﾝﾄ・ﾊﾞｲｵﾚｯﾄ	-0.65 V	



ｲﾝﾀﾞﾝｽﾚﾝ・ﾌﾞﾘﾘｱﾝﾄ・ｸﾞﾘｰﾝ（IBG）構造式

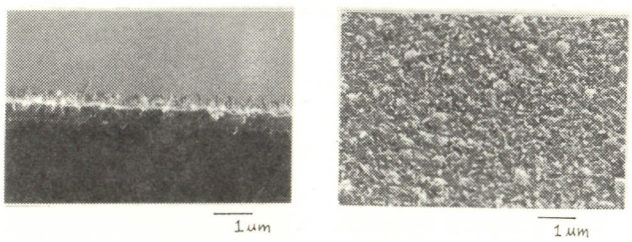


図２　ＩＢＧ薄膜の断面（左）と表面（右）のＳＥＭ写真

2C20

ミセル電解法による有機顔料薄膜の作製時における電位依存性

（東工大　工）　○竹尾　総明、佐治　哲夫

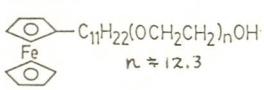
Dependence of Formation of Pigment Thin Films on Electrolysis Potential

F.Takeo, T.Saji (Tokyo Inst. of Tech.)

目的：　最近、我々は疎水部にフェロセンを導入した界面活性剤ＦＰＥＧを用い、フタロシアニン系顔料[1,2]、ペリレン系顔料等の多数の顔料を薄膜化できることを示した。[3]また、ＦＰＥＧの顔料への吸着等温曲線より、電解により吸着しているＦＰＥＧが脱着して顔料が薄膜化することが明かとなった。[3]本研究では、β型銅フタロシアニン（β－ＣｕＰｃ）について本法による製膜における膜生成量Γ、通電量Ｑの電解電位依存性について検討し、薄膜の生成機構の詳細を明らかにすることを目的とする。

方法：　膜作製は、10 mM β－ＣｕＰｃ、0.1 M LiBr水溶液に、ＦＰＥＧを10 mM、20 mM、30 mM 加え、３０分間超音波処理し、３日間以上撹拌した溶液を用いた。この溶液中でＩＴＯを動作電極として電解電位を +0.10 V ～ +0.60 V vs. SCE で定電位電解を２０分間行ない、電極上に顔料薄膜を得た。膜生成量は、2.0 mM界面活性剤 polyoxyethylene dodecyl ether (Brij 35) 溶液を用いて再分散させ、可視吸収スペクトルにより定量した。

結果：　図１に10 mM β－ＣｕＰｃを含む 2.0 mM（○）および 3.0 mM（□）ＦＰＥＧ溶液における通電量Ｑの電解電位依存性を示す。β－ＣｕＰｃに吸着していないフリーのＦＰＥＧ濃度Ceqを吸着等温式より算出するとそれぞれ 1.11 mM、 2.11 mM となった。それらの濃度におけるＦＰＥＧのみの溶液について同様な実験を行った結果ほぼ一致していた。このことは、主としてフリーのＦＰＥＧの電解により薄膜化が進行することを支持している。図２に10 mM β－ＣｕＰｃを含む 1.0 mM（△）、2.0 mM（○）および 3.0 mM（□）ＦＰＥＧ溶液における膜生成量Γの電解電位依存性を示す。ＦＰＥＧ濃度が濃くなるにつれ$\Gamma_{1/2}$の電位$E_{\Gamma 1/2}$は高くなり、またΓmaxは減少した。ＦＰＥＧ／ＦＰＥＧ'の半波電位$E_{1/2}$、$E_{\Gamma 1/2}$およびＮｅｒｎｓｔの式より電極表面におけるＦＰＥＧ濃度は約10μMであり、また、濃度によらずほぼ一定であった。この濃度は、β－ＣｕＰｃが凝集沈降し始めるＦＰＥＧの平衡濃度と一致する。このことは、薄膜化が顔料の凝集により進行することを示している。



ＦＰＥＧ

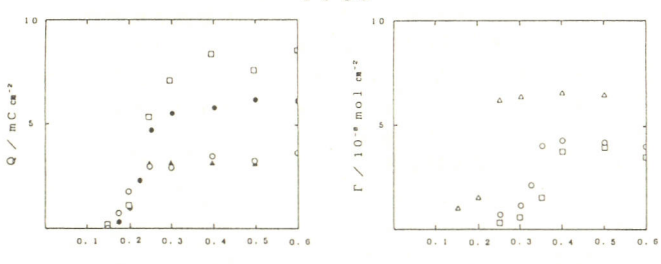


図１．通電量（Ｑ）の電位依存性
2.0 mM（○）,3.0 mM（□）FPEG,10 mM β-CuPc溶液
1.0 mM(△),2.0 mM(○)FPEG溶液

図２．膜生成量（Γ）の電位依存性
1.0 mM（△）,2.0 mM（○）,
3.0 mM（□）FPEG,10 mM β-CuPc溶液

1) T. Saji, Chem. Lett., 1988, 693.
2) T. Saji and Y. Ishii, J. Electrochem. Soc., 136, 2953 (1989).
3) T. Saji et al., J. Am. Chem. Soc., in press

ポリアニリン誘導体ＬＢ膜における３次非線形光学効果

2C21

（京都大学工学部）○安藤昌儀・匂坂重仁・弾田智一・清水剛夫　（繊維高分子材料研究所）中西八郎・松田宏雄

Third-Order Non-Linear Optical Effect of Langmuir-Blodgett Films of Polyaniline Derivatives

H. Ando, S. Sagisaka, T. Iyoda, T. Shimidzu (Kyoto Univ.)
H. Nakanishi, H. Matsuda (Research Institute for Polymers and Textiles)

１．３次の非線形光学材料は、ディジタル光信号処理に不可欠な光双安定素子等の基幹素材であり、現在、より大きな非線形性をもつ材料の探索とデバイス化技術の開発が望まれている。π共役系高分子は大きな３次非線形感受率（$\chi^{(3)}$）をもつものが見出されたことから近年注目されている[1]。一方、３次非線形光学材料のＬＢ膜は光導波路としてデバイス化へつながる可能性が期待されているが、π共役系高分子ではポリジアセチレン(PDA) ＬＢ膜以外の報告例は少ない。本報では、従来３次の非線形光学特性がほとんど検討されていなかったポリアニリン(PAn)[2]を対象に、われわれがすでに調製法を確立した両親媒性誘導体のＬＢ膜[3]の$\chi^{(3)}$を第３高調波発生(THG) の測定によって予備的に検討したので報告する。

２．３．脱プロトン化およびプロトン化ポリアニリンＬＢ膜は、化学酸化重合法によって合成したpoly(2-octadecyloxyaniline) (poly(C_{18}OAn)) を純水あるいは0.5 規定塩酸subphase上に展開し、表面圧25mN/mで水平付着法によりＸ膜としてシリル化ガラス基板上に100 層累積して得た。THG 測定は、Nd:YAG第２高調波励起のDYE レーザーとNd:YAG基本波との差周波により得られる波長 1.5μm レーザー光を試料に照射して行った。比較のために、プロトン化あるいは脱プロトン化したpoly(C_{18}OAn)をスピンコート法によりシリル化ガラス基板上に製膜した試料についても検討した。基板のシリル化ガラスについてはHaker fringeが認められた。poly(C_{18}OAn)薄膜試料では、Haker fringeの各強度の極小値が零でないことより試料からのTHG 光の存在が示された。膜厚は位相整合長以下である。そこで、溶融石英の$\chi^{(3)}$ = 3x 10^{-14} esu を基準に試料と基板の屈折率の違いは無視して$\chi^{(3)}$ を計算した。結果をTable 1 に示した。ＬＢ膜の$\chi^{(3)}$ は10^{-12} esu のオーダーであり、π共役系高分子の共鳴領域の値としてはやや小さいが、これは、poly-(C_{18}OAn)の長鎖アルキル基によって共役鎖の分率が減少しているためと考えられる。脱プロトン化状態ではプロトン化状態よりも３割程度大きな値が得られた。また、高分子鎖の配列状態が$\chi^{(3)}$ 値に大きく影響することから、高分子鎖が２次元面内に限定されているＬＢ膜ではスピンコート膜よりも$\chi^{(3)}$ が大きくなることを期待したが、脱プロトン化状態について比較すると両者には大きな差が見られなかった。一方、プロトン化状態では、スピンコート膜の$\chi^{(3)}$ はＬＢ膜よりも１桁近くも小さい。これは、スピンコート膜のプロトン化レベルが高く、λmax がTHG 波長よりも著しく長波長側であり、共鳴効果が小さいためと推論したが、ＬＢ膜とスピンコート膜のプロトン化レベルの違いがＬＢ膜中での構造規制に起因するものか製膜時のpHの差異等他の要因によるものかを判断するためにはさらに検討が必要である。

以上、PAn 誘導体ＬＢ膜の３次非線形光学定数$\chi^{(3)}$ は共鳴領域で10^{-12} esu オーダーであることを示した。

Table 1. $\chi^{(3)}$ values of thin films of polyaniline derivatives (protonated:P, unprotonated:N).

Form	Thickness (μm)	λmax (nm)	$\chi^{(3)}$ x 10^{12} (esu)
LB film (P)	0.37	620	4.2
LB film (N)	0.32	570	5.3
Spin-coated film (P)	0.67	780	0.60
Spin-coated film (N)	0.29	590	6.8

1)加藤他編，「有機非線形光学材料」，シーエムシー(1985)；　中西他，機能材料，1988，No.6，5.
2)J. M. Ginder et al., Synth. Met., 29, E395 (1989).
3)H. Ando et al., Thin Solid Films, 179, 225 (1989).

固体型電解式除湿素子（１）ーＰｔめっきＳＰＥ膜の除湿効果ー

2C22

三菱電機伊丹　山内四郎　花田武明　犬塚敬彦

Solid State Electrolytic Water Remover Device (1) Dehumidifying Effect of Pt Plated SPE Membrane

Shiro Yamauchi, Takeaki Hanada, Takahiko Inuzuka　Mitsubishi Electric Corporation

１．目的　電子機器の信頼性確保の一つとして機器内の湿度制御のニーズが高まってきている。長寿命、省スペース、制御性が要求される電子機器の除湿には従来の乾燥剤（シリカゲル等）では限界があった。この要求を満たすためＰｔめっきSPE膜を用いた固体型電解式除湿素子を試作し、通気口を有する密閉容器に適用し、その除湿効果を検証した。

２．方法　前処理を施したSPE膜（ﾅﾌｨｵﾝ117､ﾃﾞｭﾎﾟﾝ社製）の両面に無電解Ｐｔめっきをを施し[1]片面を陽極､他面を陰極とした。各電極にエキスパンドメタルを給電極として接合し、周囲を樹脂で固定し、除湿素子を試作した。この素子を通気口を有する密閉容器に、容器の外側が陰極、内側が陽極になるように取り付けた。陰極面と外気とは絞り孔（前述の通気口とは別）を介して連通させた。素子に直列に５０Ωの抵抗を接続し、全体に５Ｖの直流電圧を印加し、除湿効果を調べた。

３．結果　Ｐｔめっきの除湿効果を調べ、下記の結果を得た。（図１）

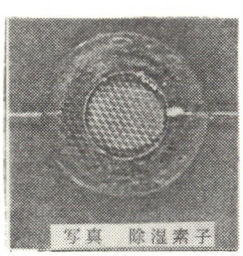
１）容器外の相対湿度が８０％RH一定の下で、５～３５℃の温度範囲にわたって容器内の相対湿度を２０～３０％RHに保つことができ、顕著な除湿効果が得られた。

２）通電電流は通電開始後、指数関数的に減少し定常値に近づき、それとともに容器内の湿度も一定値に収束した。

３）容器内外の絶対湿度差は温度の上昇とともに増大し、絶対湿度差の温度依存性は定常時の通電電流の温度依存性とほぼ対応した。

４）各温度における除湿速度を解析し、電流効率を明らかにした。

文献１）
鳥養栄一、竹中啓恭、川見洋二
特公昭　５９－３３６６７



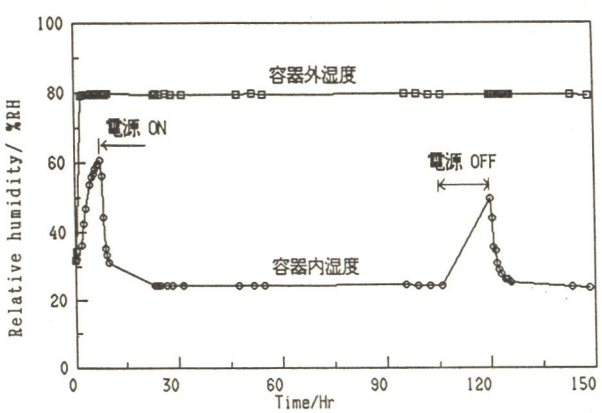


図１　Ｐｔめっきの除湿効果（３５℃）

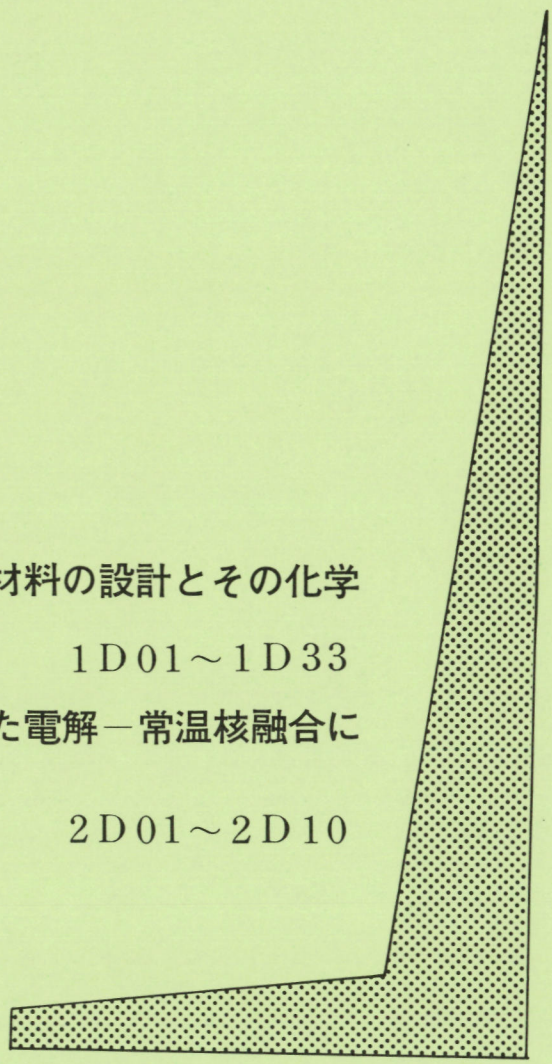
D 会場

シンポジウム：**無機ホスト－ゲスト材料の設計とその化学**

1D01～1D33

シンポジウム：**パラジウムを用いた電解－常温核融合に関連して**

2D01～2D10



アルコキシド法Cu-希土類酸化物-SiO_2触媒の調製とC_1-化合物変換反応

1D01

千葉大学工学部応用化学科、○千代田修、佐藤智司、袖沢利昭、野崎文男

Preparation of Cu-Lanthanoid Oxide-SiO_2 Catalyst by Alkoxide Method and Conversion of C_1-Compounds

Osamu Chiyoda, Satoshi Sato, Toshiaki Sodesawa,and Fumio Nozaki, Depertment of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University

1．最近、メタノールの持つ優れた化学的性質から、その利用法について、検討されるようになって来た。その中でもスチームリフォーミングによる水素生成反応は、他の水素ガス生成反応に比べ、種々の長所を持ち、さらに水素の利用が今後増大すると予想されることなどから注目されている。すでにアルコキシド法により調製したCu/SiO_2触媒、および$Cu-La_2O_3/SiO_2$三元系触媒が本反応に対して有効であることを報告した．
そこで今回は、La_2O_3と同じ希土類酸化物であるCeO_2、Sm_2O_3、Ho_2O_3などをCu/SiO_2に共存させた触媒をアルコキシド法により調製し、表題反応を検討したところ興味ある知見が得られたので報告する。

2．触媒は、300℃,2時間水素還元により得たアルコキシド法Cu-希土類酸化物/SiO_2を用いた。反応は通常の固定床流通系反応装置によった。反応物（混合モル比，CH_3OH/H_2O=1)をマイクロフィーダーにより所定の速度でN_2をキャリアーガスとして触媒層に供給した。なお反応生成物の分析はガスクロマト法によった。

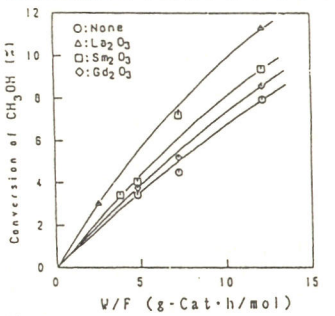


Fig.1 Effect of W/F on the Reaction over Cu-M-SiO_2 Catalysts at 210°C

3．初めに、各種触媒を用いて、反応を行った時のメタノール転化率に対するW/Fの影響の一例を図１に示す。これより、いずれの希土類酸化物共存触媒もW/Fの増加とともにメタノール転化率は徐々に増大した．

次に、Cu/SiO_2触媒に添加した希土類酸化物と水素生成速度の比較をした結果を図２に示す。なおいずれの反応条件下においても、H_2およびCO_2のみを選択的に生成し，$HCOOCH_3$やCOなどの副生は認められなかった。これより、希土類酸化物を共存させることにより活性が向上していることが本研究の反応条件下で明らかである。検討した触媒の中では、Ho_2O_3を共存させた場合、最も高い活性を示した。また、銅表面積などを測定した結果、高活性を示す触媒では、大きな値を示した 。したがって、希土類酸化物を共存させることにより銅粒子のシンタリングが抑制され、微粒子化、均一化が起こった結果、銅表面積の増大および触媒活性の向上が生じていると推察される。

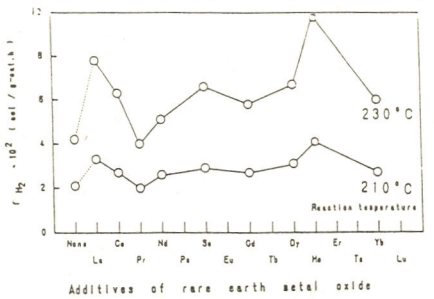


Fig.2 Effect of rare earth metal additives

アルコキシド法Ｃｕ－Ｎｉ／ＳｉＯ$_2$触媒の調製と特性

1D02

千葉大学工学部応用化学科、○椋梨康雄、佐藤智司、袖沢利昭、野崎文男

Preparation of Cu-Ni/SiO_2 Catalysts by Alkoxide Method and Their Properties

Y.Mukunashi, S.Sato, T.Sodesawa,and F.Nozaki (Chiba Univ.)

1．アルコキシド法を担持金属触媒の調製に適応すると、金属が担体上に均一に高分散することが知られている[1]．本研究においては、アルコキシド法でシリカ上に銅とニッケルの二種の金属を同時に担持させ、Cu-Ni/SiO_2二元金属触媒を調製した．この触媒を用いて、ベンゼンの水素化、シクロヘキサンの脱水素、及びメタノールの分解反応を行い、含浸法により調製した触媒との相違を比較検討した。さらに、キャラクタリゼーションを行った結果、触媒の還元挙動に大きな違いのあることがわかった。

2．反応前に500℃ 2時間空気中で焼成した触媒を所定温度2時間水素還元し、通常の常圧固定床流通系により反応をおこなった。各々の反応物は、所定の供給速度で水素およびヘリウムガスとともに触媒層に供給された。なお、反応生成物の分析は反応管に直結したガスクロマト法によった。

3．Fig.1に銅－ニッケル比の異なる触媒のＴＰＲの結果を示す。なお、シリカに対する金属の割合は、全て10wt％である．二元金属にすることにより、銅及びニッケル単味の触媒では見られない350 ℃付近にもピークが現われた。このことは、ニッケルが銅の存在によって還元されやすくなったものと考えられる。

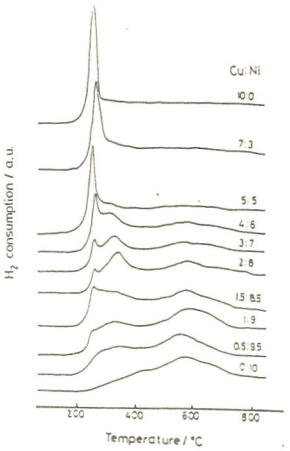


Fig.1 TPR Curves

Fig.2は、ベンゼンの水素化反応を行った結果の一例である。銅の添加は単純に活性の低下をもたらすのみで、この反応においてはニッケルが活性種となっていることがわかる。さらに、アルコキシド法で調製した触媒が、含浸法よる触媒よりも高活性を与えた。また、含浸法による触媒が活性を示さなくなる銅含有率領域においても、アルコキシド法による触媒は活性を示した。含浸法では銅が表面に凝集するのに対し[2]、アルコキシド法の場合は、表面への銅の凝集を抑制され、ニッケルを表面により多く露出させているものと推測される。以上の結果から、アルコキシド法が、含浸法よりも高活性な触媒を調製するのに優れていることが示唆される。

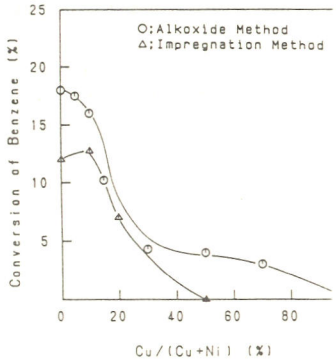


Fig.2 Catalytic Activity

1)川畑・佐藤・袖沢・野崎、1989年度触媒研究発表会講演予稿集 P.196 (1989)
2)J.H.Sinfelt.et al, J.Cat., 24, 283-296(1972).

スリット型ミクロポア中の $(NO_x)_2$ (x=1,2)-SO_2反応

1D03　千葉大学理学部　今井　潤・尾関寿美男・鈴木孝臣・金子克美

Reaction of Dimerized NO_x (x=1 or 2) and SO_2 in a Restricted Slit-shaped Micropore

J. Imai, S. Ozeki, T. Suzuki, K. Kaneko (Chiba Univ.)

1．目的　活性炭素繊維（ACF）は、ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ状の微結晶から構成される繊維状の活性炭であり、孔径1nm程度のｽﾘｯﾄ型のﾐｸﾛﾎﾟｱと呼ばれる細孔を持っている。ACFは、高比表面積(1000~3000m^2/g)を持つ。また特に金属酸化物を表面に高分散したACFは、蒸気だけでなく、超臨界ガスのNOを２量体化しﾐｸﾛﾎﾟｱ内に非常に多く吸着することが知られている。[1] この様な性質を持つACFに室温でNOとSO_2の混合ガスを吸着させると、N_2Oの生成が確認された[2]。吸着性の異なる試料を用い、N_2O生成量の混合ガスの混合比依存性等を調べ、このN_2O生成機構を検討した。

2．方法　本研究ではﾋﾙﾛｰｽ系ACF（東洋紡 以下ACF）を用いた。またこのACFと硝酸酸化したACFにα-FeOOHを高分散させた試料を使用した。(以下、α-ACF、α-ox-ACF)。　実験装置は、閉鎖循環型の真空ラインを用い（図１）、循環系内にＩＲセルを取り付けＩＲ(JASCO IRA-1)で各気体の吸光度の時間変化を測定した。各分圧の変化は各気体のｷｰﾊﾞﾝﾄﾞの赤外吸光度(SO_2 ν_1 1151cm^{-1}, N_2O ν_3 2224cm^{-1})から決定し、混合ガス吸着と反応の挙動を調べた。全圧を24kPaに固定し、303Kで混合比 NO/SO_2=0.2, 1, 5, 10と変化させ N_2O生成量を測定した。またN_2O生成量の温度依存性(273~573 K)も測定した。

3．結果　図２にN_2O生成にともなう、IRｽﾍﾟｸﾄﾙの時間変化を示す。混合ガス導入直後はNOとSO_2のピークのみ観測されるが、時間と共に N_2O ν_3のピークが大きくなり、18時間後に平衡に達することがわかった。反応開始後18時間のN_2O 生成量を平衡生成量として、混合ガスの混合比に対してプロットしたものが図３になる。NO吸着性が大きい試料ほどN_2O生成量が多くなっていることがわかった。このことからNOの吸着がこの反応に重要であると考え、NOのACFへの吸着実験を行ったところ、高圧で顕著に見られる不均化反応が起こり、N_2OとNO_2が生成されていることが確認された。この時のN_2O生成量は混合ガス実験の時の1%程度であり、NO_2生成は混合ガス実験では、確認されていないため、このNO_2は共存するSO_2と反応しNOを生成したと考えられ、実験によっても確認された。これらのことを総合すると図４に示すような、N_2O生成機構が考えられる。まずNOは、２量体化しACFのﾐｸﾛﾎﾟｱ内に吸着する。ﾐｸﾛﾎﾟｱ内で吸着分子間相互作用の強まったNO２量体から不均化反応により、N_2OとNO_2が生成される。生成されたNO_2は、SO_2と反応しNOを生成する。このNOが、NOの吸着を促進し、不均化反応も促進されることにより、N_2O生成量がNO単独吸着時より増大し、NO_2も反応中間体としては生成されるが気相中に拡散してこないと考えられる。

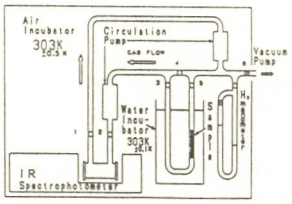
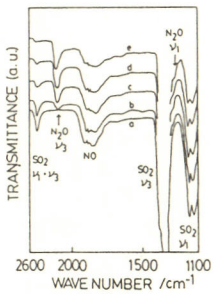


図１　循環型真空ライン

図２　ＩＲスペクトルの時間変化
(α-ox-ACF, NO=12kPa, SO_2=12kPa, 303K)



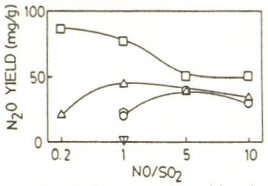


図３　N_2O生成量の混合比依存性
○ ACF、△ α-ACF、□ α-ox-ACF

N_2O Formation Mechanism

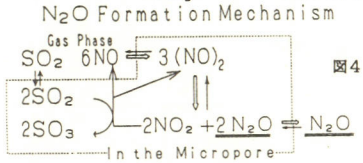


図４　ミクロポア内における
N_2O生成反応機構

【Reference】
[1] K. Kaneko, Langmuir, 3, 357(1987).
[2] J. Imai, S. Ozeki, T. Suzuki, K. Kaneko, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, 746.

層間Ｐｄ金属錯体触媒を用いたカルボニル化合物の選択的還元反応

1D04　千葉大工・　茶木俊雄、島津省吾、上松敬禧

Shape Selective Reduction of Carbonyls by Interlayer-Supported Palladium(II) Complex on Lithium Hectorite

S. Shimazu, T. Chaki and T. Uematsu (Chiba Univ)

1.我々は層状粘土化合物に種々の触媒活性サイトを形成したその層間を利用した形状選択性及びサイズ選択性を触媒反応に試みてきた。

リチウムヘクトライト（ＬＨＴ）の構造は静電引力を介してシリケート層が層状に重なった積層構造を形成しており、この層空間による立体規制及び層間の静電場による反応への影響が期待される。

そこで、極性基をもつカルボニル化合物は層間へのインターカレーションが容易で、立体構造による規制を受けやすいと期待されている。

今回はカルボニル種である芳香族アルデヒドの水素化反応を行い、層構造の反応活性及び選択性への影響を検討した。

2.反応はエタノール溶媒中に基質と2 mol%量の触媒を加え、所定の温度で攪拌させながら1 気圧水素ガスを流し込み、行なった。

3.図1 にヘクトライト担持パラジウム触媒による反応の結果、また、図2 には均一系触媒である$[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ による結果を示した。ヘクトライト担持触媒によるベンズアルデヒドとp-トルアルデヒドの反応速度の差は、図2 の均一系触媒を用いたときのそれよりも著しく大きくなった。反応温度の変化による影響を調べてみると、低温になるほどこの反応速度の差は大きくなった。

ヘクトライト担持触媒では低温になるほど反応初期に誘導期が見られ、この原因を調べるためにヘクトライトへの基質の吸着速度を求めてみた（図3 ）。温度上昇とともに吸着速度が上昇し、また基質による相違を見るとp-トルアルデヒドでは著しく速度、吸着量ともに低下した。還元反応と吸着反応の活性化エネルギーを比較するとベンズアルデヒドではそれぞれ1.9 kJ, 1.7 kJ 、p-トルアルデヒドはそれぞれ10.4 kJ , 9.6 kJ となり両反応ともほぼ等しい値を示した。不均一触媒でのアルデヒドの還元反応初期に見られる誘導期は、アルデヒドが層間にインターカレートして吸着することが律速であることがわかる。これは低温ほど顕著に現れ、この水素化還元反応は層間内で行なわれていることが示唆される。

以上より、ＬＨＴでの反応は、メチル基の有無によって反応性が著しく変化することからＬＨＴでは触媒活性が分子サイズに大きく依存し、そして、ＬＨＴ層間触媒を用いた反応初期に見られた誘導期は、基質が層間にインターカレートするのが律速であるためだと考えられる。

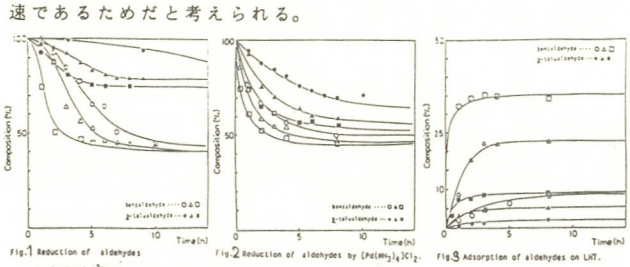


Fig.1 Reduction of aldehydes by $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$/LHT.
Fig.2 Reduction of aldehydes by $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$.
Fig.3 Adsorption of aldehydes on LHT.
Reaction temperature: (○)= 25°C, (△)= 40°C, and (□)= 60°C.

γ-リン酸ジルコニウムーα-ジイミン インターカレートにおける鉄(II)イオンの挙動

1D05 （お茶の水女子大理）○富田　功、佐々木加代、（東京農工大工）長谷川禎告、（東邦大理）竹田満州雄

Behavior of Fe(II) Ions on α-Diimine Intercalates of γ-Zirconium Phosphate

Isao TOMITA, Kayo SASAKI(Ochanomizu Univ.), Yoshitsugu HASEGAWA(Tokyo Univ.Agricul.Tech.), Masuo TAKEDA(Toho Univ.)

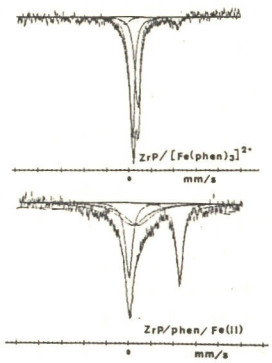
1．γーリン酸ジルコニウム$Zr(HPO_4)\cdot 2H_2O$（γ-ZrP）は、イオン交換体であるとともに固体酸であり、αーリン酸ジルコニウムの層間距離（7.6 Å）に比べて大きい層間距離を持つため、比較的大きな有機塩基と包接化合物をつくる．本研究では、αージイミンであり、各種遷移金属イオンに対する配位子として汎用される 1,10-フェナントロリン(phen)およびその誘導体のインターカレーション実験を行った．包接化合物を作ったものについて、鉄(II)価イオンを更に取り込ますことを検討し、phenによるピラリング効果、鉄(II)の層間における化学状態を調べた．

2．γ-ZrPは直接沈殿法[1]で合成したアンモニウム塩を塩酸処理して調製した．粒径（メジアン径）は1.0 ~ 1.4 μm程度であった．phenのインターカレーションは、0.05mol/l EtOH-H_2O (1:1) 溶液に γ-ZrPを懸濁させ、50 ℃で行った．得られた結晶につきXRD により層間距離を求め、元素分析値から組成式を求めた．ゲスト分子としてはphenのほか、ネオクプロイン、4,7-ジメチル-1,10-フェナントロリン、バソフェナントロリンなどについても実験を行った．鉄の取り込みには0.01mol/l $FeSO_4$ 水溶液を用い、γ-ZrPまたは γ-ZrP包接化合物を50 ℃，2日間懸濁させて実験した．ほかに、$[Fe(phen)_3](ClO_4)_2\cdot H_2O$ を合成し、$[Fe(phen)_3]^{2+}$ をイオン交換させた．包接化合物に鉄を取り込んだ場合と、錯体をイオン交換した場合で鉄の化学状態がどう異なるかを、メスバウアー分光法で検討した．

3．phenをインターカレートすると、層間距離は増加するが、ホストとゲスト溶液の接触時間が約１日以上では、層間距離がかなり一定してくる．ネオクプロイン、4,7-ジメチル-1,10-フェナントロリンでインターカレーションの結果、層間距離の広がりが起こった．但し、ゲスト分子の大きさと層間距離との間には直線的な相関関係はなく、ゲスト分子の取り込み量などによって、packingの状態は変わると考えられる．$[Fe(phen)_3]^{2+}$ をイオン交換させた場合、層間は19.9Åと大きく広がる．

γ-ZrPと鉄(II)水溶液を接触させても、層間距離は不変で、鉄のとり込みは僅かである．α-ジイミンを包接した γ-ZrPでは、鉄(II)が若干取り込まれるが、XRDパターンには変化は見られない．すなわち、phenによるピラリングはあまり有効とはいえない．

包接化合物に鉄(II)を取り込ませた場合の鉄の化学状態をメスバウアー分光法で調べた．$[Fe(phen)_3]^{2+}$ をイオン交換した γ-ZrPでは、この錯イオンによると思われる吸収以外に高スピン成分が僅かに現れるが、phen包接体に鉄(II)を吸着させたものでは、高スピン成分の割合が高くなる．ネオクプロイン包接体でも、スペクトルは複雑である．



Mössbauer spectra

1)I.Tomita, C.Takeo, Y.Hasegawa, J.Incl.Phenom.,in press(1990).

α- およびγ- リン酸ジルコニウムーアミノ化シクロデキストリン複合体による芳香族分子の包接挙動

1D06 （無機材質研究所）　木島　剛

Inclusion Behavior of Some Aromatic Molecules towards Intercalates of α- and γ-Zirconium Phosphates with an Aminated Cyclodextrin

Tsuyoshi Kijima,National Institute for Research in Inorganic Materials,Tsukuba-City, Ibaraki, 305 Japan

1．演者らは層状ホストのモンモリロナイトおよびリン酸ジルコニウムと筒状ホストのシクロデキストリンを組み合せた無機・有機複合型のホスト化合物族を開拓し、これを機能素材として活用するための基礎的研究を行ってきた。今回は、α- およびγ- リン酸ジルコニウム（ZrP ）とβ- シクロデキストリンのプロピレンジアミン誘導体（以下 CDpn と略記）との複合体（α-ZrP-CDpn およびγ-ZrP-CDpn ）によるベンジルアルコール（BzOH）および安息香酸ナトリウム（NaBA）の包接挙動について調べた。先に報告した安息香酸（BA）の包接挙動に関する結果[1] と併せて同複合体の包接特性について議論する。

2．本実験で用いたα- およびγ- 複合体試料の組成と層間距離は、各々$Zr(HPO_4)_2(CDpn)_{0.43}\cdot 5.3H_2O$, 38.6 Å; $Zr(HPO_4)_2(CDpn)_{0.32}\cdot 4.4H_2O$, 42.3 Åである（CDpn＝モノ[6-(2- アミノプロピルアミノ) - 6-デオキシ]-β- CD）。複合体試料（粉末）を各種濃度のBzOHまたはNaBA水溶液に浸せきし、25° C で5 日間反応させた後、水洗、乾燥した。得られた生成物中の芳香族成分、CDpnおよびNaの含有量を残液濃度の分析、層間距離をX 線回折法によりもとめた。

3．（1）BzOHの包接挙動．　両複合体ともCDpn含有量のほぼ1/2 （モル比）に相当するBzOHを包接した。BAの場合と異なり、反応に伴うCDpnの脱離は僅かであり、包接層の厚さ（Δ）も初期値とほとんど同レベルに保持された（図1 ）。特に、γ系では、BzOHとの反応によって構造がより規則化する傾向がみられた。（2）NaBAの包接挙動．　両系とも、NaBAの添加量を増やしていくと、BAの取り込みが進むと共にNa+の交換吸着量が急激に増大して全POH サイトの約1/2 に達した。他方、CDpnの脱離が、とりわけα系において、著しく進行した。このような組成の変化に対応して、複合体は構造が顕著に不規則化し、Δ値も段階的に大きく低下した（図1 ）。α系の値は、初期の 31.3 Å から中期の～23.5 Åを経て、後期には～17.8 Åの一定値になった。この最終値は、一見α-ZrP-CDpn-BA系におけるCDpnの垂直二分子層の厚さ（16.9 Å）に近いが、この段階ではCDpnのほぼ全量が脱離している。さらに、BAの分子サイズを考慮すると、このΔ値に対応するd 値（=25.2 Å ）は、混合層の生成に起因する可能性もある。一方、γ系のΔ値は、31.8→～ 28.2 →～19.6 Åと減少した。中期の値は、既報のγ-ZrP- CDpn-BA 三元複合体のΔ値（28.3 Å）と一致し、この段階ではまだ出発複合体の平行二分子層型構造の骨格が保持されていることを示している。γ系の後期の値は、CDpnがまだ相当量残存していることから、CDpnの垂直二分子層の生成を示唆しているものと思われる。1)木島剛、日化第59春季年会、1,802 .

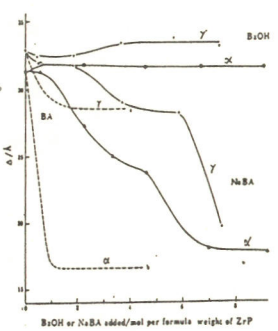


図1

ビスマス・モリブデン層間化合物の合成と性質

1D07

（東京工業大学工業材料研究所）○村上　泰・今井久雄

Syntheses and Properties of Bismuth Molybdenum Layered Compounds

○Yasushi Murakami, Hisao Imai (Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology)

1．我々は、ビスマスモリブデン層状酸化物を合成し、その層間にピリジン等の有機分子がインターカレーションすること、層状酸化物をヒドラジン処理することによりβ-$Bi_2Mo_2O_9$ 相を生成することを見い出したので報告する。

2．合成法　硝酸ビスマス（$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$）の硝酸溶液と、モリブデン酸ナトリウム（$Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$）の硝酸溶液を混合して、一晩攪拌した。沈澱物をろ過した後、硝酸、蒸留水で洗浄し、風乾した。

3．組成・粉末X線回折　蛍光X線分析、炎光分析、IR分析、重量分析によって、合成した化合物の組成は $Bi_2Mo_3O_{12}\cdot nH_2O$ (n=4.75)であるとことがわかった。この化合物の粉末X線回折を調べたところ、これまで報告されていない回折パターン（図1a）であり、Monoclinic、a=6.33476Å、b=11.5933Å、c=5.77730Å、β=113.166° に帰属された。

熱安定性　$Bi_2Mo_3O_{12}\cdot nH_2O$(n=4.75)の熱処理による変化を調べた。TG・DTAおよび粉末X線回折より、150 ℃以上の熱処理により、吸熱をともなって水が脱離し、アモルファスに変化すること、300 ℃以上の熱処理により、発熱をともなって相転移し、α-$Bi_2Mo_3O_{12}$相を生ずることがわかった。

インターカレーション　$Bi_2Mo_3O_{12}\cdot nH_2O$(n=4.75)にピリジンで処理した試料について粉末X線回折（図1b）を調べた。低角に強い回折を示しており、層間が広がり、ピリジン層間化合物を生成したと考えられる。ピリジン層間化合物の格子パラメーターから、層はa軸c軸に平行であり、インターカレーションによって、b軸方向に層間が拡大していることがわかった。DMSOで処理した場合も同様であった。

ヒドラジン処理　$Bi_2Mo_3O_{12}\cdot nH_2O$(n=4.75)をヒドラジンで処理した場合の粉末X線回折は、ブロードなβ-$Bi_2Mo_2O_9$ 相（図1c）を示した。500 ℃まで加熱すると、β-$Bi_2Mo_2O_9$ 相が得られた。β-$Bi_2Mo_2O_9$ はプロピレンの酸化触媒として知られる。これまでの Bi_2O_3とMoO_3の混合法と異なり、定温で純粋なβ-$Bi_2Mo_2O_9$ が得られることがわかった。

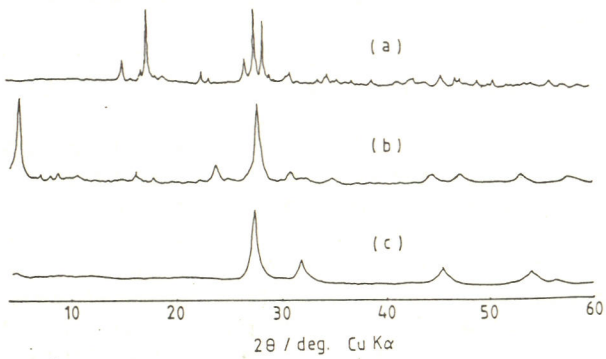


図1　粉末X線回折
（a）$Bi_2Mo_3O_{12}\cdot nH_2O$(n=4.75)、（b）ピリジン処理後、（c）ヒドラジン処理後

4－ビニルピリジンのリチウムヘクトライト層間へのインターカレーションと重合

1D08　千葉大工・石井克己、島津省吾、上松敬禧

Polymerization of 4-vinylpyridine intercalated in lithiumhectrite.

K. Ishii, S. Shimazu, T. Uematsu (Chiba Univ.)

1．粘土鉱物は、その層間に極性有機分子を吸着しインターカレートしやすい性質がある。本研究では、無極性溶媒中でLiヘクトライト（LHT）に、不飽和二重結合を持つ4－ビニルピリジン（4VP）をインターカレートさせ、層間での配列挙動を調べ重合を試みた。層間での挙動を比較するためにピリジンも同様にインターカレートした。

2．インターカレーションは、4VPを様々な濃度に調製したベンゼン溶液を、LHTの入っている密閉容器中に加え室温で24h攪拌して行ったが、4VPはほとんどインターカレートしなかったため溶液に少量の水を加えてインターカレートさせた。層間での重合は、開始剤にブチルリチウム、溶媒にはベンゼンまたはTHFを用いて室温でアニオン重合を行った。試料の構造は減圧乾燥後にXRD、FT－IRを用いて調べた。

3．Fig. 1に4VPのインターカレーションによるLHTのd_{001}面の変化を示す。LHTは1水層構造で7．2Åを示す（a）。4VPをベンゼン溶液でインターカレートした場合ピークの位置はほとんど変化しない（b）が、水を少量加えたベンゼン溶液用いるとd_{001}面は約15Åに拡大した（c）。Fig. 2（C）のIRスペクトルには

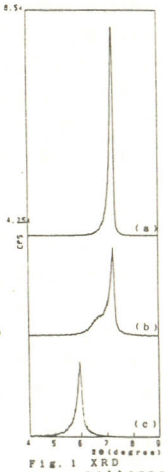


Fig. 1 XRD patterns

1700～1400 cm^{-1}にピリジン環、3100～3000 cm^{-1}にピリジン環及びビニル基による吸収が現れており4VPがインターカレートしたことを示している。1610 cm^{-1}の吸収は、4VPが層間Liに配位したため液体状態の4VPの1590 cm^{-1}の吸収がシフトしたものであると考えられ、また、（a）に比べて3400 cm^{-1}付近の吸収が減少し層間水が減少したことを示している。これらより、4VPは層間Liに配位した水を排除し代わって配位していると考えられる。さらに、重合を行うと2950 cm^{-1}付近にメチレン基の吸収が現れ、ポリマーが生成した事がわかる（d）。一方、ピリジンの場合は、ベンゼン溶液に水を加えなくともLHTにインターカレートし、d_{001}面は約14．5Åを示した。IRスペクトルは、1595 cm^{-1}に吸収があり4VPに比べてシフトが小さく、3400 cm^{-1}付近の層間水による吸収は減少していない。これらの事から、ピリジンは4VPの時とは異なり層間水を排除することなく層間に入り込み、Liに配位せず層間水と水素結合を形成してインターカレートしていると考えられる。

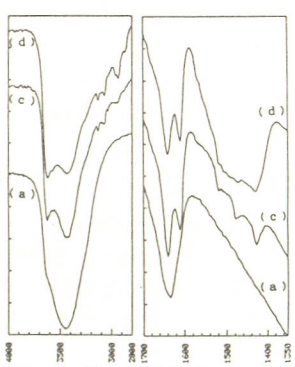


Fig. 2 IR spectra

1D09

シリケート含有Ni-スメクタイトからのメゾポア多孔体の合成

（東北工業技術試験所、東北大学非水溶液化学研究所*）小野寺嘉郎・岩崎孝志・鳥居一雄・西山諒行*

Mesoporous materials produced from silicate-bearing Ni-smectite

Y. Onodera, T. Iwasaki, K. Torii* and Y. Nishiyama**(*GIRIT, **Tohoku Univ.)

1．目的

金属水酸化物イオン、荷電ゾルなどをスメクタイト層空間に導入し、焼成して金属酸化物の柱（ピラー）としたピラードクレイは、ゼオライトとは異なった新しいタイプの多孔体であり、触媒や吸着剤として注目されている。演者らは水熱反応により試薬から層間にシリケートを含有する新規のシリケート含有スメクタイトを合成している。今回、八面体シート中のMg^{2+}をNi^{2+}で置換した3－八面体型スメクタイトの水熱合成を試み、シリケート含有Ni-スメクタイトが得られることを見出した。これを出発物質とし、ホスト・ゲスト反応により耐熱性のメゾポア多孔体を合成したのでその特性を紹介したい。

2．試料の合成および実験方法

ケイ酸、塩化ニッケルおよび水酸化ナトリウム水溶液より得たSi-Ni含水酸化物を出発原料としてスラリーを調製し、200℃、3hで水熱処理してシリケート含有Ni-スメクタイト試料を合成した。この層間にアルキル第四級アンモニウムカチオン（ライオンアクゾ社製アーカード2HT-75）をホスト・ゲスト反応により導入して有機複合体とし、400～1000℃で焼成して有機物を取り除いてメゾポア多孔体を作製し、細孔特性、耐熱性などを検討した。

3．結果

Si／Ni＝8／6のシリケート含有Ni-スメクタイト(NS-04)のMB吸着量は0.72 meq·g^{-1}で、水に分散する性質を示した。図に示すように100～500℃の加熱で140～190m^2g^{-1}の比表面積を示すミクロポアおよびメゾポアを有する2元多孔体となり、層間のシリケートがピラーとして機能すると考えられる。このNS-04を第四級アンモニウムイオンと複合させて、脱有機物処理を行ないメゾポア多孔体に変換した。得られた多孔体は耐熱性が高く、600℃処理で比表面積455m^2g^{-1}、細孔容積0.63 cm^3g^{-1}および平均細孔直径56Åの値を示した。これは第四級アンモニウムイオンを層間に導入することによって層間シリケートの配置が変化し、細孔構造が変わったためと考えられる。

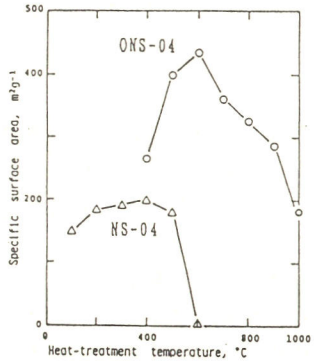


図　シリケート含有Ni-スメクタイト NS-04とそれから作製したメゾポア多孔体ONS-04の加熱処理による比表面積の変化

特 1D10

ホスト・ゲスト反応の活用による材料設計

科学技術庁無機材質研究所　藤木良規

Application of Host-Guest Reactions and Material Synthesis

Yoshinori Fujiki (National Institute for Research in Inorganic Materials)

1。はじめに

新材料、新物質の創製は高機能化、新機能化をもとめる産業界の大きなニーズであるが、簡単に対応できないのが現状である。その一つの対策として最近は新しい概念を創出し、それに基ずいて物質を合成することの重要性が強く叫ばれている。そのような観点から科学技術振興調整費による研究課題の一つとしてホスト・ゲスト反応を物質合成プロセスの中の組成変換技術あるいは組成・構造変換技術として有効に活用する基盤技術を開発して、材料設計的に物質合成を試行しようとすることが進行している。本講演ではその背景、内容の一端について紹介する。

2。新概念に基つく合成プロセス

ホスト・ゲスト反応はイオン交換、インタカレイション、デインタカレイションなどの反応を総称して呼んでいる。図1は新概念に基ずく合成プロセスを示している。

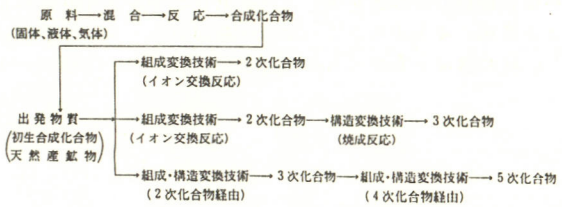


図1. 組成・構造変換技術による材料合成の概念

最初は出発物質の合成であるが、これは従来法による合成でもよいし天然鉱物でも構わない。出発物質としては層状構造かトンネル構造を持つ物質が有効である。本概念に基ずくプロセスは大別すると「組成変換プロセス」と「組成・構造変換プロセス」であるが、特に後者のプロセスは組成変換と構造変換を多段に組み合わせる事ができる。要するに本プロセスの組成変換技術にホスト・ゲスト反応を活用するのが大きな特徴である。本合成プロセスによる新機能性発現のおもな要因としてつぎの4点を上げる事ができる。（1）構造が同じでも組成、形態の異なる材料、（2）組成が同じでも構造、形態の異なる材料、（3）組成、構造は同じでも形態の異なる材料、（4）このプロセスでないと直接法では合成出来ない組成、構造、形態の材料（準安定相や新物質を含む）。特に、形態制御は出発物質の形態に依存するので出発物質の合成及び選択が非常に重要である。また、出発物質を良く理解することで組成移行、構造移行を推定し材料設計が可能となる。以下に2つのプロセスについて材料合成の具体例を紹介する。

3。組成変換プロセス

3・1　立方晶TiS_2の合成

デインタカレイト反応を活用した組成変換プロセスによる合成の一例として立方晶TiS_2の合成についてのべる。直接法ではCdI_2型構造の六方晶TiS_2しか合成できないが、Sinha & Murphy（1986）らは$CuTi_2S_4$を出発物質に選択することで欠陥スピネル型TiS_2を合成している。図2はその合成プロセスである。

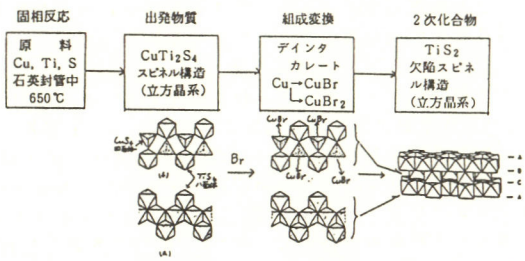


図2　$CuTi_2S_4$から組成変換による立方晶TiS_2の合成

出発物質は固相反応で合成する。得られたスピネル構造の$CuTi_2S_4$はTiS_6八面体層（a）とTiS_6八面体とCuS_4四面体の混合層（b）の積層からなる。この出発物質に組成変換してCu^+をデインタカレイトする事ができる。その結果、Cu席がすべて空席の欠陥スピネル構造を持つTiS_2が合成される。この材料はできたCuの空席にLi^+をインタカレイトすることができるのでLi固体電池の電極材料として有望である。

4。組成・構造変換プロセス

4・1　六チタン酸カリウム繊維の合成

イオン交換を活用した組成・構造変換プロセスによる合成の一例として六チタン酸カリウム（$K_2Ti_6O_{13}$）繊維の合成を述べる。層状構造$K_2Ti_2O_5$を繊維状に合成したものを出発物質に選択することでトンネル構造$K_2Ti_6O_{13}$を繊維状に合成する事ができる。図3はその合成プロセスである。層間のK^+をH^+（またはH_3O^+）と一部交換し組成変換してから構造変換するものである。この材料は耐熱・断熱材、各種の補強材、摩擦材などに優れている。また、放射性核種の固定化材としても有望である。

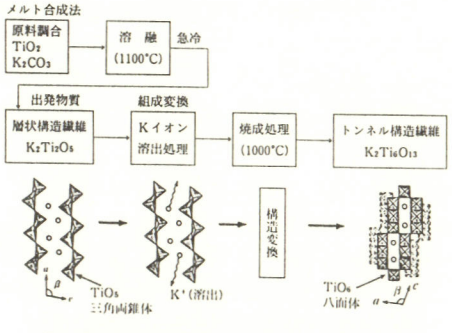


図3. 層状構造二チタン酸カリウム繊維から組成・構造変換プロセスによるトンネル構造六チタン酸カリウム繊維の合成

特1D17

層状無機包接格子とその応用

広島大学工学部　服部　信

M. Hattori (Hiroshima Univ.)

Layer Structured Inorganic Inclusion Lattices and Their Applications

1．はじめに

無機結晶の内部に隙間や空洞があるとき、そこへ外部から原子、分子などが取り込まれることがよくある。有機包接化合物では、ホスト単独で包接格子をつくらず、幾何学的条件を満足するゲスト分子の共存をまってはじめて包接体結晶を形成することが多い。前述の無機の場合も広義の包接現象と見なせば、できたものを無機包接化合物とよぶことが許されよう。分子性包接化合物と異なり、ホストの無機包接格子はゲストの有無や種類にかかわらず、骨格の基本構造は変わらず堅固である。さらに耐熱性や化学抵抗性も高いので、この応用は新しい機能性化合物合成の手法として期待される。ホスト結晶は空洞構造の形により多種にわたっている。ここでは二次元の隙間をもち、層間距離がゲストによりフレキシブルに増減する特徴をもつ層状構造のホストを用い、我々が行なった例を二・三紹介する。

2．研　究　例

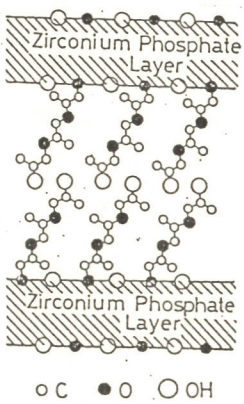


図　1

(1) $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$：我々はさきに層間表面のHPO_4基とエーテル結合をもつリン酸エステル基を交換し、層間にエーテル基が規則配列した誘導体を得ている[1]。プロピレンオキシドを直接反応させると層間で開環重合すると共に、図1のように3量体として層表面に結合する。$LiClO_4$と固溶体をつくりイオン伝導を測定しているが、修飾法の工夫により高伝導度のLi塩固溶体をつくろうとしている[2]。

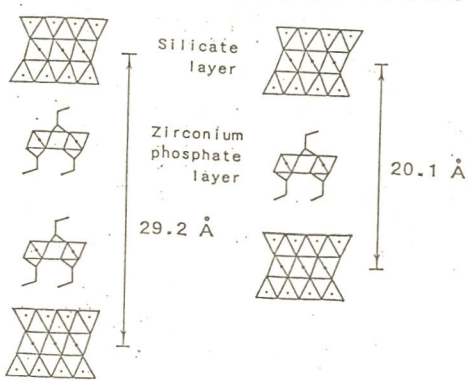


図　2

(2) Na-montmorillonite（粘土）：層間のNa^+を多核金属水酸化物イオンで交換し、これを焼成すると酸化物で層間架橋した多孔体を得るが[3]、ZrO_2架橋粘土をリン酸メチル（及びエチル）エステルと反応させると、図2のように粘土層間に$Zr(HPO_4)_2$層が挿入された複合層ができる[4]。層間を利用したゲストの二次元化は、montmorillonite を分散した$Cu(ClO_4)_4$溶液をアルカリで滴定したときも見られる。（$Cu(OH)_2$の挿入）[5]。



図　3

(3) 酸化還元の例：Zr-N層がClの最密充填層にはさまれた層構造をもつβ-ZrNClと$n\text{-}C_4H_9Li$を反応させるとLiがインターカレートして、淡黄緑色が黒化する。$LiClO_4$の非水溶液中で電気化学的にインター、デインターカレーションを行なうと可逆的に着色／消色し、ECD電極としての利用の可能性がある。層状ペロヴスカイト$KLaNb_2O_7$でも$n\text{-}C_4H_9Li$との反応で暗青色に変わる。層間にK, Liの混合カチオン層が形成されると思われる[7]（図3）。

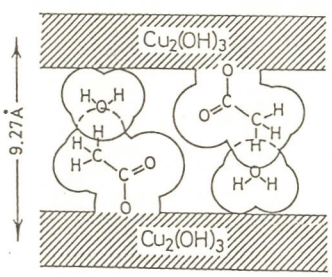


図　4

(4) アニオン交換体：カチオン交換性の層状結晶は多く知られているが、アニオン交換性のものはタルサイトのほか余り知られていない。我々は正に荷電した水酸化銅層を挿入した経験から[5]、塩基性酢酸銅$Cu_2(OH)_3OCOCH_3 \cdot H_2O$（図4）の酢酸基が$Cl^-$, ClO_4^-などの無機アニオンだけでなく、モノー、ジカルボン酸などの有機アニオンとも交換することを見出した[6]。

3．参　考　文　献

1) S. Yamanaka et al., J. Inclusion Phenom., 2, 297 (1985)
2) 山中，只信，服部，日化５９年会 (1990 横浜)
3) 山中，服部，表面、27, 290 (1989)
4) 山中，篠原，服部，第７回無機リン化学討論会 (1989 福岡)
5) 山中，佐古，服部，第32回粘土科学討論会 (1988 大阪)
6) S. Yamanaka et al., Chem. Lett., 1989, 1869.

特 1D20

無機化合物層間をホストとする触媒反応場の設計

千葉大学工学部応用化学科・上　松　敬　禧

Synthesis of Lammellar Type Host Compounds and Their Applications to Advanced Catalyst

Takayoshi UEMATSU, Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Chiba University

[1] はじめに

ホスト-ゲスト化学が明確に認識されたのは、有機系のホスト-ゲスト化合物に関してのCramらの提唱によると言える。しかし、実際には 人類の歴史上の比較的早い段階で、粘土化合物や天然のゼオライトの包接現象が知られていた。近年になって急速に研究の進展した有機系のホスト化合物は、天然のシクロデキストリンから始まったものの、現在では合成による各種の新規大環状化合物が主体となっている。一方、無機系の場合には、三次元構造のゼオライトやヘテロポリ酸、二次元層状化合物の粘土化合物や金属リン酸塩などが改めて注目されている。有機系と無機系では、出発の歴史だけでなく、概念的な違い、構造や機能の違いがそれぞれある。しかし、いずれもその優れた特色を生かした新規ホスト構造体の合成や修飾によって、新しい分子認識能、立体化学識別能の賦与が試みられ、吸着/分離/触媒などに関しての高度な機能をもつ取り込み場、反応場としての設計が期待されている。

ここでは，まず、従来の無機系のホスト化合物について概観し、有機系のホストーゲスト化合物との特質の比較に言及する。さらに、最近の無機系層間の修飾、超微粒子や金属錯体の導入による分子認識機能の開発と触媒反応場への応用についての研究例をまとめる。

予定内容は概ね次の通り。

[2] Host-Guest Chemistryの概念→（図 1 Cramによる）

[3] Host化合物(有機系/無機系)

[4] Host-Guest錯体の形成(Gest分子、イオン)の認識/取り込み

[5] 多重認識機能→（図 2 有機系の例）

[6] 層状構造を用いるHost-Gest化学

[7] 層間を反応場とする触媒の実例→（表 1)(表 2)

[8] 粘土化合物のチューナブル層間担持金属錯体による分子認識触媒→（図 3)

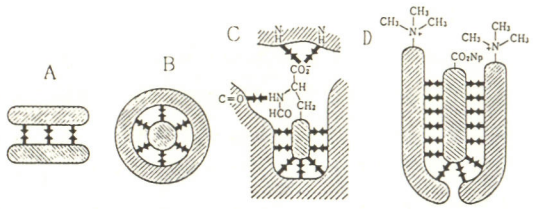


図 1 Host-Guest錯体
（集中性相互作用=Host構造）
（発散性相互作用=Guest構造）
A: X　B: ○　C: ○　D: X

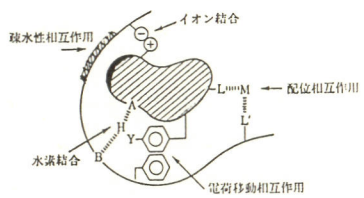


図 2 多重認識モデル

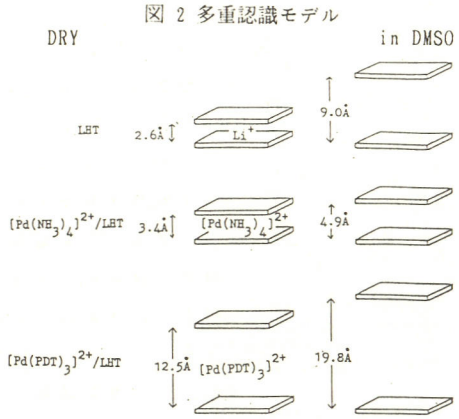


図 3 合成Hectoriteによる可変層間ＨＧ錯体

表 1 層間を取り込み場/反応場とする吸着材/触媒

	ゲスト活性種	層構造ホスト	担持法	応用
1	$[RhH_2(PPh_3)_2]^+$	HCT	イオン交換	アルキン水素化触媒
2	$[Rh(COD)(PPh_3)_2]^+$	HCT	イオン交換	ヒドロホルミル化触媒
3	$[Pd(PDT)_3]^{2+}$	HCT	イオン交換	アルケン水素化触媒
4	$[PdAc]_2$	NH_2-HCT	層間固定化	アルキン水素化触媒
5	$[Pd(NH_3)_4]^{2+}$	F-LTN	イオン交換	アルキン水素化触媒
6	$M(phen)_3$	MON	吸着	光学分割 M = Fe,Ni
7	Ti^{3+}	TSM,MON,HCT	イオン交換	メタノール転化触媒→炭化水素
8	Cu^{2+}	TSM	イオン交換	メタノール転化触媒→ギ酸メチル
9	Fe^{3+}	F-LTN	イオン交換	アルコール分解触媒
10	Ru^0	HCT	イオン交換/還元	形状選択水素化触媒
11	Ni^0	$K_4Nb_6O_{17}$	イオン交換 酸化/還元	H_2O光分解触媒
12	Ru^0	Al_2O_3PL/MON	吸着$Ru_3(CO)_{12}$	CO/H_2→炭化水素転換触媒
13	Ru^0	HCT	還元	同上

表 2 層間担持Pd錯体による
オレフィン水素化選択性

Olefine	TON (mol/mol min) Pd/HT-Al	TON (mol/mol min) $[Pd(OAc)_2]_3$	TON(Pd/HT-Al) / TON($[Pd(OAc)_2]_3$)
1-pentene	1.4×10^{-2}	2.6×10^{-2}	0.54
2-methyl-1-butene	0.31×10^{-2}	1.5×10^{-2}	0.21
cyclo-octene	4.0×10^{-6}	3.0×10^{-2}	1.3×10^{-4}

TON = formation of saturated H.C./mol-Pd min.
Reaction: substrate, 0.2mL; P_{H_2}= 1 atm;
solvent, benzene 5mL; temp. = 293 K.
Pretreatment: evacuation at 473 K for 90 min.

層状マンガン酸におけるアルカリ金属イオンのイオン交換挙動

1D22

○辻　正道、阿部光雄（東工大・理）

Ion-exchange Study for Alkali Metal Ions on A Layered Manganic Acid

M. Tsuji, M. Abe (Tokyo Inst. Technol.)

1．目的

MnO_2には、鎖状(ramsdellite)、トンネル型(cryptomelane),層状(birnessite),スピネル型(λ型)や無定形(vernadite)などの構造を持つものが知られている。クリプトメラン型MnO_2を合成し、そのイオン交換特性を検べた結果、結晶イオン半径約1.4ÅをもつK^+、Rb^+、Ba^{2+}に対して高い選択性を示した。この高い選択性はトンネル型イオン交換キャビティの径とこれらイオンの径がほぼ同じである事に基づくと推定された。酸性度は従来報告されている値より遙かに大きいことが分かった。

本研究では、層状マンガン酸を合成し、アルカリ金属イオンのイオン交換挙動を検討した。

2．方法

合成法：　60℃に保持した1M $KMnO_4$ 0.6ℓに濃塩酸0.1ℓを加えて得られた沈澱を同温度の母液中で一夜熟成し、水洗・風乾した。篩分けの後、ガラス製カラムに詰めて、1MHNO_3をカラム上部から連続的に加え、混入しているK^+を出来るだけ除去した。生成物をカラムから取り出し十分水洗して試料とした。　イオン交換実験：　試料0.125gにpHを変化させた0.1M(MNO_3+MOH)または(MNO_3+HNO_3)(M=Li, Na, K, Cs)の12.5mℓを添加し、平衡pHおよび陽イオン濃度を測定した。吸着量は初濃度との差から求めた。

3．結果

粉末X線回折図形は、層状酸化マンガン(Ⅳ)として報告されているrancieite[1] $(Ca,Mn)Mn_4O_9 \cdot 3H_2O$の図形に類似していた。pH滴定曲線は、見かけ上一塩基性酸を示した。見かけの交換容量(Fig.1)は、pH滴定曲線から求めた吸着量と一致し、陽イオン交換反応が支配的であると考えられた。吸着量はいずれのイオンについてもpHの増大と共に単調に増加したが、増大の割合はLi^+が最も大きくpH4-4.5で吸着量は逆転した。その結果、選択性はpH<4で$Li<Na<K<Cs$, pH>5で$Na<K<Cs<Li$の順に増大した。

Li^+に対する見かけの交換容量はpH11.3で、 4.3 mequiv/gを示した。この吸着量は、rancieite型と仮定した場合の試料組成$H_2Mn_4O_9 \cdot 3.72H_2O$に基づいて計算した交換容量4.62 mequiv/gとほぼ一致した。

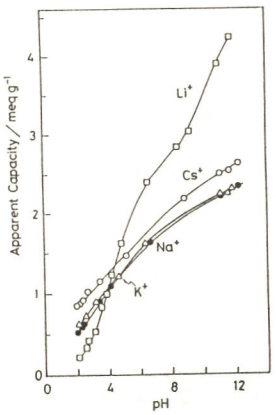


Fig.1 pH Dependence of Apparent Capacity for Alkali Metal Ions

文献

1)W.Richmond, M. Fleischer and M.E.Mrose, Bull.Soc.Franc.Mineral. Cristallogr., 92, 191 (1969)/JCPDS No.22-718.

膜自身の酸化還元電位の制御による選択的イオン透過の可能性について

1D23

（東北工業技術試験所）　池庄司民夫

A possibility of selective ion transport through a membrane by control of the redox potential of the membrane

Tamio Ikeshoji (Gov. Ind. Res. Inst., Tohoku)

目的　　我々は白金上に電着したプルシアン・ブルー（PB）を用いて、その電解酸化・還元（図1参照）に伴うイオンの選択的な出入りを利用したイオン分離を行った[1]。本報告では、このようにイオン選択性のある物質を図2のように膜として用いた時に、その酸化還元電位を変化させることにより、どのようにイオン透過が制御されるかを、理論的な面から考察する。

輸送方程式による解析　　PBを一般化して、固体中にR と、R が還元されてカチオン M^+ と見かけ上結合したRMからなる膜を考える。このような膜を使った系を完全に記述するために、膜の両側にイオン M^+ を含むMX溶液（濃度は一定に保たれる）、および X^- と可逆に反応する電極Ag/AgXを考える。

Ag(φ)|AgX|MX sol.|(μ) 膜(R/RM) (μ+Δμ)|MX sol.|AgX|Ag(φ+Δφ)

左側　　(1)　　右側

この系の独立な流束としては、膜中のRMの流束 J_M 、および電流密度 Jである。これらに対する示強変数としては、膜の化学ポテンシャル勾配$\nabla\mu$、Ag間の電位勾配$\nabla\phi$であり、オンサガーの関係にある($L_{12}=L_{21}$)。

$$J_M = -L_{11}\nabla\mu - L_{12}\nabla\phi \quad (2.1), \quad J = -L_{21}\nabla\mu - L_{22}\nabla\phi \quad (2.2)$$

Jとφはファラデー単位で表す。膜中での電気伝導の機構には、R と R^- の間の電子移動と M^+ の移動がある。前者による伝導は Rと RMの濃度に比例し、後者はRMの濃度に比例すると考えられる。それぞれに対する定数を λ_R と λ_M として、電気伝導率κ、 R^- と M^+ の輸率 tは、

$$\kappa = x\{(1-x)\lambda_R + \lambda_M\}, \quad t_R = x(1-x)\lambda_R/\kappa, \quad t_M = x\lambda_M/\kappa \quad (3)$$

となる。x は、膜中のRMのモル分率である(x=[RM]/{[R]+[RM]}、分母は一定値である)。膜が均一の時（$\nabla\mu=0$）に電位差を与えると、電流は L_{22}のみに比例するので：

$$L22 = \kappa \quad (4)$$

この時、1ファラデー当たり膜の右側部分には、溶液より1モルの M^+ が供給されると同時に、電気伝導に伴って、この右側部分から t_M モルの M^+ が左側に移動し、左側から右側部分に t_R モルの R^- が移動する。結局、右側部分では t_R モルのRMが生成するので：

$$J_M/J = t_R = L_{12}/L_{22}, \quad L_{12} = t_R\kappa \quad (5)$$

電流が0の場合は、式(2.2)から$\nabla\phi$を求めて、式(2.1)に代入すると：

$$L_{11} = -(J_M/\nabla\mu)[J=0] + t_R^2\kappa \quad (6)$$

J=0 は、電極間をオーブンにした純粋な拡散に対応している。RMの拡散はRMの濃度に比例すると同時に、R の拡散でもあるので、R の濃度に比例すると考えられる。比例定数を Dとして：

$$(J_M/\nabla\mu)[J=0] = -x(1-x)D \quad (7)$$

次に、電位差をかけて膜中に RとRMの濃度勾配ができ、RMが見かけ上移動しなくなった状態、すなわち定常状態($J_M=0$) での電流と電位差の関係を求める。式(2.1) で $J_M=0$として$\nabla\mu$を求め、これを式(2.2) に代入する。

$$-(J/\nabla\phi)^{-1} = 1/x\{(1-x)\lambda_R + \lambda_M\} + (1-x)\lambda_R^2/x\{(1-x)\lambda_R + \lambda_M\}^2D \quad (8)$$

$\lambda_R=0$の時、すなわち基質が電荷移動反応しないイオン交換膜のような時：

$$-J/\nabla\phi = x\lambda_M \quad (9)$$

MRの濃度の大きいほど M^+ は輸送される（図3a)。$\lambda_M=0$ の時、すなわち M^+ が電位勾配では移動しない時（MRとして拡散する）は：

$$-J/\nabla\phi = x(1-x)(\lambda_R + D) \quad (10)$$

x=0.5 に極大がある(図3b)。膜中でのMRの濃度は、理想状態を仮定すると：

$$\phi = E^\circ + RT\ln(x/(1-x)) \quad (11)$$

膜の電位を変化させると、一般的には図3c のように、$\phi=E^\circ$ のところでM^+の輸送量は変曲点あるいはピークを持つようになる。

1)T. Ikeshoji, J. Electrochem. Soc., 133, 2109(1986), T. Ikeshoji and T. Iwasaki, Inorg. Chem., 27, 1123(1988).

図1

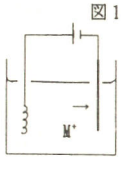


図2

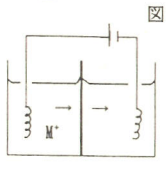
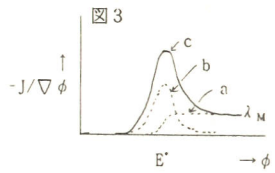


図3



1D24 スピネル型マンガン酸化物電極を用いるリチウムイオンセンサ

（四国工業技術試験所） ○大井健太、宮井良孝、榊原実雄、加藤俊作

Lithium Ion Sensor Based on Spinel-Type Manganese Oxide Electrode

(Gov. Ind. Res. Inst., Shikoku) Kenta Ooi, Yoshitaka Miyai, Jituo Sakakihara, Shunsaku Katoh

1. スピネル型マンガン酸化物(Li_xMnO_2, $0 \leq x \leq 0.5$)はスピネル構造を保ったままでリチウムイオンの挿入/抽出反応を行う興味深い物質である。著者らは、リチウムイオンの挿入反応が固相内のマンガンの４価から３価への還元および溶液中の水酸化物イオンの酸素への酸化をともなって進むことを見いだし、イオン交換反応に代わり新たに酸化還元反応機構を提案した[1]。このようなtopotacticな挿入/抽出反応をともなう酸化還元反応は、スピネル型マンガン酸化物が内部をリチウムと電子が自由に動けるような均一固相酸化還元系であるために可能となる。

本報告では、この物質のリチウムイオン特異的認識能を利用してリチウムイオンセンサとしての応用を検討した。

2. Pt/Li_xMnO_2電極の調製：平滑白金板(10 x 10 x 0.3 mm)を用い熱分解法で調製した[2]。(2 M $LiNO_3$ + 2 M $Mn(NO_3)_2$; Li/Mn = 0.5)混合溶液を白金板上に塗布し820℃で分解した。この操作を20回行い$Pt/Li_{0.5}MnO_2$電極とした。この電極を 0.05 M 硝酸溶液に４時間浸漬して$Pt/Li_{0.09}MnO_2$電極を調製した。比較のために2 M $Mn(NO_3)_2$溶液を用いて同様な方法でPt/Mn_2O_3電極を調製した。起電力の測定：上記の電極を所定の濃度の MCl 溶液 (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba)に入れ飽和カロメル電極を参照電極として北斗電工㈱社製エレクトロメーター(HE105)を用いて起電力を測定した。温度は25℃とした。

3. 電極のX線分析の結果、$Pt/Li_{0.5}MnO_2$では格子定数0.84 nm、$Pt/Li_{0.09}MnO_2$では格子定数0.80 nmのスピネル型マンガン酸化物が白金表面に形成されていることがわかった。電極を溶液に浸漬した時の応答速度はアルカリ金属塩化物溶液では比較的速く10分以内で一定電位となった。図１に$Pt/Li_{0.5}MnO_2$電極の応答曲線を示した。塩化リチウム溶液の場合、near-Nernst勾配(53 mV/logC)の電位応答を示したが、その他のアルカリ金属塩化物溶液中では殆ど応答を示さず、電位勾配は5 mV/logC以下であった。このことは、スピネル型マンガン酸化物がリチウムイオンのみを特異的に取り込むこととよく一致している。$Pt/Li_{0.09}MnO_2$電極の場合、$Pt/Li_{0.5}MnO_2$に比べ電位は全体に200 mV ほど高くなったが、ほぼ同じ応答曲線を与えた。Pt/Mn_2O_3の場合、溶液中のアルカリ金属イオン濃度を変化させても電極電位は殆ど変化しなかった。以上から、スピネル型マンガン酸化物電極はリチウムイオンに対し特異的応答を示しリチウムイオンセンサとしての応用が可能であると期待できる。

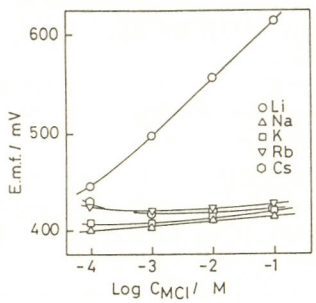


図１ $Pt/Li_{0.5}MnO_2$電極の起電力曲線

1) K. Ooi et al. Langmuir, 5, 150 (1989). 2) 世界ら、DENKI KAGAKU, 56, 639 (1988).

層状無機化合物へのリン脂質および酵素のインターカレーション

1D25

東京工業大学理学部 ○神崎 愷、 阿部 光雄

Intercalation of Phospholipids and Enzymes into Inorganic Layered Materidls

Tokyo Institute of Technology, ○ Yasushi Kanzaki and Mitsuo Abe

1. 地球上における光学活性なアミノ酸やタンパク質の生成過程について、その立体規則性を生む反応場の一つとしてとして粘土鉱物が考えられている。本研究は無機化合物と生体関連物質とのハイブリッド化合物を合成することを目的とし、細胞膜を形成している主成分であるリン脂質をインターカレーションし層状化合物内で細胞膜類似のリン脂質２分子膜を形成すること、および酵素のインターカレーションを試みた。

2. 層状無機化合物として水熱法により合成した、γ型リン酸チタン(γ-TiP)およびγ型リン酸ジルコニウム(γ-ZrP)を用いた。リン脂質としてはホスファチジルエタノールアミン(PEA)およびホスファチジルエタノールコリン(PEC)をクロロフォルムまたはエタノールに溶解したものを用いた。酵素については分子量が 23,000(ﾊﾟﾊﾟｲﾝ)～240,000(ｶﾀﾗｰｾﾞ)の間の７種についてそれぞれ水に溶かして用いた。 生成物の同定は主に X線回折(Fe-Kα)により行った。

3. リン脂質のインターカレーションは直接反応とアルキルアミ添加の２種の方法で試みた。PEAとγ-ZrP (γ-TiP) は直接反応は起こらなかった。つぎに PEAにアルキルアミンを共存させて反応させたところ、γ-TiP:PEA:ｱﾙｷﾙｱﾐﾝ=1:0.6:0.35 付近で面間隔が約 4.6nmの単一相が得られた。γ-ZrPの場合単一相の範囲はPEA:ｱﾙｷﾙｱﾐﾝが1.2～0.3と広く、面間隔も最大5.0nmのものが得られた。これらの値はPEA自身の２分子膜の面間隔 6.16 nmより短く、２分子膜の形成は確認できなかった。

PECはγ-ZrP(γ-TiP)と直接反応し、いずれの溶液においても単一相のインターカレーション化合物が得られた。面間隔は5.4～5.6nmのものが得られ、この値は PEC自身の２分子膜の面間隔 5.16nmより 0.2～0.4nm大きい。挿入された PECのモル数からアルキル鎖の断面積と層状化合物の有効面積を比較した結果その比は約 50%であった。この値はアルキルアミンや脂質が２分子膜を形成するのに十分な大きさであり、面間隔の大きさを考慮すると、PECは２分子膜を形成していると考えられる。

4. 酵素はγ-TiPとは直接反応を起こさなかった。このため酵素のインターカレーションは２つの方法で行った。

１つはプロピルアミンを共存させてインターカレーションを行う方法で、これは過酸化水素分解酵素であるカタラーゼ（分子量 240,000）に対して有効であった。この反応は温度依存性が大きく、５℃ではほとんど反応が起こらず、反応生成物はほとんどプロピルアミンのインターカレーション化合物であった。３７～３９℃で反応させると、アミン化合物の存在はほとんど認められず、面間隔約 8.5nmの生成物（単一相）が得られた。この生成物をガラスに塗布し、酵素活性を調べた結果、上澄液は失活しているのに対し、インターカレーション化合物は活性を保持しており、固定化酵素として働くことがわかった。

もう一つは、予めγ-TiPと適当量のプロピルアミンを反応させ、γ-TiPのコロイド溶液を作っておき、これと酵素を反応させる方法である。この方法はタンパク質分解酵素であるパパインに対して有効であり、面間隔やく5.6nmの単一相が得られた。この生成物も酵素活性を保持しており、固定化酵素として利用可能であることがわかった。

以上の結果、反応性の強いアミンを共存させることにより、層状化合物への高分子量の生体関連化合物のインターカレーションが可能であることがわかった。

1D26 ニオブ系層状ペロブスカイト型酸化物の水素生成活性

（東京工業大学資源化学研究所・ニコン*）　吉村常治　関根俊子　田中彰*　堂免一成　丸谷健一　大西孝治

Photo induced Hydrogen Evolution over Layered Perovskite Type Niobates

J. Yoshimura, T. Sekine, A. Tanaka*, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi (Tokyo Institute of Technology , Research Laboratory of Resources Utilization, Nikon Co.*)

1．目的

最近我々は、ニオブをベースとした新しい複合酸化物が光触媒として優れた性質を持っていることを見いだした。　この物質は、層状ペロブスカイト型構造をしており、その層間にはアルカリ金属イオンが分散している。　またこれまでの研究から、このアルカリ金属イオンは他のカチオンに交換可能であること、H^+に交換することにより層間は水和し、触媒の水素生成能が増すことがわかっている。　そこでこの触媒は、層状化合物であることから、用いる還元剤に対して形状選択性を持つのではないかと考え、いろいろな水溶液からの水素生成活性を調べた。

2．方法

$KCa_2Nb_3O_{10}$,$KSr_2Nb_3O_{10}$,$KBa_2Nb_3O_{10}$はそれぞれK_2CO_3,Nb_2O_5と$CaCO_3$,$SrCO_3$または$BaCO_3$を混合し、1200℃で焼成して調製した。　層間のK^+イオンのH^+イオン交換は、5Nの硝酸水溶液100mlに触媒5gを入れ3日間かくはんすることにより行った。$KBa_2Nb_3O_{10}$の場合だけ10N硝酸中に90℃で1週間放置することにより行った。　光触媒反応は、閉鎖循環系内で行った。　内部照射型反応管に触媒1gと水300ml、アルコール50mlを入れかくはんし、高圧水銀灯の光を照射した。　生成した水素は、ガスクロで定量した。

3．結果

各種アルコール水溶液からの水素生成活性をTableにまとめた。表より、これらの層状化合物は皆、層間のアルカリイオンをH^+に交換することにより水素生成活性が向上していることがわかる。　これは、H^+交換することにより層間が水和し、水やアルコールのような反応物が層間に入れるようになったため、つまり、H^+交換前は触媒の外表面でのみ反応が進行していたのに対し、層間も反応の場として利用されるようになったためと考えられる。　また、H^+交換前後で水素生成活性を比較してみると、各触媒とも交換前は、バルクの光触媒であるTiO_2と同様に、メタノールを用いた時とエタノールを用いた時でほとんど差がみられないのに対し、H^+交換後は、メタノールに対し、エタノールを用いた時は、活性が著しく低下している。　この事からも、この触媒は、層間を反応の場として利用しており、層間に入り易いより小さなアルコールに対して選択性を示すといえる。

Table　Rates of H_2 evolution from various aqueous alcohol solutions

catalyst			rate of H_2 evolution / alcohol methanol	ethanol	1-propanol	1-butanol
$KCa_2Nb_3O_{10}$	original	alone	6.9	7.0	2.5	2.5
		Pt-loaded	80	86	55	32
	H^+-form	alone	920	73	27	19
		Pt-loaded	4700	380	43	30
$KSr_2Nb_3O_{10}$	original	alone	4.1	4.9	3.4	4.0
		Pt-loaded	250	210	130	62
	H^+-form	alone	2500	700	230	150
		Pt-loaded	44500	1000	2300	950
$KBa_2Nb_3O_{10}$	original	alone	12	14	3.2	2.4
		Pt-loaded	62	60	36	32
	H^+-form	alone	700	92	63	42
		Ptloaded	2200	340	110	94
$Pt-TiO_2$			4700	5200	3500	2800

catalyst:1g, Hg lamp (450W), alcohol 50ml + H_2O 300ml

1D27 結晶質チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属のイオン交換反応　－反応温度依存性および熱力学的考察－

（無機材質研究所）○小松　優、藤木良規、菅家　康、佐々木高義

Ion-exchange Reaction of Alkaline Earth Metal Ions on Layered Dihydrogen Tetratitanate Hydrate Fibers －Dependence of the Reaction Temperatures and Thermodynamic Studies－

Y.Komatsu, Y.Fujiki, Y.Kanke, and T.Sasaki, National Institute for Research in Inorganic Materials

1　$K_2O \cdot nTiO_2$で示されるチタン酸カリウム化合物群の中で、層状構造を有するn＝4組成の$K_2Ti_4O_9$繊維をフラックス法で合成した。これを酸処理することにより層間のカリウムイオンを水素イオンと置換し、陽イオン交換特性を示すH型チタン酸繊維　（$H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$）を作成した。我々は、高レベル放射性廃液中の金属イオン群分離を目的に、この繊維によるアルカリ金属イオン、二価遷移金属イオン、希土類金属イオン等のイオン交換反応に関する研究を行ってきた。今回は、アルカリ土類金属イオンのイオン交換反応に及ぼす水溶液中のpHおよび反応温度依存性に関する研究を行った。

2　イオン交換反応は、0.1 gのH型チタン酸と10 cm^3のアルカリ土類金属イオン（バリウム、ストロンチウム、カルシウム、またはマグネシウム）を含む水溶液を一定時間、種々の温度で反応させた。反応後の水溶液中の金属イオン濃度は原子吸光法で測定し、併せてpHの測定も行った。またこの繊維は、粉末X線回折法により反応前後の構造の変化が無いことを確認した。

3　アルカリ土類金属イオンを含む水溶液に塩酸を加えpHを調整した水溶液と、結晶質H型チタン酸繊維を反応させたところ、温度範囲が25℃－80℃においては下式に従って反応し、反応温度の上昇に伴い同じpHにおいてアルカリ土類金属イオン交換量が増加した。

$$m M^{2+}_{(aq)} + H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O_{(s)} \rightarrow 2mH^{2+}_{(aq)} + M_mH_{2(1-m)}Ti_4O_9 \cdot nH_2O_{(s)} \quad (1)$$

次に各温度における水溶液中の金属イオンが50％イオン交換されるpH$_{1/2}$量を表1に示す。

表1　結晶質H型チタン酸繊維に対するアルカリ土類金属イオンの吸着における反応温度とpH$_{1/2}$値の関係

反応温度	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
25℃	2.02	3.14	3.50	4.62
40℃	1.85	2.97	3.39	4.39
60℃	1.68	2.72	3.00	3.97
80℃	1.67	2.56	2.87	3.65

表1より、次の結論が得られた。

① いづれの温度においても、イオン交換性は、$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$の順である。

② この反応において、アルカリ土類金属イオンは反応温度依存性があり、高温において高いイオン交換性を示す。

③ 反応温度が低いほど、アルカリ土類金属イオン間で良い分離能を持つ。

④ 式（1）および表1の値よりΔH、ΔSを算出し、熱力学的考察を行った。

1D28 トンネル構造八チタン酸塩の合成とリチウム、カリウムのレドックス挿入

（無機材質研究所）○佐々木 高義　小松 優　藤木 良規

Preparation of Octatitanate Crystals and Redox Insertion of Li and K into a 1-D Tunnel

T.Sasaki, Y.Komatsu, Y.Fujiki (National Institute for Research in Inorganic Materials)

1．組成式$M_2Ti_nO_{2n+1}$（M:アルカリ金属）で表されるチタン酸アルカリ金属化合物のうちn＝8の八チタン酸塩は空隙を多く含む特異なトンネル構造（図1参照）を有する。この物質はホスト・ゲスト反応を活用したソフト化学的な手法により層状構造の四チタン酸塩から誘導される。今回繊維状の形態を有する八チタン酸塩（KおよびRb塩）を合成し、さらにそのトンネル内へのLi,Kの挿入反応について検討したので以下に報告する。

2．出発物質である水素型四チタン酸塩$H_2Ti_4O_9\cdot nH_2O$（n～1）はフラックス法で育成した四チタン酸カリウムの繊維状結晶から塩酸処理により層間のKイオンを溶脱して合成した。八チタン酸塩へのLi,Kの挿入実験はそれぞれn-BuLiのヘキサン溶液（室温）、K金属蒸気（260℃）を接触させて行った。

3．八チタン酸塩の合成は①$H_2Ti_4O_9\cdot nH_2O$の層間のHイオンの半分をKまたはRbにより置換し、②加熱脱水するという2段階のプロセスからなる。①は$H_2Ti_4O_9\cdot nH_2O$をKまたはRbの塩化物-水酸化物混合溶液で所定組成まで滴定することにより行った。生成した1/2置換相は500℃までに完全に脱水し目的の八チタン酸塩に変化した。以上の過程を200反射の値（Ti_4O_9シート間距離）と併せて次に示す。

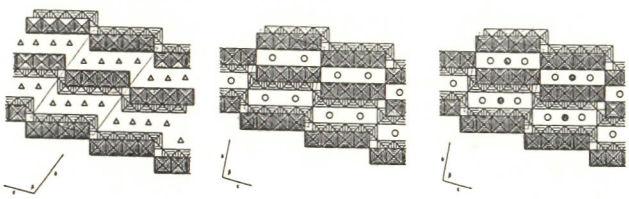
①イオン交換　②脱水

$H_2Ti_4O_9\cdot nH_2O$ [9.1Å] → $KHTi_4O_9\cdot 0.5H_2O$ [9.0Å] → $K_2Ti_8O_{17}$ [7.8Å]

→ $RbHTi_4O_9\cdot H_2O$ [9.3Å] → $Rb_2Ti_8O_{17}$ [8.0Å]

得られた八チタン酸塩は白色の繊維状結晶であり、その結晶構造は粉末X線回折図形のリートベルト解析、高分解能電子顕微鏡写真により図1中に示したような構造であることが明かとなった。この図より隣接した層どうしがトポタクティックに縮合して特異なトンネル構造を有する八チタン酸塩が生成したことがわかる。

次に2に記述した方法で八チタン酸塩を処理したところ3価のTiに特有な黒色に変化した。化学分析の結果、八チタン酸塩1分子当り1個前後のLiまたはKが増加したことが明らかになった。また処理前後で格子定数に顕著な変化は認められないことからトンネル構造は保持されていると考えられる。以上から図1に示すように八チタン酸塩のトンネル内の空隙にLiまたはKが挿入されこの電荷を補償するためにTiの一部が4価から3価に還元されて混合原子価のブロンズ様化合物が生成したと考えられる。



四チタン酸塩 ⟶ 八チタン酸塩 ⟶ ブロンズ様八チタン酸塩

△ Hイオン；○ K,Rbイオン；◎ 挿入イオン(Li,K)

図1

1D29 イオン交換組成変換による特異的吸着界面の創製（II）

（山梨大工・奥多摩工業*）°早川 晃、初鹿 敏明、鈴木 喬、松永 斉*

Creation of new adsorptive interface by compositive ion exchange reaction

A. Hayakawa, T. Hatsushika, T. Suzuki(Yamanashi Univ.) H. Matsunaga(Okutama Co.)

【目的】イオン交換能を持つ無機化合物はその特性を利用する交換反応により、容易に組成あるいは構造を変換することができ、新たな分子認識能を持つ機能材料として広い開発が期待できる。今回は、ハイドロキシアパタイト(Ap)などの無機イオン交換体を用いて各種イオンにより組成変換したものについて活性炭のように固体表面で吸着させる観点からガス吸着剤としての吸着特性を種々検討した。

【実験】実験には次のようにイオン交換法で調製した試料を用いてそれぞれのガス吸着特性を調べた。〈1〉各種硝酸塩とイオン交換させた。〈2〉種々の濃度の$Cu(NO_3)_2$などとイオン交換させた。〈3〉〈2〉の結果から最適濃度でイオン交換させた。イオン交換後、それぞれの試料を固液分離し水溶液中の陽イオンはEDTAキレート滴定法で定量された。固体は粉末X線回折法、赤外分光光度法、熱分析法、比表面積測定を行なった。イオン交換した試料を真空中加熱した後、吸着剤としてガス吸着測定を行なった。吸着後も同様の分析を行った。

【結果】固体中に取り込まれた各陽イオンの量と溶液中に遊離したCa^{2+}イオンとのモル比が1:1であることにより Ap表面ではイオン交換反応が起こっていると考えられ、そのイオン交換率はそれぞれ 1～5%であった。よってAp固体表面はイオン交換により改質されたものと考えられる。次に、1～10%イオン濃度のCu^{2+}イオン溶液中の反応により任意のCu^{2+}イオン量を取り込んだHApの調製を試みたところ交換率が 4.7%以上では反応に長時間が必要であった。これらの試料を用いて測定したアンモニアガスの吸着量は、Cu^{2+}イオン交換率に比例して4.3%で極大を示してしているが、4.5%以上では逆に減少した（図1）。図2は上記の結果に基づき交換率が4.3%の試料を用いて測定した。アンモニアガス吸着等温線(25℃)を示す。Cu-HApが未処理のHApより中間の圧力範囲では吸着量が増加していることから、アンモニアガス吸着剤としてイオン交換による表面の改質による効果が認められた。

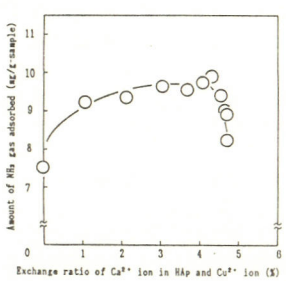


図1 HAp中のCa^{2+}とCu^{2+}のイオン交換率とNH_3ガス吸着量の関係

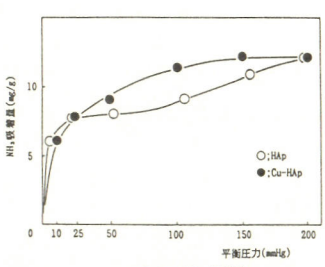


図2 吸着等温線（25℃）

1D30 イオン交換組成変換による特異的界面の創製（3）

○佐藤利夫，田中龍夫，安島　聡*，鈴木　衛*，大矢晴彦**（昭和薬科大学，山梨大学・工学部*，横浜国立大学・工学部**）

The Development of Characteristic surface by changeing composition of Ion-exchenge membrane(3)

○T.Sato,T.Tanaka,S.Yasujima*,T,suzuki*,H.Ohya**(Showa Pharm.College,*Yanamashi Univ.,**Yokohama National Univ.)

1．演者らは新しい水の殺菌法として、イオン交換膜電気透析殺菌法を開発し種々検討を行なってきた。本法は限界電流密度以上で透析を行なった場合に膜界面で起る水解現象を利用したものであるが、有機膜の耐久性およびコスト高が問題となっている。そこで廉価で耐久性の高い無機イオン交換膜を試作し本電気透析殺菌法に適用できるか検討した。今回はアルミナ系セラミック膜に無機陽イオン交換体であるアンチモン酸を塗布した陽イオン交換膜を作成し、有機陽イオン交換膜の代わりにこの膜を隔膜に用いて透析を行ない殺菌効果を検討した。

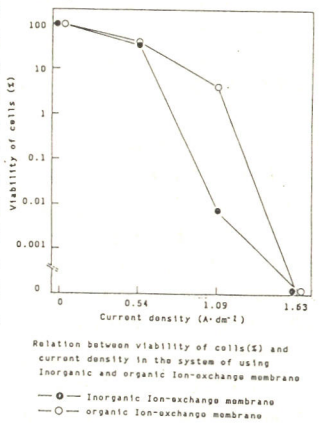
2．実験に用いた無機イオン交換膜はアルミナ系セラミック板にアンチモン酸ゾル（触媒化成工業製）とシリカエトキシドの混液をゾルーゲル法によってコーティングすることによって作成した。膜の物性は、交換容量、膜抵抗、輸率、限界電流密度について測定した。殺菌実験は５室の透析槽を使用し、各室の隔膜の陽膜に試作した無機膜を、陰膜に有機膜であるSelemion-AMV(旭硝子製)を使用した。この透析槽の脱塩室に、大腸菌浮遊液(0.1M-NaCl, 10^8cells·ml^{-1})を流し、種々電流密度を変えて透析を行なった。殺菌効果は、処理液と菌浮遊液のそれぞれの生菌数から生菌率を求めそれを評価した。また従来と同様に有機膜であるSelemion-CMV(旭硝子製)を使用した系で同様の実験を行ない無機膜を使用した系と殺菌効果の比較をした。

3．表に膜の物性を、図に各電流密度条件における透析開始60分後の生菌率を示した。表から明らかなように、無機膜は有機膜に対して限界電流密度の値が1/8であり、有機膜に比べ水解現象を起こしやすいことが示唆された。次に図を見ると無機膜を使用した系は有機膜の系に比べて低い電流密度で優れた殺菌効果が認められ、同一電流密度条件である1.09A·dm^{-2}における生菌率を比較すると、有機膜系では約4％の生菌率であるが、無機膜系では生菌率が0.0007％で約３桁も低い生菌率であり、強力な殺菌効果を示した。これは無機膜が有機膜に比べて激しい水解を起こしているためと考えられる。以上の様な結果から無機膜を用いた系は有機膜を用いた系より、低い電流密度で優れた殺菌効果が得られることは明らかであり、本法に適した膜であると考えられる。

The characteristics of Ion-exchange membranes

	Inorganic Ion-ex. membrane	Organic Ion-ex. membrane (Selemion-CMV)
Transport No.[1]	0.77	0.99
Areal resistance (Ω·cm^2)[2]	34.0	2.7
Ion-exchange capacity (meq·cm^{-2})	0.0032	0.022
Limiting current density[3] (A·dm^{-2})	0.43	3.23

1)Measuring in 0.5M-NaCl by current density at 0.1A·dm-2
2)AC method in 0.5M-NaCl
3)Measuring in 0.1M-NaCl



Relation between viability of cells(%) and current density in the system of using Inorganic and organic Ion-exchange membrane

—o— Inorganic Ion-exchange membrane
—○— organic Ion-exchange membrane

1D31 ミクロポアフィリングにおけるフラクタルと分子篩効果

（千葉大理）　金子克美

Effects of Fractal and Molecular Sieve on Micropore Filling

K. Kaneko (Chiba Univ.)

1. 目的　Avnirらによるフラクタル幾何学の固体表面解析への応用により，ラフネスのある実在表面のキャラクタリゼーションが進みつつある。[1] 大きさの異なる蒸気分子の吸着等温線から単分子容量（m）を決定し，ln m vs. ln (分子占有面積σ)のフラクタル関係から，表面フラクタル次元 Daが求められる。 Da は通常2から3の値をとる。 表面化学活性を示す垂直な固体に，ゼオライト，活性炭のようなマイクロポーラス固体がある。 マイクロポーラス固体のDa決定には困難な問題がある。 マイクロポアへの吸着は多分子層吸着ではなく，マイクロポアフィリングにより進行する。 従ってBETプロットからmを決める事ができない。 更に吸着質分子のサイズによっては，マイクロポアフィリングできない分子篩効果がある。 著者ら[2]は多段ミクロポアフィリング機構を見出し，ミクロポアフィリングにも単分子吸着過程が存在している事，範囲を選べばBETプロットによりmを評価できる事を示した。本論文では活性炭素繊維（ACF）に関するフラクタル解析[3-5]を総合して，マイクロポア壁のDa決定とマイクロポアの分子篩効果との分離を論ずる。

2. 方法　ACF試料にはセルロース系(CEL)，ピッチ系(PIT)，ポリアクリルニトリル系(PAN)，および錯酸化物高分散化ACF（α-CEL，α-ox-CEL）を用いた。ここで，α-CELはα-FeOOHをCELに高分散したもの，α-ox-CELは硝酸酸化CELにα-FeOOHを高分散したものである。 N$_2$吸着は77Kにて，ベンゼン，シクロヘキサン，n-ヘキサン，ジクロルメタン，四塩化炭素，n-ノナン，H$_2$O吸着は303Kにて測定した。 吸着前にACF試料を373K，1 mPaで15h前処理した。

3. 結果　図1に各ACFのフラクタル関係を示す。 最小プローブ分子のH$_2$Oは黒印で示してある。 H$_2$O吸着等温線にはBETプロットが全く適用できないので，細孔容積から推定した。 CELとPANはH$_2$Oを含めて直線であるが，PITではずれる。 図中矢印で示されている差が，分子篩効果による吸着量増加の可能性がある。 このようにして分子篩効果と表面フラクタル効果を分離しうる。

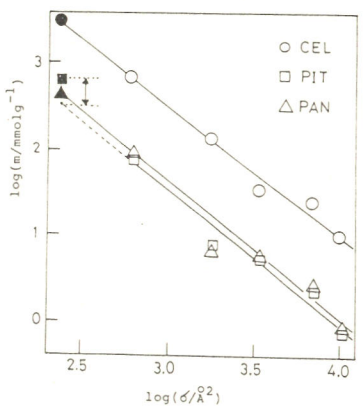


図1　ACFにおけるフラクタル関係（黒印：H$_2$O）

1) D. Avnir ed. "Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry" John Wiley & Sons, Chichester (1989).
2) K. Kakei, S. Ozeki, T. Suzuki, K. Kaneko, J.C.S. Faraday Trans. 86, 371 (1990).
3-5) Kaneko et al, J.C.S. Faraday Trans I, 85, 869('89), J.C.S. Faraday, Langmuir 投稿中

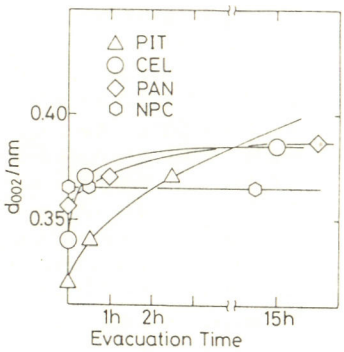
分子吸着とミクロポーラス固体構造変化

1D32 （千葉大学・理学部） ○鈴木孝臣、金子克美

Structural Change of Microporous Solid with Molecular Adsorption

T. Suzuki and K. Kaneko, Chiba Univ.

【序】活性炭素繊維（ＡＣＦ）には均一なマイクロポアが存在し、マイクロポア壁はわずか２－４層程度の微細グラファイト層から形成されている。我々はこれまでにin situ Ｘ線回折（ＸＲＤ）を測定することによってマイクロポア内への分子吸脱着に伴う、グラファイト層間隔の変化[1]、及び、グラファイト微結晶の配向の変化を確認した[2]。粒状活性炭に水分子を吸着させた場合の体積増加が約１％であるのに対して、ＡＣＦにおけるグラファイトの層間隔の変化は約１０％であり、著しい柔構造をもっているといえる。この柔構造はグラファイト層に多数存在する格子欠陥が強く関与していると考えられる。今回我々は、各種ＡＣＦについてin situ XRD測定の結果を示し、グラファイト結晶の柔構造について論ずる。【実験】in situ XRDは既報の装置を用いた[1,2]。試料面の雰囲気は1×10^{-5}－760 Torr、100－573 Kのコンディションに保つことができる。試料としてセルロース系(CEL)、ポリアクリロニトリル系(PAN)、ピッチ系(PIT)の各種ＡＣＦ及び、比較のためノンポーラスカーボン(NPC)を用いた。試料は乳鉢で磨砕し、水で濡らしてセルに固定した。その後、装置内をロータリーポンプで真空引きし、水分子脱着に伴うXRDの変化を測定した。【結果・考察】それぞれのACF及びNPCの(002)面間隔をXRDから求め、水分子脱着時間との関係を図１に示す。NPCでは(002)面間隔は全く変化せず、ACFでは水分子脱着に伴い(002)面間隔は次第に大きくなった。中でもPITは最も大きな変化を示した。PITにおいてはグラファイト微結晶の結晶子径が最も小さく結晶の配向が変化しやすいと考えられる。一方、PANのXRDを解析すると、グラファイト微結晶の他に比較的大きなグラファイト構造が存在し、マイクロポアを支える柱状構造をとっている。そのため、PANにおけるXRDの変化が小さくなっていると考えられる。以上のようにミクロポーラスな物質では分子吸脱着に伴い容易に構造が変化するものであるから、その構造をキャラクタライズする場合には慎重な解析が必要である。



（図１）
水分子脱着に伴うグラファイト(002)面間隔の変化

参考文献
1) T. Suzuki, K. Kaneko, Carbon, 26, 743 (1988).
2) T. Suzuki, K. Kaneko, J. Colloid Interface Sci., 138, 590 (1990).

遷移金属カルコゲン／層状化合物の科学と工業 (14)

1D33 S.K.バハヵドル 先端エネルギー材料及びシステムに関するB&A研究計画、京都市左京区左京局私書箱 51号

TRANSITION METAL CHALCOGENIDES AND LAMELLAR COMPOUNDS: THEIR SCIENCE AND TECHNOLOGY (part 10)

S.K. Bahador (B&A Research scheme for advanced energy materials, Bahador research room at Kumanoryo, Rm # B311,), PO Box 51, Sakyo Kyoto 606

1-Aims: The significance of studies on science and technology of MCh_n particularly MCh_2; MOX and MO_n compounds is based on their abundance in nature and special physico-chemical properties. Beside the utilization of such chemicals and of their intercalation products as the electrode material in high energy density aqueous and/ or non-aqueous lithium and other batteries, my keen interest is focused on their utilization in solar energy conversion and storage systems as well as in many homo- and heterogeneous catalysis.

2-Procedure: Eventhough many of the afore-mentioned materials are obtainable either as the natural products or from the market, however, their tailoring for specific application purposes and scientific investigations at least at the laboratory scale necessitates some basic new physical and chemical preparative processes and techniques. Beside the single crystals and polycrystalline powders, thin films of model compounds were prepared using photo- & plasma assisted CVD, dc & rf sputtering and electrochemical procedures. The growth process, texture and thickness, of the product films were monitored using proper means. While some basic and applied aspects of Ti,Mo,Pb,W,Zn, and Sn chalcogenides were considered, preparation and characterization of TiS_2 & MoS_2, for example, together with studies on their electrode processes in lithium batteries were performed. Since utilization of some of these compounds have already been tested in PEC devices, application of many other of such photoresponsive compounds are under investigation. In both cases, standard instrumentation and procedures were employed.

3-Results and discussion: Not only understanding the physics & chemistry of the MCh_n materials but a rather broad class of lamellar compounds will permit deep understandings of the structure and dynamics of the host and guest and the intercalation and photointercalation reaction products as well. Since accurate knowledge about the kinetics and mechanism of the e^- transfer in such reactions play significant roles in analysing the electrode processes, the design of new materials and reactors bring about much possibilities to obtain particular catalytic media for use in advanced energy conversion and storage devices. In the following, some examples of the alkali metal intercalated MCh_n with regard to their electronic properties will be presented:

$$MoS_2 + x\,K \longrightarrow K_xMoS_2 \qquad (1)$$

diamagn. semicon. paramagn. metal or supercon.

$$TiS_2 + x\,Li \underset{k_f}{\overset{k_b}{\rightleftharpoons}} Li_xTiS_2 \qquad (2)$$

semicon. or semimet. E_g=0.2 eV metal

The intercalation reaction with no phase change in the product(and the electrodeposition of metal on anode as the result of de intercalarion for the reversed voltage becomes obvious as in

$$x\,Li^+ + y\,e^- + Li_xTiS_2 \longrightarrow Li_{x-y}TiS_2 \qquad (3)$$

reaction with k_b above. The Li^+ ion is sufficiently mobile within the layers of complex & results in a very high diff.coef. The activation energy for diffus. is low, ca.0.1 eV, with an ionic conductivity of 10^{-3} to 10^{-4} $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Regarding the composition of the anode & the cell on which fig. 1, is based: $Li:Li^+:TiS_2$, some ordering of the Li^+ exists at ca. 300 °K for certain values of concentration. The preparative, characterization, reactivity and electrode process aspects of such materials will be reported.

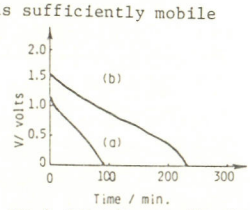


FIG. 1, Cell voltage vs. Time plots for an experimental cell comprised of the polymeric alloy anode and chalcogenide cathode: $[Li^+(CH)^-]_x$: TiS_2, (1:1), at (a) 0.2 and 0.1 mA.

4-REF: SK. Bahador (1), "Catalytic materials/ hydrogen absorbing materials" MRS-IMAM-2, P.215. Ed.Y. Morooka etal. MRS, Pittsburgh, 1989. (2) Ext Abst, P.234, Electrochem Soc Jap, P.234, Yokohama 1989.

POSTWORDS: All the three papers for this meeting were prepared for presentation at the spring meeting of ECSJ, Apr. 1990, Kyoto and cancelled for the sake of the assaulters joys!

常温核融合におけるトリチウムの検出

2D01

○松本　修、木村　幹、　斉藤裕子、宇山晴夫、矢板　毅（青山学院大学　理工学部）

Detection of Tritium in a Cold Nuclear Fusion

O.Matsumoto, K.Kimura, Y.Saito, H.Uyama, T.Yaita, (Aoyama Gakuin Univ.)

1．目的　重水素の原子核間反応においては、中性子の発生反応（$^2D + {}^2D \rightarrow {}^3He + {}^1n$）およびトリチウム生成反応（$^2D + {}^2D \rightarrow {}^3T + {}^1H$）がほぼ同じ確率で起こる。近年話題となっている重水の電解にともなう常温核融合においても、上記の反応が同じ確率で起こるか否かがこの問題を解く一つの鍵と考えられていることから、本実験を試みた。

2．実験　電解質溶液としては、0.5M D_2SO_4-D_2O溶液と比較のための0.5M H_2SO4-H_2O溶液とを用いた。電極にはPt陽極とPdまたはPd黒陰極を用いて50 mA で 5時間電解を行ない、電解の際の中性子の発生数をフィッショントラック法によって測定し、トリチウムは液体シンチレーション法およびＴＰＤ法によって検出した。

3．結果　フィッショントラック法によって電解にともなう発生中性子数を求めた結果、軽水の電解において認められたフィッショントラック数は参照用の検出器に認められたトラック数とほぼ同じ（50/cm²/5h)であったが重水の電解の場合には参照用のそれに比して約２倍のトラック数が認められた。特にPd黒を陰極として用いた場合には、Pdを用いた場合に比してより多くの中性子の発生が観察された。時としては、中性子のバースト的発生（9000/cm²/5h)も確認された・

液体シンチレーター中に浸漬した電解後のPdおよびPd黒電極からの放出β線強度の相対値を表１に示す。電解後のPd電極においては電解前のPdに比べてβ線発生量の増加が認められ、トリチウムの生成が示唆されている。

電解後のPd電極の質量分析による温度制御脱離法(TPD) によって得られた質量スペクトルを図１に示す。m/e=1-6 の種が470 K - 570Kに見出されている。このスペクトルは電界前のPdのスペクトルとは異なり、m/e=5 および6 にピークが認められている。これらのピークは重水素ガスの質量スペクトルとの対比から、主としてDTおよびT_2によるものと判断される。一方、0.5M H_2SO_4-H_2O電解後のPd極中にはm/e=4 （D_2に相当する）のピークが認められなかった。H_2O 中のD_2O およびD_2O 中のT_2O 含有率はそれぞれ10^{-2}% および10^{-13} % と見積もられていることから、D_2O の電解によるT_2の発生量よりもH_2O の電解によるD_2の発生量が多いと考えられるがT_2またはDTの発生量が多い。このことは電解の際に核融合によってT_2が生成されることを示唆している。しかし電解前後の電解液からのβ線発生量には変化が認められなかった。以上の実験結果を総合してトリチウムの発生について議論する。



図1 Pd電極のTPD スペクトル

表１　Pd電極からのトリチウムのβ線測定結果

Dummy Pd	Pd electrolyzed	Palladized Pd electrolyzed
32.9 ± 1.6	40.6 ± 1.8	35.0 ± 1.6

アルカリ水溶液中におけるＰｄ電極上の水素発生反応　Ⅰ結晶粒径の影響

2D02

○大井 智積，沼田 博雄*，大野 涼*（東工大院，*東工大工学部）

Enhancement of H_2 Evolution on Pd electrode in alkaline solution : effect of grain size.

○T. Ooi, H. Numata and I. Ohno (Tokyo Inst. Tech.)

1．目的　水素電極反応については既に多くの研究が行われているが，常温核融合反応の報告に端を発してＰｄ電極の前処理法などの影響が注目されるようになった。本研究では，冷間加工と焼きなましによって結晶粒径を調整したＰｄ電極を用いてアルカリ水溶液の電解を行い，結晶粒径と水素電極反応の相関について検討することを目的とした。

2．方法　Ｐｄ電極は９９．９９％，１ｃｍ×１ｃｍ×０．３ｍｍの板状のものを８００℃，Ａｒ雰囲気中で２０時間予備焼鈍した後，１０～３０％の冷間圧延を加え５００～８００℃で数時間焼鈍し結晶粒径を調整して用いた。対極はＰｔ，参照極はＳＣＥを用いた。電解液は，０．１Ｎ，１ＮＬｉＯＨ，０．１ＮＫＯＨで水素ガスを飽和させた。２５ｍＡｃｍ$^{-2}$の定電流で２分間アノード分極して電極表面を活性化した後，分極測定を行なった。分極測定には毎回新しい電極を用いた。

3．結果　図１に結晶粒径の異なるＰｄ電極を用いて０．１ＮＬｉＯＨ溶液中で分極した電流－電位曲線を示す。結晶粒径が小さくなると，過電圧が大きくなる傾向がある。１ＮＬｉＯＨでは０．１Ｎと比べて過電圧は大きくなるが粒径依存性はみられなくなる。０．１Ｎの場合はLi^+のアンダーポテンシャルによる析出が粒界において優先的に起こっており，１Ｎになると粒界に限らず電極表面全体に析出が起こっていると予想される。０．１ＮＫＯＨでの分極測定からは粒径依存性はみられない。このことからK^+ではアンダーポテンシャルによる析出が起こらないことがわかる。また測定したの分極曲線のターフェル勾配は全て約２００ｍＶ／ｄｅｃａｄｅであり，結晶粒径によって，反応機構が変化するものではないことがわかる。０．１Ｎ，１ＮＬｉＯＨ及び０．１ＮＫＯＨ溶液中での分極測定から－１．３Ｖにおける電流値と結晶粒径の関係を図２（ａ）～（ｃ）に示す。０．１Ｎの場合は結晶粒径が６０～１３０μｍと大きくなるにつれて電流値は２～１０ｍＡｃｍ$^{-2}$と増すが，１ＮＬｉＯＨと０．１ＮＫＯＨでは電流値は結晶粒径には依存せずほとんど一定値を示す。

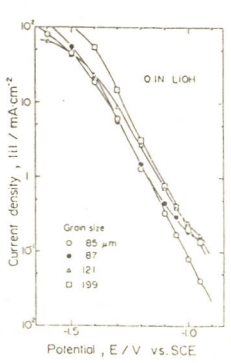


図１. Cathodic polarization curves of Pd electrode with several grain sizes in 0.1N LiOH.

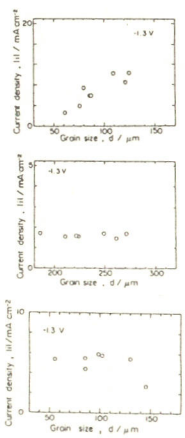


図２. Cathodic current dencity at -1.3V - grain size plot (a) 0.1NLiOH (b) 1NLiOH (c) 0.1NKOH

QCM法によるPd電極での水素イオンの電極反応の評価

2D03

（東農工大工・東工大総合理工＊）○山本　信重、大坂　武男＊、波戸崎　修、寺島　隆、直井　勝彦、小山　昇

Study of Hydrogen Reaction on Pd Electrode using QCM Technique.

N.Yamamoto, T.Ohsaka＊, O.Hatozaki, T.Terashima, K.Naio, N.Oyama (Tokyo Univ. of Agr.&Tech., Tokyo Inst. of Tech.＊)

1．in situ電気化学水晶振動子測定法(QCM法)を用いることによって、電極反応によって生じる電極表面上での微量の質量変化の評価が可能である。我々は、これまで本測定法を用いてパラジウム薄膜電極での水素イオンの電極反応の評価を行ってきている[1)2)]。本研究では、さらにこの電極反応系を検討した結果について述べる。

2．ATカットした基準周波数5MHzの水晶振動子電極表面上にスパッタリングによってパラジウム薄膜（厚さ１μm）を被覆した。QCM測定は前報[2)]と同様に行った。

3．0.2M $NaClO_4$ (pH3.0)水溶液中で電位をH⁺イオン還元電位(+0.4V → -0.6V vs. Ag/AgCl)にステップした時、ステップ時間の経過と共に周波数は減少し、すなわち還元反応によるパラジウム電極内への水素の吸蔵が観察された。この場合、電位を戻すと周波数は増加しほぼ元の値に戻った。Fig.1は、この時の通電電気量に対する周波数変化を示したものである。酸化・還元反応において、単位電気量当りの周波数変化が等しいことから、いずれの反応に対しても共通の化学種が反応に関与していると考えることが出来る。図より単位モル数当りの質量変化は、3.7g/molと評価された。この値は、生成した水素原子がすべて電極内に吸蔵したと仮定したときに期待される値(1g/mol)に対して大きい。この理由として、水素の吸蔵によるパラジウム電極内でのストレスの発生[3)]、電極の表面状態の変化などが考えられる。電流ステップした時の周波数応答及び重水溶液中での応答も調べている。更に、交流インピーダンス測定法による(重)水素の電極反応についても検討している。

1) N.Oyama, N.Yamamoto, O.Hatozaki and T.Ohsaka,
J.J.Appl.Phys., 29(1990)L818.
2) N.Yamamoto, T.Ohsaka, T.Terashima and N.Oyama,
J.Electroanal.Chem., in press.
3) G.T.Cheek and W.E.O'Gray, J.Electroanal.Chem., 277(1990)341.

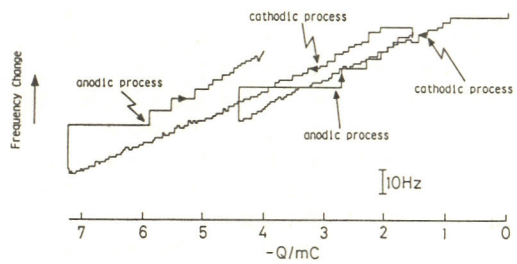


Fig. Plots of the frequency change vs. the amount (Q) of charge passed for the water electrolysis at the Pd-coated quartz crystal electrode (electrode area:0.283 cm^2, film thickness:1 μm). Solution:0.2 M $NaClO_4$ aqueous (pH 3.0).

重水電解したパラジウムカソードのマススペクトロスコピー

2D04

（東北大・工）　○松崎　晃、内田　勇

Mass Spectroscopy of Palladium Cathode Electrolyzed in D_2O

A.Matsuzaki, I.Uchida (Tohoku Univ.)

1．目的　常温核融合の現在の課題は現象の制御性の確立であり、そのためには、熱量等の正確度を含めた測定法の確立と、反応の舞台である電極のｷｬﾗｸﾀﾘｾﾞｰｼｮﾝが不可欠である。ここでは重水電解したﾊﾟﾗｼﾞｳﾑｶｿｰﾄﾞのｷｬﾗｸﾀﾘｾﾞｰｼｮﾝを行うため、内部のﾌﾟﾛｰﾌﾞとしてﾏｽｽﾍﾟｸﾄﾛｽｺﾋﾟｰを用いて、電極の微量元素分析を試み、また、表面のﾌﾟﾛｰﾌﾞとしてin situ X線回折(XRD)を用いて、結晶構造変化の観察をした。

2．方法　〔ﾏｽｽﾍﾟｸﾄﾛｽｺﾋﾟｰ〕ｶｿｰﾄﾞにはﾊﾟﾗｼﾞｳﾑﾜｲﾔｰ(0.5mmφ)、ｱﾉｰﾄﾞには白金を用いて、0.1M LiOD中で電流密度200mA/cm^2 の定電流電解を３カ月間行った。使用したｶﾞﾗｽｾﾙは恒温庫(5℃)内に置かれ、十分乾燥させた再結合触媒を取り付けた。また、比較実験として、軽水（0.1M LiOH）中での電解も重水電解と同じ条件でおこなった。上記２種類のﾊﾟﾗｼﾞｳﾑ試料及び、これらと同じﾜｲﾔｰから切り出した未使用（Blank）の試料を、ｽﾊﾟｰｸｲｵﾝ源二重集束型質量分析装置（日本電子,JMS-01BM-2）で測定し、ﾏｽｽﾍﾟｸﾄﾙを写真乾板検出によって得た。

〔in situ XRD〕　使用したｾﾙは三ﾌｯ化ｴﾁﾚﾝ樹脂(PCTFE)製で、X線が入射する窓には、ﾊﾟｲﾚﾝﾌｨﾙﾑ（厚さ15μm）をはめ込んだ。また、電極は位置調節できるように、X-Yｽﾃｰｼﾞが取り付けられている。このｾﾙを、in situ測定用に改良した薄膜X線回折測定用ｱﾀｯﾁﾒﾝﾄに固定し、X線回折装置（島津製作所,XD-610）にｾｯﾄした。測定はX線に、Cu Kα線（λ=1.54051Å）を用い、ﾓﾉｸﾛﾒｰﾀｰにはｸﾞﾗﾌｧｲﾄを取り付けた。また、試料軸の入射角度を6°に設定した。

3．結果　〔ﾏｽｽﾍﾟｸﾄﾛｽｺﾋﾟｰ〕　使用した質量分析装置は^{7}Li～^{238}Uまでの広い範囲の元素を、高感度かつ高分解能（M/ΔM=10000以上）で同時検出することができる。得られた写真乾板を裸眼観察による目視法で定性、定量解析した結果、軽水や重水電解に使用したﾊﾟﾗｼﾞｳﾑ及び、Blankのﾊﾟﾗｼﾞｳﾑの３種類の試料のﾏｽｽﾍﾟｸﾄﾙに大きな差は認められなかった。現在、精密にｽﾍﾟｸﾄﾙを読み取り、詳細な解析ﾃﾞｰﾀを得るため、ﾐｸﾛﾌｫﾄﾒｰﾀによるｽﾍﾟｸﾄﾙの拡大、黒化度測定を行っている。

〔in situ XRD〕　0.1M LiOH水溶液中、開路電位でのﾊﾟﾗｼﾞｳﾑの回折ﾊﾟﾀｰﾝを下に示す。(hkl)=(220),(200),(111)のﾋﾟｰｸが、2θ=68,46,40deg付近で現れており、これから、格子定数を求めると、a=3.90Åとなりα相を示す値になる。現在、軽水と重水の定電位電解での格子定数の変化を測定している。

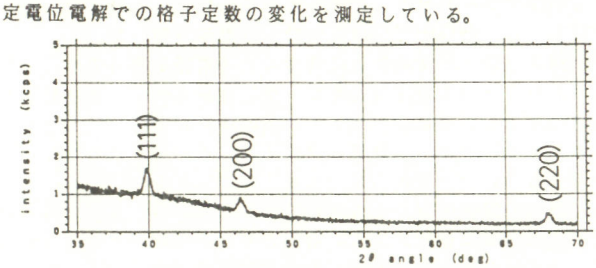


図　in situ XRD によるﾊﾟﾗｼﾞｳﾑの回折ﾊﾟﾀｰﾝ
（0.1M LiOH中、開路電位）

高温パラジウム中への水素・重水素の拡散と溶解

2D05 京都大学原子エネルギー研究所　前田丈志、山本雅博、内藤静雄、端野朝康

Diffusivity and Solubility of Hydrogen and Deuterium in Palladium at High Temperatures

T.Maeda, M.Yamamoto, S.Naito, T.Hashino (Inst. of Atomic Energy, Kyoto Univ.)

1．目的

高温パラジウム中における水素、重水素の拡散速度、溶解度は報告が少なく、またその結果にもばらつきがある。本報告では水素、重水素の拡散係数、ジーバーツ定数を測定すること、その結果からパラジウム中での水素の存在状態に対する知見を得ることを目的とする。

2．方法

加熱したパラジウム試料に水素、重水素を一定圧力のもとで吸収させ、吸収速度、吸収量から拡散係数、ジーバーツ定数（pを水素圧力、θを水素濃度としてp＝kθ²とおいたときのk）を求めた。測定には10^{-8}Pa到達可能な真空装置を用いた。試料は純度99.95％の球状パラジウムを用い、真空容器（サンプル室）中で高周波誘導により一定温度に加熱、制御した。水素、重水素はパラジウム合金膜を透過させて精製し、体積のわかっている真空容器（水素溜）に蓄え、サンプル室の圧力（約1Pa）を一定に制御しながら試料に吸収させた。水素溜の圧力の時間変化から拡散係数を、時間変化がなくなったときの圧力変化量からジーバーツ定数を求めた。

3．結果

図1に拡散係数の測定結果を示す。水素、重水素の拡散係数のアレニウスプロットは1373Kまでほとんど直線となった。活性化エネルギーは水素、重水素ともに0.22eVとなり、700K以下での発表された値と一致する。また、重水素と水素の拡散係数の比は、773K－1373Kの温度範囲ではすべて古典的な$1/\sqrt{2}$よりも大きくなる。図2にジーバーツ定数の結果を示す。水素圧力pはTorr、水素濃度θはパラジウムに対する水素、重水素の原子比でとってある。低温ではジーバーツ則が十分成立すると思われる濃度にもかかわらずアレニウスプロットは直線からずれ、そのずれは重水素において大きい。また、水素と重水素のジーバーツ定数の比は温度とともに小さくなり　文献値と大体一致する。以上の結果はパラジウム中の水素、重水素が非調和振動を行なっていることが主な原因であるとすることにより説明される。

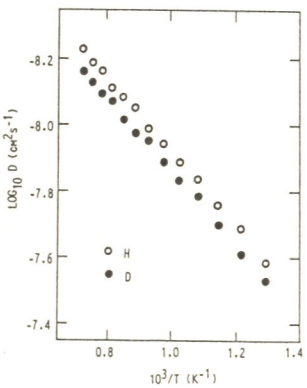


図1

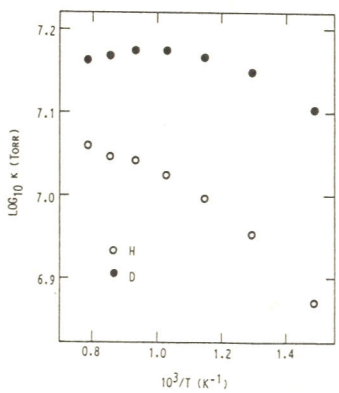


図2

特 2D06

Ｐｄ陰極を用いた重水の電気分解と熱測定

（東京農工大・東工大総合理工＊） ○ 小山　昇・波戸崎　修・笠原　誠司・大坂武男＊

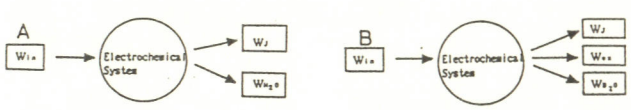
Electrochemical Calorimetry of D_2O Electrolysis using Palladium Cathode

N.Oyama,O.Hatozaki,S.Kasahara,T.Ohsaka(Tokyo Univ.ofAgr.&Tech.,Tokyo Ins.of Tech.)

1．目的　Fleischmannら、Jonesらによるパラジウムを陰極とした電解法による常温核融合の報告以来、我々は彼らの実験の追試及び関連実験を行ってきている。たとえば、電極材料の種類、形状及び容積、電解モードなどを変えて電解を行い、中性子測定、熱測定、トリチウム測定、発生気体の分析、定量及び電極の温度測定などを行っている。ここでは、パラジウム陰極を用いた重水の電気分解における熱量測定等の評価を行った結果について述べる。[1)]

2．実験　陰極として、ロッド（直径 1～10mm、長さ 5～100mm）及び球状（直径30～40mm）のパラジウム電極（純度99.9%以上）を用いた。陽極としては白金巻線を用いた。また、電解液として、0.1M LiOD／D_2O及び0.1M LiOH／H_2Oを用いた。電解は２電極式電解法により行い、電解電流密度は20～100mA／cm^2である。熱量測定は、ウォータージャケット付き電解セルを用いて恒温水を循環させながら行った。これは恒温壁型熱量計測系に属する。

3．結果　Fig.1は、軽水及び過剰熱（Wex）が発生すると期待される重水の電気分解におけるエネルギーの収支の模式図を示す。ここで、Winは入力電力、Wjはジュール熱、そしてWH_2O（あるいはWD_2O）は軽水（あるいは重水）の分解に要するエネルギーである。電解電流をＩ、その電圧をＥapp、重水の電解電圧を1.54ｖ（=-△HD_2O/2F）とすると、入力電圧はWin=Eapp×Ｉ、重水の分解に要するエネルギーは WD_2O=1.54×Ｉ、ジュール熱はWj=（Eapp-1.54）×Ｉとなり、また、過剰熱はWex=Wout-Wj（Woutは出力熱）と表せる。 何らかの過剰熱がある場合にはWex＞0となり、たとえばWex／Winで表した過剰熱効率（η）は正の値になると期待される。



Wout=Wj=Win-WH_2O　　Wout=Wj+Wex=Win-WD_2O+Wex

Win=Eapp×Ｉ　　WD_2O=-（△HD_2O／２Ｆ）×Ｉ

WH_2O=-（△HH_2O／２Ｆ）×Ｉ　　Wex=Wout-Wｊ

η=Wex-Win=0　　η=Wex／Win＞0

Fig.1 Energy balance in electrolysis of (A) H_2O and (B) D_2O.

電解液として0.1MLiOD／D_2O及び0.1MLiOH／H_2Oを用いた場合の電解時間に対する過剰熱効率をそれぞれFig.2a及びFig.2bに示す。重水の電解において、電解開始46時間後の過剰熱効率は最大で13～42%、また143時間後では0～27%であった。また、パラジウム電極を電解液から半分出した場合及び電解液中に完全に浸して電解を行った場合のどちらの場合にも過剰熱が観測された。Fig.2aにおいて、電解開始後２日目と６日目に観測された過剰熱はそれぞれ約1.8及び1.2W／cm^3と計算された（入力電力；4.3W／cm^3）。また、 Fig.2bに示されているように比較実験として軽水を電気分解した場合の過剰熱効率は最大で約8%であった。 ファラデーの法則から予想される気体の発生量（Ncalcd）と観測された気体の量（Nobsd）の比（Nobsd／Ncalcd）を計算したところ、電解初期においてこの比が小さいのは、発生した重水素あるいは水素が陰極に吸蔵されているためと考えられる。[2)]電解開始71時間後では、パラジウム電極を電解液から半分出した場合および電解液中に完全に浸して電解を行った場合のどちらの場合でも、通電量当りの重水素あるいは水素と酸素の発生はほぼ理論値に等しく、電解中の重水素－酸素の再結合反応はほとんど起きていない。電解中の再結合反応による発熱量の観測された過剰熱に対する寄与は最大でも数%以下であることがわかった。以上、開放型熱量測定システムを用いて過剰熱と思われる結果が得られているが、熱収支の計算を単純化し、またより精密な測定を目的として完全密閉型熱量測定システムを用いて現在実験を進めている。

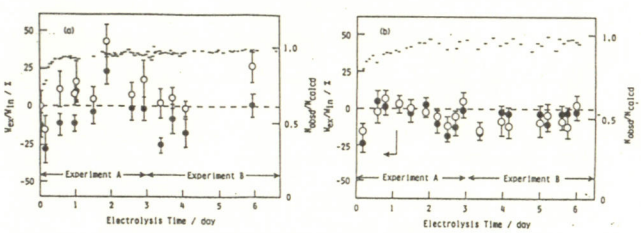


Fig.2 Energy balance for water electrolysis with Pd cathode in (a) 0.1MLiOD/D_2O and (b) 0.1MLiOH/H_2O.
In Experiment A the lower half of and in Experiment B whole Pd cathode was soaked in the electrolyte solution.

1) N.Oyama,et al. Bull.Chem.Soc.Jpn.,in press.
2) N.Oyama,N.Yamamoto,O.Hatozaki and T.Ohsaka, J.J.App.Phys, 29,L818(1990).

リチウムを含む溶液中でのパラジウムカソードの特性

2D07

（横浜国大・工）　○五十崎　義之、　神谷　信行、　太田　健一郎

Electrochemical behavior of Pd cathode in the solutions containing lithium

○Y.ISOZAKI, N.KAMIYA and K.OTA (Yokohama Nat. Univ.)

【目的】

パラジウム電極への水素あるいは重水素の現象を理解するうえで、電極過電圧あるいは（重）水素発生反応機構は重要ポイントとなる。当研究室において、パラジウムカソードの過電圧を評価したところ、アルカリ中でもリチウムを含む溶液では他と異なった特異な挙動を示すことが判ってきた。本研究においては、他のいくつかの電気化学的方法でパラジウムカソードの挙動を、軽水溶液中あるいは重水溶液中で追求し、比較検討することを目的とした。

【方法】

作用極として使用したパラジウムは純度99.98%、直径1mmのもので、長さ約20mmとし、これを銅線に溶着し、テフロン性熱収縮チューブで面積規制を行なった。対極は直径1mmの白金線である。参照電極としては軽水中では可逆水素電極(RHE)、重水中では重水素化パラジウム(PdDx)、あるいは可逆重水素電極(RDE)を用いた。このRDEのための重水素ガスは、日本電池（株）製電解セルで重水を電解して得た。溶液としては、LiOHあるいはLi_2SO_4の軽水溶液、LiOD、Li_2SO_4の重水溶液を用いた。いずれも電解前に不純物を除くため予備電解を行なった。温度は25℃とした。

測定としては定常的な水素あるいは重水素過電圧、サイクリックボルタメトリー、周波数応答分析器を用いた交流インピーダンスを求めた。

【結果および考察】

電気化学計測の一つのポイントは参照電極にある。重水中で良く用いられるPdDx電極は安定性に問題があり、特にアルカリ中では電位のずれが大きい。今回試作した可逆重水素電極は、先の電気化学協会第57回大会で発表したものに改良を加えたものである。この妥当性を評価するために1M硫酸中で作動させたところ、従来用いているRHEに対し1mV以下のずれしか示さず、さらに長時間運転でも安定であった。したがって、可逆重水素電極として充分に機能すると判断した。

この可逆重水素電極を用いて硫酸リチウム重水溶液中のパラジウムカソードの過電圧を測定したが、アルカリの場合とは異なり、バラツキが大きく顕著な濃度依存性は確認できなかった。このバラツキの原因は電極近傍における緩衝作用の不足が原因とも思われるが、目下検討中である。

Fig.1に、1Mの水酸化リチウム軽水溶液中のパラジウム電極のサイクリックボルタングラムを示す。硫酸中あるいは水酸化ナトリウム中と大きな差はないが、0.35V付近に小さなピークのあることがわかる。これは、硫酸リチウム中でも見られたものであり、溶液中のリチウムと関係があるように思われる。

Fig.2には、0.1Mの硫酸リチウム重水溶液中における交流インピーダンス測定の結果を示す。重水溶液中において、通常は、半円を描くだけの単純な結果が得られることが多い。しかし、再現性はないものの、時には誘導成分が回路に含まれているこのような挙動を示すことがあった。この原因についても目下検討中である。

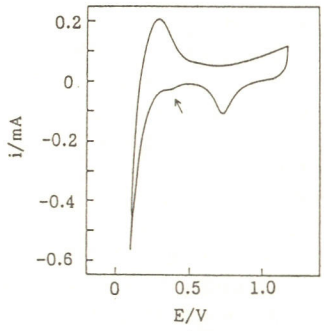


Fig.1 Cyclic voltammogram of Pd in 1M LiOH

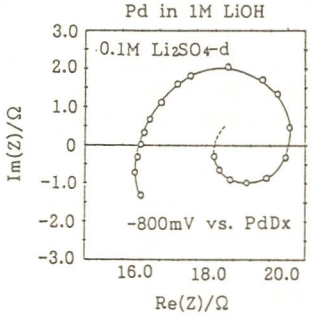


Fig.2 Impedance plots for Pd

水酸化リチウム水溶液中におけるパラジウムカソードの水素発生反応

2D08

（横浜国大工）○苅込時夫　神谷信行　太田健一郎

Hydrogen Evolution Reaction on Pd Cathode in LiOH Solution.

○ T.Karikomi, N.Kamiya, K.Ota (Yokohama Nat. Univ.)

【目的】　電解によるパラジウムへの水素吸蔵現象を理解する上でパラジウム電極上での水素発生反応機構を解明することは重要なポイントである。 この反応素過程としてはVolmer機構 Heyrovski機構、Tafel機構が言われているが、本研究においては水酸化リチウム中、Ｐｄ極上の水素発生の過電圧の温度依存性を延与等の方法[1]を用いて測定し、反応機構を検討する事を目的とした。

【実験方法】 試料電極には 厚さ５μｍ（５ｍｍ×５ｍｍ）のパラジウム箔を用いた。測定セルはアルカリによる溶解の影響を防ぐため、アクリル材で作成した。対極は白金、参照電極は可逆水素電極（ＲＨＥ）とし、試料溶液は窒素ガスで脱酸素をして測定した。 測定は矩形波電流の通電時と遮断時の電位変化より、 全過電圧と再結合過程の過電圧を求めた。 電解液には水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）水溶液を用い。 電流密度として２００ｍＡ・ｃｍ$^{-2}$から０.０２ｍＡ・ｃｍ$^{-2}$の間で、 温度は６５℃より１０℃の間で電解を行った。

【結果および考察】 図のａ，ｂに各々１ＭＬｉＯＨ中でのＰｄカソードの全水素過電圧（η）ならびに電流を遮断して得られる再結合過程の水素過電圧 （η_2'）のターフェルプロットを１０、２５、５０、６５℃について示す。この図からη、η_2'のプロットとも各温度で２本の直線から成っていることが判る。この傾きは η については電流密度の低いところで １２０～１３０ｍＶ／ｄｅｃ、高い所で１８０～２００ｍＶ／ｄｅｃである、η_2'については電流密度の低いところで６０～８０ｍＶ／ｄｅｃ、高いところで １２０～１５０ｍＶ／ｄｅｃである。全過電圧ηに占めるη_2'の割合が大きく 、８０％前後であることが判る。 すなわち吸着水素の生成過程よりも、脱離過程の反応抵抗が大きいと判断できる。 しかしこれらのターフェル線の傾きを考えると、単純にVolmer-Tafel機構では説明は出来ない。これらの範囲では、Ｐｄ電極に対し溶液中のＬｉが吸着あるいは合金形成といった形で影響を与えていると思われるが、合金形成の確たる証拠は現段階では示すことはできない。

1) M.ENYO, "Comprehensive Treatise of Electrochemistry" Vol.7,p.241 Plenum,N.Y.(1983)

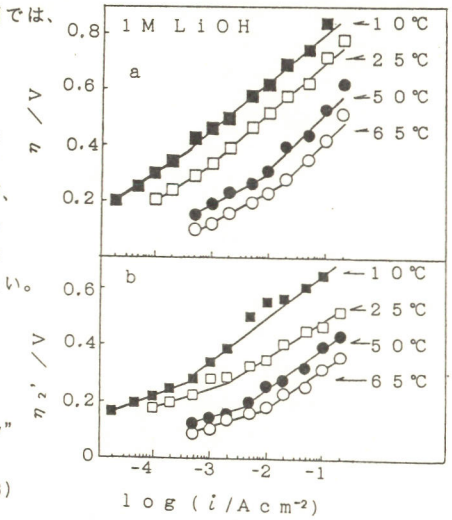


Fig. Tafel plots of HER on Pd cathode in 1M LiOH.

Ｐｄ電極中のトリチウムの挙動

2D09

（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++、新倉宏*、　○野川憲夫、野村貴美+、村林眞行*

Behavior of Tritium in the Pd Electrode

(Yokohama National Univ.*, The Univ. of Tokyo) K. Itoh*, E. Kikuchi, H. Saito, H. Niikura*, N. Nogawa, K.Nomura, M. Murabayashi*

（目的）　重水をパラジウム（Ｐｄ）陰電極を用いて電解すると、中性子のほかにトリチウム（Ｔ）が観測されたとの報告がある。我々は、Ｐｄ電極で生成するかもしれないＴがどのような挙動を示すかを予測するために、トリチウムチャージした種々のＰｄについて室温時と800℃までの昇温時におけるＴの放出を観察した。

（実験）　箔(5×5×0.0125㎜)、板(5×5×0.7)、棒(3φ×9ℓ)の３種の購入時のままの未処理の試料と、それを熱処理(0.1 Torr、800℃、8時間）した試料について、0.1M NaOHのトリチウム水（3.7 GBq/cm³）中で0.1～1 mA/cm²の電流密度で5～30分のトリチウムチャージをおこない、ＰｄにＴを導入した。水およびメタノールで洗浄したＰｄをヘリウム気流中に置き、室温時と800℃までの昇温（10℃/minの加温速度）時に放出されるトリチウムガス（ＨＴ）とトリチウム水（ＨＴＯ）を下記の方法で分別測定した。ＨＴはブタンを計数ガスとした比例計数管（同期加算型、RGC-212型、Aloka社）で測定し、ＨＴＯは10分間隔で1gの過塩素酸マグネシウムを用い連続吸収し、これに2mlの水と10mlのACS-Ⅱ（Amersham社）を加えて溶解後液体シンチレーションカウンタで測定した。またトリチウムチャージ後、0.1M LiOH中で100および4mA/cm²の電流密度で連続電解をおこない、電解液中に放出されるＴを測定する実験もおこなった。

（結果）　熱処理をおこなったＰｄ板を1 mA/cm²の電流密度で30分通電した場合の室温時のＴの放出過程をFig.1に示す。1、3、5、10、30分のチャージ時間についてＨＴＯとＨＴの放出量を比較すると、チャージ時間が長くなるにつれＨＴの割合が高まった。また、熱処理したＰｄについて1mA/cm²の電流密度で5分間のチャージをおこなった場合の昇温時に放出されるＨＴの放射能変化をFig.2に示す。箔は40～60℃、板は160～180℃、棒は200～210℃に、放射能のピークが観測された。なお、未処理の試料では、ピークより高温側でもＨＴＯとＨＴの放出が見られた。トリチウムチャージ後1、8、24、72時間室温で放置した各試料の加熱結果を比較すると、放置時に放出されるＴの割合は低温側程多かった。またトリチウムチャージ後0.1M LiOH中で100mA/cm²の電流密度で3日間電解すると、電解液中には電解初期にのみ放射能が検出された。これは、Ｐｄの表面に付着したＴが電解液へ溶出するためと考えられ、電解中のＰｄ内部のＴは電解液に浸出しにくいことを示す。4mA/cm²の電流密度の場合には、3日間の電解中電解液に放射能が検出された。

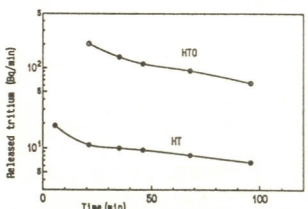


Fig.1 Release rate of tritium at room temperature

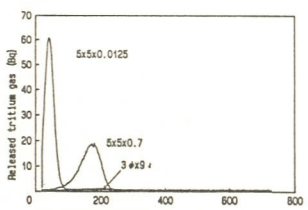


Fig.2 Release rate of tritium gas by heating

特2D10

重水－パラジウム系電解による放出中性子スペクトル

高橋亮人（大阪大工）

Emitted Neutron Spectra from D_2O-Pd Electrolysis Cell

Akito Takahashi (osaka Univ.)

１）はじめに

“常温核融合”の真否については、本年３月のユタの会議で、発熱，トリチウム異常発生，中性子発生について、現象の存在を示すかなりの結果が発表されたにもかかわらず学界全体としては、否定的空気が根強い。 筆者らは、パルス電解法を用いて、いわゆる“Ｊｏｎｅｓレベル”のＤ－Ｄ反応による２．４５ＭｅＶ中性子を“肯定的”に検出したとの報告を以前本学会で行なった。 今回、より長時間（１５週以上）の実験で、電流強弱パルスの条件・ＬｉＯＤ濃度を変化させて、放出中性子スペクトルの測定を主にした研究を行なった[1]。

２）実験条件

電解セル（分離形）と中性子計測システム（ＮＥ２１３と ^3He）は前回までに報告したのと同じものを用いた。 電解液は５００ｍｌのD_2O に０．２～０．６ｍｏｌ／ℓのＬｉＯＤを溶かして用いた。

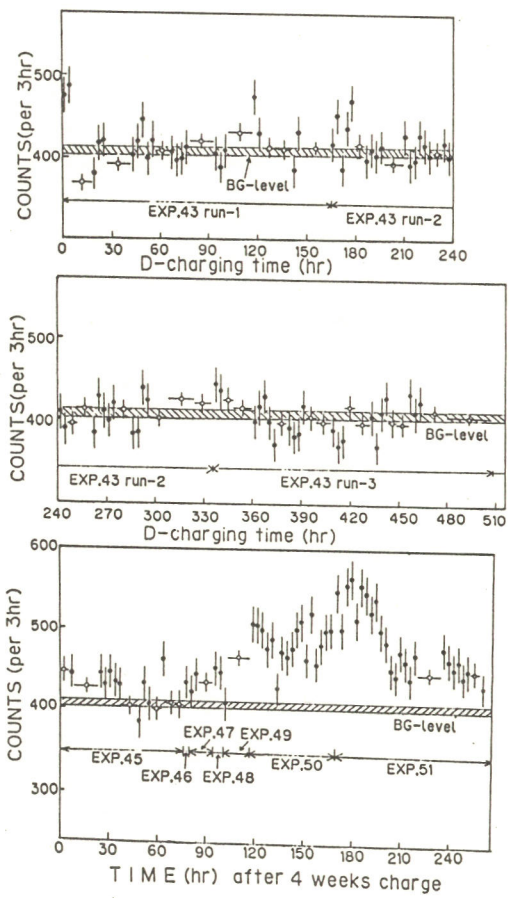
Ｐｄ陰極としては；Ｅｘｐ．４３～Ｅｘｐ．４９では１０ｍｍ径×５ｍｍ厚で０．５％のＡｇを不純物として含むものを用い、Ｅｘｐ．６４からは１０ｍｍ径×３０ｍｍ長で純度９９．９９％のものを用いた。 パルス運転条件は、Ｅｘｐ．４３～Ｅｘｐ．４９については、I_A/I_B＝０．８Ａ／０．５Ａ，T_a/T_b＝２．２５分／２．２５分とし、ＬｉＯＤは０．２ｍｏｌ／ℓである。 Ｅｘｐ．５０～Ｅｘｐ．５６については、I_A/I_B＝～１．３Ａ／０．２Ａとし、T_a/T_bはＥｘｐ．５１から８．５分／８．５分とした。 Ｅｘｐ．５７～Ｅｘｐ．６３には直流運転も交えている。 Ｅｘｐ．６４以後は、Ｐｄ新電極に換え同様なパルス電解を行なった。Ｅｘｐ．５０～Ｅｘｐ．５６ではＬｉＯＤ濃度を変化させた。

３）結果

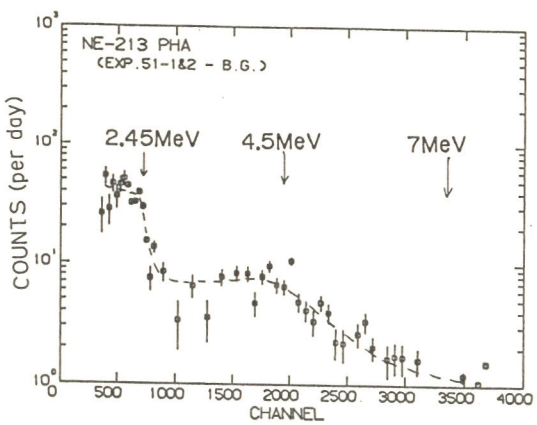
ＮＥ２１３による計数率の経時変化を一部について、Ｆｉｇ．１に示す。 Ｅｘｐ．５０～Ｅｘｐ．６１で明らかな余剰中性子数を記録した。 Ｅｘｐ．５１の中性子スペクトル（まだ波高分布データ）をＦｉｇ．２に示す。 ２．４５ＭｅＶ中性子が非常にはっきり測定されている。 ３～８ＭｅＶ領域の高エネルギー成分の測定結果は驚くべきものであり、３Ｄ反応の可能性を示している[1]。 この結果はＥｘｐ．５４（Ｅｘｐ．５１と同条件）で再現され、Ｐｄ電極を取り換えた実験（Ｅｘｐ．６４～Ｅｘｐ．６６）でも再三にわたり再現している。２．４５ＭｅＶの成分と３～８ＭｅＶの成分の比は実験条件（又は経時変化かもしれない）により異なり、Ｅｘｐ．５７～Ｅｘｐ．６１では、２．４５ＭｅＶ成分のみである。 Ｅｘｐ．６４～Ｅｘｐ．６６では、２．４５ＭｅＶ成分の強い時間帯と３～８ＭｅＶの強い時間帯が現れるという経時変化を観測している。

トリチウム発生についても、一週間毎の電解液のサンプリングとＬＳＣ法により測定を行なっている。 明解な結果は未だ得られていない。

１）A.Takahashi et al.:J.Nucl.Sci.Tech.,27[7],663(1990)



Ｆｉｇ．１ ＮＥ２１３による中性子計数率の経時変化



Ｆｉｇ．２ Ｅｘｐ．５１の余剰中性子に対応するＮＥ２１３の波高分布（反跳陽子スペクトル）：波高（ｃｈａｎｎｅｌ）についての微分形がほぼ中性子スペクトルとなる。

E 会 場

工業電解

1E03～1E08

化合物半導体

2E03～2E07

磁性材料・磁性素子，エレクトロセラミックス

2E09～2E12

溶液，溶融塩

2E17～2E24

1E03

リチウム塩水溶液の電解によるオゾン生成

（横浜国大工）　○鈴木　匠、神谷　信行、太田　健一郎
Electrolytic ozone generation in lithium containing solutions
○T.Suzuki, N.Kamiya, K.Ota (Yokohama Nat. Univ.)

1. 目的

強い酸化力を有すオゾンは水処理、空気浄化、医療分野などに応用されている。今後、オゾンの用途はますます増えていくと思われるが、その製造法で最近注目されている方法にオゾンの電解による製造法がある。

本研究では電解質を過塩素酸リチウム、電極として二酸化鉛を用いてオゾンの生成挙動を電位との関係を調べることを目的とした。

2. 実験方法

電気分解は定電流で行った。電解質は過塩素酸リチウム、電極は１Ｍ硝酸鉛溶液中でアノード電着させた二酸化鉛を用いた。電解条件は液温０℃～４０℃、電流密度０．２～２．０Ａｃｍ$^{-2}$、電解質濃度は１Ｍ～３Ｍで行った。オゾンの定量はオゾンメーター（吸光光度計）を用い、電極電位は可逆水素電極（ＲＨＥ）を基準にして測定した。

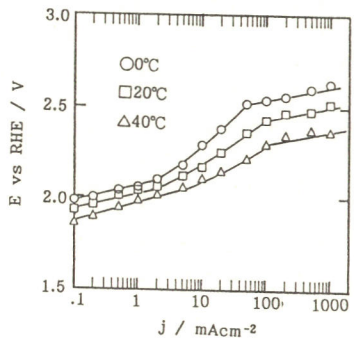


Fig.1 Tafel plots in 1M $LiClO_4$ on PbO_2

3. 結果と考察

Ｆｉｇ.１は１Ｍの過塩素酸リチウムでの二酸化鉛電極のターフェルプロットを示す。この図より二酸化鉛電極においても低電流密度と高電流密度の二つのターフェル領域との間に過渡領域あることがわかった。この様な分極挙動は過塩素酸、過塩素酸ナトリウムを白金電極で電解した場合も観察された。オゾンは高電流密度の領域で生成されていた。また、低電流密度ののでｂ係数はいずれの液温でも約１２０ｍｖ／ｄｅｃ．であり、この領域では通常の酸素発生反応が起こっていると思われる。この図によればオゾン生成効率は１～４％とそれほど良くないが高電流密度ほど良くなるという、他の電解質／電極と同様の傾向を示している。しかし、その温度依存性には特徴がある。

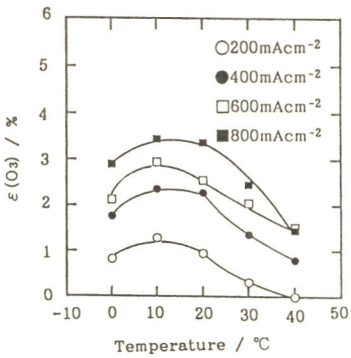


Fig.2 Ozone yield in 1M $LiClO_4$ on PbO_2

Ｆｉｇ.２はオゾン生成の電流効率ε（O_3）と温度の関係を示している。一般にオゾンは定電流電解では液温を低くすることにより多く生成するが、この図より常温付近でも生成効率に極大値を生じることがあることがわかった。

1E04

硫酸溶液中への有機物添加による酸素発生反応に対する影響

（横浜国大・工）　○相原　茂、河村　正敏、太田　健一郎、神谷　信行
Effects of organic compounds on electrolytic oxygen evolution in H_2SO_4 solution.
○S.AIHARA,M.KAWAMURA,K.OTA and N.KAMIYA (Yokohama Nat.Univ.)

1. 目的　前回、硫酸溶液中にニトリル類を添加した場合に、白金アノードが異常消耗を受け、同時にアノードでの酸素発生効率が硫酸のみの溶液の場合に比べてかなり減少している事を報告した。今回は更にニトリル以外の有機物を添加した場合も含めて、その時の酸素発生効率やその機構について報告する。

2. 実験　電解液には1M-硫酸または様々なpHに調製した溶液に、1Mになるように有機物を加えたものを用いて無隔膜定電流電解を行った。このとき電極の消耗は電解前後の電極の重量変化で測定し、電解により発生する気体生成物はガスクロマトグラフィで分析定量を行った。

3. 結果及び考察　白金アノードを用いた電解で、電解液として1M-硫酸溶液中に様々な有機物を添加した場合の酸素発生効率とその時の白金アノードの消耗原単位(Uc)を表に示した。これより硫酸溶液のみの電解ではほぼ100%に近い酸素発生効率が得られ、消耗量も5μg／Ahと少ないが、有機物を添加すると酸素発生量は減少し、消耗量は逆に増加している事がわかる。一方、塩化ナトリウムを含む硫酸溶液では塩素発生が主に起こり、電極消耗も硫酸のみの場合とほぼ同じであるが、その系に有機物を加える事により電位は上昇し、消耗量も増加した。しかし硫酸に有機物を加えた系に比べれば有機物添加の効果は極めて小さい事がわかった。

また1M-硫酸溶液中に1M-アセトニトリルを添加した系で全電流と酸素発生の電流を電位に対して調べた結果、アセトニトリルを添加した場合の酸素発生電位は硫酸のみの場合に比べておよそ0.6Vも上昇している事がわかった。これは酸素発生反応がかなり厳しい条件で行われている事を示している。このとき硫酸におけるターフェルプロットは $E = 1.99 + 0.091 \log i$ であり、アセトニトリル添加時の電位になるまでターフェルプロットを延長すると、電流密度としては約10^6倍になる。このことはアセトニトリル添加により、酸素発生に関わる白金電極の表面が極端に減っていると考える事もできる。

更にアセトニトリルを含む溶液のpHを変化させた実験では、中性に近づくほど酸素発生反応の効率は低下し、消耗量も減少する事がわかった。一方、酢酸を1M-硫酸及び1M-水酸化ナトリウムに添加した溶液での酸素発生は高効率で生じているのにもかかわらず、コルベ反応の条件、すなわち酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液のように中性付近の条件では、酸素発生はほとんど起こらず、二酸化炭素とエタンがほぼ100%の効率で得られた。このときの白金アノードの消耗は前者では200～500μg/Ah、後者では硫酸のみの場合と同程度であった。以上のことから中性付近では白金の表面を覆っている酸化層が極めて強い耐食作用を持っていると思われる。

Table　O_2 evolution and dissolution of Pt anode

solution	O_2 C.E. %	Uc μg/Ah
1M H_2SO_4	97.3	5
1M H_2SO_4 + 1M CH_3CN	29.7	860
+ 1M CH_3COOH	67.5	540
+ 1M CH_3OH	18.9	150
0.1M H_2SO_4 + 1M CH_3CN	34.2	1250
1M Na_2SO_4 + 1M CH_3CN	24.1	690
1M NaOH + 1M CH_3CN	23.6	1935
* + 1M CH_3CN	–	30
* + 1M CH_3COOH	–	60
* + 1M CH_3OH	–	40

*: 1M H_2SO_4 + 1M NaCl

La－Ni－Co酸化物電極における酸素発生
――活性のpH依存性ならびに電極の耐食性――

1E05

東京理科大学　理学部　　○長沼　啓一，橘　孝二

On Catalytic Activity of La-Ni-Co Mixed Oxide Electrodes on O_2 Evolution
－ pH dependence on the activity and dimensionaly stability of electrodes －

K.Naganuma , K.Tachibana　　(Science University of Tokyo)

【目的】　酸素発生用電極として、先に我々はLa-Ni-Co混合酸化物を取り上げ、アルカリ水溶液中での触媒活性のLa添加比や焼成温度依存性を調べ反応機構の推定を行った[1]。本研究では中性及び酸性水溶液中における触媒活性と酸や Cl^- に対する耐食性についても検討した。

【方法】　La-Ni-Co混合酸化物は、それぞれの硝酸塩の混合水溶液([La] : [Ni] : [Co] = 0.625:1:2)にNaOH水溶液を滴下して得た混合水酸化物の懸濁液を凍結乾燥法により粉体化し、空気中、600℃で 5hr 焼成して調製した。このLa添加比と焼成温度はアルカリ水溶液中で触媒活性最大を与えたものである。粉体は、直接SUS304か Ti のメッシュに約300kgw/cm²の圧力でプレス成形し、試料電極とした。

酸素発生に対する触媒活性評価は定電位分極によった。アルカリ水溶液としては0.1～2.0M KOH 、中性及び酸性溶液としては 0.5M の NaCl 及び Na_2SO_4 水溶液をpH 2～9の所定の値に調整して用いた。触媒活性は一定過電圧における電流密度、Tafel直線を過電圧ゼロに外挿して得る交換電流密度の比較により評価し、反応機構は Tafel slope の値、Tafel領域の電流値の濃度依存 $(\partial \log i/\partial \log C)_E$、及び電位の濃度依存 $(\partial E/\partial \log C)_i$ より推定した。耐食性の評価は電位掃引の繰り返しや、定電位下における電流の時間変化、ならびに成分溶解の有無から調べた。

【結果】　アルカリ水溶液中での酸素発生反応は既に詳細に調べられ、反応機構が提出されている。ここでは特に中性から酸性溶液での挙動を、アルカリ水溶液でのそれと比較して述べる。(Fig.1)

触媒活性：中性から酸性溶液での交換電流密度はアルカリ水溶液よりも大きくなるが、高過電圧側での電流密度は中性溶液ではむしろ低下した。

反応機構：アルカリ水溶液での Tafel勾配は約60mv/decade であったが、pH 2～4 及び pH 6～9ではそれぞれ 120±30,150 ±30mv/decade となった。アルカリ水溶液中での律速段階、$M(O^-)_{ads} \rightarrow M(O)_{ads} + e$ （Mは活性サイト）とは明らかに異なる。詳細な反応機構は検討中である。

耐食性：広範囲にわたる電位掃引の繰り返しに対して分極曲線は低電流側へとシフトしたが、定電位電解では安定した電流値をとる。また電極成分の溶け出しが確認されることもあったが、pHとの関連は無かった。特に、Cl^- の存在下でも電極の溶け出しは増大せず、食塩水電解にも有望と考える。

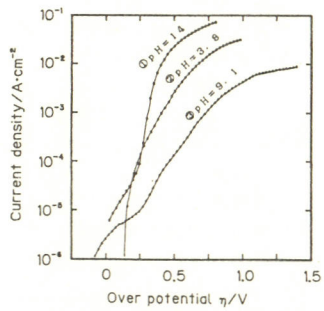


Fig. 1　PH dependence of anode polarization curve on La-Ni-Co oxide electrode

1)橘，鶴野，第36回腐食防食討論会講演集，p.191,B114(1989).

ナフィオン被覆ガス拡散電極の水素発生特性

1E06

（山梨大工）○島方正行、鈴木祐治、古屋長一

Performance of hydrogen evolution on Nafion coated gas-diffusion electrode

M. Shimakata, Y. Suzuki, N. Furuya (Yamanasi Univ.)

［目的］陽極及び陰極で，それぞれイオンの酸化，水素発生する系では，陽極で酸化されたイオンが陰極で還元されないように，陰極液と陽極液をイオン交換膜で隔てることが必要である。ここでイオン交換膜をガス拡散電極に被覆でき，水素発生が可能であれば，従来の陰極とイオン交換膜を兼ね備えることができる。これにより陰極液を流す必要がなくなり槽構造も簡単になると期待される。ここでは，ナフィオンをガス拡散電極に被覆し，鉄イオン(Fe^{2+}/Fe^{3+})溶液での水素発生に対する特性を求めた結果を報告する。

［実験方法］ガス拡散電極は反応層と集電体入りガス供給層とからなる。触媒として白金を0.56mg/cm²を担持した後，液体ナフィオンを塗布し，乾燥させ，ナフィオン塗布ガス拡散電極を得た。膜厚は塗布量で制御した。作動面積12.56cm²の作動電極と対極（白金網）間の電解液室に、パルスポンプにより1.5M $FeCl_2$ + 1.5M $FeCl_3$ + 2M HClを一定の流速で供給した。電解液温度は約 30 ℃である。水素発生速度は質量流量計で測定した。

［結果］ナフィオン未塗布及び塗布ガス拡散電極の水素発生反応に対する電流－電位曲線をFig.1に示す。ナフィオンを0.6mg/cm²塗布した電極は未塗布ものより水素発生に対して活性であることが分かった。この原因としてナフィオンを塗布すると高濃度の鉄イオンが触媒の白金近傍に存在しなくなるためと考えられる。さらに，塗布量を増やすとイオン交換膜がガス拡散電極から剥離するために過電圧が急上昇した。Fig.2にこれらの電極の水素発生効率を求めた結果を示す。ナフィオン未塗布ガス拡散電極では低電流領域に於てFe^{3+}の還元が進行するために水素の発生が抑えられる。しかし，高電流密度になるとFe^{3+}の拡散速度が限界となるので水素の発生割合が大きくなる。ナフィオンを被覆すると未被覆に比べ全ての電流密度において水素発生効率が大きくなっている。ナフィオンの塗布量が大きいものほどより高い効率を示すことが分かった。ガス拡散電極に微量のナフィオンを塗布することでイオンの拡散を抑え，水素発生効率を上げる効果が確認できたが，さらに被覆方法，ガス拡散電極からのナフィオンの剥離対策が必要である。

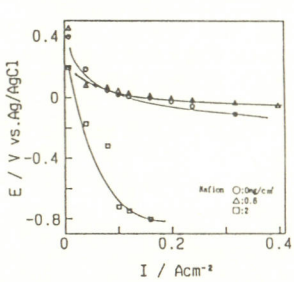


Fig.1

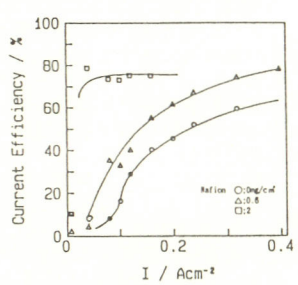


Fig.2

固体高分子電解質型塩酸合成装置

1E07

山梨大学工学部　○鈴木祐治，古屋長一

Hydrochloric acid synthesis using solid polymer electrolyte.

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

［目的］前回報告した塩酸合成装置は，2枚のガス拡散電極を対向させ 1mmの極間を電解液室とした．ここに純水，または塩酸を供給しH_2と Cl_2を反応させ HClの合成と電力の回収を行った．今回は固体高分子電解質と 2枚のガス拡散電極を接合し，塩酸合成装置を作製した．その装置の性能を検討した結果を報告する．

［方法］固体高分子電解質として使用したのはナフィオン 117である．ガス拡散電極はカーボンブラックとＰＴＦＥから作製した原料を，微粉化した後ホットプレスして作製した．触媒として水素極には白金を0.56mg/cm²担持した．塩素極は白金とイリジウムをモル比で 7:3，合わせて 1mg/cm²となるように担持した．作動面積は12.25cm²である．この電極にナフィオン膜を挟み，180 ℃でホットプレスして接合した．これをチタン製のセルで挟み，電極背面に大気圧の水素，塩素，純水を供給した．作動温度は60～110 ℃である．

［結果］Fig.1 に槽の電流密度と出力電圧の関係を示す．槽の作動温度が高いほど出力電圧，限界電流が大きくなる．開回路電圧は60℃で1.19V，110℃で 1.13Vとあまり変化しない．電流密度0.1A/cm²における電圧出力は約0.8Vである．

電圧出力が低いのは，ガス供給層があるため合成された塩化水素がナフィオン膜表面から除去され難いからと考え，これを改善するため，塩素極を反応層だけにした．これによって生成した塩化水素が水に吸収，除去され易くなると思われる．その結果をFig.2 に示す．電流密度が0.1A/cm²における電池電圧は0.85V となりガス供給層がある場合より，50mV向上したが，限界電流は低下した．これはガス供給層をなくしたので塩素の供給が阻害されたためと考えられる．Fig.1,FiG.2 の上部に従来法で塩素極触媒に白金－イリジウムを使い，塩酸濃度 10Mの電流－電圧曲線を表示してある．これに比べるとどちらの場合も低い性能しか示していない．電解質として液体を用いた場合は，電解液に塩化水素が容易に溶解して電解槽から出て行くことができる．これに対し本装置では，生成した塩化水素がナフィオン膜と塩素極の界面から排出され難い．この点について改善が必要である．

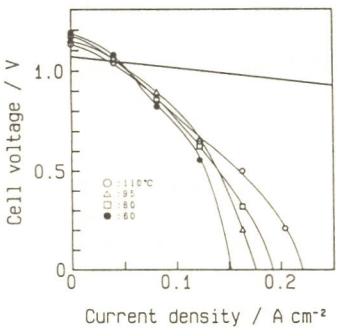


Fig.1

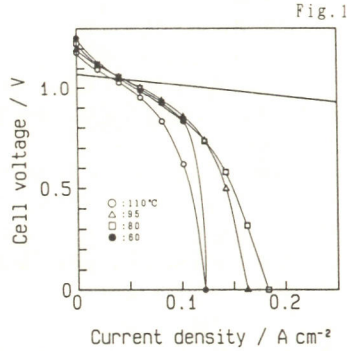


Fig.2

固体高分子電解質型水素精製昇圧装置

1E08

（山梨大工）　○住友大輔、古屋長一

Hydorogen purification system using solid polymer electrolyte

(Yamanashi Univ.) D.Sumitomo, N.Furuya

［目的］　前回はガス拡散電極とイオン交換膜(Nafion)とを接合したＳＰＥ電極をもとにした水素昇圧装置の昇圧性能を報告した。今回は陽極室に不活性ガスと水素の混合ガスを供給し，陽極で水素を酸化，陰極で水素を発生させることで精製と昇圧機能を持たせた結果を報告する。

［実験方法］本装置は厚さ0.17mmのNafion117膜に12.25cm²の作動面積を持つ、２枚のガス拡散電極を接合したＳＰＥ電極を真鍮製セルで挟んだ構造である。陽極室に供給する被精製ガスはH_2と不活性ガスの混合ガスで500ml/minと定流量とした。混合比はH_2:不活性ガス＝8:2、6:4、5:5、4:6、2:8 と変化させ、水とともに供給した。不活性ガスはN_2、CO_2である。装置の運転はセル温度を35°C～95°Cの間で変化させ、それぞれの被精製ガスを陽極に流し浴電圧－電流密度の関係を測定した。陰極で精製された水素の圧力制御は圧力計とリーク弁を用いて行なった。発生水素の分析はガスクロマトグラフィーを用いた。

［結果］Fig.1に不活性ガスをN_2としたときの浴電圧－電流密度の関係を示す。陽極に純水素を供給した場合の関係は、ほぼ直線的であり0.5A/cm²で140mV、1.0A/cm²で320mV、1.5A/cm²で630mVとなった。N_2の割合を大きくしていくと限界電流密度が徐々に小さくなり、H_2:N_2=2:8～6:4では限界電流密度がほぼ水素濃度に比例している。この図から混合比がH_2:N_2＝8:2～4:6までであれば0.7A/cm² の電流密度で運転できることが分かる。Fig.2 には不活性ガスをCO_2としたときの浴電圧-電流密度の関係を示す。この場合もN_2 と同様な関係となっている。しかし、不活性ガス成分がN_2 の場合と比較すると同じ電流密度に於てCO_2 の方が浴電圧が少し高い。これはCO_2はN_2に比べ細孔中の拡散係数が小さいため、H_2の拡散が妨げられたためと考えられる。発生水素の純度はN_2を不活性成分として用いた場合は約 99%であるがCO_2 を用いた場合は被精製ガスの混合比および運転温度を変化させても99.99%以上であった。

95°Cにおいて昇圧運転させた結果、水素濃度が40% で20atm、80% で30atm まで昇圧が可能であった。昇圧時には常圧時にくらべ槽電圧は減少する。

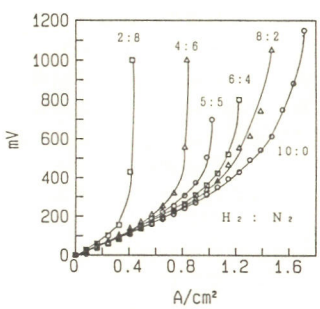


Fig.1

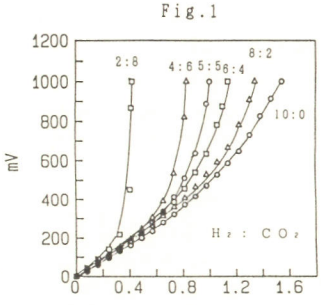


Fig.2

P(VDF·TFE)/半導体接合系の電気特性

2E03

横浜国立大学工学部　°弘永万人，中西和美

Electrical Properties of P(VDF·TFE)/Semiconductor System

K.Hironaga , K.Nakanishi (Yokohama Nat. Univ.)

1．目的　Ⅲ－Ⅵ族化合物半導体の一つであるInSeは、層状構造を有し、層間はファン・デル・ワールス力で結合している。層状化合物のへき開面はダングリングボンドが少なく、へき開面を用いて接合系を形成するのに適している。

本研究では蒸着基板となるInSeをSSD(Synthesis Solute Diffusion)法を用いて生成し、その電気的性質を調べた。そしてInSe結晶の表面に強誘電性を有する機能性高分子の一つであるP(VDF·TFE)の膜を真空蒸着法によって生成し、P(VDF·TFE)膜のInSe基板への影響を明かにすることを目的とした。

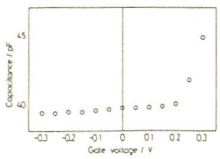
2．実験　InSe結晶の原料として、純度６ＮのInとSeを使用した。Inは温度800℃ 、圧力2×10^{-5}Torrで30分間ベイキングを行い、少量過剰のSeとともに 5×10^{-6}Torrで石英アンプル中に封入し、SSD法により反応温度540℃で150時間保持した後、急冷によって試料を生成した。

生成した試料は粉末Ｘ線回折を行い、同定し、その試料の暗導電率測定、熱起電力測定、分光感度測定、及びHall効果測定を行った。

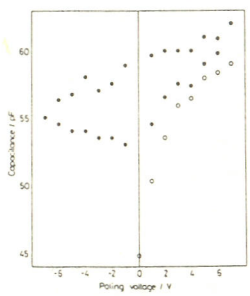
InSeのへき開面上に α-PVDFとP(VDF·TFE)の膜を真空蒸着法を用いて生成し、それぞれの接合系のインピーダンス測定、容量－電圧測定を行った。そして、P(VDF·TFE)膜に分極操作を行い、容量－電圧特性への影響を観察した。

3．結果　SSD法により生成した試料は、粉末Ｘ線回折の結果より、InSe結晶であることがわかった。得られたInSe結晶の導電型はｎ型で、室温における暗導電率、ホール係数、ホール移動度、キャリア濃度は、それぞれ 3.4×10^{-1}S/cm、590cm^{3}C^{-1}、200cm^{2}V^{-1}s^{-1}、1.1×10^{16}cm^{-3}であった。分光感度測定によって求めたバンドギャップ値は1.1eVであった。

真空蒸着法によってInSe上に生成したα-PVDF、P(VDF·TFE)の膜厚は2μmであった。P(VDF·TFE)/InSe接合系の容量－電圧測定結果は 図．1のようになった。容量－電圧曲線のゲート電圧が300mV の時の値を分極電圧に対してプロットしたものが図．2である。この様に分極電圧によって変化し、図の黒丸のようにヒステリシスを描くことがわかった。これに対して、α-PVDF/InSe接合系の場合、容量－電圧特性は図．1のようになるが、分極操作による変化は特になく、図．2 のようなヒステリシスはみられなかった。このことはP(VDF·TFE)は α-PVDFにはない自発分極を持っているので、P(VDF·TFE)膜が分極操作によって配向し、基板のInSeに影響を与えるためであると考えられる。



図．1　容量－電圧特性



図．2　容量と分極電圧の関係

強誘電性液晶と半導体との界面現象

2E04

横浜国立大学　帝京大学·　°松永郁夫,南　直樹·,中西和美

Interfacial Phenomena between Ferroelectric Liquid Crystal and Semiconductor

I.Matsunaga*,N.Minami**,K.Nakanishi* (*Yokohama Nat.Univ.,**Teikyo Univ.)

1．目的　強誘電性液晶は薄いセルの中では表面安定化され双安定性を示しメモリ効果を示し、セル電極が半導体の場合はこの分極の方向により表面電気伝導が変化するので表面電気伝導の状態にメモリ性を持たすことができる。前回の発表ではこの伝導度の値より自発分極の値を見積もったが、このメモリ性の検討のため今回は液晶セルに加えた交流電界およびこれに直流電界を重畳したものによる半導体の表面電気伝導度の変調を調べた。

2．実験　強誘電性液晶としてはスメクチックＣ*液晶の CS-1011（チッソ社）を用いた。セルはSnO_2対向電極により構成し（セル厚６μｍ）、セル表面はポリイミド処理し、ラビングしその方向が反対になるように対向させた。これに液晶を注入し、等方相の状態から５００Ｖ／Ｃｍの電界を加え１℃／ｈの速度で冷却し試料を作製した。測定はセル面に交流及び直流電界を加え、交流の振幅、周波数、重畳直流電界の強度に対するセル電極の表面電気伝導電流の変調応答をロックインアンプを用いて測定した。

3．結果　交流振幅０．５Ｖでの周波数に対する表面伝導電流の変調の位相の遅れは１ＫＨｚあたりまでは重畳直流電界が大きくなるに従って大きくなり１０ＫＨｚあたりでほぼ同じ値になることが示された（図１）。このとき重畳直流電圧が５Ｖあたりでピッチは消滅した。１ＫＨｚあたりまでは交流振幅強度が大きくなるほど表面伝導電流の変調の位相の遅れは大きい（図２）。６００Ｈｚでの交流振幅に対する位相の遅れを直流電圧０Ｖ，５Ｖについてプロットしたものが図３である。交流振幅２Ｖまでは螺旋構造がある直流０Ｖの方が位相の遅れは小さく、螺旋構造が消滅した５Ｖの方が位相の遅れが大きい。交流振幅強度が大きくなると部分的なスメクチックＣ*液晶の螺旋構造の巻きほどきが起こることによる表面伝導の変調及び双極子の応答が現れるのに対し臨界直流電界以上の印加による完全な巻きほどきでは交流振幅の強度に対する応答は変化はなくなる。さらに交流周波数が大きくなると交流振幅強度、重畳直流電圧に対して位相の遅れの違いはなくなり、１０ＫＨｚあたりで位相の遅れは最大となり、双極子の配向が追随できなくなったことによるものと考えられる。

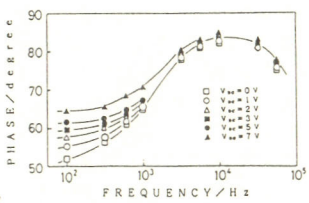


図１．周波数－位相曲線の交流振幅依存性：$V_{dc}=0.5V$

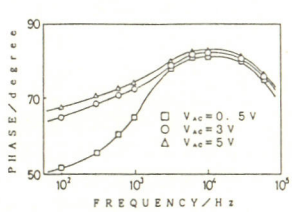


図２．周波数－位相曲線の直流電界依存性：$V_{ac}=0V$

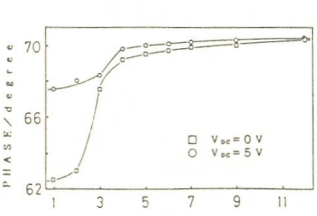


図３．交流振幅強度に対する位相の遅れ：$V_{dc}=0V$

Zn_3P_2の光導電性に及ぼす添加カルコゲン元素の効果

2E05

横浜国立大学工学部　　°今野伸幸、中西和美

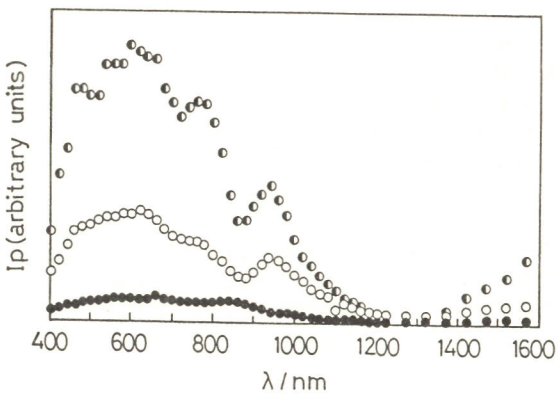
Effect of chalcogen addition to Zn_3P_2 photoconductivity

°N.Konno,K.Nakanishi (Yokohama Nat. Univ.)

1．目的　Ⅱ－Ⅴ族化合物半導体リン化亜鉛（Zn_3P_2）は、構成元素が豊富であり、直接遷移で1．5eVのバンドギャップを有することから、低価格の太陽電池材料として有望視されている。このZn_3P_2へのカルコゲン元素添加効果を、Seに引き続いてS及びTeについて行った。Seドープにより伝導型がp型からn型へと変化し、移動度が増加することに、S、Teのドープ効果を対応させ、Zn_3P_2を用いた光起電力セルの基礎的検討として、カルコゲン元素添加による光導電性への影響を明らかにすることを目的とした。

2．実験　試料の生成は、純度6NのZnとP（赤リン）を化学量論比3：2に採り、また純度6NのS、Te をZn_3P_2に対してモル比10^{-4}の濃度で、真空度5×10^{-6}Torrで石英管中に同時封入した。この石英管アンプルを電気炉に入れ、最高温度1150℃での真空融解合成後、Normal Freezing 法（降温速度4℃／1h）により結晶成長させた。生成したインゴットを測定用に成形した後、1％ブロムメタノール溶液でエッチングを施した。この試料の粉末X線回折を行い、電気的特性、分光感度特性を調べた。

3．結果　SeドープしたZn_3P_2（$m_{Se}/m_{Zn3P2}=10^{-4}$）は、Zn_3P_2と比較して伝導型がp型からn型へと変化し、移動度が増加したが、これに対し例えばSeと同一モル量のSをドープしたZn_3P_2では、SeドープしたZn_3P_2に比べ移動度は僅かに増加し、キャリヤ密度が減少している。また伝導型はn型へと変化した。暗導電率の温度依存性は、SeドープのZn_3P_2においては室温付近に浅い準位が見られたが、SドープしたZn_3P_2では見られなかった。図1に分光感度曲線を示す。SeドープのZn_3P_2は、移動度の増加により光電流値が増加したと考えられ、一方SドープのZn_3P_2ではキャリヤ密度の減少がみられ、これが光電流値の減少と対応していると思われる。



○：Zn_3P_2
◐：SeドープのZn_3P_2
●：SドープのZn_3P_2

図1．分光感度曲線

$\alpha-In_2Se_3$の振動電流と蓄熱・放熱曲線

2E06

横浜国立大学　帝京大学'　大羽隆元　°南直樹'　中西和美

α-In_2Se_3 Osillatinig Current and Heat Cycle.

T.Ooba*,N.Minami**,K.Nakanishi*(*Yokohama Nat.Univ.,**Teikyou Univ.)

1．目的　Ⅲ-Ⅵ族化合物半導体の一つであるα-In_2Se_3結晶は層状構造を有しており、そのVan der Waals結合のへき開面はダングリングボンドが少なく、へき開面を用いて有効な接合形成が考えられる。先に、このα-In_2Se_3のへき開面に直流電圧を印加した場合、振動電流が発生する現象について報告している[1]。本研究では、α-In_2Se_3結晶の振動電流の因子である相転移における、結晶内の熱収支と電流の振動との関係について検討を行った。

2．実験　α-In_2Se_3結晶の生成には、組成蒸気圧の異なる化合物の生成に有効なSSD法を用いた。組成原料として、市販の純度 6N　In、及び日本鉱業（株）製、無酸素 6N　Seを使用した。Inは使用に先立ち、真空度1×10^{-5} Torr の雰囲気で、800℃で30分間ベーキングして表面の微量酸化物の除去を行った。石英アンプルにInと、1重量％過剰Seとを3×10^{-6} Torrで封入し、温度勾配をつけた電気炉中で760℃、100時間反応させた後、急冷によって結晶を生成させた。振動電流測定は、結晶のへき開面を利用して、試料を薄く切り出して接触金属端子としてAuを蒸着して行った。これらの試料のへき開面に垂直方向に電圧を印加し、結晶を流れる電流を振動状態にして、振動電流時の印加電圧、雰囲気温度依存性を調べた。

3．結果　電流の振動現象は、α相、β相の単位時間当りの熱発生量と放熱量との平衡が相転移の臨界温度に対してどの様に対応しているかによって決まる。Fig.1にα相とβ相の温度に伴う熱発生と冷却の関係を印加電圧をパラメーターとして示した。これらの曲線は、3種類に分類できる。（A）臨界温度Tcより低い温度で発熱曲線と放熱曲線とが交わっている場合、電流の振動は起こらず熱的に定状状態となる。（B）臨界温度Tcで、α相とβ相の発熱曲線の間に放熱曲線がある場合、振動電流がみられる。このα相とβ相の発熱と放熱の3種の曲線の関係に振動電流のサイクル、電圧依存が成立している。（C）臨界温度Tcで、α相とβ相の両発熱曲線が放熱曲線の上にある場合、相変態後も蓄熱が続き試料の熱的な破壊の可能性がある。Fig.2に印加電圧6～10Vの蓄熱曲線と放熱曲線の結果を示す．8V以下では状態（A）で振動電流はみられない。9V以上で状態（B）となり、振動電流がみられる。

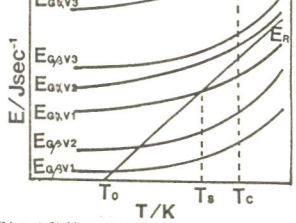


Fig.1発熱－放熱曲線，V1＜V2＜V3.

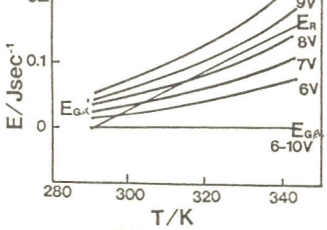


Fig.2蓄熱－放熱曲線.

1)K.Nakanishi,K.Mori,Electrochemical Soc.Proceeding of Dielectric Films on Compound Semiconductors P.321(1988).

2E07

$CuInSe_2$単結晶の表面処理による結晶表面層変化と光導電性

横浜国立大学工学部　°河田将也，中西和美

Surface Treatment and Photoconductivity of $CuInSe_2$

M.Kawada , K.Nakanishi (Yokohama Nat. Univ.)

1．目的　chalcopyrite型半導体$CuInSe_2$は、直接遷移型で0.9～1.07eVのバンドギャップを有しsolar cell用として注目されている。$CuInSe_2$使用のsolar cellでは、12%以上の変換効率が報告されており、さらに研究がなされている。基礎吸収端付近での各特性はよく研究されているが詳細はまだ曖昧である。また$CuInSe_2$は酸素中の熱処理により効率が増加するという報告がある。この原因については充分に研究が進んでいない。本研究では$CuInSe_2$単結晶をnormal freezing methodで生成した。さらに酸素処理を行ないその光導電性への影響を主に測定し表面層を調査、酸素の影響を明らかにすることを目的とした。

2．実験　純度6NのCu,In,Seにそれぞれ前処理を施し、化学量論比で石英アンプル中に真空封入した。$CuInSe_2$単結晶成長は最高温度 1150℃、徐冷速度6℃/hrのnormal freezingのルーチンを2回繰返し生成した。試料の同定は粉末X線回折により行なった。電気的、光学的測定用試料は、生成したインゴットから切りだし成形後、1%Br-MeOH溶液でchemical etchingしたものを使用した。 このas-grown試料に対し、酸素処理は同一条件の試料を1気圧 O_2雰囲気中150℃で熱処理を行なった。 これらについて電気的、光学的特性を調べ導電性について考察した。

3．結果　得られた試料の導電型はp-typeだった。室温(300K)での暗導電率(σ),キャリア移動度(μ),キャリア密度(P),また導電率の温度依存性測定より求めた活性化エネルギー(E_a)について酸素処理時間が1時間以下では酸素による影響がほとんどみられなかった。3時間以上酸素処理したものではσ、μの増加がみられた。またE_aの増加(Fig.1)は、酸素処理に伴い天然の欠陥による浅い準位が減少し新しく酸素による準位が生成したものと思われる。as-grownおよび酸素処理後の試料の相対的分光感度の測定で、光学的バンドギャップはそれぞれas-grownで0.98～0.99eV、酸素処理後0.98～1.00eVとなりガス処理による差がほとんどみられなかった(Fig.2)。

最大光電流($I_{p_{max}}$)/暗電流(I_d)比は酸素処理の前後で7.0×10^{-4}から2.3×10^{-3}へと増加した。また短波長側での光感度の減少が酸素処理後では小さくなっていた。これは酸素処理により、欠陥でのキャリアの再結合が減少しているためと考えられる。これらの測定において、酸素処理の後、水素により同様に熱処理をした結果as-grownにほぼ等しい状態まで戻り、数回のルーチンでの再現性がみられた。



Fig.1temperature dependence of conductivity

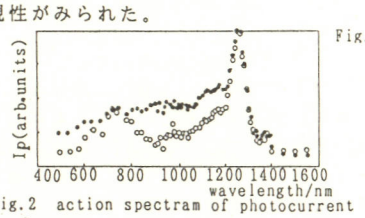


Fig.2 action spectram of photocurrent

2E08

Bi-Sr-Ca-Cu系酸化物の導伝性に及ぼす生成時の電界効果

横浜国立大学工学部　佐藤剛彦，三本杉安弘，中野淳，中西和美

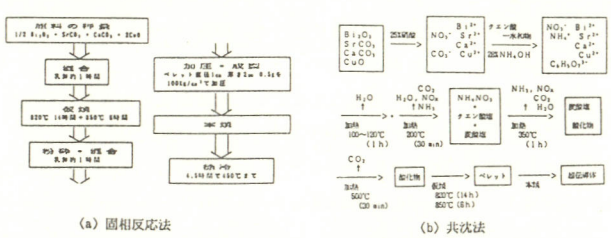
Effect of electric field on the conductivity of Bi-Sr-Ca-Cu oxides

T.Sato, Y.Sanbonsugi, J.Nakano, K.Nakanishi (Yokohama Nat. Univ.)

1.目的　Bi-Sr-Ca-Cu系における高Tc超伝導性が発見されて以来，その構造と性質について多くの研究がなされてきた。一般にこの系の超伝導体は固相反応法でつくられる。また，より均質で微細な粒子をつくるために溶液からの試料の作成法も用いられている。本研究ではBi系酸化物超伝導体を固相反応法とクエン酸塩前駆体を経由させる共沈法の２つの方法で作成し，その結晶の成長過程の比較を行うと共に各々の方法の焼成過程に電界をかけ，その焼結体の構造，及び電気的特性を調べた。

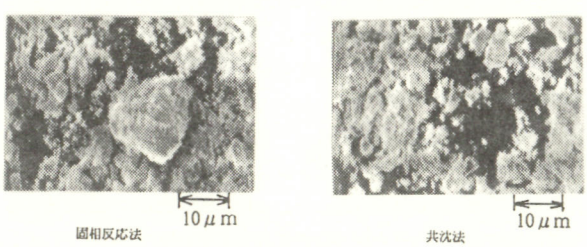
2.実験　固相反応法及び共沈法の原料として，フルウチ化学製の純度 99.99% Bi_2O_3, $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO を使用した。図１(a)のように固相反応法では上記の物質を 1:1:1:2 の割合で仕込み，粉砕混合を充分に行い，更に820℃で14時間，850℃で6時間の仮焼きを行った。共沈法では図１(b)のように，固相反応法と同じ割合で秤量し，それらを25%硝酸に溶解させ，更にクエン酸－水和物及びアンモニア水を加え撹はん混合した。これを蒸発乾固させ，固相反応法と同様に仮焼きをした。これらの仮焼き粉を本焼きし、冷却時に交流電界をかけた。以上の実験の調製段階をＳＥＭ撮影し，表面の状態を観察した。最終的に得られた試料の，電気抵抗率測定を行い，電界の影響を調べた。

3.結果　ＳＥＭの結果を図２に示す。これより仮焼き前において共沈法試料はサブミクロンオーダーで均一な粒度であるのに対し，固相反応法では20～30μｍの粒塊がみられる。また，仮焼き後では，共沈法試料は小さいながらすでに結晶が成長しているが固相法では大きな塊が残っている。これは粒径及び粒度の均一性に対応していると考えられる。そして電気抵抗率測定の結果から，これらの粒度の違いと冷却時における電界の効果を合わせて考察した。



(a) 固相反応法　(b) 共沈法

図１　試料作成のフローチャート



固相反応法　共沈法

図２　ＳＥＭ写真

2E10

非水溶媒系凍結乾燥法を利用したTiO_2およびAl_2TiO_5微粉末の合成とそれらの焼結性

千葉大学　工学部　　服部豪夫、○岩舘泰彦、植草祐史

Non-aqueous solvent freeze-drying preparation of TiO_2 and Al_2TiO_5 fine powders and their sinterabilities

T. Hattori, Y. Iwadate, Y. Uekusa (Chiba Univ.)

1．目的　水溶液を用いた凍結乾燥法にかえて、本研究では、非水溶媒を用いた凍結乾燥法を試みた。TiO_2およびAl_2TiO_5粉末を例に、分散媒として tert-ブタノールを使用し、得られた粉末の特徴とそれらの焼結性について検討した。

2．方法　所定量のチタンテトラブトキシドを80°Cで加水分解させ、得られた沈澱物を tert-ブタノール中に分散させた。これを液体窒素中に噴出させ凍結させた後、減圧下でブタノールだけを昇華させた。得られた粉末をTG-DTA装置により熱分析し、その分解過程を調べた。凍結乾燥粒子を種々の条件で仮焼し、得られた粉末を XRDにより同定し、結晶子径および格子定数を算定した。また、1500、1600および1700°Cにおいて各々2h焼成してそれらの焼結性を調べた。

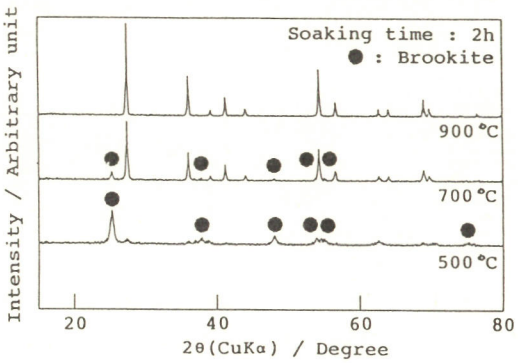


Fig. 1　XRD patterns of TiO_2 powders calcined

3．結果　TG-DTAの結果より、凍結乾燥粒子はオルトチタン酸であり、これがメタチタン酸を経てTiO_2になることが判明した。Fig. 1にTiO_2粉末のXRD図形を示す。500°C仮焼でブルーカイト相が先ず生成し、700°Cでこれにルチル相が加わり、900°Cで完全にルチル単一相となっていた。900°C仮焼粉末の結晶子径をTable 1に示す。いづれの(hkl)データから算定した結晶子径も40nm程度となり、結晶子はほぼ等方的に成長していることがわかった。このTiO_2の格子定数はa=0.45926nm、c=0.29598nmであった。500°C仮焼粉末を1700°C、2h焼成したものが最高相対密度（91.2%）を示した。以上の結果から、ルチルの焼結性を向上させるには、ブルーカイト相の粉末を用い、焼結中にこれをルチル相に転移させる方法が有効であると思われる。また、本実験で凍結乾燥法に用いた非水溶媒 tert-ブタノールの蒸気圧は、水に比べ 2倍程高いので、さらに検討を加えれば、多孔質で熱分解し易い粉末の作成に効果的であると期待される。なお、Al_2TiO_5に関する結果は、講演時に述べることとする。

Table 1　Crystallite sizes calculated from (hkl) data on TiO_2 powder calcined at 900°C for 2h

(110)	44 nm;	(110)	44 nm;	(200)	39 nm;
(111)	46 nm;	(210)	32 nm;	(211)	40 nm;
(220)	39 nm;	(002)	38 nm;	(310)	41 nm;
(301)	45 nm.				

ＰＬＺＴの組成変動定量法の検討

2E11　千葉大学工学部　○種田修二　掛川一幸　佐々木義典

Examinations of the method for a Determinaton of a Compositional Fluctuation in PLZT

S.Taneda, K.Kakegawa, Y.Sasaki (Chiba Univ.)

目的　$Pb(Zr,Ti)O_3$にLaを加えた系(PLZT)は透明焼結体にすることができ、電気－光学変換素子として用いられている。この系に組成変動が生じた場合、屈折率等に不均一な分布が生じこの材料で要求される均一な光の透過性が損なわれその光学的特性に多大な影響を及ぼすと考えられる。したがってこの系の組成変動を定量し、把握することは重要である。PLZTの組成変動は相図上で二次元的な広がりを持って示される。本報告では、まずPLZTの組成変動を定量する方法を示す。そして、いくつかの組成のPLZTを単に混合することにより疑似的に組成変動を作り、この定量法に基づいて測定を行い、実際と比較してその信頼性について検討を行った。

方法　構成陽イオンの酸化物の粉末を所定の組成になるように秤量し充分混合した。この混合物を圧粉体にし1200℃で２時間焼成した後、粉砕混合・成型し同条件での焼成を再度行いPLZTを得た。これらの試料についてＸ線回折装置を用い、正方晶の200回折と002回折よりそれぞれの格子定数を測定した。各面のＸ線回折ﾋﾟｰｸより試料自体に起因するﾋﾟｰｸの半価幅を求めた。ある面の回折とその面の高次回折に関してWilliamson・Hall ﾌﾟﾛｯﾄを行い、その勾配から格子面間隔の変動を求めて、格子面間隔の上限値と下限値を決定した。組成変動の測定は、$Pb_{0.95}La_{0.05}(Zr_{0.80}Ti_{0.20})_{0.9875}O_3$の組成比になるように原料を調合し、条件を変えて焼成した試料について行った。

原料混合物を1000℃で１時間焼成後粉砕し、1300℃で40時間焼成したものを数種の組成について調製し、これらを混合することにより疑似組成変動を持つPLZTを作った。

結果　1200℃で２時間焼成して得られた試料の組成変動の測定結果を図１に示す。白丸は中心組成を示している。図中の曲線は種々の格子面について格子面間隔の上限値及び下限値に対応する組成の線である。組成変動の領域はこれらの曲線に接する楕円により示される。焼成条件を変えて組成変動を測定したところ、繰り返し焼成や長時間焼成により組成変動は小さくなった。原料混合物を1000℃で１間焼成後粉砕混合し、1300℃で40時間焼成して得たPLZTは格子面の面間隔の変動が小さく疑似組成変動を作るのに適当であると判断した。

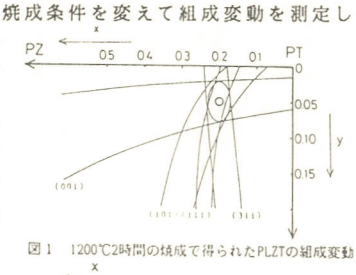


図１　1200℃2時間の焼成で得られたPLZTの組成変動

図２は図中の白丸の組成のPLZTを等モルずつ混合して作った試料についての測定結果である。これら測定結果に矛盾が生じていないことから本方法によるPLZTの組成変動の定量には妥当性があると考えられる。

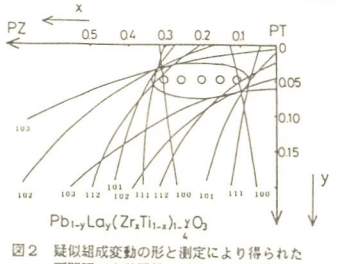


図２　疑似組成変動の形と測定により得られた面間隔の変動限界に対応する組成線

無電解CoNiReP/NiFeP二層膜媒体の記録再生特性

2E12

(早大理工, *日本電気㈱) 逢坂哲彌、本間敬之、○野田和宏、兼子 功、渡辺秋彦、*後藤文男

RECORDING PERFORMANCE OF ELECTROLESS-PLATED CoNiReP/NiFeP DOUBLE-LAYERED MEDIA

T.Osaka, T.Homma, K.Noda, I.Kaneko, T.Watanabe and *F.Goto (Waseda Univ. School of Sci.and Eng. *NEC corp.)

1.目的　無電解めっき法により作製した垂直磁気記録二層膜媒体のリングヘッドによる記録再生特性は、その下地膜の磁気特性に大きく影響を受ける[1]。特に、準軟磁性下地膜を用いた二層膜媒体は良好な記録再生特性を示すことが明らかとなっている[2,3]が、その記録プロセス等についての詳細な検討は行なっていない。そこで今回は、下地膜として新たに開発した種々の無電解NiFeP準軟磁性膜を用い、その二層膜媒体の記録プロセスに着目し、下地膜の磁気特性がリングヘッド／垂直磁気二層膜系の記録再生特性に与える効果について検討したので報告する。

2.実験方法　媒体は、5インチフレキシブルディスク状Pd核付きポリイミドフィルムを基板とし、表1に示す無電解めっき浴よりNiFeP下地膜およびCoNiReP垂直記録膜を作製した。尚、下地NiFeP膜の磁気特性は浴因子により制御した。磁気特性は振動試料型磁力計により測定した。記録再生試験には、ギャップ長0.35μmのMn-Zn-Ferriteリングヘッドを用いた。

Table 1 Basic bath compositions and operating conditions for CoNiReP recording layer and NiFeP underlayer.

Chemicals	Concentration (mol dm^{-3})	
	CoNiReP	NiFeP
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	0.20	0.20
$(NH_4)_2SO_4$	0.50	0.50
$CH_2(COONa)_2 \cdot H_2O$	0.75	--
$C_2H_2(OH)_2(COONa)_2 \cdot 2H_2O$	0.20	--
$C_2H_3OH(COONa)_2$	0.90	--
$C_3H_4(OH)(COONa)_3 \cdot 2H_2O$	--	0.25
H_3BO_3	--	0.50
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0.06	--
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.15	0.025
NH_4ReO_4	0.003	--
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	--	0.075
Bath temperature	80°C	80°C
pH	9.2	10.0
pH adjuster	NH_4OH	NH_4OH

3.結果と考察　図1にCoNiReP単層膜(SL)とCoNiReP/NiFeP(Hc(∥):500e)二層膜媒体(DL)の記録密度特性を示す。準軟磁性下地膜を用いた二層膜媒体の方が、広範囲にわたり再生出力が増大していることがわかる。この記録再生特性向上の原因を検討するため、この媒体の記録プロセスについて検討した。図2は1kFRPI時の二層膜媒体および単層膜の起磁力特性である。図より、0.07ATという低起磁力でも、準軟磁性下地膜を付与することにより記録可能となることがわかる。また、起磁力が0.44AT以上となると、さらに出力が上昇し、下地膜の残留磁化によるものと考えられるサブパルスが生じる。また、起磁力が増すに従いこのサブパルスと垂直記録層からのメインパルスの距離（図2中 d）は大きくなる。つまり、低起磁力領域ではサブパルスとメインパルスが重畳しており、起磁力が0.44AT以上となると2つに分離する。このことにより、低起磁力領域での出力上昇の原因は、記録時の馬蹄形モードの形成とそれに伴う面内磁化遷移領域と垂直磁化遷移領域の一致によるものと考えられる。一方、起磁力0.44AT以上ではパルスが分離しているにもかかわらず出力はさらに増大している。このことは、両磁化遷移領域の位相はずれるものの、記録時には同様な馬蹄形モードが形成され、また、さらに、高起磁力であるため十分に垂直層が飽和し出力が増大するものと思われる。

4.まとめ　以上より、リングヘッドによる記録プロセスにおよぼす下地膜の効果として、①二層膜間で馬蹄系モードが形成され、垂直層内のヘッド磁界の垂直成分が強められる効果、②下地の準軟磁気特性により、ヘッド磁界がよりシャープになる効果、等が考えられるが、さらに下地膜の磁気特性、ヘッドパラメータ、記録層の膜厚等を変化させることにより、より一層の記録再生特性の向上が期待できる。これらのことは、今後リングヘッド／垂直磁気記録媒体システムの最適設計に有益な示唆を与えるものと考えられる。

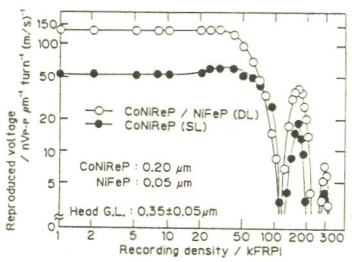


Fig. 1 Output voltage *vs.* Bit density for CoNiReP/NiFeP(Hc(∥):500e) double-layered medium and CoNiReP single-layered medium.

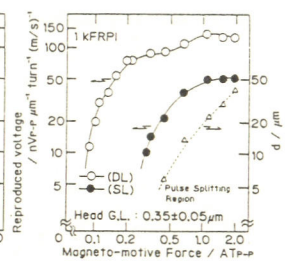


Fig. 2 Output voltage *vs.* M.M.F. for the media.

1)T.Osaka, H.Matsubara, K.Yamanishi, H.Mizutani and F.Goto:IEEE Trans.Magn., MAG-23,(1987)2356.
2)松原 浩，三田村聡，野田和宏，逢坂哲彌，後藤文男：日本応用磁気学会誌, 13,(1989)153.
3)H.Matsubara,S.Mitamura,K.Noda and T.Osaka:J.Mag.Soc.Jpn.,13(S1),(1989)679.

クロラニル酸の電気伝導率

2E17

(長岡技科大，山形大*) 山田 明文，*原田 充，加藤 良清*，程内 和範，松原 浩

Conductivity of Chloranilic acid

A.Yamada, *M.Harada, Y.Kato*, K.Hodouchi, H.Matsubara (Nagaoka Univ. of Tech., *The Univ. of Yamagata)

1．目的

硫酸イオンや、燐酸イオンの定量に用いられ、分析試薬として有用なクロラニル酸およびクロラニル酸ナトリウムの電気伝導率を測定し、クロラニル酸陰イオンの、極限イオン当量伝導率を求めた。

2．方法

試料は、特級試薬を純水で２回再結晶したものを用いた。溶液の調製に使用した水は、比伝導率が１８．３μΩ^{-1}・ｃｍ$^{-1}$のものである。

測定は、扶桑製作所㈱製のアドミッタンスリニヤーブリッジを用いて行なった。Fig.1 にセルを、Fig.2 に装置のブロックダイヤグラムを示す。

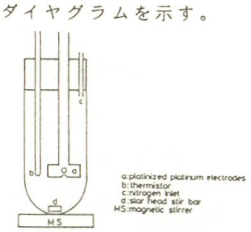


Fig.1 Conductivity Cell

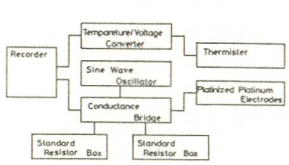


Fig.2 Block diagram of measuring apparatus

Table 1 Limiting Ionic Equivalent Conductivity of Chloranilic acid Ion

Chloranilic acid	６２．２３S·cm²/mol
Sodium Chloranilate	６２．１８S·cm²/mol

3．結果

無限希釈における当量伝導率（Λ°）は、Kohlrauschの式を用いて決定した。（Λ＝Λ°-A√ｃ）Fig.3 およびFig.4 にそれぞれの試料の√ｃに対するΛのプロットを示す。これより、クロラニル酸はΛ° ＝４１２．０４S·cm²/mol，クロラニル酸ナトリウムはΛ° ＝１１２．２３S·cm²/mol を得た。

Kohlrauschの法則（Λ° ＝λ°₊＋λ°₋）より、クロラニル酸イオンの極限イオン当量伝導率（λ°₋）は、それぞれのΛ° から水素イオンのλ°₊＝３４９．８１S·cm²/mol とナトリウムイオンのλ°₊＝５０．１S·cm²/mol を差し引くことによって求めた。Table1に見られるようによい一致を得た。

平均をとり、クロラニル酸イオンの極限イオン当量伝導率λ°₋＝６２．２１S·cm²/mol を決定した。

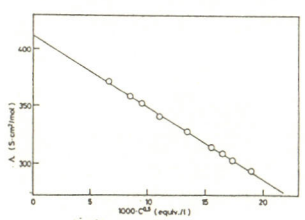


Fig.3 Conductivity of Chloranilic acid

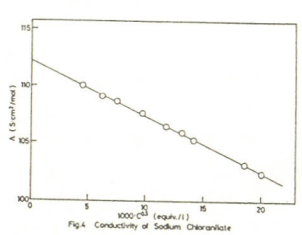


Fig.4 Conductivity of Sodium Chloranilate

液相析出法によるＴｉO_2薄膜の作製

2E18

永田秀史*,猪野壽一*,菱沼晶光*,河原秀夫*,出来成人**（*日本板硝子 中研,**神戸大学 工学部）

Preparation of TiO_2 film by LPD method

H.Nagata*,J.Ino*,A.Hishinuma*,H.Kawahara*,S.Deki**(*Nippon Sheet Glass Co.,Ltd.,**Kobe Univ.)

ＬＰＤ（Liquid Phase Deposition）法はSiO_2の成膜技術として知られており、室温で緻密な膜が作製できる、異形表面への被覆特性が優れている等の特徴がある。[1)]

今回、これと類似の方法でＴｉO_2膜が作製できることが明らかになったので、その作製条件と結晶性、膜密度、異形表面への被覆特性等について報告する。

ＴｉO_2膜はチタンフッ化水素酸水溶液とホウ酸等の添加剤の混合溶液中にガラス等の基材を浸漬することで作製できる。この時、チタンフッ化水素酸水溶液の濃度が0.038Ｍ以上では膜が白濁し、0.019Ｍ以下では透明な膜が形成された。また、添加剤であるホウ酸水溶液は0.25Ｍ以上で成膜可能であった。

ＬＰＤ法により得られた膜は、Ｘ線回折測定の結果、アナターゼであることがわかった。室温による成膜方法であるにも関わらず、結晶性を有する膜を作製することができた。

膜の密度は蛍光Ｘ線測定によるＴｉの強度を膜厚に対してプロットし、その傾きより推定した。ＥＢ、スパッタ法により得られた膜に比べて、ＬＰＤ法の膜は膜密度が約１／２であることがわかった。また、この膜の密度は、溶液組成、処理温度によって変わることなく一定であった。

さらに、この方法でファイバーへの成膜行った。右図に示すように曲面に対して均一に成膜しており、異形表面への被覆特性が優れていることがわかった。

1) H.Nagayama,H.Honda and H.Kawahara:
J.Electrochem.Soc.,135,8,2013 (1988) 他

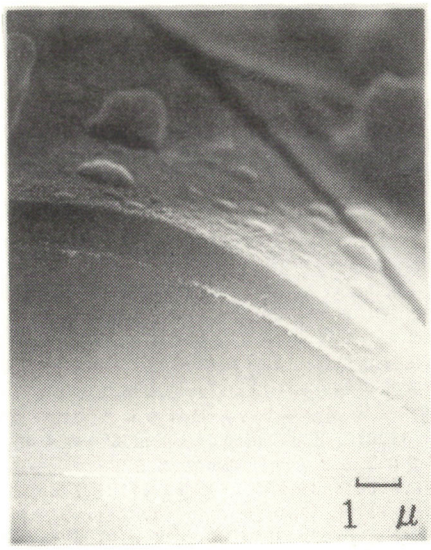


図１　ファイバー上へ成膜したＬＰＤ ＴｉO_2膜

固－液共存系の電気物性 －電気伝導度の組成依存性－

2E19

（神戸大・工）　出来 成人、○水畑　稜、中村 恭子、梶並 昭彦、金治 幸雄

The Electrical Property of Solid-Liquid Coexisting Systems. -Composition Dependence of Electrical Conductivity.-

S.Deki, M.Mizuhata, K.Nakamura, A.Kajinami, Y.Kanaji (Kobe Univ.)

１．固－液共存系の液相の構造、物性に関する研究は、電気化学の分野だけでなく、セラミックス、無機材料合成等の応用分野においても重要である。これまで、電解質水溶液を液相に用いた固－液共存系の電気伝導度については、主に活性化エネルギーに関して考察し、固相の影響について検討を行ってきた[1)]。今回は液相内での電気伝導度に対する組成依存性について検討を行った。

２．固相には、粒径0.6～100μm、比表面積0.6～25.3g/m^2のα-Al_2O_3を使用した。液相には、電解質の濃度依存性に関しては$CaCl_2 \cdot 2H_2O$を所定の濃度に調製した水溶液を用いた。また、溶存種の影響について検討するため1.0mol/lに調製した$CaCl_2$, $ZnCl_2$, $MnCl_2$水溶液を液相として用いた系について検討した。試料は粉体と水溶液とを所定の割合に混合後、タブレット状に加圧成形した。試料の電気伝導度は、試料のインピーダンスをＬＦインピーダンスアナライザーにより、固相濃度53.9～82.9vol%において測定した後、その抵抗値を算出することによって得た。

３．試料の比伝導度は液相中の導電経路に大きく依存すると同時に、固相表面に存在する液相構造にも影響されると考えられる。Archie等によれば、溶液における伝導度σ_0に対する共存系の電気伝導度σは、系の液相体積分率ϕに対して$\sigma/\sigma_0 = a\phi^m$と表され、mは固相の凝集の程度を示すfactorとされており、電解質濃度、溶存種に関しては依存しないものとして扱われてきた[2),3)]。

$CaCl_2$水溶液系について、σ/σ_0と液相体積分率ϕとを両対数プロットにとると直線のプロットが得られた。Archie式のパラメータの変化についてはTable 1に示した。固相表面積が0.6m^2/gの場合、mは電解質濃度の増加とともに減少し、低濃度の電解質水溶液を用いた場合の方が、低液相量での電気伝導度の低下の割合が大きいことを示している。また、固相表面積が増加するとともに、前指数項aが著しく低下しているが、この電気伝導度の低下は、液相量に関わらず電気伝導に対する固相の影響が大きいことを示している。また、液相に1.0mol/lの各種電解質水溶液を用いた場合のσ/σ_0の変化をFig.1に示した。同濃度の電解質を用いた場合においてσ/σ_0は異なっており、Ca<Mn<Znの順でmは増加した。これより、液相中の導電経路が同じでも、溶存種の相違により液相の構造、挙動に対する固相の影響の程度が異なっており、これに起因する電気伝導度の変化が認められることが明らかとなった。

Table 1. Archie's parameter for α-Al_2O_3-$CaCl_2$ aq. systems at 30℃.

surface area (m^2/g)	conc. of solution (mol/l)	parameter a	parameter m
0.6	1.0	1.13	3.07
	3.0	1.12	2.89
	4.0	0.788	2.58
	5.0	0.796	2.56
25.3	1.0	0.44	3.01
	3.0	0.48	3.06
	4.0	0.141	2.30
	5.0	0.301	2.43

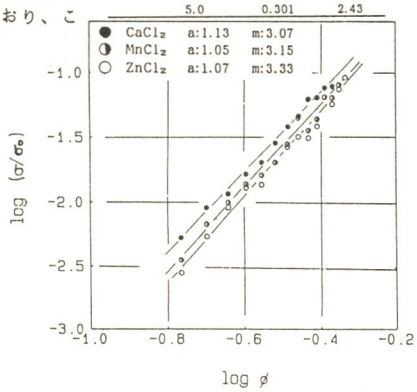


Fig.1 Archie's plots for α-Al_2O_3(0.6m^2/g)-1.0mol/l MCl_2 aq. (M=Ca,Mn,Zn) systems at 30℃.

Ref.
1)出来、水畑、梶並、金治、電化第54回大会(1987)、日化第58春季年会(1989)、電化第57回大会(1990)
2)Archie, G.E., Trans. AIME, 146, 54-62, (1942)
3)Brace, W.F., Orange, A.S., J.Geophys.Res., 73, no.4, 1433-1445, (1968)

溶融塩中のイオンの密度と電子授受性

2E20 北海道大学 触媒化学研究センター ・ 能登谷 玲子

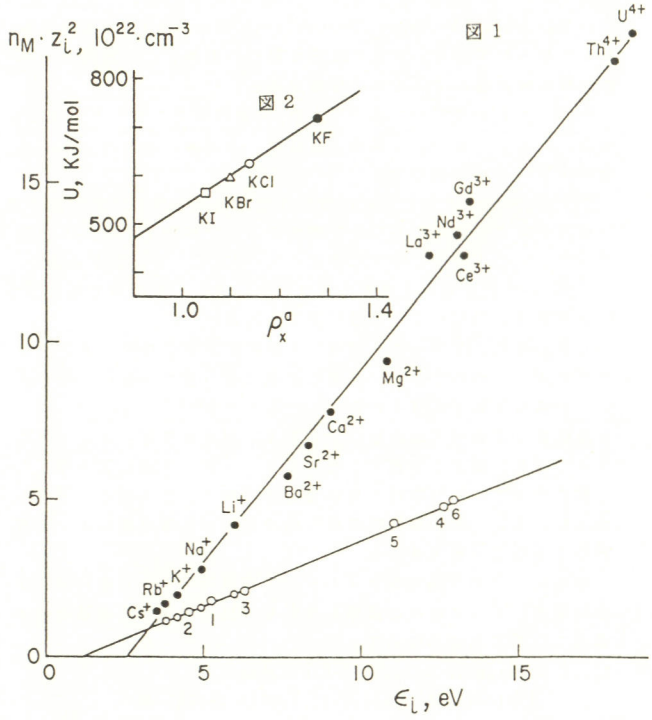
Relationship between Density of Ions in Fused Salts and the Electron Donating and Accepting Properties of Ions

R. Notoya (Hokkaido Univ.)

1.目的 単原子イオンの溶媒和に関して見いだされたイオンー溶媒間の電子授受性の概念は、MXn型のハロゲン化合物の結合や、有機金属化合物R-M、生物化学物質の錯体形成においても成り立つことが明かになってきた。 本報は、金属ハロゲン化物の溶融塩中のアニオン、カチオン間の相互作用と、成分カチオンまたはアニオンの絶対酸性度、塩基性度との関係を明らかにした。
2.方法 単原子イオンの溶媒和に関する標準化学自由エネルギーは、$\Delta G^{\circ}_{i,g\leftarrow s}/z_i=\varepsilon_i \rho^{a}_{s}$, 又、気相分子 MXn の M^+ と X^- えの解離エネルギーは、$D_{MXn}/n=\varepsilon_i \rho^{a}_{x}$ と、それぞれ、カチオンの絶対酸性度 ε_i と、溶媒又はアニオンの絶対塩基性度 $\rho^{a}_{s,x}$ の積で表わされる事が示されている(1)。 ε_iはイオン化エネルギーの関数であり、これらの関係から得られた ε_i および ρ^{a}_{x} をパラメータとし、実験値(2-4)として得られている溶融塩の密度 n_M を用いて表わしたイオン間の相互作用とし、$n_M z_i^2$(z_i はカチオンの原子価)、および、内部エネルギー U との関係を調べた。
3.結果 図1に $n_M z_i^2$ と ε_i の関係を示す。 ● 及び○ 印はそれぞれ図に示したカチオンのフッ化物及び塩化物を、また、塩化物に関する1-6は、混合溶融塩の系を示す。混合溶融塩の ε_i 及び z_i の値は、組成に基づき算出した平均値をもちいた。これらは、相関計数r=0.997以上のよい直線性を示している。図2にKXの U と ρ^{a}_{x} の関係を示す。これも非常に良い直線性を示している(r=0.9998)。以上の結果から溶融塩中のイオン間相互作用も電子授受によることが、明かである。

(1)R.Notoya,A.Matsuda,JPC,1985,89,3922.(2)K.Yajima,H.Moriyama,A.Oishi,JPC,1984,88,4390.(3)S.Hara,N.Ikeyama,K.Ogino,電気化学会誌,1990,58,156.(4)J.A.Plambeck,Encyclo.EC Elements(vol.X),ed.A.J.Bard,1976,Marcel Dekker.

図 1



2E21 溶融塩中におけるV_2O_5とSO_xとNO_xの反応による蛍光スペクトル変化

(山梨大学 工学部) °金子吉一 児島弘直

Luminescence spectrum variation of V_2O_5 reacting with SO_x and NO_x in molten salts

Y. Kaneko, H. Kojima (Yamanashi Univ.)

1 目的 溶融塩中の塩基性度測定の分光学的方法として遷移金属酸化物のオキソ酸イオンをプローブイオンとする蛍光あるいはリン光測光法の有効性について検討し、既にモリブデン酸とタングステン酸等のオキソ酸イオンの蛍光、バナジン酸イオンのリン光測光について報告した。

本研究では、重硫酸塩とピロ硫酸塩および$DMSO_2$等の融体中での五酸化バナジウムと硫黄酸化物あるいは窒素酸化物との酸塩基反応における可視領域にリン光を発するバナジン酸イオンのリン光スペクトルを測定し、Optical basicityと対応させて検討した。

特に、溶融$DMSO_2$中でのV_2O_5の溶解反応はV_2O_5x$DMSO_2$、V_2O_5x$DMSO_2$ySO_3 V_2O_5x$DMSO_2$yNO_2などの層間化合物の生成が考えられ、層間に入った分子のoptical basicityとV=O二重結合のリン光のケミカルシフトとの関連についても検討した。

2 実験方法 溶媒としては、$NaHSO_4$-NH_4HSO_4系および$KHSO_4$などの溶融重硫酸塩と溶融$K_2S_2O_7$および溶融$DMSO_2$を用い、バナジン酸イオンは、V_2O_5, $NaVO_3$および KVO_2SO_4などを溶解することによって生成させ、室温から500℃までの温度範囲でバナジン酸塩の種類と溶媒の塩基度などを変化させリン光スペクトルを測定した。V_2O_5とSOxおよび NOxとの反応にはSO_3 SO_2およびNO_2を用いた。NO_2は$LiNO_3$を溶解した溶融$DMSO_2$中にSO_2ガスを注入して(6)式の反応によって生成させた。

リン光の測定には日立製650-10形分光蛍光々度計の試料室に周囲を水冷した光路断面0.76cm²を有する直径6cm、高さ9cmの電気炉を取り付け、光路長1cmの石英セルを用いた。

3 結果と考察 $NaHSO_4$-NH_4HSO_4-V_2O_5(0.10mol%)系の200℃のリン光のピークは、励起光370nmによって598nmと645nmに現われ、これらのピークに対する各々の励起スペクトルがことなることから、二つのリン光のセンターが存在し、それらはVO_2^+とVO^{3-}のバナジン酸イオンに帰属される。

VO_2^+に帰属されるリン光のピークは、100℃から300℃ までは、590nmから600nmまでレッドシフトするが400℃では545nmにブルーシフトし、520nmにVO^{3+}に帰属されるピークが現われた。このスペクトル変化は(1)式の酸塩基反応と対応ずけられる。

また、$DMSO_2$-V_2O_5系の150℃のリン光のピークは470nmにVO_2^+に帰属されるピークが現われ(3)式の反応に対応ずけられる。 この(3)式の生成物は(5)式のように二酸化窒素と反応してリン光は525nmにレッドシフトし、長時間NO_2と反応させると565nmにシフトした。

このようにSO_3とNO_2の反応によって著しいV=O二重結合のリン光のケミカルシフトが現れV_2O_5の酸塩基反応によって生成するそのたの化合物についても次に示すような変化が見られた。

$V_2O_5$2$DMSO$(420nm), $V_2O_5$2$DMSO_2$(435nm), $V_2O_5$2H_2O(495nm) $V_2O_5$2SO_3(497nm) $V_2O_5K_2S_2O_7$(550nm), $V_2O_5$4NO_2(565nm), V_2O_5(545nm)。V_2O_5の層間に入った分子の optical basicityとV=O二重結合のリン光のケミカルシフトとの対応関係が認めらた。

$V_2O_5 + SO_3 = (VO_2)_2SO_4$ (1) $(VO_2)_2DMSO_3 + NO_2 = VO(DMSO_3)NO_3$ (5)
$(VO_2)_2SO_4 + SO_3 = (VO)_2O(SO_4)_2$ (2) $LiNO_3 + SO_2 = NO_2 + Li_2SO_4$ (6)
$V_2O_5 + DMSO_2 = (VO_2)_2DMSO_3$ (3)
$(VO_2)_2DMSO_3 + DMSO_3 = (VO)_2O(DMSO_3)_2$ (4)

塩化物溶融塩における溶融アルミニウムと四塩化チタンとの反応過程

2E22

北海道大学工学部　熊谷　剛彦、近田　昭一、成田　敏夫、○石川　達雄

Reaction process between fused alminium and titanium tetrachloride in molten chloride salts

T. Kumagai　S. Konda　T. Narita　T. Ishikawa　(Hokkaido Univ)

I　目的

安価な四塩化チタンから、直接電解によって、チタン成分を採取する場合、電極上に析出した金属チタンは、不均化反応により再溶解するため、電流効率が極めて悪いと言われている。そこで不均化反応を抑制するため溶融金属をカソードとし、チタンを合金成分として内部に取り込む方法を検討した。

溶融金属としてAlを用い、電解浴中の四塩化チタン濃度を高める工夫をしたところ、無電解にもかかわらず、Alメタル表面にAl_3Tiが生成していることを確認した。

このAl_3Ti粒子は、Alメタルと四塩化チタンの置換反応によって生成したと思われるが、その場合、以下に示すように幾つかの反応経路が考えられる。

$$3TiCl_4 + Al \rightarrow 3TiCl_3 + AlCl_3 \quad --- \quad (1)$$
$$3TiCl_4 + 2Al \rightarrow 3TiCl_2 + 2AlCl_3 \quad --- \quad (2)$$
$$3TiCl_4 + 4Al \rightarrow 3Ti + 4AlCl_3 \quad --- \quad (3)$$

しかし、その反応経路、浴中Tiイオンの溶存形態、その存在割合などについては明らかでない。

本研究では、一定速度で四塩化チタンを溶融塩中に供給しつつ、置換反応を進行させ、Ti及び、Al成分濃度の経時変化を追跡することにより、上記の問題点に関する知見を得ようとしたものである。

II　方法

溶媒塩として、NaCl-KCl等モル混合溶融塩を用いた。毎分 0.5cc の速さで供給された四塩化チタンは、浴の直上でガスとなり、ラセン形のランスを通じて浴中へ吹き込まれる。

約180gの溶融アルミニウムは、その表面をアルミナ製のフィンで常に撹拌し 反応性を高めると共に、生成するAl_3Ti粒子の分散を図った。溶融アルミニウムを収めたルツボは グラファイト製で、実験中に浴からの出し入れが可能な形状とした。

実験温度は、750℃ とした。

溶融塩中各成分を分析するためのサンプリングは、四塩化チタン供給開始後、30分毎に行った。サンプルはアルカリフユージョンの後、硫酸水溶液に溶解し、I.C.P. により濃度分析を行った。

III　結果

得られた各々の濃度から約3kg の溶融塩全体における生成塩化アルミニウム及びTiイオンのモル数を算出した。Alメタルが共存しない場合、浴中のTi濃度は、約7時間の吹き込み経過後、約 0.66mol =1.45mol%に達するが、飽和になった様子はなかった。この時、供給した四塩化チタンの、浴中の吸収効率は、約31%であった。

この時点で、Alメタルを共存させると、四塩化チタンとの置換反応の進行によって、Tiイオンは、その量を減じ、反応生成物である塩化アルミニウムの生成に伴い、Alイオンは、増加している事がわかった。

反応が (1) 及び (2) でしか進まない場合には、浴中のTi濃度が減少しないので、生成したＡｌイオンが (3)の反応により生成したと仮定して、相当する反応Ti量に換算したところ、浴中Tiイオンの減少量と良い一致を示した。

$LiCl-KCl-NbCl_5$三元系の状態図

2E23

（東北大選研）　○周 康根，竹中俊英，佐藤修彰，南條道夫

Phase Diagram for $LiCl-KCl-NbCl_5$ Ternary System

(Tohoku Univ.)　K. Zhou, T. Takenaka, N. Sato, M. Nanjo

1. 諸言

金属Nb製造の現行法はNb_2O_5の金属還元が主であるが，溶融塩電解は高純度化などによるNbの機能化には不可欠な方法の一つである．著者らは塩化物中での金属Nbの溶融塩電解を検討しており，この一環として$LiCl-KCl-NbCl_5$系を取り上げ，同系中のNbの電気化学的挙動を報告してきた．しかし，この系に関する状態図や電導率など基礎的データは殆ど見あたらない．そこで本研究は$LiCl-KCl-NbCl_5$三元系状態図を作成することにした．

2. 実験方法

状態図測定は示差熱分析，目視による直接観察とX線回折を併用して行った．示差熱分析は溶融温度や相変態温度などの測定，直接観察は二液相分離領域の測定，X線回折は固相の同定に用いた．$LiCl-KCl-NbCl_5$系は吸湿性が強い上$NbCl_5$蒸気圧が高く，測定に当たっては密閉性が要求される．本研究では試料をガラス製のアンプルに真空封入して測定を行った．

3. 実験結果

まず$KCl-NbCl_5$と$LiCl-NbCl_5$二元系の状態図を測定した．$KCl-NbCl_5$系では$NbCl_5$50mol%に調和融点化合物$KNbCl_5$の生成が確認された．$KNbCl_5$とKClの間には$NbCl_5$47.5mol%，368℃に共晶が，$NbCl_5$60～100mol%の間には二液相分離が確認された．二液相と$KNbCl_5$の共存温度は282℃であった．$LiCl-NbCl_5$系では206℃と257℃の温度範囲で安定な非調和融点化合物が確認された．

$LiCl-KCl-NbCl_5$三元系の液相面を測定するため$LiCl-KNbCl_5$，$LiCl-KCl$(共晶)-$KNbCl_5$切断面及びいくつかの等$NbCl_5$濃度の切断面の液相線を測定した．図1に$LiCl-KCl-NbCl_5$系の状態図を示す．この系では$LiNbCl_5$と$KNbCl_5$以外の化合物の生成は認められなかったが，高$NbCl_5$濃度領域と$LiCl-KCl-LiNbCl_5-KNbCl_5$で囲まれた領域内にそれぞれ二液相分離は存在することが判明した．

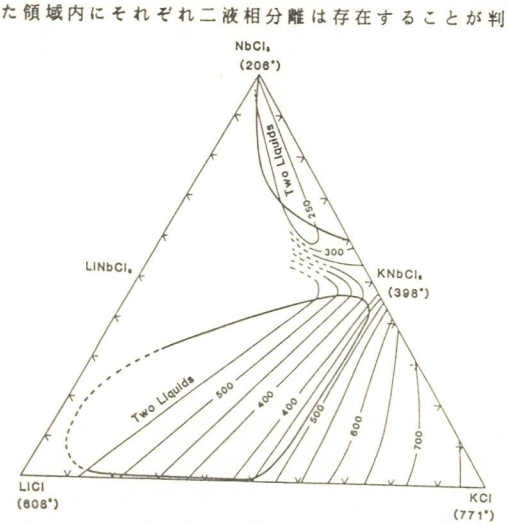


Fig.1 $LiCl-KCl-NbCl_5$ ternary system

LiCl-KCl中でのニオブの溶融塩電解

2E24

（東北大選研）　○周 康根，竹中俊英，佐藤修彰，南條道夫

Molten Salt Electrolysis of Niobium in LiCl-KCl Melt

(Tohoku Univ.)　K. Zhou, T. Takenaka, N. Sato, M. Nanjo

1. 諸言

Nbの溶融塩電解について現在まで種々の研究がなされているが，フッ化物系を用いたものは主である．また，塩化物系を用いた研究は少なく特にNbの低級塩化物Nb_2Cl_4を用いた電解精製に関する報告が見あたらない．著者らはすでにLiCl-KCl共晶塩中のNbの反応機構について報告している．本研究はLiCl-KCl共晶とNb_2Cl_4の溶融塩を電解浴としたNbの精製について報告する．

2. 実験方法

実験に用いたNb_2Cl_4はトリプルセルを用いた金属NbとNbCl$_5$の化学輸送反応によって合成した．LiCl-KCl共晶は，市販の特級試薬LiClとKClを所定組成に混合し，450℃に真空溶融した後，溶融塩中にCl_2を吹き込むことにより精製した．

Fig.1に電解装置の概略図を示した．電解はアルゴン雰囲気のグローブボックス内で行った．カソードには棒状または板状のNi金属，アノードには棒状のNb粗金属，参照極には Ag/AgCl（LiCl-KCl共晶 + 5mol%AgCl）のガラス膜電極を使用した．

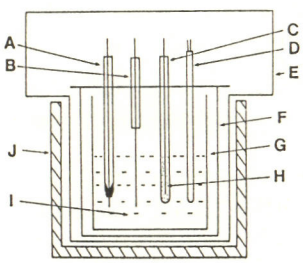
電解は定電位法で行い，温度，Nb_2Cl_4濃度，電位の影響を調べた．電析物は十分に水洗し，50℃で真空乾燥した後，X線回折，分析などを行った．

3. 実験結果

<u>温度の影響</u>　450～650℃の範囲内で電解を行ったが，450℃ではほとんどNb金属が得られなかったが，500℃以上ではいずれもNb金属が得られた．Nb_2Cl_4濃度と電位を一定にした場合温度の上昇に伴い，電流密度は明かな増加を示し，電流効率は僅かに増加の傾向を示した．

<u>Nb_2Cl_4濃度の影響</u>　Nb_2Cl_4濃度を1～5mol%の範囲内で変更した場合，濃度の増加に伴って，電流密度は増大するが，電流効率は明確な変化が見られなかった．

<u>電位の影響</u>　カソード電位を-0.8～-1.6V(vs Ag/AgCl)の範囲内で変化させて電解を行った．電流密度は電位の増大とともに増加したが，電流効率はほとんど変化しなかった．なお析出したNb金属の純度など詳細な結果は当日発表する予定である．



A: カソード，
B: アノード，
C: 参照極，
D: 熱電対，
E: ステンレス容器付きグローブボックス，
F: ステンレス内容器，
G: ガラスビーカー，
H: Ag/AgCl(LiCl-KCl共晶+5mol%AgCl)，
I: LiCl-KCl共晶+Nb_2Cl_4

図1．電解装置の概略図

F 会場

シンポジウム：最先端磁性薄膜材料の展開

1F05～1F27

シンポジウム：固体化学の新しい指針を探る

2F03～2F20

固体電気化学

2F21～2F23

新しい光磁気記録薄膜材料

特 1F 05

日本大学理工学部　電子工学科　伊　藤　彰　義

Oxide thin films for magnetooptical recording

Akiyoshi Itoh　Department of Electronic Engineering, College of Science and Technology, Nihon University

1.はじめに

現在光磁気記録用媒体としては希土類遷移金属アモルファス膜が用いられている。これらの膜は経時変化、特に酸化による特性の変化が大きく、保護膜が必要である。これに対し酸化物はその心配はなく安定性において格段に優れている。また、更に高密度化を図るためには短い波長で大きな磁気光学効果を持つことが望まれる。Biを置換したガーネットフエライトは従来のBiの入らないものに比べ、約1桁大きな磁気光学効果を示し、しかも短波長で大きくなり注目されている。本報告ではBi置換ガーネットを中心に現況を報告する。

2. Bi置換ガーネット

Krumme[1]やGomi[2]らによるスパッタリング法による高 Bi 置換のガーネット薄膜が報告され再びガーネットが注目されている。 成膜後に熱処理により結晶化をする方法[1],[2]と Shonoら[3]ような成膜中に基板の温度を上昇し結晶化させる方法がとられた。Shono らは GGG 基板上の膜は光学的に高い均一性を示し読みだし信号の信号対雑音比も高いことを示した。

ガーネットをガラス基板上に作製するもう一つの方法は熱分解法である[4]。五味ら[5]はBi置換ガーネットの結晶化熱処理温度のBi量による変化を述べた。

3. 磁気光学効果

3.1 Bi置換ガーネット

磁性ガーネットにおいてBi やPbの置換が大きな磁気光学効果を生じさせることは良く知られている。 スパッタリングによる多結晶薄膜の典型的磁気光学効果スペクトルを図1に示す[6]。 ファラデー回転角は 515nm で 7.5度/μm, 800nmで 1.5度/μm におよぶ。

3.2 Ce置換ガーネット

Bi置換ガーネットでも、半導体レーザ波長付近でのファラデー回転角は可視領域に比べ小さい。 五味ら[7]は、ファラデー回転角が 800nm付近にピークを持つ Ce置換ガーネットを作製した。 スパッタ法により多量のCeの置換を可能にしたものである。 図2のようにCe置換ガーネットは600nmから900nmの間にわたり大きなファラデー回転を示す。 また、彼らはSiO2をコートしたGGG基板上に作製することにも成功している[8]。 これは、ガラス基板上にCe置換ガーネット膜を作製できる可能性を示しており、半導体レーザを用いた光磁気記録用材料として有望である。

4. 読み出し特性

光磁気記録用デイスクの読みだし信号に於ける C/N は、酸化物媒体では多結晶に起因する不均一に基づく雑音により信号レベルが高いにも関わらず良くない。五味ら [9] は純アルゴンガスでスパッタした膜は光学的に均一であり雑音も小さいことを報告した。書き込まれた磁区の不均一性に起因する雑音もある。これには結晶粒界の不均一によるもの、MsやHc などの温度特性に起因するものとがある。

5 .熱分解法によるガーネット膜

5.1 熱分解法によるガーネットの作製と特性

原料となる Fe,Bi,Al などの硝酸塩を目的の組成になるように秤量しこれを加熱溶解した後、水あるいはアルコールで希釈する。この溶液を基板にスピンコート後、塩の分解を目的とした予備加熱（以後ドライと呼ぶ）を250～400 度で行い、さらに結晶化のための熱処理（アニールとよぶ）を行う。この方法で作製された膜もガラス基板上の場合は多結晶になり上述した雑音が残された問題であることには変わりがない。多結晶膜ではこれらの雑音は結晶の粒界での光学的不均一あるいは結晶粒の不均一に起因すると考えられており、微細な結晶を作製するとともにその結晶化過程を制御するための研究が続けられている。

5.2 熱分解法に於ける熱処理条件

膜の表面モホロジーと作製条件の関係を知ることは、均一な表面ひいては雑音レベルの低い膜を得るために重要である。熱分解法に於けるドライとアニールの温度・時間条件を変え微分干渉顕微鏡による表面観察を行なった[10]。 ドライ温度は低い(約250℃)方が、高い場合(約400℃)に比べ表面モホロジーが格段に改善された。アニール温度は、低い方がHcは小さくなる。これは膜の均一性と表面の平滑性が増したためと考えられる。このように低いドライ温度と低いアニール温度が均一性の良い膜を得るために有効であることが明らかになった。これらの均一性の良い膜では雑音が３ないし５dB低いことも確かめられている。

5.3 熱分解法による膜への不純物添加効果

上述した結晶粒の大きさや Hc の制御のために不純物の添加が試みられている。伊藤ら[11]はBaの添加が熱分解法でHcを増加するのに有効であることを報告した。

伊藤ら[12]はRbの添加が、(a)結晶化速度の増加、(b)モホロジーの改善、に効果があることを報告している。図３に無添加とRb添加の膜のTEM写真を示す。 これらからRbの添加により結晶粒が微細化していることが考えられる。

無添加膜の結晶成長課程をJMAの式 (式(１)) により解析した。変態率Xを膜の光透過率および微分干渉顕微鏡写真の面積比から求め式[1]に従ってln(-ln(1-x))をln(ta)に対して表し図４に示す。どのアニール温度に対しても両者は良い直線関係にありJMAの式がこれらの結晶化過程を良く表していると考えられる。

$$X=1-\exp\{-(kta)^n\} \qquad (1)$$

6. ランプアニールによるガーネット膜の作製

最近、IBMのSuzukiら[13]はスパッタによってガラス基板上に堆積されたアモルファス状の膜を大出力赤外線ランプによる加熱で結晶化したBi 置換ガーネットについて報告している。この方法の特徴は、加熱時の温度上昇率を通常の電気炉による加熱に比べ一桁以上大きくすることが出来ることにある。

これにより結晶化時間の短縮された均一な光磁気記録用のガーネット膜が作製できると報告している。

7. まとめ

これらのように主にBi 置換ガーネットが酸化物光磁気記録用材料として注目され多くの研究がなされていることを述べた。大出力の半導体レーザ用SHGが現実的になりつつあり、短波長大出力レーザの実際への応用可能性が現実感を持たれるようになってきた。これにより酸化物光磁気記録材料への期待が益々大きくなりつつある。そのため、結晶化過程の把握、それによる結晶成長の制御を行ないより高性能な光磁気記録用酸化物媒体を得るためにはまだ残された課題は多く夢の多い分野であると言える。

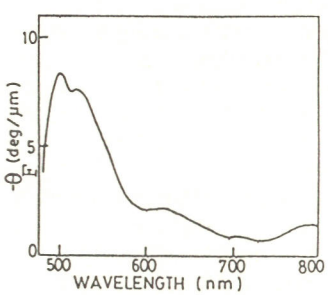


図１　高Bi置換ガーネット薄膜の典型的なファラデー効果の波長依存性. 膜は以下の組成のターゲットからスパッタ法で作製された. [6]五味らの結果から.

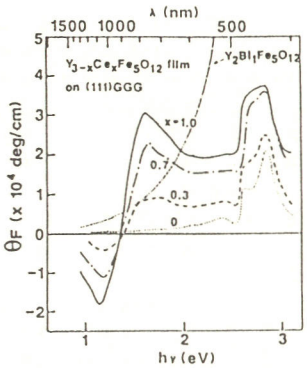


図２　Ce置換のYIG薄膜のファラデー効果の波長依存性. [7]五味らの結果から.

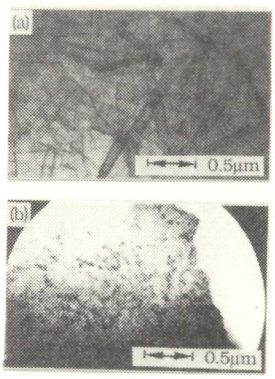


図３　熱分解法により作製されたBi置換ガーネット膜のTEM写真.
(a) 無添加膜, (b) Rb添加膜

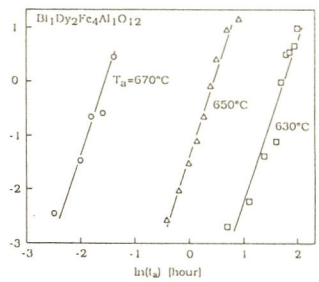


図４　ln(-ln(1-X))のln(ta)に対する変化. 結晶成長過程のJMAの式による解析 n (time exponent)はアニール温度に対して一定となった. X(変態率)は光透過率から求めた.

参考文献

[1] J. P. Krumme, V. Doormann, and R. Eckart: IEEE Trans. Magn. MAG-20 [1984] 983.
[2] M. Gomi, T, Tanida, and M. Abe: J. Appl. Phys. 57 [1] [1985] 3888.
[3] K. Shono, H. Kano, N. Koshino, and S. Ogawa: J. Appl. Phys. 63 [1988] 3639.
[4] W. Wade, T. Collins, W. Malinofsky, and W. Skudera: J. Appl. Phys. 34 [1963] 1219.
[5] 五味、麻生川、阿部:日本応用磁気学会誌 10 [1986] 217.
[6] M. Gomi and M. Abe: MRS '89 Spring Meeting Proc. [1989].
[7] M. Gomi, K. Satoh, and M. Abe: Jpn. J. Appl. Phys. 27 [1988] L-1536.
[8]古山、五味、佐藤、阿部：第１２回日本応用磁気学会学術講演会2aA-6 [1988].
[9] M. Gomi, K. Utsugi, and M. Abe:IEEE Trans. Magn. MAG-22 [1986] 1233.
[10]伊藤ほか：第１３回日本応用磁気学会学術講演会22aC-2,3,4 [1989].
[11]A. Itoh and M.H.Kryder: Appl.Phys. Lett. 53(1988)1125.
[12]K.Odagawa, K.Nakagawa, and A.Itoh:INTERMAG'90 Brighton CB-11 [1990].
[13]T.Suzuki, G.Zaharchuk, G.Goman, F.Squeda, and P.Laubun:INTERMAG'90DB-10 [1990].

スパッタ法による高密度磁気記録薄膜材料

特1F09

星陽一（東京工芸大学工学部）、中川茂樹、直江正彦（東京工業大学工学部）

DEPOSITION OF THIN FILMS BY SPUTTERING FOR HIGH DENSITY MAGNETIC RECORDING

Y. HOSHI (Tokyo Institute of Polytechnics), S. NAKAGAWA and M. NAOE (Tokyo Institute of Technology)

まえがき　スパッタ法は磁気ディスク、光磁気記録用の薄膜媒体など各種高密度磁気記録用薄膜媒体の主な作製法として用いられているだけでなく、薄膜ヘッド用の軟磁性薄膜の作製にも用いられている。ここでは、スパッタ法によるこれらの高密度磁気記録用の薄膜材料の作製についての現状を簡単に紹介すると同時に、スパッタ法における磁性薄膜作製条件および各種スパッタ法の特徴と差異を明らかにする。

磁気記録用薄膜媒体

（a）長手磁気記録媒体　長手磁気記録媒体としてはCr下地層の上にCo－Ni－Cr系[1,2]あるいはCo－Cr－Ta系[3,4]の磁性薄膜を形成したものが主に用いられている。これらの薄膜の作製には主にマグネトロンスパッタ法が用いられているが、この磁気記録媒体の磁気特性は下地層Crの結晶の配向性や表面形態に強く依存し、（100）面配向または（110）面配向Cr下地層の上に、それぞれCoの（2110）面、（1010）面をエピタキシャル成長させることにより、良好な角形性と大きな保磁力Hcを持つ媒体を実現している。Cr膜の配向性、表面の凹凸は基板温度、基板バイアス電圧、膜厚などにより大きく変化し[5,6]、それらのパラメータを最適化してやることが重要である。さらに、通常テックスチャーをつけた基板上に膜を作製することから、スパッタ粒子の斜め入射効果も考慮することが必要となる。

（b）垂直磁気記録媒体　垂直磁気記録用薄膜媒体としてはCo－Cr薄膜、Co－O薄膜[7]、Baフェライト薄膜などの作製が試みられている。いずれも結晶磁気異方性や非磁性相の偏析による強磁性相の分離を利用して、垂直磁化膜を実現している。Co－Cr垂直磁気記録媒体の作製には結晶の配向性の制御（下地層の選択（TiやGe下地膜など[8]）、スパッタガス圧（スパッタ粒子が基板入射時に持つエネルギーと入射角度分布を変化、高周波スパッタの場合にはプラズマ電位が低ガス圧領域において急増するので注意）：図1参照、スパッタ粒子の斜め入射の抑制：図2参照、基板バイアス印加によるイオン衝撃の導入：図3参照など）とCrの偏析の制御（基板温度、スパッタガス圧、基板バイアスなど）が重要である。例えば、テープ基板上にCo－Cr膜を作製する場合、図4に示したようにCr組成の多い薄いCo－CrC軸配向下地層をもうけることにより[9]、スパッタ粒子の斜め入射効果がほとんど抑制され、その上にパーマロイ、Co－Cr薄膜がエピタキシャル成長する。この方法は、実効的に膜形成速度を増加することができる点で極めて有効である。薄膜ヘッド用軟磁性薄膜　薄膜ヘッド用の軟磁性薄膜として高い飽和磁化を持つ軟磁性薄膜の開発が望まれている。この要求に答えるため、異種の磁性層を積層した多層膜（例えばFe／Ni[10]、Fe－C／Ni－Fe[11]、Co－Nb－Zr／Co－Nb－Zr－N[12]、Fe－N／Si－N[13]など）が注目されている。これら多層膜においては多層化による実行的な結晶磁気異方性の減少、均一性の改善、磁性層間の静磁結合などにより、20T以上の高い飽和磁束密度を持つ軟磁性薄膜も実現されている。

各種スパッタ法による磁性薄膜の形成　これらのスパッタ膜の作製にはマグネトロンスパッタ法、対向ターゲット式スパッタ法、通常のRF2極スパッタ法、イオンビームスパッタ法、などが用いられている。マグネトロンスパッタ法は高堆積速度が得られ易く、かつ装置の設計の上からも制約が少ないという長所を持っている。対向ターゲット式スパッタ法はマグネトロンスパッタ法に比較して、装置設計上の制約は大きいものの、強磁性体のターゲットでも容易にスパッタできるのみならず、0．1 mTorr程度の低いスパッタガス圧の条件でも高速スパッタできるという特徴を持つ。さらにターゲットからスパッタ時に放出される負イオンの基板衝撃や、図5に示したようにプラズマ電位が負の値を持つことからプラズマ中のイオンによる基板衝撃も抑制できるという優れた特徴を持つ。イオンビームスパッタ法は0．1 mTorr以下の低ガス圧下でプラズマの影響を受けずに制御性、再現性に優れた膜形成ができる。高密度磁気記録薄膜材料の作製にどの様なスパッタ法を用いるかは、①スパッタ中の負イオンの放出量、②膜形成を行なうガス圧、③所望の膜堆積速度、④基板の形状と面積、⑤必要とする膜の結晶性と磁気特性、を十分に考慮して決めるべきと考える。例えば、酸化物や窒化物、電子親和力が大きく異なる元素からなる合金などの膜を形成する場合、通常のマグネトロンスパッタ法を用いるのは問題が多く、対向ターゲット式スパッタ法かイオンビームスパッタ法を用いることが望ましい。

(1)M. Ishikawa etal., Intermag Conf. (Brighton,1990)BP-04, (2)S.L.Duan etal., Intermag Conf., (Brighton, 1990)BP-05, (3)G.Chen , IEEE Trans.Mag., MAG-22(1986)334, (4)Y.Hsu etal., Intermag Conf., (brighton 1990)BP-09 (5)久保田他、電子情報通信学会、研究会資料、(1988)CPM88-91 (6)谷他、電子情報通信学会、研究会資料、(1988)CPM88-92, (7)那須他、日本応用磁気学会誌、12(1988)65、K.Yoshida etal., J.Mag.Mag.Mater., 82(1989)228 など (8)M.Futamoto, Intermag Conf.,(Brighton 1990) BP-16,(9)S.Nakagawa etal., Intermag Conf.,(Brighton 1990)BP-13(10)Y.Nagai etal., Japan.J.Appl.Phys., 26(1987)L1514 (11)T.Kobayashi etal.,IEEE Trans.Mag. ,MAG-23(1987)2746(12)H.Sakakima etal., IEEE Trans.Mag.,MAG-23(1987)3707 (13)Y.Hoshi etal.,Intermag Conf.,(Brighton 1990)FC-06

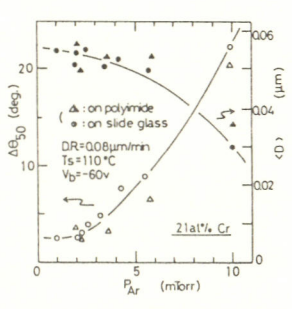


図1

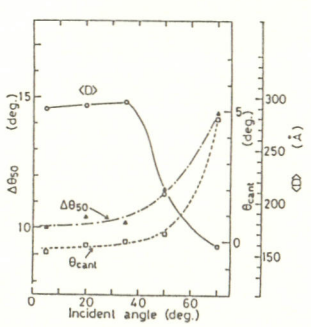


図2

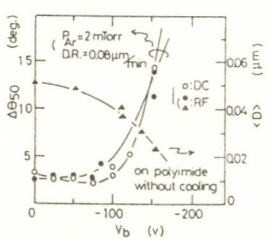


図3

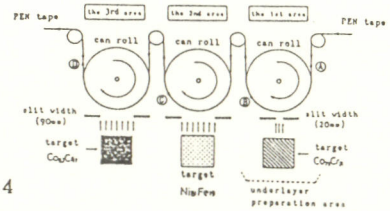


図4

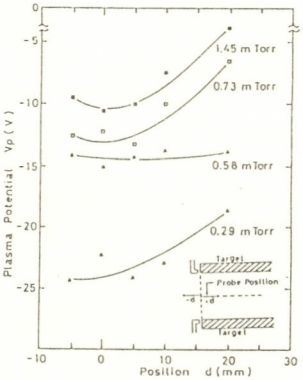


図5

特1F19

湿式成膜法による高密度磁気記録薄膜材料

(早稲田大学理工学部応用化学科)　逢坂哲彌

Thin Film Media for High Density Magnetic Recording by Means of Wet Process

Tetsuya Osaka (Dept.of Applied Chemistry, Waseda University)

1. はじめに

薄膜磁気ディスクにおけるめっきディスクの商品化は、その生産性、コスト面での利点により、スパッタディスクよりも先行し、1970年前後に一部実用化がはじまり、1980年初頭に再びディジタル記録用の磁気ディスクとして本格的に用いられだしている。このような無電解めっき法を用いた薄膜磁気ディスクは"PATTY"にひきつづき"GEMMY"などの大容量磁気ディスク装置に採用されている[1]。

また、次世代高密度磁気記録方式として垂直磁気記録方式が提案され、CoCrスパッタ膜[2]が注目されているが、湿式法により作製した媒体としては、表1に示されているようないくつかの媒体が研究されている。Ba-フェライトを超微粒子とした塗布型媒体はフレキシブルディスクとして既に商品化されているが、ここでは、我々が行っている無電解めっき法による薄膜メディア、主に無電解高密度磁気記録媒体の特性および性能を中心に紹介する。

表1　湿式成膜法による垂直磁気記録媒体とその作製法

媒　体	作　製　法
γ-Fe_2O_3, CrO_2, Co (微粒子)	有機バインダとともに塗布
Ba-フェライト微粒子	有機バインダとともに塗布
Co-Ni-P	電気めっき, 無電解めっき
Fe, Co, Ni, Ni-Co, Ni-Fe	Al陽極酸化膜中への電気めっき
Co	電気めっき後, 陽極酸化処理
Co-M-P (M;W, Mn, Re)	無電解めっき
Co-Ni-M-P (M;Mn, Re)	無電解めっき
Co-Ni-Re-Mn-P	無電解めっき

2. 無電解めっき垂直磁気記録媒体

垂直磁気記録媒体としての適用を目的とし、コバルト系合金薄膜を中心に、垂直磁気異方性を有する合金媒体を検討し、まず、CoNiReMnP、次にCoNiReP垂直磁気記録媒体を開発した。最近では、CoNiP三元系合金でも高密度記録が可能なものを開発し、研究を進めている[3]，図1に無電解垂直磁気記録フレキシブルディスクの例を示す。限界記録密度D_{50}=172kFRPIが得られ、さらに、300kFRPI以上の高密度領域で2次ピークが確認され、十分に高密度記録が可能な媒体であることがわかる[4]。これはリングヘッドによる評価例であるが、下地膜として膜厚0.03μm程度の極薄の無電解NiWP準軟磁性下地膜を用いることにより、その上の記録層の特性を向上させるだけでなく、出力の増大効果が顕著になることを明らかにしている。ハードディスクへの適用例では、MIGヘッドとの組合せによりCoNiReP/NiFeP二層膜媒体でD_{50}=134kFRPIという高密度記録も可能となっている[5]。これらのことにより、無電解めっき法により作製したCoNiReP膜は垂直磁気記録媒体として十分なポテンシャルを有する膜であると言える。

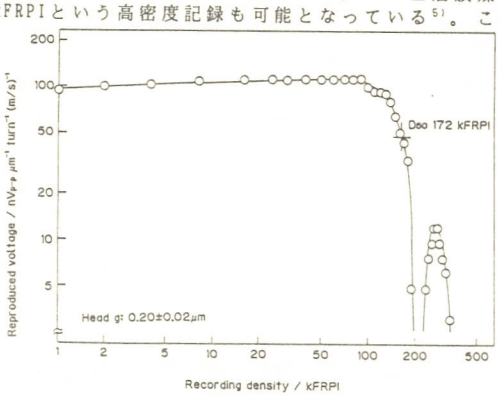


Fig. 1　Recording performance of CoNiReP (0.15μm) / NiWP (0.03μm) flexible disk with 0.2μm gap Sendust ring-type head.

また、このCoNiReP膜は典型的な柱状粒子構造を示すこともこの膜の際立った特徴の一つである，図2に無電解CoNiReP/NiMoP二層膜媒体の断面TEM像を示す，これより、0.03μmのNiMoP下地膜の上に明瞭な柱状組織を示したCoNiReP膜が観察できる，また、電子線回折の結果、この膜はhcpCoのC軸が膜面に垂直に配向した結晶構造をとっていることがわかっている。さらに、膜に、選択化学エッチングを施した結果、図3に示したように、エッチングの進行に従い、数nm径程度の微細孔の出現が確認された。種々の解析の結果より、この微細孔は、Co、Niリッチな高結晶性、強磁性部分の溶出痕であり、また、非溶出部分はNi-P非晶質非磁性層であることが確認された[6]。即ち、成膜時よりこの膜は、このような強磁性微粒子が非磁性層中に分散、偏析したような構造をとる結果、上記のような高い記録分解能を実現していることが明かとなった。

3. おわりに

以上のように、めっき法によって高密度磁気記録媒体が作製できるが、この方法が今後この分野で益々利用されることを期待する。

1)後藤、逢坂：化学と工業，42，417(1989)
2)S.Iwasaki and K.Ouchi : IEEE Trans. Magn., MAG-14,849 (1978)
3)T.Osaka,T.Homma,K.Inoue and K.Saga : DENKI KAGAKU, 58 661(1990)
4)松原、三田村、野田、逢坂、後藤：日本応用磁気学会誌，13,153(1989)
5)逢坂、本間、斎藤、野田、後藤、塩田、山本：電子情報通信学会技術研究報告，MR90-10,(1990)
6)T.Osaka, T.Homma, K.Inoue, Y.Yamazaki and T.Namikawa : J.Magn.Soc.Jpn.,13(S1),779(1989)

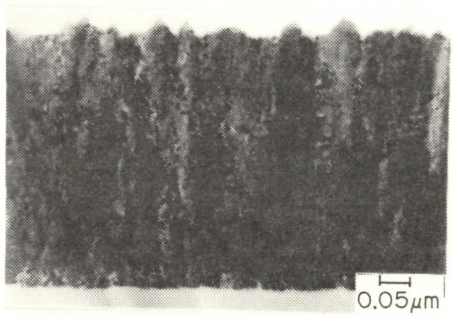
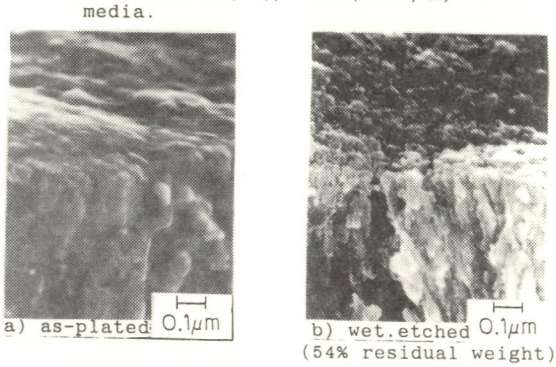


Fig. 2　A cross-sectional TEM image of electroless-plated CoNiReP(0.50μm)/NiMoP(0.03μm) media.



(54% residual weight)

Fig. 3　Cross-sectional FE-SEM views of wet etched CoNiReP films.

特1F23

高飽和磁化$Fe_{16}N_2$単結晶薄膜

小園　裕三、小室　又洋、華園　雅信、杉田　愃
（株）日立製作所、日立研究所

Single Crystal $Fe_{16}N_2$ Films with High Saturation Magnetization

Y. Kozono, M. Komuro, M. Hanazono, Y. Sugita
Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

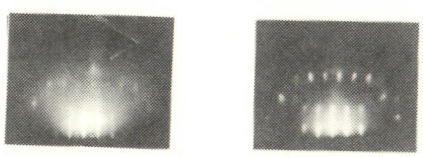
1．まえがき

１９７２年、Ｋｉｍと高橋[1]は低真空N_2雰囲気中でガラス基板上にＦｅを蒸着し、膜の飽和磁束密度（以下、Ｂｓと略す）が２．５８Ｔであることを報告した。この膜はＦｅとＦ$e_{16}N_2$が混在した多結晶であり、高Ｂｓの原因はＦ$e_{16}N_2$の形成によること及び膜中に含まれるＦ$e_{16}N_2$の体積率からこの材料のＢｓを求めると２．８３Ｔになることを示した。室温で最も高いＢｓを持つ材料としてＦｅ－Ｃｏ合金が知られているが、Ｆ$e_{16}N_2$の値はこれを大きく上回る。Ｂｓが高い原因や基本物性に関する学術的な興味から大きな注目を集めた。またＢｓが高いことは高性能磁気デバイスの開発に結びつくため、応用的な面からも興味深い。この報告が発端となり、イオン注入法、蒸着法、スパッタリング法などでＦ$e_{16}N_2$の作製が試みられている。しかし、これまで単相のＦ$e_{16}N_2$を作製したという報告はない。

Ｆ$e_{16}N_2$の構造はｂｃｃＦｅの格子中に窒素原子が規則配列した体心正方晶であることがＪａｃｋによって報告されている。我々は、規則格子で準安定相であるＦ$e_{16}N_2$を作製するためには、エピタキシャル成長（以下エピ成長と略す）させることが適していると考え、ＧａＡｓ（１００）単結晶基板を用いてMBE法で検討してきた。その結果、ＧａＡｓ上に成長させたＦｅ単結晶膜の上にＦ$e_{16}N_2$をエピ成長できることがわかった。しかし、これらの膜はＦ$e_{16}N_2$とＦｅとが混合しており、Ｆ$e_{16}N_2$の体積率は最高でも８５％であった。これは、基板と膜の間の格子定数差によって膜中に歪や欠陥が導入されるためと考えられた。　そこで、下地膜のＦｅと格子定数が一致する$In_{0.2}Ga_{0.8}As$（１００）単結晶基板を用いて成長条件を検討した結果、下地のＦｅ単結晶膜上にＦ$e_{16}N_2$単結晶膜を作製することに成功し、そのＢｓが２．８～２．９Ｔであり、高橋等が示した値にほぼ一致することがわかった。今回は、そのＦ$e_{16}N_2$単結晶膜の作製に関する最近の結果[2)3)]を報告する。

2．1 $Fe_{16}N_2$のエピタキシャル成長

$In_{0.2}Ga_{0.8}As$基板上に１００ÅのＦｅ膜をエピ成長させ、その上に１０００ÅのＦｅ－Ｎ膜を作製した。これと比較するために、ＧａＡｓ基板上に３００ÅのＦｅ膜をエピ成長させ、その上に５８０ÅのＦｅ－Ｎ膜を作製した。なおＦｅ－Ｎ膜の蒸着速度はいずれも０．００６Å／ｓとした。これは、Ｆｅ－Ｎ膜の蒸着速度が遅いほどＦ$e_{16}N_2$が安定に成長することを確認しているので、これまでの蒸着速度（０．０４Å／ｓ）よりもさらに一桁遅くして、Ｆ$e_{16}N_2$単相膜の作製をねらったものである。得られた２つの膜についてＲＨＥＥＤパターンを観察した結果を図１に示す。Ｆ$e_{16}N_2$の逆格子を考慮すると、（ａ）はＦ$e_{16}N_2$（００１）逆格子面が〔１１０〕方向に伸びたパターンに一致することから、Ｆ$e_{16}N_2$がエピ成長していると考えられる。（ｂ）はＦ$e_{16}N_2$（００１）逆格子面の｛２００｝回折強度が弱いパターンに等しく、（ａ）の場合よりも規則度は低いと考えられる。さらにＦｅ－Ｎ膜中に成長した相を同定するため、ＴＥＭで回折像を観察した結果をそれぞれ図２（ａ）及び（ｂ）に示す。（ａ）はＦ$e_{16}N_2$（００１）逆格子面に一致し、Ｆ$e_{16}N_2$以外の回折スポットは認められない。これに対し（ｂ）では、Ｆ$e_{16}N_2$（００１）逆格子面以外に矢印で示すＦｅ（１１０）逆格子面が認められる。以上のことから$In_{0.2}Ga_{0.8}As$基板を用いた場合のＦｅ－Ｎ膜はＦ$e_{16}N_2$単相であり、ＧａＡｓ基板を用いた場合にはＦ$e_{16}N_2$とＦｅとが混在していることがわかる。このように、$In_{0.2}Ga_{0.8}As$基板を用いた場合にＦ$e_{16}N_2$単相が成長するのは、下地Ｆｅ膜表面がＦ$e_{16}N_2$の成長に適した表面構造を持っていること、及び蒸着速度が遅いために規則格子が成長し易くなったためと考えられる。また、Ｆ$e_{16}N_2$の成長方位は、Ｆ$e_{16}N_2$（００１）//Ｆｅ（１１０）//$In_{0.2}Ga_{0.8}As$（１１０）であり、ＧａＡｓ基板を用いた場合と同じであった。



(a)Fe-N/Fe/$In_{0.2}Ga_{0.8}As$　(b)Fe-N/Fe/GaAs

Fig.1 RHEED patterns of Fe-N/Fe films.

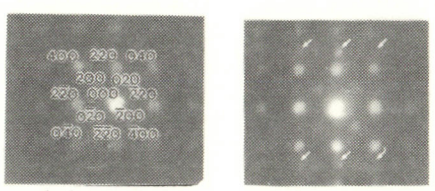


Fig.2 Transmission electron diffraction patterns of Fe-N films.
(a)Fe-N/Fe/InGaAs (b)Fe-N/Fe/GaAs

2．2 $Fe_{16}N_2$の飽和磁束密度、磁気異方性

図３に、$In_{0.2}Ga_{0.8}As$及びＧａＡｓ基板上にＦｅを介して作製したＦｅ－Ｎ膜のＢｓを示す。比較のため、ＧａＡｓ基板上にエピ成長した３００ÅのＦｅ膜を下地にして、０．０４Å／ｓで蒸着した７０～１０００ÅのＦｅ－Ｎ膜の結果を破線で示した。この図から、ＧａＡｓ基板を用いた場合、蒸着速度を０．０４Å／ｓから０．００６Å／ｓまで遅くすることによって、Ｂｓが高くなることがわかる。そして、蒸着速度を０．００６Å／ｓとし、基板として$In_{0.2}Ga_{0.8}As$を用いた場合には、Ｂｓは２．８～２．９Ｔとなり、ＧａＡｓ基板を用いた場合より高くなることがわかる。前述したように、$In_{0.2}Ga_{0.8}As$基板を用いて作製したＦｅ－Ｎ膜はＦ$e_{16}N_2$単相である。従って、Ｆ$e_{16}N_2$のＢｓは２．８～２．９Ｔである。この値は高橋らが示した値[1)]にほぼ一致する。また、$In_{0.2}Ga_{0.8}As$基板を用いた場合には、Ｂｓの膜厚依存性はほとんどない。これは、$In_{0.2}Ga_{0.8}As$基板上にエピ成長したＦｅ膜表面がＦ$e_{16}N_2$の成長に適した周期構造をもつため、膜厚が厚くても成長中に欠陥が導入されにくいためと考えられる。

Ｆ$e_{16}N_2$１０００Å／Ｆｅ１００Å膜についてＢ－Ｈループ及びトルク曲線を膜面内に１０ｋＯｅの磁界を加えて測定した。その結果、〈１１１〉が容易磁化方向であった。また保磁力は約１００ｅであった。さらに、Ｆ$e_{16}N_2$の異方性定数は、$K_1=-5.8\times10^5$ｅｒｇ／ｃｃ、$K_2=6.10\times10^5$ｅｒｇ／ｃｃであった。

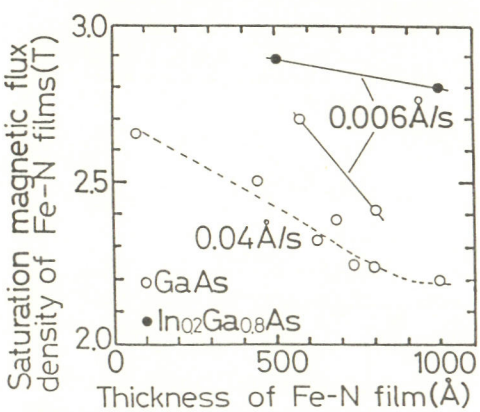


Fig.3 Saturation magnetic flux density of Fe-N films.

3．まとめ

以上、ＭＢＥ法で、$In_{0.2}Ga_{0.8}As$単結晶基板上に高飽和磁束密度のＦ$e_{16}N_2$単相膜をエピ成長させることを検討した結果、薄いＦｅ単結晶膜を下地膜にして、Ｆ$e_{16}N_2$単結晶膜を成長でき、その飽和磁束密度は２．８～２．９Ｔであった。また、保磁力は１００ｅ、容易磁化方向は〈１１１〉であり、異方性定数は$K_1=-5.8\times10^5$ｒｇ／ｃｃ、$K_2=6.10\times10^5$ｅｒｇ／ｃｃであった。今後、成長方法を最適化、高効率化するとともに、マクロ及びミクロな磁性、電気特性などを明らかにしていきたい。

4．文献

1)T. K. Kim and M. Tkahashi, Appl. Phys. Lett., 20, 492(1972).
2)M. Komuro, Y.Kozono, M. Hanazono and Y. Sugita: J. Appl. Phys. 67(9),5127(1990)
3)小室，小園，華園，杉田：日本応用磁気学会誌に投稿中(1990.5.30受付)．

特 1F27

湿式法による新しい軟磁性薄膜材料

茨城日本電気（株）磁気デバイス部　大橋啓之

New Soft Magnetic Film Materials by Wet Process

K. Ohashi （ NEC Ibaraki, Ltd.）

1．まえがき

軟磁性材料に要求される特性としては、まず高Bs（飽和磁束密度）および高透磁率であることが挙げられる。しかし、実用材料として広く用いられるためには、その用途によりさらに経済性、耐蝕性等その他の要求が加わる。

経済性の観点からは、薄膜製造方法としてはメッキが最も優れている。例えば、現在大きく伸びている薄膜ヘッドにおけるパーマロイ膜形成プロセスの場合、同一の生産能力を得るための設備費用としてはメッキはスパッタより一桁安くなっている。

2．薄膜ヘッド

磁気ヘッド用の軟磁性材料としては、金属系のパーマロイと、酸化物のフェライトとがそれぞれの長所をいかして活用されてきた。しかし薄膜ヘッドの実用化の成功により、最近は高周波特性も金属系の方がフェライトを凌ぐようになった。その結果、少なくともハードディスク装置に関しては磁気ヘッドの将来は薄膜ヘッドの低価格化にかかっているとも言える状況になってきた。

パーマロイは 80%Niと45～50%Ni付近の２カ所に保磁力の極小値を持つ。前者の Bsは約1.0ﾃｽﾗであるのに対し、後者は約1.4ﾃｽﾗと高く、メッキ膜としてもシールド材等に用いられている。高Bsによる強い書き込み力を目的として、この45%Niのパーマロイメッキ膜を用いて薄膜ヘッドの試作を行った初期の例がある[1]。このヘッドは磁気回路および導電コイルを電気メッキで作成したので「電着ヘッド」と名付られた。

現在量産化されているハードディスク装置用の薄膜ヘッドは、Ni含有量が約 83%と多めで磁歪定数がやや負になる組成のパーマロイを用いている[2]。これは、現在の標準的なプロセスでは安定な磁区構造を作るためには正磁歪を避ける必要があるからである[3]。上記「電着ヘッド」の45%Niパーマロイや、Bs 1.7ﾃｽﾗが報告されている$Fe_{45}Co_{20}Ni_{35}$[4]は、この意味で現在の薄膜ヘッドにそのまま用いる事はできない。

3．Ｃｏ系材料

83%Niパーマロイに代わるやや負あるいはゼロ磁歪の膜として最近注目を集めているのは、80% Co付近のCoNiFeメッキ膜である。この膜のBsは1.4-1.6ﾃｽﾗ とかなり高く、また比較的高い透磁率を持っておりヘッド材料としての可能性がある[5][6]。

Niを含まない$Co_{90}Fe_{10}$膜は、さらに高いパーマロイの約二倍の Bs（1.9ﾃｽﾗ）を持つ事が報告されている[7]。このメッキ膜を用いて薄膜ヘッドを試作した結果では、書き込み能力が強いことによりパーマロイの薄膜ヘッドに比べて10dB以上良好なO/W（重ね書き）特性が得られており、透磁率を高めるための第三元素添加も検討されている[8]。

また、無電解メッキ法により作成された CoB膜は、 Bが少なくアモルファスでない組成でも良好な軟磁気特性が得られることが報告されている[9]。無電解特有の凹凸上への均一な付着を生かした応用が期待される。

4．高透磁率／低保磁力化

異方性エネルギーを弱めてメッキパーマロイをさらに高透磁率化するために、第三元素の添加が行われている。第三元素の例としては、Cr、Mo、P、Bなどが知られている。 B添加の場合、通常のパーマロイメッキとほぼ同じ製法で 0.1 Oe 以下の低保磁力が得られるという報告が行われている[10]。また、Moパーマロイメッキ膜は、電気抵抗率が高く渦電流損失を下げる事ができる[11]。比較的厚い膜を用いた書き込み力の高い薄膜ヘッドの高周波特性を延ばすのに有効かも知れない。

5．磁区構造／多層化

パターニングした軟磁性薄膜は、膜端部に閉路磁区を形成する。この閉路磁区の影響は微細パターンになるほど顕著で、薄膜ヘッドにおいては実効的な透磁率の低下あるいはノイズの発生を引き起こす[12]。

閉路磁区の形成を防ぐためには磁性膜の多層化が有効である。少量のCuを添加したパーマロイメッキ浴を用い、途中電位を変えることにより磁性／非磁性／磁性の積層構造を実現し、閉路磁区のない薄膜ヘッドパターンをメッキした例が報告されている[13]。

6．メッキとスパッタの特性比較

経済性以外にも、湿式法による軟磁性膜の方が優れている点がある。

まず、スパッタに比べ透磁率が高くなる場合が多い。これは、パーマロイの場合薄膜ヘッドの出力の差として現れている[14]。Ｃｏ系のメッキ膜も同じ組成のスパッタ膜に比べ高い透磁率を持っている。これはメッキ膜の方が粒径が小さく、磁気異方性の影響が抑えられるためだと考えられている[7][9]。

また、熱処理の効果が３００℃以下の温度で現れるため、高分子を含む構造のデバイス（薄膜ヘッド等）で用いやすいという利点もある。

参考文献

1)三橋他、昭４９電子通信学会全国大会、S17-8(1974).
2)R.H.Hempsted,and J.B.Money, U.S.P. 4,242,710(1979).
3)K.Ohashi et al., ECS Fall Meeting, No.277(1989).
4)小俣、電子情報通信学会技報、MR88-23(1988).
5)N.C.Anderson, and R.B.Chesnutt, U.S.P. 4,661,216(1987).
6)M.Sano et al., INTERMAG'87, DD-02(1987).
7)S.H.Liao, IEEE Trans. Magn., MAG-23, 2980(1987).
8)S.H.Liao, IEEE Trans. Magn., MAG-26, 328(1990).
9)逢坂他、日本応用磁気学会誌、14, 309(1990).
10)M.C.Blakeslee et al., U.S.P. 4,440,609(1984).
11)岩崎他、第５回応用磁気学会、21pB-9(1973).
12)K.Ohashi, IEEE Trans. Magn., MAG-21,1581(1985).
13)J.Slonzewski et al.,IEEE Trans. Magn.,MAG-24, 2045(1988).
14)K.Ohashi et al., ECS Fall Meeting, No.566(1987).

2F03

電解による新しい有機薄膜作製法

（東工大工）佐治哲夫

Preparation of Organic Thin Films by Electrolysis

T. Saji (Tokyo Institute of Technology)

1。目的　最近の最先端の技術水準の高度化とともに機能性に富んだ有機化合物が電子材料として注目されている。有機化合物の材料化の鍵は、それらの薄膜化である。したがって、新しい有機薄膜作製法の開発により、有機化合物の新しい機能を引出せる可能性がある。そこで、本講演では、筆者らが開発した新しい有機薄膜作製法について説明する。

ミセル電解法の膜生成機構　酸化還元能を有するフェロセンを導入した界面活性剤（図１）を電気化学的に酸化して、疎水部にあるフェロセン部位を正電荷を有するフェロセニウムに変えてやると、疎水部が親水部になり、いずれの界面活性剤もその機能を失う。そこで、有機化合物を界面活性剤に可溶化（スキームＩ）または分散（スキームＩＩ）させ、界面活性剤を電解すると電極上に有機薄膜が形成される（図２）。[1)]

2。方法　薄膜の作製には、2 mM 界面活性剤、0.2 M（0.1 M）Li_2SO_4（LiBr）の水溶液に所定量の膜形成物質を加え、１０分間超音波処理後、３日間撹拌し、その上澄みを用いた。この上澄を電解セルに移し、定電位電解した。

3。結果　アゾ色素、ジドデシルビオロゲン等１１種の、有機化合物がスームＩにより薄膜化が進行した。これらの有機化合物はミセルに１分子または数分子で溶解しており、電解により分子状で放出されるため電解時間とともに膜の結晶が成長した。[2)]

フタロシアニン（MPc, M = H_2、Cu、Mg, AlCl）、それらのハロゲン誘導体、ペリレン系顔料等の顔料はスキームＩＩにより薄膜化が進行した。したがって、膜の結晶は成長せず膜は透明であった。[3)]

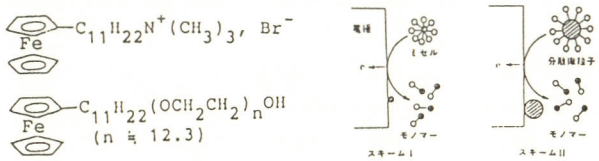


図１　界面活性剤の分子構造

図２　膜生成機構

1) K. Hoshino and T. Saji, J. Am. Chem. Soc., 109, 5881 (1987); T. Saji and Y. Ishii, J. Electrochem. Soc., 136, 2953 (1989).
2) 星野勝義、佐治哲夫、日本化学会誌、印刷中。
3) T. Saji et al, J. Am. Chem. Soc., in press.

2F04

炭素イオンの多量注入による鉄表層の改質Ⅱ

[東京理科大学理工学部1),(株)新技術研究所2),埼玉大学3),理研4)] 関口 敦[1)],藤花 隆宣[2)3)],関根 功[1)],明石 和夫[1)],岩木 正哉[4)],高橋 勝緒[3)4)]

Surface modification of steel by high dose C^+ -implantation.Ⅱ

[Science University of Tokyo.1), Advanced Tech.Inc.2), Saitama.Univ.3), RIKEN.4)] A.Sekiguchi1), T.Fujihana2)3), I.Sekine1), K.Akashi1), M.Iwaki4), K.Takahashi3)4).

1 はじめに　金属表層を改質することによって新素材の作成を試みる研究が多く報告されている。イオン注入法を用い金属表層を改質することは物性物理的な研究から、実用的な耐食性、触媒、耐摩耗性の改善にいたるまで重要な意義がある。金属への炭素イオン注入の目的の一つに表層のセラミック化がある。この場合、超高濃度（～10^{18} ions/cm²）のイオン注入の必要があり、このため炭素イオン注入による炭化物形成の研究は数少ない。

本報では、超高濃度の炭素イオン注入の際に生じる炭素皮膜の成因、および、改質した表層の電気化学的性質と電気化学的測定後の変化について発表する。

2 実験　基板には純度99.9%の多結晶純鉄を用いた。炭素イオン注入は、$^{12}C^+$ イオンを、イオンビーム電流密度 3 μA/cm²、加速エネルギー 100keV、注入量1～10 x 10^{17} ions/cm² の条件で行った。注入した試料表層の、深さ方向組成分布および構造をＸＰＳおよびＸＲＤにより測定、解析した。電気化学的性質は、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液中において、サイクリックボルタモグラムを測定し、電気化学的性質におよぼすイオン注入の効果について検討した。またサイクリックボルタンモグラム測定後の試料表面の状態をＸＰＳ、ＳＥＭ、およびＬａｓｅｒ Ｒａｍａｎ分光法による観察から評価した。

3 結果　ＸＰＳの測定結果は、試料表層に注入した炭素原子はガウス状の深さ分布を示して存在した。またＸＲＤ測定の結果から注入層領域に炭化鉄が存在することが認められた。ボルタモグラム（図１）は、C^+注入によって鉄試料のアノード溶解が著しく抑制されることを示している。この抑制効果は、注入量が、8 x 10^{17} ions/cm²まで上昇した。ボルタンモグラム測定後、試料表層のＸＰＳ測定から、鉄の選択的アノード溶解が生じ、鉄の溶解後、試料表層に炭素膜が形成することが認められた。また、Ｌａｓｅｒ Ｒａｍａｎ分光測定よりこの炭素膜がグラファイト構造を主体とするガラス質炭素構造を示すことが観測された。

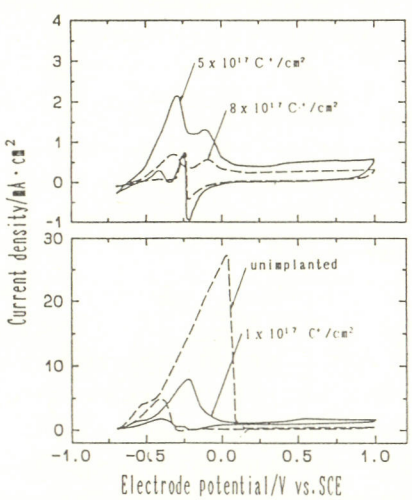


Fig.1 Multisweep cyclic voltammograms of unimplanted and C^+ -implanted iron in 0.5 mol/dm³ acetate buffer solution (pH 5.0) system with v=50mV・s⁻¹. The 5th cyclic curves

2F05

ＥＣＲプラズマを用いた表面改質

○松本　修、清水国光、能條治輝、宇山晴夫（青山学院大学理工学部）

Surface Treatment Using ECR Plasma

O.Matsumoto, K.Shimizu, H.Noujou, H.Uyama, (Aoyama Gakuin Univ.)

1．目的　近年ＥＣＲプラズマが種々の表面処理に用いられているが、そのほとんどはＥＣＲプラズマをイオン源として用いガス下流における基板とプラズマとの反応（エッチングやＣＶＤによる基板の表面改質）が行なわれている。我々はＥＣＲプラズマ本来の特徴であるＥＣＲ共鳴点における高いイオン密度を利用して反応を促進させることを目的として実験を行なっている。今回はメタンプラズマによる炭素質膜の析出および窒素－水素プラズマによるシリコンの窒化について検討した結果について報告する。

2．実験　図 1に示すように、試料基板を放電管の中心部(a)下流部(c) およびＥＣＲ共鳴点の内壁上(b) に置いた。10^{-2} Paの圧力下において発生したメタンプラズマにより炭素質膜を析出させ、窒素－水素プラズマによってシリコンの表面窒化を試みた。この際、生成物のキャラクタリゼーションを行なうとともにプラズマ中の kTe および n_i の分布を測定してプラズマの状態と反応の相関性を検討した。

3．結果　プラズマにおける kTe およびn_i の分布を測定した結果、いずれも磁場の強さの分布と同じ傾向を示し放電管中心部においてはＥＣＲ共鳴点において極大値を持ち、さらに放電管半径方向にも分布を示していた。基板表面温度も kTeおよびn_i に依存し、放電管中心部(a)(1000K)において高く内壁上(b)(540K) および下流部 (c)(450K)において低い値を示した。

メタンプラズマよりの基板上への析出物は上記の温度に著しく依存し、温度の高い(a) においてはグラファイトが析出し、温度の低い(c) および(b) においては、それぞれポリエチレン状および３次元網目状構造ポリマーにグラファイトの分散した析出物が得られた。窒素－水素プラズマによるシリコンの窒化においては、ＸＰＳによってのみ窒化ケイ素の生成が確認されている（図１）。また窒化速度は炭素質膜の析出と同様に基板の位置に依存しており、放電管中心(a) において窒化速度が最大となることが見出された。基板温度の上昇が窒化速度を増加させると考えられる。さらに窒化の際のプラズマの発生圧力を高くすると窒化速度が減少する傾向にあることが見出された。特に10^{-1}Pa 以上においては窒素の表面吸着のみが認められた。このことはプラズマ中に生成されるイオンのエネルギーと密度が反応に寄与することを示唆している。

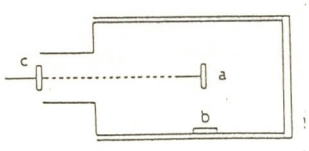


図 1　ＥＣＲプラズマ中の試料の位置と温度

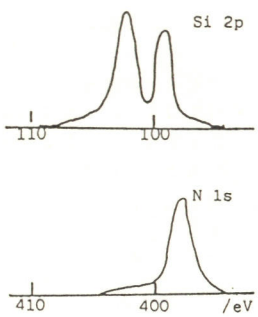


図 2　窒化したシリコンのＸＰＳスペクトル

2F06

マイクロ波放電プラズマによるTiO_2の窒化

青山学院大学理工学部　○宇山晴夫、篠原理華、松本　修

Nitriding of TiO_2 in a Microwave Discharge

H. Uyama, R. Shinohara, O. Matsumoto (Aoyama Gakuin Univ.)

1．目的　われわれは、酸化アルミニウムの窒化はマイクロ波放電を用いて発生したN_2-H_2 プラズマによっては進行するが、N_2プラズマでは進行しないことを見出した[1]。本研究においては、マイクロ波放電を用いて発生したN_2-H_2 あるいはN_2プラズマによる二酸化チタンの窒化を試みた。

2．方法　試料には 0.5x10x10mmの石英基板上にゾルゲル法により調製したアナターゼおよびルチル薄膜を使用した。試料を放電部中央に設置し、マイクロ波(2450 MHz)放電を用いてN_2あるいはN_2-H_2(4:1)プラズマを発生させた。放電電力 80 W 、反応系内圧力 650 Pa 、ガス流量 1.2 $dm^3 \cdot h^{-1}$として２時間放電を継続した。放電後、基板重量、Ｘ線回折およびＸ線光電子分光スペクトル(XPS) を測定した。プラズマ中の種を発光分光分析により同定した。

3．結果　放電の発生により試料基板は誘電加熱され、その際の光高温計により測定した試料基板温度は、アナターゼ、ルチルともにN_2プラズマでは 1150 K 、N_2-H_2 プラズマでは 1250 K であった。２時間放電後の基板重量は減少し、減少量は、アナターゼ、ルチルのいずれも、N_2-H_2 プラズマにより処理した際には 700$\mu g \cdot cm^{-2}$であった。N_2プラズマにより処理した際の減少量は少なく、 180$\mu g \cdot cm^{-2}$であった。放電後のそれぞれの基板についてのＸ線回折およびＸＰＳスペクトルの測定結果を表１にまとめて示す。Ｘ線回折において、N_2プラズマで処理した基板上には窒化チタン(TiN) は認められず、TiO_2（ルチル）に加えて Ti_2N, TiOが認められた。N_2-H_2 プラズマで処理した基板上には、TiN の回折線に加えて、TiO_2（ルチル）, Ti_5O_9 が認められた。ＸＰＳの測定結果からは、いずれの基板においてもその表面にはTi-O結合およびTi-N結合に基づくスペクトルが認められた。

二酸化チタンを処理している際のそれぞれのプラズマの発光分光分析において、N_2プラズマ中にはN, N_2, N_2^+, NOが認められ、N_2-H_2 プラズマ中にはN_2, N_2^+, NH, Hに加えて OH が認められた。窒化反応のより進行していたN_2-H_2 プラズマ中に認められた OH は、二酸化チタンが NH や Hによって還元されることにより生成したと考えられる。一方、N_2プラズマ中に認められた NO の発光強度は、二酸化チタンをプラズマ中に入れることにより増大しており、二酸化チタンはN_2プラズマ中の種によっても還元されていると考えられる。

表１　放電後の基板上生成物

ﾌﾟﾗｽﾞﾏ	試料	同定種	
		Ｘ線回折	ＸＰＳ
N_2	アナターゼ	TiO_2(ﾙﾁﾙ), Ti_2N, TiO	Ti-O, Ti-N
	ルチル	TiO_2(ﾙﾁﾙ), Ti_2N, TiO	Ti-O, Ti-N
N_2-H_2	アナターゼ	TiN, Ti_5O_9, TiO_2(ﾙﾁﾙ)	Ti-O, Ti-N
	ルチル	TiN, Ti_5O_9, TiO_2(ﾙﾁﾙ)	Ti-O, Ti-N

1) H. Uyama, T. Kanai, and O. Matsumoto, J. Less-Common Met., 146, L25 (1989).

2F07

二価ユウロピウム付活アルカリ土類ホウ酸塩、アルミン酸塩の蛍光特性

（阪大工）町田憲一・足立吟也（北大工）浅野良一・小平紘平

Luminescence Property of the Alkaline Earth Borates and Aluminates Activated with Divalent Europium

K. Machida, G. Adachi (Osaka Univ.) R. Asano, K. Kodaira (Hokkaido Univ.)

1．二価のユウロピウム（Eu^{2+}）を付活した化合物とりわけ酸素酸塩は、Eu^{2+} の 4f-5d 遷移に基づく青緑色の発光を示し、その幾つかは蛍光体として既に実用化されている。一方、発光には d軌道が関与するため、その発光波長および強度は母結晶の構造やこれにより形成される結晶場に強く依存することになる。本研究では、ホウ酸塩とアルミン酸塩とを組み合わせたアルカリ土類のアルミノホウ酸塩蛍光体（$MAl_2B_2O_7:Eu^{2+}$, M=Sr, Ba)を合成し、その構造ならびに蛍光特性を調べた。

2．試料の合成は、共沈して得た $MCO_3:Eu^{3+}$ と所定量の $Al(OH)_3$、H_3BO_3 を十分湿式混合したのち、錠剤状に加圧成型したものを水素気流中、800-1000 ℃で5時間加熱することにより行った。次に、X線回折および赤外吸収スペクトルをもとに試料の同定あるいは構造の解明を試みた。また蛍光スペクトルおよび寿命の測定は、日立分光蛍光光度計および堀場時間分解蛍光分光光度計を用いて行った。

3．SrおよびBaのアルミノホウ酸塩の中では、$BaAl_2B_2O_7$についてのみ合成の報告があり(ASTM No. 29-144)、得られた $BaAl_2B_2O_7:Eu^{2+}$のX線回折パターンはこれと一致した。また、Srの場合もよく似たX線回折パターンを与えることから、SrとBaの両者とも類似した構造のアルミノホウ酸塩を生成すると考えられる。このことはIR吸収スペクトルからも支持され、両者は共にAlO_4、BO_4ユニットの他にBO_3ユニットを含むものと考えられる。

Table 1. Luminescence data for Eu(Ⅱ)-activated compounds

Compound	λ_{EM}(nm)	$\lambda_{EM}/2$(nm)	I(%)*	τ (μs)
$SrB_4O_7:Eu^{2+}$	369	18	42	2～3
$SrAl_2B_2O_7:Eu^{2+}$	416	33	8	0.2
$BaB_4O_7:Eu^{2+}$	372	29	3	0.5
$BaAl_2B_2O_7:Eu^{2+}$	376	29	25	0.5

*Relative Intensity.

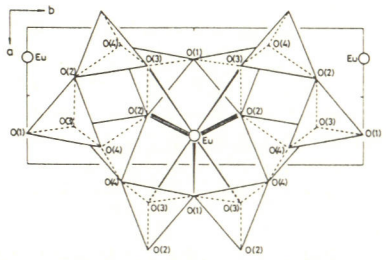


Fig. 1. A projection of the EuB_2O_3 structure viewed along the c axis. [a)]

一方、これらは青色領域に比較的強い発光を示すことがわかった。その発光波長は$SrAl_2B_2O_7:Eu^{2+}$では 416nm、また$BaAl_2B_2O_7:Eu^{2+}$では376 nm付近であった（表1参照）。このことより、アルミノホウ酸塩を母結晶とした場合のほうが、ホウ酸塩の場合より発光波長は長波長側へシフトしており（$SrB_4O_7:Eu^{2+}$ではλ_{EM}=369nm、$BaB_4O_7:Eu^{2+}$ではλ_{EM}=372nm）、より強い結晶場が形成されていることがわかる。なお、$SrAl_2B_2O_7:Eu^{2+}$と$BaAl_2B_2O_7:Eu^{2+}$におけるλ_{EM}の違いはEu^{2+}が導入されたサイトのEu-O距離の違いによると考えられる。発光強度は、BO_4ユニットのみから成る$SrB_4O_7:Eu^{2+}$（図1参照）がBO_3 ユニットを含むその他のものに比べかなり高くなっており、母結晶の構造と密接に関係すると考えられる。

a) K. Machida, G. Adachi, J. Shiokawa, Acta, Cryst., B36, 2008 (1980).

黒鉛層間化合物の伝導率，磁気抵抗およびホール係数

2F08

（東京高専*，東京大学**）　阿久沢　昇*，志村　里織*，高橋　洋一**

ELECTRICAL CONDUCTIVITY, MAGNETORESISTANCE AND HALL COEFFICIENT OF GRAPHITE INTERCALATION COMPOUNDS

N. Akuzawa*, S. Simura* and Y. Takahashi** (* Tokyo National College of Technol., ** University of Tokyo)

1．緒言　黒鉛に種々の物質がインターカレートして生成する黒鉛層間化合物は、電気伝導率が元の黒鉛に較べて一桁増加することから軽量の高導電材料としての応用が期待されている。一方、黒鉛層間化合物の合成や化学反応性に関する知見を得ようとする場合に、電気伝導率は、黒鉛π電子層とインターカレート層との相互作用を強く反映するので、有用な情報を提供するものと考えられる。また、電気伝導率と共にキャリアの情報（密度や易動度）を得ることは重要なことである。本研究はこのような観点から、黒鉛層間化合物の電気伝導率、磁気抵抗およびホール係数を測定し、黒鉛層間化合物の合成や反応の過程における電気伝導率やキャリア密度・キャリア易動度の変化を明らかにしようとするものである。

2．実験　黒鉛および黒鉛層間化合物の電気伝導率測定は通常の4端子法によった。磁気抵抗とホール係数測定において，磁場は黒鉛のc軸と平行になるように印加し、最大で0．6Tとした。

3．結果および考察　シート状黒鉛試片にカリウムを蒸気で接触・反応させることによりカリウム－黒鉛層間化合物，KC_8，を合成した。KC_8の電気伝導率は元の黒鉛のおよそ20倍となった。KC_8にアンモニアガスを接触・吸収させ、電気伝導率が一定となった後に磁気抵抗とホール係数を測定した。導入するアンモニアガスの圧力を徐々に上昇させて測定をくりかえした。

図1はアンモニア吸収量に対して電気伝導率をプロットしたものである。これはアンモニアをKC_8の層間にとりこむことによってアンモニア分子とカリウムとの間で生ずる相互作用のために黒鉛π電子層からの電子の逆供与が生ずることによると考えられる。ホール係数の測定値から、（1）式で定義される平均キャリア密度，$\bar{n}$，を見積って、アンモニア吸収量に対して図2にプロットした。アンモニア吸収量と共にキャリア密度が

$$R_H = 1/(\bar{n}\cdot e) \qquad (1)$$

（R_H，ホール係数；e，電子の電荷）

減少しており、上述の推論を支持している。さらに、（2）式で定義される平均キャリア易動度，$\bar{\mu}$，を電気伝導率（σ）とホール係数から計算したところ、アンモニア吸収量と共に増加することが確認された。

$$\sigma = \bar{n}\cdot e\cdot \bar{\mu} \qquad (2)$$

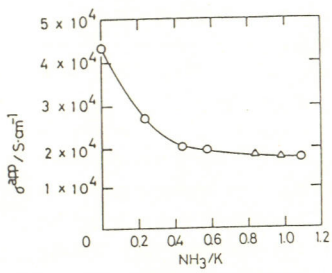


図1　KC_8の電気伝導率のアンモニア吸収量への依存性

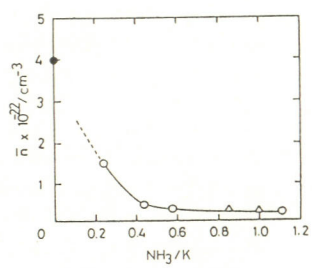


図2　平均キャリア密度，$\bar{n}$，のアンモニア吸収量への依存性

2F09 層状複合結晶構造を持つサルファイドの合成とインターカレーション

（化学技術研究所）○大沢吉直・後藤義人・秋本順二・桜井真・清住嘉道・鈴木邦夫

Preparation and Intercalation of Sulfides with Layered Composite Crystal Structure

National Chemical Laboratory for Industry: ○ Yoshinao OOSAWA, Yoshito GOTOH, Junji AKIMOTO, Makoto SAKURAI, Yoshimichi KIYOZUMI, Kunio SUZUKI

緒言） この数年AMX3型［真の組成は(AX)mMX2 {m≃1} ］の層状複合結晶構造を持つカルコゲナイドの合成や構造が報告され、構造や物性に対する興味から注目を集めている。[1] それらに加え、幾つかのAM2X5型［真の組成は(AX)n(MX2)2 {n≃1} と推定される］の類似構造を持つと推定されるカルコゲナイドが幾つか報告された。[2,3] 粉末X線回折パターンの類似性等から、後者は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2層が交互に積層した構造を持つと推定される。またA=Biの場合、隣接したMX2層の界面はファン・デア・ワールス面としての性質を保持していることが示された。[3] 今回、A=Pbのもののうち、既に報告されている(PbS)(NbS2)2に加え、新たに(PbS)(TiS2)2,(PbS)(TaS2)2を合成し、粉末X線回折により同定を行い、またこれら3つのサルファイドについてヒドラジンのインターカレーションを観測したので報告する。

実験） 合成法、同定法は既報と同様である。[3] 生成物はいずれも金属光沢を持つ黒灰色微結晶性粉末である。

結果） (PbS)(MS2)2 {M=Ti,Nb,Ta} の粉末回折パターンはいずれも平行面(0 0 l)に帰属される強い回折線とそれ以外の中～弱の強度を持つ回折線からなる。これは既報の(BiX)(MX2)2の場合と同様であり、これらのカルコゲナイドが層状構造をとり強く優先配向することを示唆する。

(PbS)mMS2型化合物の構造解析によれば、これらは2原子の厚みを持つ歪んだNaCl型のPbS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PbS-MS2 1単位分の周期距離はほぼ12Åである。一方、(PbS)(MS2)2における積層方向の周期距離は17-18Åと推定される。表に(PbS)mMS2と(PbS)(MS2)2の積層方向の周期距離とその差を示す。差はMS2の積層方向の周期距離にほぼ等しい。それ故、(PbS)(MS2)2は(BiX)(MX2)2と同様2原子の厚みを持つPbS1層と3原子の厚みを持つMS2サンドイッチ2層が交互に積層した構造をとると推定される。

(PbS)(MS2)2をN2H4・H2Oで処理することにより周期距離は20.5～21.1Aに伸長した。この事実は、これらのサルファイドにおいてもBiM2X5と同様に、隣接したMS2の界面がファン・デア・ワールス面としての性質を保持していることを示す。

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 lengths(Å) of $(PbS)_mMS_2$ and $(PbS)(MS_2)_2$ in the layer-stacking direction and their difference

	Pb-Ti-S	Pb-Nb-S	Pb-Ta-S
$(PbS)_mMS_2$	11.78	11.90	11.98
$(PbS)(MS_2)_2$	17.45	17.86	18.00
Difference between $(PbS)_mMS_2$ and $(PbS)(MS_2)_2$	5.67	5.96	6.02
MS_2	5.66	5.97	6.01

2F10 銀のリン化反応の速度と機構

千葉大学工学部 ○平山勝洋 掛川一幸 佐々木義典

Kinetics and mechanism of phosphidation of silver

K.HIRAYAMA, K.KAKEGAWA, and Y.SASAKI (Faculty of Engineering, Chiba University)

1．銅とリン蒸気との反応で，ガス状P_4分子が2つのP_2分子に解離吸着する表面反応律速機構が報告されている[1]。そこで本研究は同じ周期表1B族の銀とリン蒸気との反応の生成物，反応速度，反応機構を明らかにする目的で行ったものである。

2．純度99.98重量%，厚さ1mmの銀板を6×25mmの長方形に切断し，エメリーペーパーで研磨した後，酸化クロム（Ⅲ）微細粉末による湿式バフ研磨で仕上げ，トルエンで洗浄したものを試料とした。この試料と過剰の赤リン(99.9999%)を石英管中に，それぞれが両端に位置するように真空下で封入した。赤リンは結晶及び非結晶形態の両者をとり安定した蒸気圧を与えないので，赤リンを液状リンに転化し，横型二段炉で反応温度とリン蒸気圧を制御した。実験は反応温度450℃，リン蒸気圧330～600Torrで行った。

3．生成物被膜のX線回折の結果，すべての反応条件においてAgP_2 に属するピークのみが確認された。反応温度450℃における単位面積当りの質量増加量の対数と反応時間の対数のプロットをFig.1に示す。いずれの条件でも反応は二段階に進み，初期段階では傾きが1の直線速度則に従い，生成物がある程度の厚さに達した時，傾きが1/2の放物線速度則へと移行した。このことは表面反応律速過程から拡散反応律速過程に移行しているものと思われる。Fig.2は直線速度定数K_1とリン蒸気圧との関係をそれぞれ対数にとりグラフにしたものである。この直線の傾きから$K_1 \propto P^{1/2}$という関係が得られた。ここで，リンの化学吸着がラングミュアの吸着等温式に従い，リン化物の核生成速度は化学吸着しているリン吸着種の数に比例するとすれば次式が成り立つ。

$$rate = dw/dt = K'\theta = K'\alpha P^{1/n}/(1+\alpha P^{1/n})$$

実験結果は$K_1 \propto P^{1/2}$であったのでn＝2ということになり，P_4 分子が2つのP≡P分子として吸着したと考えられる。このことより，ガス状P_4分子が2つのP_2分子に解離吸着する表面反応律速機構が提案される。

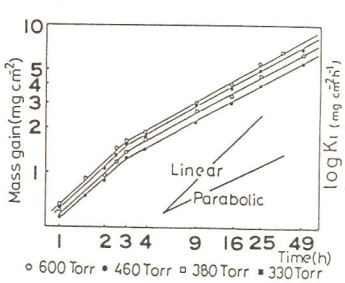


Fig.1 Kinetic rate of phosphidation of silver at 450℃

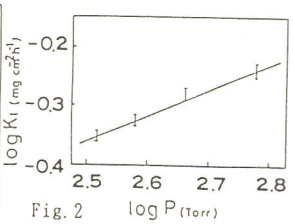


Fig.2 Phosphorus-vapor-pressure dependence of K_1 for phosphidation of silver at 450℃

1)Y.Sasaki and S.Ueda,Bull.Chem.Soc.Jpn.45,2977 (1972)

イオン性物質の焼結に及ぼす交流電界効果

2F11　東京工業大学工学部　丸山俊夫・渡辺智則

Effect of A.C. Field on Sintering of Ionic Materials

T. Maruyama, T. Watanabe (Tokyo Institute of Technology)

1．目的

イオン性固体における物質移動は構成イオンの拡散によって支配される．イオン性固体では，イオン，格子欠陥，転位および粒界は電荷を有しており，電界により力を受けることになる．

イオン性固体に直流電界を加えると，イオンの拡散の駆動力が増加して，物質移動を促進することは良く知られている．一方，交流電界を加えた場合には，順方向および逆方向に電界が振動することから，正味の物質移動には影響しないと一般的には考えられる．しかし演者らは，イオンの拡散はそれの隣の位置へのジャンプによっているので，そのジャンプ振動数と共振する周波数の交流電界を加えた場合に，拡散が促進される可能性があるのではと考えた．本研究はイオン性物質の焼結を交流電界下で行い，交流電界による拡散現象の促進効果について検討することを目的としている．

2．方法

試料として酸化チタン（ルチル）を用いた．

2．1．共振周波数の決定と拡散係数の算出

ルチルの単結晶および多結晶体に白金電極をつけ，複素インピーダンス測定を行い，共振周波数を求めた．この値を基に酔歩理論から拡散係数を算出した．

2．2．交流電界下における焼結

ルチル粉体を圧粉し，白金電極を付けた後，種々の周波数の交流電界下で焼結を行った．比較のために無電界かでの焼結も行った．焼結後の試料について密度を測定するとともに，走査型電子顕微鏡により組織観察を行った．

3．結果

得られた共振周波数を$D=a^2f/6$（D：拡散係数，a：ジャンプ距離，f：共振周波数）に代入して得られた拡散係数を既報の値とともに図1に示す．Tiイオンの拡散係数によく一致しており，得られた周波数はTiイオンの拡散ジャンプの振動数に対応していることがわかる．1350Kで無電界下および10kHz（共振周波数）の交流電界下において16ks焼結後の試料の組織観察から，交流電界下ではネックの成長が促進されていることが認められた．

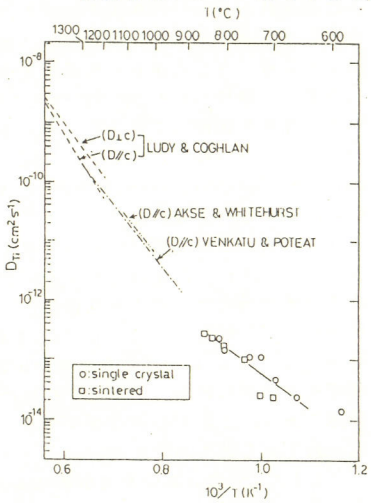


図1．Tiイオンの拡散係数

酸化スズ表面における水素-酸素反応に対する外部磁場効果

2F12　（大阪ガス基盤研）○大西 久男・佐々木 博一・松本 毅・一本松 正道

External Magnetic Field Effect on the H_2-O_2 Reaction on an SnO_2 Surface

H. Ohnishi, H. Sasaki, T. Matsumoto, M. Ippommatsu (Fundamental Reserch Laboratories, OSAKA GAS Co., Ltd.)

【緒言】 我々は、SnO_2半導体薄膜ガスセンサーの動作機構の研究の過程で、水素と酸素の両方を含む雰囲気中のみに於いて、SnO_2の電気伝導度が外部磁場の印加により増加する現象を見いだした[1]。さらに、この現象が、外部磁場の印加によるSnO_2薄膜表面上の水素－酸素反応の反応速度の増大に、起因していることを明らかにした。

【実験】 試料は、サファイア基板上に酸化スズ薄膜を高周波マグネトロン・スパッタリング法により厚さ2μmに成膜し、白金薄膜を積層させて電極とした(図1)。セル中の雰囲気ガスは乾燥空気，水素，メタン，窒素，水分を必要に応じて混合し流通させることにより変化させた。磁場は、超電導マグネットを用いて、－5～5Tの範囲で変化させた。磁場印加による電気伝導度増加率の測定には、定電流二端子法を用い、磁場方位依存性や雰囲気依存性，過渡応答特性の測定を行った。

【結果と考察】 酸化スズ薄膜の電気伝導度を変化させ得る要因としては、以下の5つの可能性が考えられる[2]。

①キャリア電子の易動度の変化（磁気抵抗効果，Ｈａｌｌ効果）
②酸素の吸着速度（V_c）の変化
③吸着酸素の熱的脱離速度（V_d）の変化
④吸着酸素と可燃性ガスの反応速度（V_A）の変化
⑤水の吸着の変化

まず、表1に示されるように、電気伝導度の増加率が磁場方位に依存していないことから、この現象が要因①に因るものでないことがわかった。

次に、各種雰囲気中での測定結果(表2)より、④雰囲気中のH_2とO_2の存在に依存すること，④反応によって生ずる吸着水に起因していないこと，さらに④可燃性ガスに種類に依存すること，がわかる。これらの結果より、要因②，③，⑤は否定され、磁場印加による電気伝導度の増加が、吸着酸素と可燃性ガスの反応速度の変化のみに起因していることがわかった。

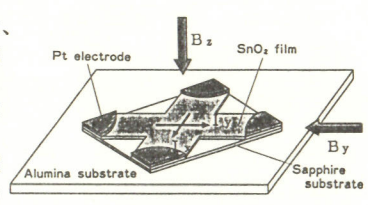


図1　測定試料

表1　磁場方位依存性
(300℃, 3590ppm-H_2 in Air, B=±5T)

I vs. B vs. S	σ_0	σ_B	$\Delta\sigma/\sigma_0$(%)
I⊥B // S (B_y, I_x)	1.2877	1.3222	2.679
I // B // S (B_y, I_y)	1.3134	1.3486	2.682
I⊥B⊥S (B_z, I_y)	1.3283	1.3630	2.612

表2　雰囲気依存性 (500℃, B=±5T)

Surrounding Gases	$\Delta\sigma/\sigma_0$(%)
1) Air(O_2 + N_2)	0.00
2) H_2 (0.3%vol.%) in Air	2.32
3) CH_4 (0.3%vol.%) in Air	0.00
4) H_2 (0.10vol.%) in N_2	0.00
5) H_2O (1.50vol.%) in Air	0.00
6) H_2 (0.3%vol.%) in Air(+1.5vol.%H_2O)	1.43

さらに、過渡応答特性について、吸着酸素と可燃性ガスの反応確率が磁場印加によって増大するモデルに基づいて、シミュレーションを行ったところ、実験値(○)と計算値(実線)は全範囲にわたって、非常に良好に一致した(図2)。

電気伝導度と吸着酸素と可燃性ガスの反応速度の間には比例関係が成り立つ[2]ことから、電気伝導度の増加率は、外部磁場の印加による、SnO_2薄膜表面上の吸着酸素と水素の反応速度の増加率に等しいことが導かれた。

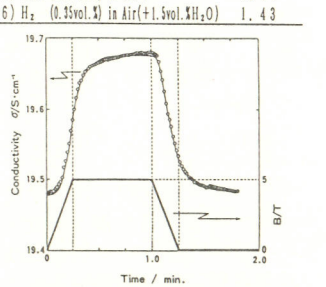


図2　磁場効果の過渡応答特性

1) H. Sasaki et al., J. Phys. Chem., 94, 4281 (1990).
2) M. Ippommatsu et al., J. Mater. Sci., 25, 259 (1989).

2F17

固体電池を用いたLn-Ba-Cu-Oの熱力学的測定

東京理科大学理工学部　○大八木　功，井手本　康，笛木　和雄

The Thermodynamic Measurement of Ln-Ba-Cu-O Superconductors Using Solid Cells

I.Ohyagi, Y.Idemoto, K.Fueki (Sci.Univ.of Tokyo)

1．目的

これまでに種々の高温超伝導酸化物が発見されているが、その安定領域についての報告は少ない。前回はNdCeCuO系についての報告を行った[1]が、今回はLn-Ba-Cu-Oの分解圧を固体電池による起電力測定によって求めた。

2．方法

安定化ジルコニア(CSZ)を基準極と試験極で挟んで図1に示すようなセルを構成した基準極は酸素ケミカルポテンシャルが既知であるNi-NiOを用い、一方試験極は超伝導酸化物$LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$（以下LnBCOと略す）とその分解成分(この場合Ln_2BaCuO_5, $BaCuO_2$, Cu_2O) を混合して用いた。本セルにおいて両試料における酸素ケミカルポテンシャルの差が起電力として測定され、測定された起電力を基準のNi-NiOの値から引けばLnBCOの酸素1atmを基準とした起電力値が求まる。さらに熱力学計算を行うことによりLnBCOの分解時における温度－酸素分圧の関係すなわち，分解圧曲線が求まる。

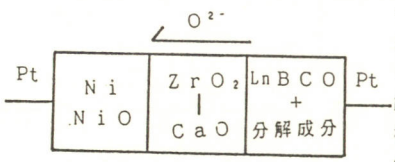


図1　セルの構成

3．結果

図2に本セルにより測定した$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$およびYをNdで置換した$NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$の以下の反応式における起電力値を示す。

$2/(1-\delta)YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
$= 1/(1-\delta)Y_2BaCuO_5 + 3/(1-\delta)BaCuO_2 + 1/(1-\delta)Cu_2O + O_2$ (1)

$2/(1-\delta)NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
$= 1/(1-\delta)Nd_2BaCuO_5 + 3/(1-\delta)BaCuO_2 + 1/(1-\delta)Cu_2O + O_2$ (2)

(1)の反応の結果を○で(2)の反応の結果は●で示す。図3に図2の結果より熱力学計算することによって求めた$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$とその置換体である$NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$の分解圧曲線を示す。ラインの右側が$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$と$NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$の安定領域を示しラインの左側が(1),(2)式の右辺で示した分解した物質の領域を示している。現在、他の置換体についても測定を行い、90K級超伝導酸化物について検討を行っている。

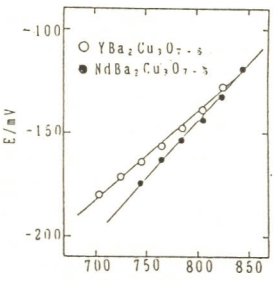


図2　起電力値

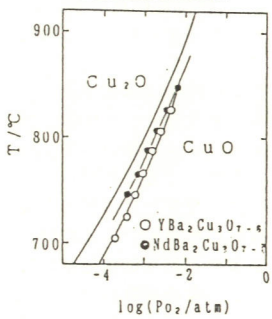


図3　分解圧曲線

1) 井手本，笛木，大八木，電気化学　第57回大会，2E07(1990)

2F18

$(La,Sr)MnO_3$の高温における電気的性質とノンストイキオメトリー

（横浜国大環境研、神奈川工科大*）○鎌田博之、水崎純一郎、田川博章、奈良谷一徳*、笹本　忠*

Electrical Properties and Nonstoichiometry of Perovskite-Type Oxide $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

(Inst.Envir.Sci.,Tech.Yokohama Nat l.Univ.,Kanagawa Inst.Technol.*)H.Kamata,J.MIzusaki,H.Tagawa,K.Naraya*,T.Sasamoto*

1．目的　ペロブスカイト型酸化物$LaMnO_3$の電気的、磁気的、及び熱力学的性質は、比較的古くから研究が行なわれている。近年では、固体電解質型燃料電池（SOFC）のカソード材料として、その固溶系である$(La,Sr)MnO_3$について、様々な研究が行なわれている。本研究ではこの固溶系の電気的性質、及びその酸素ノンストイキオメトリーとの関係を明らかにすることを目的とした。

2．実験　試料粉末は、La_2O_3（99.99%）、$SrCO_3$（99.9%）、$MnCO_3$（99.9%）を出発物質とし、この酢酸塩水溶液を所定金属比になるよう混合したのち、フリーズドライ法（仮焼900～1000℃）により合成した。この粉末をペレット状に成型し、1400～1500℃にて焼結した。測定は、直流4端子法により導電率σを、また試料に温度勾配をつけその間の起電力を測定し、ゼーベック係数Qを求めた。

3．結果　Fig.1に、導電率のアレニウスプロットを示す。Sr固溶量x=0.1、0.2については、半導体的挙動を示した。x=0.3、0.4については、Tc以上においても金属的な温度依存を示した。また、ゼーベック係数Qは、温度の高い範囲では正の符号をとり、多数キャリアーはホールであると考えられる。導電率σとゼーベック係数Qの、雰囲気酸素分圧$P(O_2)$依存性より、次のことが判った。①σは、高$P(O_2)$領域ではほぼ一定であり、低$P(O_2)$側で低下した。②Sr固溶量xが増加するにつれ、低$P(O_2)$側でのσの低下する領域は、酸化雰囲気側に移った。③この固溶系の、ゼーベック係数の$P(O_2)$依存は比較的小さいが、低$P(O_2)$側に移るに従い増加した。④x=0.2において、低$P(O_2)$側での、ゼーベック係数の立ち上がりは試料の分解に対応するものであると考えられる。Fig.2に、x=0.4におけるσ、Qおよび酸素含有量（$3-\delta$）の、$P(O_2)$依存を示す。σとδの変化は、よく対応しており、この導電はMn-O-Mn bondと密接な関係が予想される。現在、以上の実験事実にもとづいて、導電メカニズムを検討中である。

（参考文献）1)T.Hashimoto et.al.,J.Mater.Sci,23,1102(1988)
2)奈良谷 他,第28セラミックス基礎討論会要旨集,p99(1990)

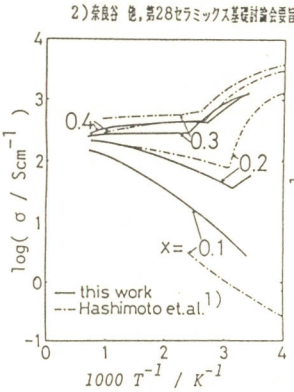


Fig.1. Temperature dependence of conductivity for $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 1 atm O_2.

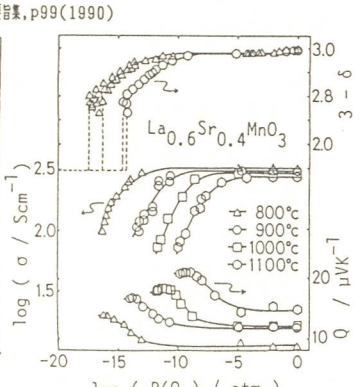


Fig.2. $P(O_2)$ dependence of oxygen content(3-δ), conductivity and Seebeck coefficient for $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$ at various temperatures.

2F19

リチウムチタンリン酸複合塩固体電解質（$Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$, M=Al,Sc,Y,La,etc.）におけるリチウムイオン伝導度

（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***

Lithium Ionic Conductivity of Lithium Titanium Phosphate Systems ($Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$, M=Al,Sc,Y,La,etc.)

H.Aono*, E.Sugimoto*, Y.Sadaoka**, N.Imanaka***, and G.Adachi***　(*Niihama Nat. College of Tech., **Ehime Univ., ***Osaka Univ.)

1．　リチウム電池は、高エネルギー密度、高開放電圧 等の利点が有り、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 $Li_{1+x}M(III)_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 系固体電解質が、極めて高い導電率を持つ固体電解質であることを報告してきた[1]。しかしながら、Ｌｉ金属を電極としたＤＣ導電率について充分な結果が得られていないため、導電種がリチウムイオンであるという証拠が示されていなかった。

今回、この系で最大の導電率を示した $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ について、リチウムを電極としたＤＣ導電率 等の検討を行ったので報告する。

2．　固体電解質の作製はこれまで報告した方法と同様であるので省略する。なお、粉末の粉砕は湿式ボールミルにより行い、溶媒としてメタノールを使用している。

導電率測定に使用した試料は、電極と電解質の界面抵抗の影響をできるだけ小さくするために角柱状に加工し、電極定数(A/d)を小さくした（図．１）。測定は真空蒸着法によりリチウム電極を付けた後、60min以上冷まし、そのまま真空中（10^{-5}Torr以下）で行った。

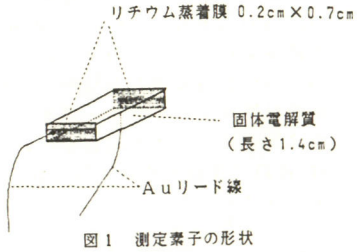


図１　測定素子の形状

3．　今回作製された試料の298Kにおける導電率を、Auをブロッキング電極として複素インピーダンスプロットにより求めたところ、1.2×10^{-3} S･cm^{-1} となった。

図．２に電極としてリチウム蒸着膜を使用した場合のＤＣ導電率と通電時間の関係を示した。なお電流密度は 0.1mA/cm^2 とした。時間の経過に伴い導電率は初期値 4×10^{-4}S･cm^{-1} から徐々に低下した。この低下した導電率は極性を反転させてもほとんど回復しないが、新たにこの上からリチウムを蒸着すると導電率は一時的に回復した。このことから、この導電率の低下は、固体電解質の劣化や通電によるリチウムの消耗によるものではなく、リチウムイオンが移動した際、電解質と電極の物理的な接触抵抗が増大したことが原因であると考えられる。この接触抵抗の改善のため Li-Al合金を電極として使用した場合等についても検討した。

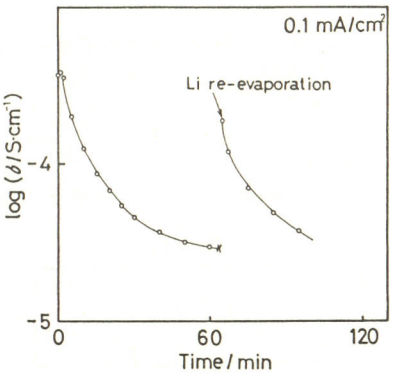


図２　$Li/Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3/Li$ におけるＤＣ導電率と通電時間の関係（室温）

1）例えば、H.Aono, E.Sugimoto, Y.Sadaoka, N.Imanaka, and G.Adachi, J. Electrochem. Soc., 137, 1023 (1990).

2F20

ＮＡＳＩＣＯＮ型化合物 $Li_{1+x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M=Cr,La,In)のリチウムイオン導電特性

東京工業大学工学部　○徐　志仁　，内田　隆　，脇原　將孝

Ionic Conductivities of NASICON Type Compounds $Li_{1+x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M=Cr,La,In)

○Chih Jen HSU ,Takashi UCHIDA and Masataka WAKIHARA ・ Tokyo Institute of Technology

1．緒　言

ＮＡＳＩＣＯＮ型化合物、$LiZr_2(PO_4)_3$のZr^{4+}イオンの一部を他の金属で置換することによりリチウムイオン導電率を向上させようという試みが、Taylor[1]以来多くの研究者により行なわれてきた。本研究ではこの一環として$Li_{1+x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M=Cr,La,In)を合成し、これらのリチウムイオン導電率について検討を行なった。

2．方　法

ZrO_2、Li_2CO_3、$(NH_4)_2HPO_4$、M_2O_3(M=Cr,La,In)を出発試料とし、所定の比に混合した後、900℃で１２時間反応させる。これを一度粉砕した後、再び同じ条件で加熱を行なって目的の化合物を得た。さらに生成物をボールミルで粉砕した後、５ｔ/cm^{2}でペレット状に加圧成型し、1150℃で１２時間焼結して測定用試料とした。このペレットの両面に金蒸着を施して電極とし、インピーダンスアナライザー(HP4192A)を用いて交流インピーダンス法により、リチウムイオン導電性を測定した。

3．結果と考察

$Li_{1+x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$(M=Cr,La,In)はいずれも$0\leq x\leq0.2$の組成範囲で単相であった。図１に各系の試料のリチウムイオン導電率の対数を組成ｘの関数として表す。$Li_{1+x}Cr_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (LCZP)および$Li_{1+x}La_xZr_{2-x}(PO_4)_3$(LLZP)の場合、導電率は$x=0.1$で極大となったが、$Li_{1+x}In_xZr_{2-x}(PO_4)_3$(LIZP)の場合は$x=0.2$までの範囲ではｘの増加とともに導電率も単調に増加した。

LCZPおよびLIZPで得られた最も高い値はともに$\log(\sigma/s\cdot cm^{-1})\fallingdotseq-4.9$であり、これは$Li_{1+x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$系ではこれまで最も高い値であった$Li_{0.1}Nb_{0.9}Zr_{1.1}(PO_4)_3$の $\log(\sigma/s\cdot cm^{-1})=-5.0$[2]に匹敵する高い値である。LCZP、LLZP、LIZPにおける置換金属のイオン半径をＺｒ$^{4+}$のイオン半径（0.8Å）と比較すると、Ｃｒ$^{3+}$；0.69Å，Ｌａ$^{3+}$；1.15Å，Ｉｎ$^{3+}$；0.81Åとなり、Ｃｒ$^{3+}$は小さく、Ｉｎ$^{3+}$はほぼ同様、Ｌａ$^{3+}$はかなり大きいことがわかる。置換金属のイオン半径と導電率との関係は単純ではないが、本研究の範囲内では大きな金属を置換した場合の導電率がやや低いことがわかる。

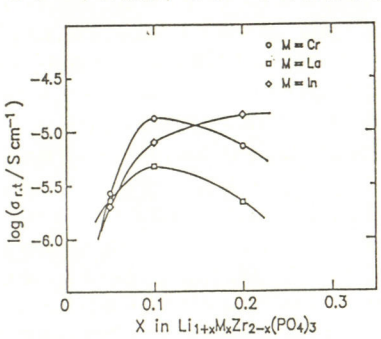


図１　$Li_{1+x}M_xZr_{2-x}(PO_4)_3$のリチウムイオン導電率の組成依存性

［参考文献］

1．B.E.Taylor et al.,Mat.Res.Bull.,12,171 (1976)
2．B.V.R.Chowdari et al.,Mat.Res.Bull.,24,221 (1989)

2F21

$SrZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ 系焼結体のプロトン導電性

名古屋大学工学部　○鈴木秀之、矢嶋　保、余語利信、岩原弘育

Protonic Conduction in $SrZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ Ceramics

H.Suzuki, T,Yajima, T.Yogo, H.Iwahara (Nagoya Univ.)

1．目的　これまで$SrCeO_3$や$BaCeO_3$を母体としたある種のペロブスカイト型酸化物が、高温において水蒸気または水素雰囲気下で高いプロトン導電性を示すことを報告してきたが、これらの物質は、Bサイトが Ceであるため極度な還元雰囲気下において必ずしも化学的安定性が高いとは言えない。本研究では、これを改善する観点からCeのかわりにZrを有する$SrZrO_3$系ペロブスカイト型酸物に着目し、Zrの一部を色々な３価の金属で置換した焼結体のプロトン導電性を、電気化学的手法を用いて検討した。

2．実験　原料の$SrCO_3$、ZrO_2、M_2O_3(M:Al,Ga,In,Y,Yb)を所定比で混合し、1350°C、10時間空気中で仮焼した後、粉砕、成形し、空気中で1600°C～1650°C、10時間焼結させたものを試料とした。 試料の相対密度はすべて95%以上であり、緻密なものであった。導電率の測定は角柱状の試料を用い、多孔質白金を電極として複素インピーダンス法で各種雰囲気下で行った。また両面に多孔質白金をとりつけた円盤状の試料を用いて電気化学的なセルを構成し、水素の電気化学的透過や水素濃淡電池などの実験を行い焼結体のプロトン導電性を検討した。

3．結果　図１に$SrZrO_3$のZrを5%他のカチオンMで置き換えた試料の水素雰囲気下における導電率の測定結果を示した。これらのうち最も高い導電率を示したYbをドープした試料について酸素分圧を変化させて導電率を測定したところ$PO_2^{1/4}$に対して直線的に導電率が変化しｐ型導電性を示すことがわかった。次にこの試料を電解質として水素濃淡電池を組んだところ図２に示した様に、600°C～1000°Cで、ほぼ理論値にみあった安定した起電力を生じた。このことは、試料が水素雰囲気中でプロトン導電体となることを示唆している。そこで、さらに直接的な証明として水素の電気化学的透過の実験を行ったところ、カソード側で水素の発生が観測されその発生量はファラデーの法則から求めた理論値にほぼ一致した。これにより導電種がプロトンであることが直接証明できた。

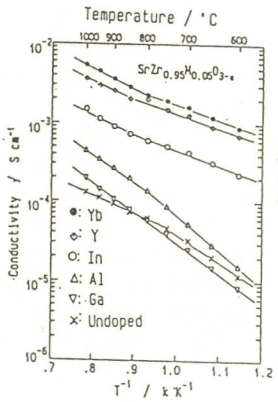


図１　水素雰囲気下での導電率

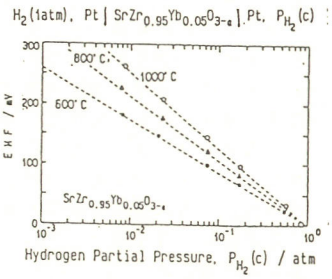


図２　水素濃淡電池

2F22

セリア系複合酸化物における伝導機構と酸素の活性化

(九大･総理工)○井上高教，上田雅美，関　則彰，江口浩一，荒井弘通

The conduction mechanism and activation of oxygen on the ceria-based oxides

○T. Inoue, M.Ueda, N.Seki, K.Eguchi, H.Arai　KYUSHU UNIVERSITY

1.酸素イオン導電体は、固体電解質型燃料電池や酸素センサに応用されている。セリア系固溶体は安定化ジルコニアよりも高い酸素イオン導電率を有している。本研究では、固溶体の伝導機構と、電極/電解質界面における酸素分子の還元過程を検討した。

2.固体電解質は、酸化物を粉末混合、焼成後、加圧成型し焼結した。電極には、市販のPtペーストと$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$、$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$を塗付焼付けて用いた。直流4端子法、交流インピーダンス法により酸素イオン導電率と電極導電率を測定した。熱起電力によりゼーベック係数を算出した。$^{18}O_2$-$^{16}O_2$交換反応は閉鎖循環系で行ない気相中のガス組成をマススペクトルにより分析した。

3. CeO_2にアルカリ金属、希土類金属酸化物を添加した試料の酸素イオン導電率は、イットリア安定化ジルコニアに比べて、約1桁高い値を示し、その中でも$(CeO_2)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$は最も高い値を示した。導電率の酸素分圧依存性の測定より、高酸素分圧下(>10^{-5}atm)では、イオン伝導が支配的であるが、低酸素分圧下ではCeO_2の還元により電子伝導が支配的となる。Fig.1にSm_2O_3の添加量を変化した時の 900℃におけるゼーベック係数を示す。低酸素分圧(<10^{-5}atm)ではゼーベック係数は負の値を示し、 n型半導性であることがわかる。　一方、

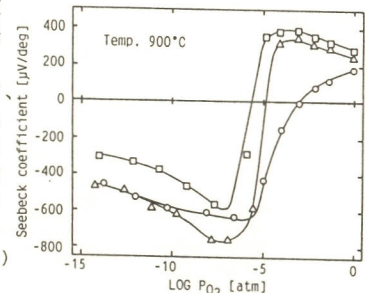


Fig. 1 Seebeck coefficient of $(CeO_2)_{1-x}(SmO_{1.5})_x$ at 900°C.　○ x=0, △ x=0.2, □ x=0.5

高酸素分圧下では、ゼーベック係数の測定からはp型半導性を示し、これは酸素空孔に酸素分子が吸着してホールが生成したことによると考えられる。導電率とゼーベック係数の値からキャリア濃度を算出した。電子とホールの濃度をそれぞれX_n、X_pとすると、次式の関係が得られた。　$X_n \propto P_{O2}^{-1/4}$, $X_p \propto P_{O2}^{+1/6}$

このキャリア濃度より、Sm_2O_3の添加量が多くなると欠陥の会合が起きていることが考えられる。

固体中の酸素^{16}Oと気相の酸素分子$^{18}O_2$の交換反応を、酸素同位体を用いて測定した。この交換反応の速度Rを求め、そのArrheniusプロットをFig. 2に示す。 $(CeO_2)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$は$(ZrO_2)_{0.92}$-$(Y_2O_3)_{0.08}$よりもRが大きく、固体表面における酸素解離活性が高いか、もしくは固体中の酸素拡散係数が大きいことがわかる。またこれらの電解質材料にPtやペロブスカイト型酸化物などの電極材料を塗付した試料では、Rはさらに大きくなり、これらの電極材料は触媒作用を示し、固体表面における酸素分子の解離活性を大きく向上させることがわかる。

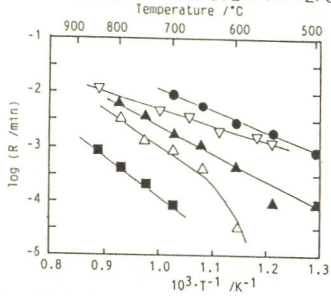


Fig. 2 Arrhenius plots of isotopic exchange rate of oxygen, R, for various samples.
●:$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.98}Ni_{0.02}O_3/(CeO_2)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$
▽:$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3/(CeO_2)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$
▲:$Pt/(CeO_2)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$
△:$(CeO_2)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$
■:$(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$

プラズマ溶射により作製した固体電解質

2F23

小山高専　°奥山　優、渡辺　伸、柏木亮一、糸井康彦

Solid Electrolytes Produced by Plasma-spraying Method

Masaru Okuyama, Shin Watanabe, Ryoichi Kashiwagi and Yasuhiko Itoi; Oyama Nation.College of Tech.

１．目　的　　固体電解質燃料電池は第３世代の燃料電池として多方面で研究が進められている。燃料電池用電解質としては従来から積極的に研究されているジルコニアを中心とする酸素アニオン伝導、体、最近ではプロトン伝導体の開発が進められている。　何れにしても能率的な作動条件を得るために高温で作動しているのが現状である。作動温度の低下や集積化のために固体電解質の薄膜化が望まれているが、本研究ではプラズマ溶射法を用いて、主としてジルコニアおよび三酸化セリウムストロンチウムの２種について作製条件とその電気的特性を中心とするキャラクタキゼーションを行なった。

２．方　法　　プラズマ溶射によるジルコニア薄膜の作製には市販のイットリウム安定化ジルコニア（ZrO_2-4%Y_2O_3)粉末を、三酸化ストロンチウムセリウム薄膜の作製には酸化セリウムと酸化ストロンチウムあるいは炭酸ストロンチウムの混合粉末を用いた。　溶射した基板はセラミック薄膜が剥離しやすいようにステンレス等を用い、アルミニウム製のマスクで10 X10㎜の試料を作製した。プラズマガスはAr + Heであり、溶射は大気中で行なった。　キャラクタリゼーションは主として表面観察、X線回折、インピーダンス測定を行なった。

３．結　果　　図は幾つかの膜厚の安定化ジルコニアの比伝導率の測定結果を示したもので、
膜厚が400μm程度になれば安定し、活性化エネルギーも焼結体と一致する。　しかし、比伝導率は１桁小さかった。　三酸化ストロンチウムセリウ薄膜を成分粉末の混合物を溶射して作製することを試みた。　酸化セリウムに酸化ストロンチウムあるいは炭酸ストロンチウムを混合して溶射したが、前者の組合せの方が結果が良かった。　一例として、比伝導率の測定結果を図に掲げたが、混合比の調整、膜厚制御、生成膜の安定性等の検討を行なっている。

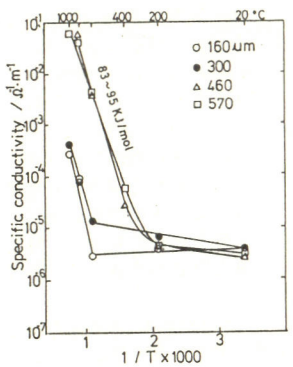


Fig.1　Temperature dependence of specific conductivity of Y -stabilized zirconia films produced by plasma-spraying method

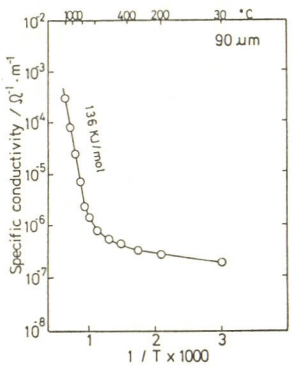


Fig.2　Temperature dependence of specific conductivity of $SrCeO_3$ films produced by plasma-spraying method

G 会 場

電子デバイス・材料一般

1G05～1G12

シンポジウム：**電 子 材 料**

1G17～1G27

電池，エネルギー

1G31～1G32

1G05

水熱反応法による弗素アパタイトの合成

千葉大学　工学部　服部豪夫、岩舘泰彦、○富川孝幸

Hydrothermal synthesis of fluorapatite powder

T. Hattori, Y. Iwadate, T. Tomikawa (Chiba Univ.)

1．目的　バイオセラミックス材料の一つである弗素アパタイト［$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$］（以下FApと略す）は、人工歯等への利用が検討されている[1]。FApは、これまでリン酸源として$Ca_3(PO_4)_2$や$CaHPO_4$を、弗素源としてCaF_2を原料として固相反応法により合成された例[1),2)]があるが、本研究では$Ca_2P_2O_7$、$CaCO_3$およびCaF_2を原料とし、水熱合成法によりFAp粉末の調製を試み、その粉末の特徴を調べた。

2．方法　Ca：PO_4：Fの比が5：3：1になるように試料を精秤し、これらを金カプセルにいれ、充填率が60および70%になるように所定量のイオン交換水を加えた後、アーク溶接により封じた。このカプセルをRoy-Tuttle型圧力容器にいれ、所定の条件で水熱反応させた。得られた粉末をXRDおよびFT-IR法により同定した。また、最小二乗計算により個々のXRDピークを$CuK\alpha_1$および$CuK\alpha_2$に対する2つのCauthy型分布のピークに分離し、$CuK\alpha_1$に対するピーク面積から結晶子径を求めた。さらに、Cohen法により$CuK\alpha_1$に対する面間隔の計算値から格子定数を求めた。

3．結果　得られた粉末の代表的なX線回折図形をFig. 1に示す。250℃、10MPa、6hの条件で反応させた試料には、FAp以外に若干量の原料が認められたが、これ以外の条件での生成物はFApのみであった。結晶子径および格子定数について測定結果の一部をTable 1とTable 2に示す。(002)以外の格子面に対応する結晶子径は、温度および圧力が高くなるにつれて小さくなる傾向を示しているが検討中である。また、格子定数の平均値は、a=9.374Å、c=6.886Åとなり文献値[3),4)]とほぼ同じ値であった。

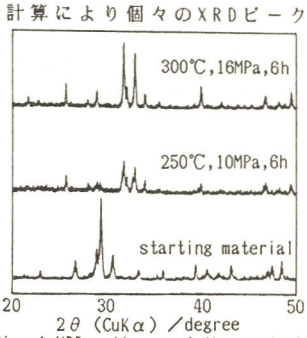


Fig. 1 XRD patterns of the products

Table 1 Crystallite sizes of FAp obtained hydrothermally

Conditions ℃-MPa-h	Crystallite sizes／Å (002)	(211)	(112)	(300)	(310)
300-16-6	420	400	430	450	430
400-58-6	510	360	390	310	290
450-95-6	500	320	350	310	250

(hkl):Miller index

Table 2 Lattice constants of FAp powders

Conditions ℃-MPa-h	Lattice consts. a／Å	c／Å
300-16-6	9.376	6.890
400-58-6	9.374	6.884
450-95-6	9.373	6.883
[average]	[9.374]	[6.886]
Reference(3)	9.370	6.884
Reference(4)	9.368	6.884

【参考文献】 1) E. D. Franz and R. Telle, Mater. Sci. Monogr. 39, 31-41 (1987); 2) V. M. Bhatnagar, Experientia 23 10-12 (1967); 3) R. W. Mooney and M. A. Aia, Chem. Rev. 61, 433 (1961); 4) JCPDS card No. 15-876.

1G06

CVD・EVD法を用いたYSZ薄膜の作製

大阪ガス株式会社 基盤研究所　佐々木博一°、大歳正司、一本松正道

The preparation of YSZ thin film by CVD·EVD method

H.Sasaki,S.Ohtoshi,M.Ippommatsu (Fundamental Research Laboratories Osaka Gas Co. Ltd.)

1．目的　イットリア安定化ジルコニア（YSZ）は、高いイオン伝導性を示すため固体電解質燃料電池（SOFC）用材料として広く用いられている。また、CVD・EVD法は、成膜過程に於て電気化学過程を伴うため、多孔質基板上に致密でかつ膜厚分布の少ない膜を作製する最も有効な方法の一つである。本研究では、CVD・EVD法により多孔質の円筒状基板上に、厚さ20～30μmの均一緻密なYSZ薄膜を得たのでその結果について報告する。

2．方法　成膜の原料としては、$ZrCl_4$、YCl_3を用いた。原料の気化温度は、それぞれ280～320℃、800～830℃であった。キャリアガスは、Ar、酸化剤としては、H_2OとO_2の混合ガスを用いた。成膜温度および圧力は、それぞれ1050℃、1.5Torrで、成膜時間は8時間であった。基板には、円筒状カルシア安定化ジルコニア（CSZ）基体管上に多孔質のカソード（La,Sr）MnO_xを焼成したものを用いた。成膜有効面積は、長さ270mm、外径15Φの約130cm^2である。

作製した膜に対し、SEMによる微細組織の観察、ESCA、SIMSによる膜組成の評価、XRDによる結晶構造の評価を行った。

3．結果　図1に、（La,Sr）MnO_x上に作製したYSZ膜のSEM写真を示す。YSZ膜の膜厚は、20μm程度で、構造は、緻密質であることがわかる。YSZ膜の空気透過率は、0.5kg／cm^2の圧力下で測定限界以下であり、SOFC用の電解質として十分にガスタイトであった。

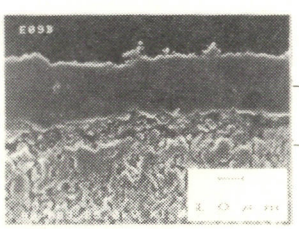


図1　電解質及び電極の断面SEM写真

ESCA、SIMSの結果より、膜組成は、深さ方向に対し、20%程度のバラツキがあり、イットリアの固溶量は、10～15mol%程度であった。

また、YSZ膜を（La,Sr）MnO_xから剥離させ、粉砕してXRD測定したところ、結晶構造は立方晶であった。X線ピークの位置は、膜中のイットリア組成比によりシフトし、イットリアが多くなるほど低角度側にシフトした。

反応性ＲＦスパッタ法による希土類酸化物薄膜の作製

1G07

大阪工業大学　○下村高弘・吉田昭吾・林　雅道・牧村　創・三代祐一朗・東　正志・田村英雄

Rare earth oxide thin films prepared by the reactive RF sputtering technique

T.Shimomura,S.Yoshida,M.Hayashi,H.Makimura,Y.Mishiro,M.Azuma,H.Tamura (Osaka institute of technology)

・目的．各種の希土類酸化物が電気機能性材料、あるいはその添加物として広く利用されている。その導電特性は、希土類イオンの原子価、イオン半径、及び酸化物の結晶構造により基本的に定まるが、また雰囲気効果、すなわち酸化物と吸着種との相互作用によって、電気伝導度が変化することも確かめられている[1]。また、材料の薄膜化は、機器、装置の軽薄短小化や、素材の持つ機能性の感度を上げるという意味で必要である。そこで、本研究では反応性ＲＦスパッタリング法によって希土類酸化物薄膜を作製し、その構造解析と電気的特性を評価した。

・方法．薄膜の作製は、反応性ＲＦスパッタリング法により行った。ターゲットに希土類金属(Pr,Gd,La)を、反応ガスに酸素、そして基板にはタングステン板，シリコン板，石英板，ガラス板，アルミナ板を用い、13.56MHz，160～180W,スパッタ時間３時間で作製した。作製した薄膜について、Ｘ線回折，Ｘ線光電子スペクトル，走査型電子顕微鏡を用いて構造解析及び表面観察を行った。また電気的特性の測定として、直流２端子法による、空気及び窒素雰囲気での導電率の温度依存性も調べた。

・結果．作製した薄膜(PrO_x,GdO_x,LaO_x)は、粒径 50～100nm の丸い粒子からなる厚さ約１μｍの膜であった。PrOxの薄膜のＸ線回折の結果を Fig.1に示す。これによるとスパッタ膜は、アモルファス状ではなく、既知物質との比較から cubic の Pr_6O_{11}, Gd_2O_3, La_2O_3の多結晶膜であると同定できた。また基板によりパターンの違いはほとんどみられないが、結晶成長の異方性がみられた。スパッタ膜の断面を走査型電子顕微鏡によって観察した結果、成長速度が基板によって異なっていることが見いだされた。Ｘ線光電子スペクトル測定による既知物質との比較からもそれぞれ、Pr_6O_{11},Gd_2O_3,La_2O_3であると同定できた。

これらの薄膜は室温では絶縁体であるが、室温から 500℃までの導電率測定の結果から空気及び窒素雰囲気において、PrO_x,GdO_x,LaO_xそれぞれ温度の上昇にともなって導電率が高くなることから半導体的性質をもっており、特に PrO_x については、GdO_x,LaO_x のそれと比べて高い導電率を示した。空気及び窒素雰囲気ともにGdOx,LaO_xは200℃付近より低温では、非常に高い抵抗を示した。

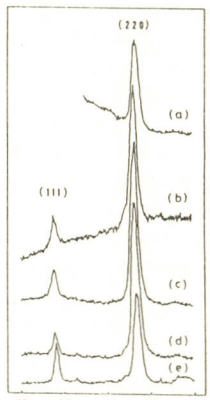


Fig.1 X-ray diffraction patterns of as-sputtered PrOx films on various substrates.
(a):smooth Si (b):Ni (c):glass
(d):quartz (e):W

1) H.Nishikawa,S.Minami,Electrochem.acta.,27,1351(1982)

光ＣＶＤ法によるａ-Ｓｉ：Ｈ薄膜作成時の光照射効果

1G08

°田坂健司，H．Ｄöｒｉｎｇ，橋本和仁，藤嶋　昭，馬場　涼(東大工)

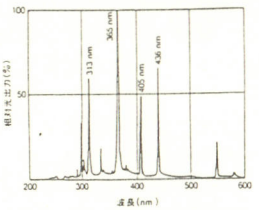
Preparation of a-Si:H Thin Films by Photo-CVD:substrate irradiation effect

°K.Tasaka, H.Döring, K.Hasimoto, A.Fujisima (The Univ. of Tokyo)

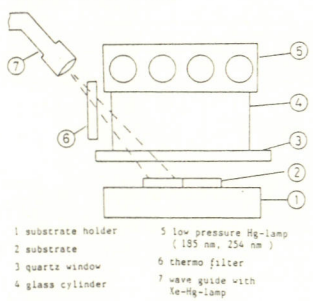
１．目的　我々は、光ＣＶＤ法による水銀増感ａ－Ｓｉ：Ｈ薄膜成膜の機構について研究してきた。この際、光源としては低圧水銀灯の共鳴線（１８４．９ｎｍ，２５３．７ｎｍ）が用いられ、この光がまず水銀の励起に使われる。生成した励起状態にある水銀が、原料であるSi_2H_6を分解しその後様々な二次反応を経て成膜が行われるというのが水銀増感光ＣＶＤ法の原理である。我々は、このような成膜の過程において、基板が光励起された状態では生成した膜の物性が変化するのではないかと考えた。そこで、本実験においては、低圧水銀灯の他に水銀を励起するに至らない程度の長波長の光を発するＨｇ－Ｘｅ灯（Ｆｉｇ．１）を基板表面に照射し、膜を光励起しながら成膜を行い膜物性の変化について検討してみた。

２．方法　実験装置の概略図をＦｉｇ．２に示す。基板ホルダー上に二枚のガラス基板（コーニング７０５９）を置き、Ｈｇ－Ｘｅ灯を照射した。Ｈｇ－Ｘｅ灯は、光源から石英のライトガイドを通し、さらに熱吸収フィルターを通して基板に照射した。また、シリコン基板上への成膜も同じ条件で行い、膜中の水素結合量をＦＴ－ＩＲで測定した。

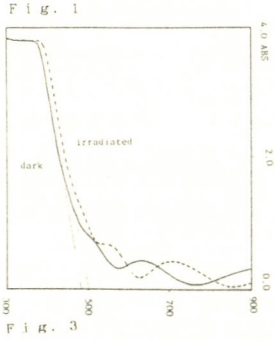
３．結果　低圧水銀灯の光強度を通常の約２０％以下にして成膜した時、Ｈｇ－Ｘｅ灯を照射した部分がくっきりとした像として観察された。これは、Ｈｇ－Ｘｅ灯を照射した部分の膜厚が増加したためと考えられる。実際、干渉縞から概算したところ膜厚には数％の増加がみられた。一方、Ｘ線回折の測定から膜は概ねアモルファスであることがわかった。さらに、可視紫外吸収（Ｆｉｇ．３）を測定したところ、Ｈｇ－Ｘｅ灯照射部の光吸収は非照射部のそれより長波長側に約２０ｎｍシフトしていた。これは光照射部の光学的バンドギャップが約０．１ｅＶ低下したことに相当する。このようなバンド構造の変化の原因としては、膜中の水素吸増量が光照射により増加したことが考えられる。現在、ＦＴ－ＩＲの測定により水素吸増量を求め、解析を進めている。このように、適当な波長の光を成膜時に基板に照射することにより、膜物性をコントロールできる可能性があることが明らかになった。



Ｆｉｇ．１



Ｆｉｇ．２



Ｆｉｇ．３

1G09 電子ビーム蒸着によるAlをドープしたZnS薄膜における光照射効果

°H. Döring, 馬場 涼, 橋本和仁, 藤嶋 昭(東大工)

Photoassisted Electron Beam Deposition of Al-Doped ZnS Thin Films

°H.Döring, R.Baba, K.Hasimoto, A,Fujisima(The Univ. of Tokyo)

ZnS is, so far, one of the most widely studied host materials for thin film electroluminescence structures. Because of the wide direct band gap of the II-VI compound semiconductors, especially ZnS and ZnSe, they are promising materials for high efficiency blue light emitting devices. Since ZnS has a strong reduction power of electrons in the conduction band, there is also a potential application as an efficient photo-catalyst for H_2 evolution or for the reduction of organic materials.
In the last few years some reports were published on the use of light in a photoassisted deposition process to grow films with enhanced properties.
In this paper we investigated the influence of irradiation of the substrate during the growth of Al-doped ZnS thin films by the electron beam evaporation method. Fig. 1 shows a schematic diagram of the growth apparatus. The light-induced effects on the growth of Al-doped ZnS by electron beam evaporation method have been demonstrated. The origin of the photoinduced effect should be a non-thermal one because the measured temperature rise under the working condition caused by the UV-irradiation was less than 3 degrees. XRD-measurements showed that the film is (111) orientated cubic β-ZnS. It has been found that under irradiation the XRD-peak intensity was increased which suggest that the preferential orientation of the film was enhanced or the ratio between crystalline and amorphous ZnS is increased by photo-irradiation. Furthermore the doping efficiency of Al in the ZnS host material was affected by the irradiation with a low pressure Hg-lamp. The irradiation of the substrate during film growth caused a rise in the amount of the incorporated Al. Fig. 2 show the dependence of the X-ray fluorescence peak intensity ratio for I_{Al}/I_{Zn} and for I_{Al}/I_S ratio as a function of the apparent Al-concentration (I_{Al}^*) for those samples grown under irradiation and in the darkness . A red shift of the photoluminescence of the Al doped ZnS layer, depending on the Al content and on the irradiation was observed. A model of the light interaction with the substrate during the growth process is proposed.

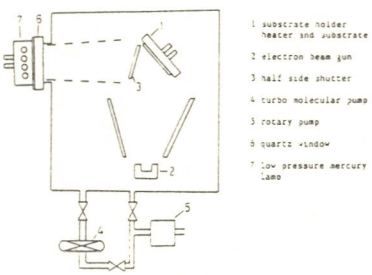


Fig.1 schematic diagram of the growth apparatus

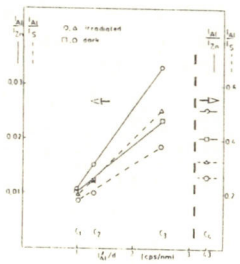


Fig.2 X-ray fluorescence intensity over the apparent Al-concent.

1G10 Al陽極酸化皮膜多孔質構造をベースとするマイクロポーラスPt薄膜の作成

(東京都立大学・工) ○益田秀樹, 西尾和之, 馬場宣良

Preparation of Microporous Pt Films by Replacing the Microstructure of Al Anodic Oxide Film

Hideki MASUDA, Kazuyuki NISHIO, Nobuyoshi BABA (Tokyo Metropolitan Univ.)

1．はじめに　我々はAl陽極酸化皮膜多孔質構造を母型とした極微細導電性多孔質材料の作製について検討を行ってきた[1]．この方式によれば母型となるAl陽極酸化多孔質皮膜と同様，孔径分布の揃った直行細孔構造を有する導電性多孔質薄膜の作成が可能となる．本報告では，電極材料，触媒等で広い応用が期待できるPt微細孔薄膜の作成について電解・無電解法を中心に検討を加えた結果を報告する．

2．実験　Pt多孔質薄膜構造の作成には前報までと同様，２段階微細構造転写プロセスによった．ベースとなる微細孔構造にはシュウ酸皮膜，ネガタイプとしては無電解析出法により形成したNi金属充填構造を用いた．

浴組成	アンミン系白金錯体
浴温	20～45℃
PH	12.5～13.0
時間	～24hr

表1　Pt無電解析出条件

Pt多孔質体の作成には，Niネガタイプへの Ptの電解および無電解析出法を用いた．一例として無電解析出法によるPt析出条件を表１に示す．Pt析出後Pt／Ni複合薄膜からNiをアノード溶解法により選択的に溶出させることによりPt多孔質薄膜を得た．

3．結果・考察　図１に無電解析出を用い得られたPt多孔質薄膜の走査電顕写真を示す．ほぼ等間隔に孔径の揃った細孔が形成されている様子がわかる．走査電顕写真をもとに測定した細孔径分布は約600Åを中心とする均一性の良好なものであった．また孔長／孔径アスペクト比は5～10であった．図２には得られたPt薄膜を電極とし，0.5MH_2SO_4溶液中で測定をおこなったサイクリックボルタムグラムを示す．図２においては残査物に　よると思われる不純物ピークが見られるが，水素吸着波から表面積の評価をおこなった結果では電顕観察に対応する結果が得られた．

この方式による多孔質体は，孔径分布の揃った直行細孔を有し，ベースとなるAl陽極酸化皮膜の作成条件により細孔径を50～2000Åの範囲で選択できる可能性を持つ点で，　今後種々の応用が期待できる．

Pt浴を提供いただいたNEケムキャット（株）市川研究所に感謝いたします．

1)益田ほか，表面科学会第8回大会 p30 (1988), H.Masuda et al., Chem.Lett., 1990, 621

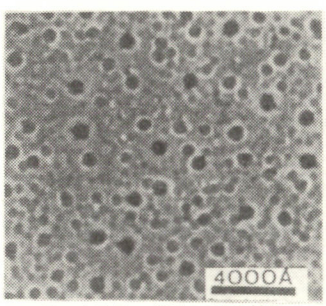


図１多孔性Pt薄膜SEM観察結果

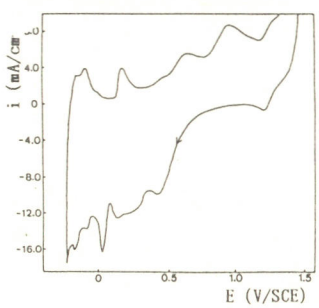


図２多孔性Ptのサイクリックボルタモグラム

フッ化物法によるＡℓＮセラミックスへのＷ－ＣＶＤ膜の生成（Ⅲ）
－ＥＳＣＡによる界面の分析－

1G11 （㈱島津製作所，(財)応用科学研究所*）　○黒田晋一，橋本喜裕，平石雅弘*，鄭容宝*，渡辺信淳*

Preparation of Tungsten Films on AlN by CVD Method Using Fluoride (Ⅲ)
- Analysis of the Interface by ESCA -

(SHIMADZU Co.,Ltd,Applied Science Res.Inst.*)　°S.KURODA,Y.HASHIMOTO,M.HIRAISHI*,Y.CHONG*,N.WATANABE*

1．目的　筆者等は今までに，フッ化物法によるW-ＣＶＤによってＡℓＮセラミックスにW膜が生成することを報告した。その際，EPMAによる界面の分析では詳細なデータが得られずこの接合メカニズムの解明が重要な課題として残った。そこで本報告では，ＡℓＮセラミックスに生成させたW膜の生成初期の界面状態を観察・分析し，W-ＡℓＮ界面の構造と反応について検討したので報告する。

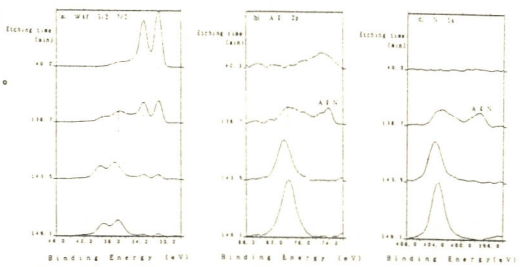
2．実験方法　前報と同じ方法でＡℓＮ基板(12×12×0.63mm)にＷＦ₆の水素還元（反応温度500℃，$WF_6:H_2$=1:50）によりW膜を生成した。試料は特にESCA分析を行なうため研磨によって(Ra:0.03μm,Rmax:0.2μm)の表面粗さとした。また反応時間はESCAにより界面の状態を検討するため 1sec及び 5secの短時間とした。得られた試料表面は EPMA(EPMA-8705)により観察し，界面はESCA(ESCA-850)により装置内でAr⁺イオンエッチングを繰り返すことによりW膜表面からＡℓＮセラミックスまでの化学結合状態を分析した。

3．結果および考察　Fig.1はＡℓＮセラミックスに生成した初期(反応時間:1sec)のW膜のSEM写真(60°傾斜)を示す。これより，0.2～数μmの小さな島状のWと，それらが集合した様な 5～30μmのカリフラワー状のWが観察された。Fig.2は，W-ＡℓＮ(反応時間:5sec)界面のESCA分析の結果で，(a)はW4f5/2,7/2，(b)はＡℓ2p，(c)はＮ1sのスペクトルである。40minのエッチングでは金属Wのみであるが，132.3 minのエッチングでは金属Wの他にＡℓＮのピークが認められ，W-ＡℓＮの界面近傍のデータであることを示している。さらにエッチングを続けると，全体に約 6eV 高エネルギー位置にもピークが現れた。これはエッチング後の試料表面のＥＰＭＡ分析の結果ＡℓＮセラミックス表面の微細な凹凸に密着生成していたWがエッチングにより島状に残され，それらの帯電によるものである。以上よりＷ－ＡℓＮの界面での拡散反応層は認められなかった。



10μm

Fig.1 Scanning electron micrograph of initial W-film on AlN.(60°angle)



(a) W 4f　(b) Al 2p　(c) N 1s

Fig.2 ESCA analysis of W-film on AlN obtained from different depths by varying argon ion etching times.

フッ化物法によるＡℓＮセラミックスへのＷ－ＣＶＤ膜の生成（IV）
－生成したW膜の高温特性－

1G12 （(株)島津製作所,(財)応用科学研究所*）　○橋本喜裕，黒田晋一，平石雅弘*，鄭容宝*，渡辺信淳*

Preparation of Tungsten Films on AlN by CVD Method Using Fluoride (IV)
- High Tenpereture Property of Tungsten Films-

(SHIMADZU Co.,Ltd,Applied Science Res.Inst.*)　Y.HASHIMOTO,S.KURODA,M.HIRAISHI*,Y.CHONG*,N.WATANABE*

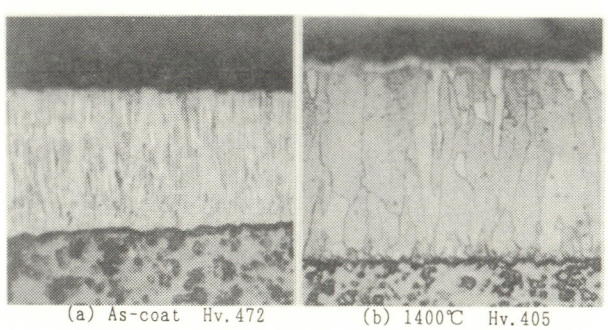
1．目的　前報で、ＡℓＮセラミックス上に生成したW膜の成長、結晶構造、および界面について報告した。本報告では，ＡℓＮセラミックスに生成したW膜を高温処理し、その結晶と組織の変化を検討したので報告する。

2．実験方法　フッ化物ＣＶＤでＡℓＮ基板上にW膜を生成した試料を真空炉で熱処理(900℃～1400℃，20 hrs)して、Wの結晶状態の変化を、X線回折で、組織の再結晶化による変化を顕微鏡と硬度の測定により検討した。

3．結果および考察　熱処理したW表面をX線回折した結果900℃～1300℃の処理までは、処理以前と結晶構造に変化はなかった。　1400℃では、W_2Cの結晶構造を示した。これは1400℃では加熱炉の構造材である炭素との反応で生じたW_2Cによるものと考えられる。

熱処理したＡℓＮ－W断面の組織を観察した結果、1100℃以上で、ＡℓＮとの界面付近の再結化が部分的に認められ、1400℃では、W膜の全体に再結化がすすんでいた。（Fig.1参照）

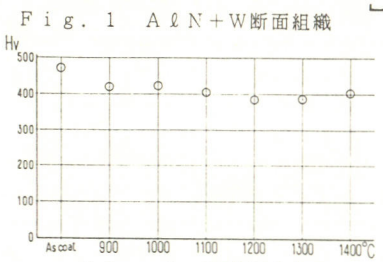
W膜断面の硬度を測定した結果、熱処理による結晶の粗大化が原因と思われる硬度の低下が認められる。（Fig.2参照）



(a) As-coat　Hv.472　(b) 1400℃　Hv.405

40μm

Ｆｉｇ．１　ＡℓＮ＋W断面組織



Ｆｉｇ．２　硬度測定結果

特 1G17

超微細リソグラフィ技術の現状

ソニー（株）半導体事業本部 研究部門 第２研究部 津守利郎

Current status of ultra fine lithography

TOSHIRO TSUMORI ,Process Technology Dept.,R&D.,Div.,SONY Corp.,

１．デザインルールの推移予測

デザインンルールは大体２～３年で４倍の早さで推移している。'89のISSCCでは0.5μmルールの4MSRAMが発表されており、このまま進めば'91～'92には64MDRAM(16MSRAM)が発表されると思われる。

デザインンルールの設定はリソグラフィ技術の進展度及びチップサイズとパッケージの予測によってなされる。

チップサイズはデバイス構造とデザインンルールに依存するが16MDRAMで130～140mm²,又64MDRAMで約200mm²と予想されている。

一方リソグラフィ技術は、g-line NA0.55クラスで0.55μL/s, i-line NA0.50クラスで0.50～0.45μmL/S, エキシマ(248nm)のNA0.50クラスで0.35μmL/Sの実用解像が可能である。 以上の考察により今後のデザインンルールは16MDRAMクラスで0.6～0.5μm, 又64MDRAMクラスで0.35～0.30μmと予想される。その第1世代の量産開始時期は各々'92～'95～6と予想される。

２．0.5μmリソグラフィ技術の現状

目標仕様として解像力0.5μmL/S, 合わせ精度＜±0.15μmが必要である。

0.5μmリソグラフィ技術は'92の量産開始を考えると現状技術でのスタートが考えられる。

ステッパーとしてはg-line又はi-lineが候補にあるが実用的な焦点深度を考えると'92の第1世代の量産はi-lineが主流になると考えられる。

一方i線用のレジスト材料も最近ではプロファイル的にはほぼ満足出来る材料が出てきており、これらのレジストを使用すれば今後予想される高NAのi-lineステッパーにより0.6～0.5μmルールデバイスの量産は充分達成出来るものと考えられる。

CEL及びDESIRE等のAdvanced Resist Processも開発報告が相次いでいるが、これらの方法は、デバイスの開発段階では多大な効果を有するが実用的には管理パラメータが多く実際の量産ラインでの使用は困難と思われる。

又合わせ精度の確保は大きな課題であるが現時点ではプロセスよりむしろハード面の対策が先行しており、これも充分達成可能と思われる。

写真１にi線ステッパーによる0.45μmL/sを示す。

３．0.3μmリソグラフィ技術の現状と問題点

目標仕様として0.3μmL/Sの解像力及び合わせ精度＜±0.10μmが要求される。

ここでの露光装置は従来のg-line,i-lineでは困難であり、より短波長のエキシマレーザーステッパーとなり、各メーカーからもプロトタイプのステッパーが既に市販されている。

しかしながら、エキシマステッパーには従来にない本質的な問題点もいくつか存在する。一つにはエキシマレーザー光源そのものの問題であり、光学系及びガス寿命に起因するコストの問題が大きく課題として残っている。他の問題としてはオフアキシス アライメントのベースライン変動により生じると思われる合わせ誤差である。,

一方焦点深度も±0.3μm程度と相当に浅くなる。チップレベリングetc装置側の改善も当然であるが、ウェハーの平担度改善及び多層レジストの使用も必須技術になると考えられる。

最大の課題はレジスト材料である。従来のノボラック系ポジ型レジストではそのままでは強い光吸収の為、光がレジスト下部まで十分に届かず三角形の形状となる。各所で精力的にレジスト開発がなされているが場合によっては化学増幅タイプ等レジストケミストリーを変更する必要も生じてくる。

いずれにしてもレジストプロセスはエキシマリソグラフィ実現の大きなキー技術であり、最大の力が注がれるべきである。

写真２にノボラック改良レジストによる0.35μmL/Sを示す。

４．リソグラフィ技術の今後の展望

最近、光の位相を180° 反転させる事で回折によって生じる不要な光を除いて解像度を更に向上させる技術、いわゆる位相シフト法りが注目を集めている。

一方、波長的には更に短波長のArFエキシマレーザー(183nm)を用いる動きもある。

いずれも技術的難題は多いが、実用化されればクォーターミクロンまで光露光法で達成される事になる。

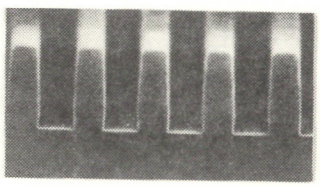


写真１ 0.45μmL/S

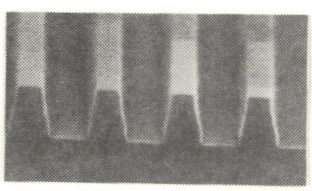


写真２ 0.35μmL/S

参考文献

１）長谷川,寺澤 日経マイクロデバイス 1989年 5月号 No47 PP67～69

特 1G 20

最新レジスト技術の展望

東京応化工業株式会社　第一事業部　技術部技術開発課　　田中　初幸

New trends of high resolution resists

Hatsuyuki Tanaka. TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.

1．はじめに

光を用いたリソグラフィー技術の進歩はめざましいものがあり、光源の短波長化に伴いハーフミクロンからクォーターミクロンの解像を目指している。本報では高解像レジスト開発の動向の一端を紹介する。

2．高解像ポジ型レジスト

半導体などのリソグラフィー工程において、現在最も一般的に使用されているレジストはポジ型フォトレジストである。レジストの構成は、ベース樹脂にノボラック系樹脂を使用し、感光剤はo-キノンジアジド化合物が用いられている。この基本構成は1940年頃より変わらず、また長い間この成分や反応機構について詳しく報告されたものはあまりなかった。しかし、半導体産業が目覚ましく発展し、高解像レジストが不可欠になり、注目を集めるようになると、多くの研究がなされるようになった。

2-1 レジストを構成する樹脂の働き

高解像ポジ型レジストを開発する上で、ベース樹脂の特性をつかむことは非常に重要な事である。[1)2)3)4)5)] ポジ型レジストのベース樹脂であるクレゾール樹脂は、主にo-, m-, p-異性体の混合によるが(Fig-1)、m/p 混合型が多い、一般にフェノール性化合物は共鳴構造により、OH基に対してo-位とp-位の電子密度が高くなる、そのためにo-位とp-位で反応性が高い。m-クレゾールは反応活性点が3点あり、p-クレゾールは2点であるために樹脂構造の特徴として、m-クレゾール樹脂は網状になり、p-クレゾール樹脂は線型になり易い(Fig-2)。その結果、現像液であるTMAHアルカリ水溶液に対する溶解性はというと、現像液に接するとフェノレートイオンを生成するが、p-体の場合 O-H間の水素結合によりフェノレートイオンの⊖電荷が非極在化して電荷密度が低下し、TMA ⊕イオンとの結合力　低下するために溶解性が低い。溶解の温度依存性をみると分子運動が激しく、フェノレートイオンとTMA イオンのペアーが外れ易い高温のほうがより溶解性が低い。逆にm-体は水素結合作用が弱く、分子内各点でイオンペアーを容易に作るため、溶解性は高い(Fig-3)

2-2 樹脂と感光剤との相互作用

これらの樹脂を用いたレジストの光反応を考えてみる。m-クレゾールの場合は露光前後において、感光剤との特別な相互作用が見出されず、感光剤の光分解に対して比較的直線的にアルカリ溶解速度が向上している。しかし、p-クレゾールの場合、分子内水素結合により、OH基どうしが引っ張り合ってOH基が内側を向く構造をとる(Fig-4)。そして疎水性の感光剤が樹脂分子の外側に配向して、現像液への溶解性が更に低下する。露光後は疎水性の感光剤が親水性に変化し、ある露光量以上になると内側へ押しやられていたOH基が広がり、親水化した感光剤と結合して急激に溶解度が向上する。その結果露光部と非露光部の溶解度差が大きく、コントラストの高い形状が得られる。実際にはp-クレゾール樹脂のみの使用は難しいが、他の樹脂との組合せや分子量、分子量分布の最適化により、実際に使用できるレジストが構成される。

3．高解像ネガ型レジスト

位相シフト法を適用するプロセスでは、設計パターンによってポジレジストでは形成が不可能な場合もあり[6)]、高解像性能をもつネガレジストの開発が望まれている。ここでは化学増幅系を用いたi線露光用のレジスト(Fig-5)、及びさらに短波長光源（特に KrFエキシマレーザー）に焦点を絞って開発したネガレジストを紹介する(Fig-6)。

4．おわりに

ネガ、ポジ共に今後高解像化への要望は絶えないことであろう、我々としては理論的考察を含めて、実際の使用に耐えるレジストを世に送り出すことを使命と感じている。

（参考文献）1. M. K. Templeton, et al. : SPIE Proc., Vol. 771, p136, 1987
2. M. A. Toukhy : SPIE Proc., Vol. 771, p246, 1987
3. C. M. Garza, et al. : SPIE Proc., Vol. 920, p321, 1988
4. A. J. Blakeney. : SPIE Proc., Vol. 920, p339, 1988
5. M. Hanabata, et al. : SPIE Proc., Vol. 920, p350, 1988
6. H. Zinbo, et al. : 37th Symposium on Semiconductors and Integrated Circuits Technology, p13, Dec., 1989

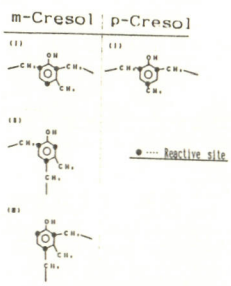
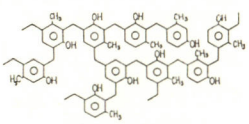
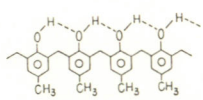


Fig-1 Isomers of cresol

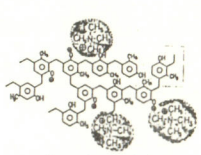


m-Cresol novolak

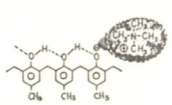


p-Cresol novolak

Fig-2 Cresol novolak resine

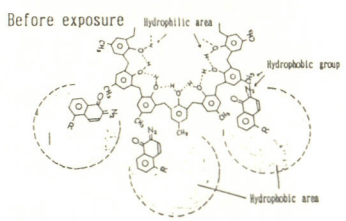


m-Cresol novolak



p-Cresol novolak

Fig-3 Ion pairings in phenolate anions



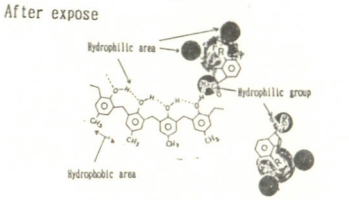


Fig-4 Reaction mechanism in resist system

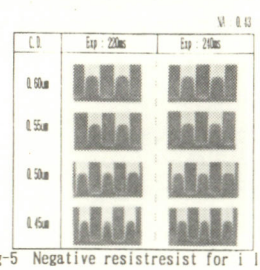


Fig-5 Negative resistresist for i line

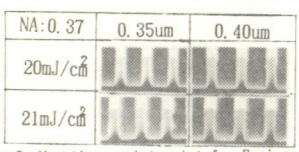


Fig-6 Negative resistresist for Excimer

特 1G24

高ドーズイオン注入後レジスト剥離における塵と汚染

富士通（株）基礎プロセス開発部　藤村修三
Clean ashing process of ion implanted resist
Shuzo Fujimura　Basic Process Development Division FUJITSU LIMITED

はじめに

ここ数年半導体素子の製造技術においてクリーン化の必要性が説かれ、そのための技術の研究と具体化が急速に進んでいる。しかしながら、半導体素子製造に従事している技術者でも、実際にクリーン化技術の研究・開発に取り組んでいる人を除くと、意外とその具体的イメージを認識していない場合があるように思われる。例えば、現在の半導体素子の製造工程ではウェット洗浄で塵（Particle）と汚染物質（Contaminant）の除去を同時に行っている場合が多いためか、この両者の区別がされていない技術者にしばしば出会う。これは現在までのところ、クリーン化は製造コストには関与しても素子製造の可不可に関わると言った事態がなかったためと思われるが、企業ではここでの認識の差が成功の程度を規定する。本講演では塵と汚染物質除去への取組の一例として、高ドーズイオン注入時にマスクとして用いられたレジストの除去プロセスの開発過程を紹介する。

高ドーズイオン注入レジスト剥離の問題点

イオン注入のマスクに用いたレジストはイオン衝撃などにより表層部が変質する。特に高ドーズと呼ばれる10^{15}個／cm^2 程度以上の注入では変質の程度がひどく（図１）、一般的な酸素プラズマでは灰化が困難になる。具体的には、灰化速度が著しく低下し、かつ変質層が割れて塵となって飛び散り、ウェーハや装置を汚したり、残渣を生じたりする。水素プラズマを用いると塵を生ずる事なく剥離できる[1]が、その時にはレジスト中に含まれる重金属等の汚染[2]を覚悟せねばならない。ところが、例えば、燐イオン(P^+)を注入したノボラック樹脂系レジストに生じる変質層は図２の様な化学構造を持つ[3]が、これを化学的に分解する方法は知られていない。変質層を分解するにはプラズマ等による物理的な高エネルギー粒子の衝突が必要となるが、それは正に汚染を誘因する作用でもある（図３）。すなわち、この問題では塵と汚染が背反したプロセスを要求する所に難しさがある。

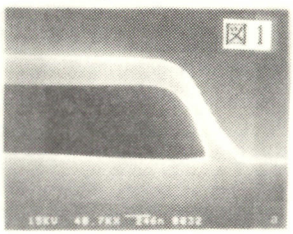
剥離方法の検討

剥離残渣の大部分は変質層中のドーパントが酸素プラズマ剥離時に酸化されてできた不揮発性の酸化物である[1]。水素プラズマで高ドーズイオン注入後レジストがきれいに剥離できたのは、プラズマが変質層の構造を壊し、水素がドーパントと反応して揮発性の水素化物を形成し除去されたため、と考えられる。従って、水素プラズマは表層のたかだか2500Å以下程度の変質層さえ除去できれば十分で、その後のレジストは汚染やダメージを引き起こす事のないダウンフロー等の方法で剥離すれば良い[4]。プラズマ剥離時に起こるレジスト中のNa汚染ではレジストがなくなる時に一気に汚染が起こる事が知られている[5]。すなわち、レジストがある程度残っていれば、汚染は起こり難く、我々のプロセスでは、未変質部分のレジストが水素プラズマ中の荷電粒子の悪影響に対する保護膜として働く事になる。図４に本２ステッププロセスの結果を示す。

まとめ

塵対策と汚染対策が一見矛盾する高ドーズイオン注入後のレジストも、塵、汚染、の原因を明白にし、複数のプロセスを補完的に使用する事により十分ＵＬＳＩ製造に耐えられるプロセスを構築する事ができた。

1) S. Fujimura et al.; Proc. Dry Process Symp. (The Electrochem. Soc. Inc., PV. 88-7) 1988 Tokyo p. 126-133.
2) S. Fujimura et al.; J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 1195-1201.
3) S. Fujimura et al.; Nucl. Inst. Meth. B39 (1989) 809-812.
4) S. Fujimura et al.; Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 2130-2136.
5) H. Akiya et al.; Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 647-655.



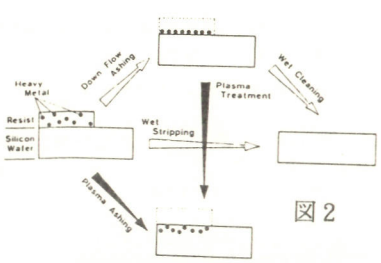


図２

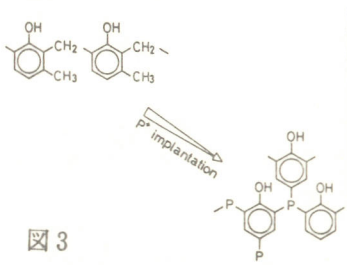
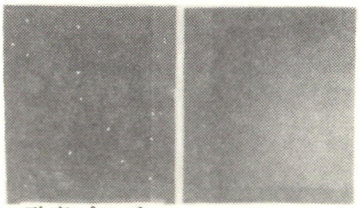


図３



酸素プラズマ　２ステッププロセス

図４

特 1G27

超クリーンウェーハ洗浄技術

（日本電気・超Ｌ（開本）、資源研＊）　下野　次男、　辻　幹生＊

A New Cleaning Solution for Metal Contaminants on the Si Wafer Surface

T. Shimono, M. Tsuji （NEC Corporation）

１．はじめに

ＬＳＩ製造ではウェーハに付着したパーティクル、重金属等のウェーハ表面汚染物がデバイス特性を劣化させ、不良の大きな原因になる。従って、信頼性の高いＬＳＩを高歩留りで製造するためには、ウェーハプロセスにおいてウェーハ表面をクリーンに保つ必要がある。しかしながら、現状のデバイスプロセスでの汚染レベルは高い。従って、汚染されたウェーハ表面を清浄化するためにウェーハ洗浄技術が重要になる。本報告では、汚染金属の洗浄技術に焦点を当て、その基礎となる汚染評価技術、および薬液純度を含め、得られた成果を紹介する。

２．金属汚染評価技術

サブミクロンデバイスを製造する上で、ウェーハ表面の汚染金属濃度は10^{10} 原子／cm^2 以下にする必要がある。従って、10^9 原子／cm^2 レベルの感度を有する分析評価法が必要になる。表１に示すように、ＨＦ蒸気分解－原子吸光法（あるいは、ＩＣＰ－質量分析法）で、10^8～ 10^9 原子／cm2 の定量下限が得られた。マイクロ波検出光導電減衰法（μ－ＰＣＤ法）は、元素によっては10^{10} 原子／cm^2 以下の高感度測定が行え、かつ簡便にウェーハ面内分布が得られるためラインモニターとして有用だった。ラインモニターとして全反射蛍光Ｘ線法も有力であるが、さらに高感度化が望まれる。

３．薬品純度

汚染金属の洗浄方法として、最近、ドライ洗浄法が提案されているが、最終洗浄には、依然として洗浄槽浸漬式のウェット洗浄が用いられている。１種類の洗浄液で全ての物質を除去することはできず、表２に示すように、各種の洗浄液を組み合わせて洗浄が行われる。洗浄液によっては金属汚染が起こる。例えば、パーティクル除去に用いられるＡＰＭでは、洗浄液の純度が悪いとＡｌ、Ｆｅがウェーハ表面に高濃度に付着した。これらの元素のウェーハ表面濃度を10^{10}原子／cm2以下に抑えるためには、アンモニア水と過酸化水素水中の濃度は 0.1 ppb 以下でなければならなかった。このように、超クリーンな洗浄を行うためには洗浄液に用いられる薬品も超高純度であることが要求される。現在、市販されている半導体用薬品の中で最高純度のものを選べば、要求を満足できる薬品が入手できる。

表１．ＨＦ蒸気分解－原子吸光法での定量下限（Ｄ．Ｌ．）

単位；ｘ 10^{10} 原子／cm^2

元素	Ａｌ	Ｃｒ	Ｃｕ	Ｆｅ	Ｎｉ	Ｎａ
Ｄ．Ｌ．	0.2	0.05	0.1	0.07	0.1	0.1

表２．　除去対象物質と洗浄液

対象物質	洗浄液
パーティクル	ＡＰＭ（NH4OH/H2O2/H2O）、Choline/H2O2/H2O
金属	ＳＰＭ（H2SO4/H2O2）、ＨＰＭ（HCl/H2O2/H2O） ＤＨＦ（HF/H2O）
有機物	ＳＰＭ、　ＡＰＭ
自然酸化膜	ＤＨＦ

４．ウェーハ洗浄技術

現状のウェーハプロセスでは高濃度の金属汚染が起こる。特に、レジストアッシング、ドライエッチング、イオン注入の工程での汚染レベルが高く、Ｆｅの場合で、10^{13}原子／cm2に達する[1]。　ウェーハ表面の汚染金属の除去には、表２に示すように、酸（硫酸、塩酸）とH2O2 を組み合わせた洗浄液が用いられ、洗浄液が高純度であれば、洗浄により10^{10} 原子／cm^2 以下の清浄表面が得られた。しかしながら、これらの酸性酸化剤洗浄液では、ウェーハ表面に自然酸化膜が生成するため、洗浄液自身が汚染されていれば、Ａｌ，ＦｅなどのＳｉより酸化物生成エンタルピーの大きい元素が自然酸化膜中に取り込まれてウェーハを汚染した。この問題は、ＤＨＦで洗浄することにより解決できたが、ＤＨＦ洗浄の場合、ウェーハに微粒子が付着しやすく、また、ＣｕなどのＳｉよりイオン化傾向の低い不純物がウェーハ表面に析出するという問題があった。この問題は、ＤＨＦに過酸化水素を添加した洗浄液（ＤＨＦ／H2O2）を用いることにより解決された。ＤＨＦ（０．５%、Ｃｕ１ｐｐｍ含有）へ添加するH2O2 の濃度を変化させた時の、ウェーハ表面への微粒子、及びＣｕの付着量の変化を図１に示す。Ｃｕの付着量の変化は、μ－ＰＣＤ法で少数キャリアライフタイムをモニターして調べた。H2O2 を 0.15 % 以上添加することにより、微粒子の付着数が低減でき、かつＣｕの付着が防止できた。また、ＤＨＦ／H2O2 は、全部の金属元素について最も除去効果が高かった。また、この洗浄液を用いることにより簡易な洗浄システムの構築が可能になった。

５．まとめ

ウェーハ表面の汚染金属の洗浄技術について述べた。また、その基礎となる汚染評価技術、及び薬品純度についても述べた。今後、ウェーハ表面の汚染金属濃度を10^{10} 原子／cm^2 以下にする必要があるが、それを実現するために新洗浄液（ＤＨＦ／H2O2）を提案した。

６．参考文献

１）安済ら：超LSIｳﾙﾄﾗｸﾘｰﾝﾃｸﾉﾛｼﾞｰﾜｰｸｼｮｯﾌﾟNo.1ﾌﾟﾛｼｰﾃﾞｨﾝｸﾞ (1989.11)pp.73-94

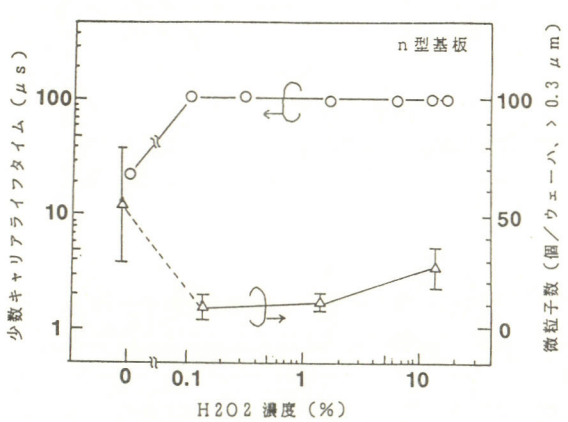


図１．H2O2 添加濃度と微粒子およびＣｕの付着量の関係

酸化物半導体光電極：その特性とカラクタリゼイション（37）

1C31 S.K. バハドル 先端エネルギー材料及びシステムに関するB&A研究計画・京都市左京区左京局私書箱51号

SEMICONDUCTING METAL OXIDE PHOTOELECTRODES: THEIR PROBED CHARACTERISTICS AND IMPLICATIONS (37)

S.K. Bahador (B&A Research scheme for advanced energy materials, Bahador research room at Kumanoryo, Rm # B311,), PO Box 51,Sakyo Kyoto 606

1-Scope: Based on the significance and applicability of the refractory and transition metal oxides in ample technologies, clear understandings of their chemistry and physics seems essential. Thus keen interest is concentrated on their preparation and characterization aspects, structure elucidation, as well as the durability and efficeincy of such hetro- and homogeneous catalysis.

2-Procedure: Since intensive work has been directed towards preparation, characterization and applicabilites of some model polycrystalline metallic oxides in the form of powders and thin films, thin films can be prepared via CVD, electrochemical and thermal oxidation, RF sputtering,..., techniques. Powders can be synthesized primarily through hydrolysis procedures. The structure and morphology, as well as optical, magnetic and some (photo-)electrochemical characteristics of the afore mentioned materials have been investigated employing XRD, XRF, SEM, ESCA, IR, Raman,ESR EXAFS, AES,....,and other standard techniques.

3-Results & Discussion: In an ideal rutile type ionic crystal (e.g. TiO_2,PbO_2,...) structures, the empty tetrahedral holes are coupled with the half occupied holes by the corresponding metal cations of the oxygen octahedra. In the networks of such rutile octahedra structures, cations are positioned in the center of the oxygen octahedra that belongs to the relatively more distorted sheets of the packed oxygen ions. Considering TiO_2 as an example, four M-O bond lengths are different as compared with that of two other M-O distances. The chain of octa hedra is formed along the c-axis as the consequences of shared edges of octahedra, where the adjacent chains are combined by sharing vertices. Reduction of the oxide specimen commonly results in dissolution of the reductant into the latice or removal of the oxygen from the latice oxygen and decrease of Gibbs energy. The former reaction is known for selected systems, H_xPbO_2, H_xWO_3 and the later is appliable to all oxides. The anion vacancy concentration at the surface is a function of temperature which can be monitored through AES measurements. Understanding the magnitude of the crystal ionicity is essential because of its effects on oxide properties including the surface electric field gradient, the surface electrostatic potential, and the mode of surface relaxation. It is commonly understood that the surface oxide ions, on TiO_2, PbO_2,..., are coordinatively unsaturated & have lower coordination numbers than the bulk oxide ions or oxide ions of the surface hydroxyls. Thus the corresponding M^{n+} site acts as a Lewis acid and the O^{2-} ions are more basic than bulk ions. Such an acid-base pairs site participates in actual chemisorptive processes. Two types of neutral and charged oxygen atoms are commonly existing on the MO_2 surface at different positions as compared with the surface lattice oxygen ions, and having different binding energies, thus desorbable at different temperatures. The adsorbed oxygen that can be present either as the atomic or molecular species on the oxide surface may exist in the form O, O^-, O_2, or O_2^-. Moreover, O_3 species which produces under UV radiation may also exist and can be detected by EPR spectroscopy. By taking into account the charge transfer between the cations and anions on a restructured oxide surface, the number of electrons related created ions and the true cation charge, q, it'l plausiblly be defined as the sum of electron density within the ionic boundaries. Moreover, on the basis of Mulliken populations, the ionic charges can be obtained theoretically employing cluster calculation. Theses facts are based on the concept that true ionic charges with respect to the electronegativity of transition metal oxides have the half value of their formal charges or potential. Considering the kinetics of reduction of the bulk oxide particles, three models such as nucleation, contracting sphere and that lies between the two but originates from the first, can be assumed. Accordingly, the object is free from assumed all effects those may presumably be caused by the support, anisotropy and impurities, thus should essentially be treated utilizing mathematical models. According to EPR and IR spectroscopic investigations, the detected anion species on the surface, i.e. their molecules in the gas phase are IR-inactive and on the contrary they are Raman active with a vibrational stretching frequency of 1552 cm^{-1}. In this talk, while presenting my findings with respect to structural, magnetic, electrical, optical & (photo-)electrochemical investigations, discussions will be made regarding the involved problems, present state and future perspectives of the materials, methods and corresponding devices.

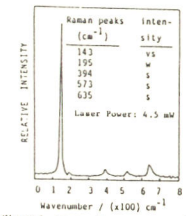


FIGURE 1. Laser - Raman spectrum of TiO_2 powder (anatase), Sp.

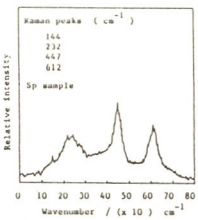


Figure 2. Laser - Raman spectrum of TiO_2 (rutile) thin film. Laser power 5 mW. The shoulder peak at 144 cm^{-1} is for anatase.

4-References: S.K. Bahador, in: (i)"Photoelectrochem. & Electrosynth. on semicon. mat," Ed. D.S. Ginley etal, The E.C.S. Inc, Pennington, 1988. (ii)"Photorespons. Mat.," Eds. S. Tazuke, RPH Chang etal, MRS-IMAM-12, MRS, Pittsburgh, 1989.(iii)"Clean & safe energy for ever," Ed. T. Horigomi etal, Pergamon,Oxford,90. *The author is fully responsible for the entire aspects of the work in this series & on polymers & chalcogenides publicized yet.*

伝導性有機膜ノ薄膜の科学的な基礎と応用（18）

1C32 S.K. バハドル 先端エネルギー材料及びシステムに関するB&A研究計画・京都市左京区左京局私書箱51号

CONDUCTIVE THIN FILMS AND MEMBRANES: THEIR SCIENTIFIC FOUNDATIONS AND INDUSTRIAL APPLICATIONS (part 17)

S.K. Bahador (B&A Research scheme for advanced energy materials, Bahador research room at Kumanoryo, Rm # 3311,), PO Box 51,Sakyo Kyoto 606

1-Purpose: The significance of organic electroactive polymers in ample basic research and for many advanced technologies such as electro- & photo-electrochemical energy conversion and storage systems,i.e. solar-, lithium-, & fuel-cells,microelectronics, corrosion suppression and industrial electrolysis, ...,are quite obvious. Thus it's essential to consider the physics & chemistry as well as materials science and engineering of such macromolecules. Thin films and powders of some typical polymers such as PA, PAn, Pc, PPy, PPP, PTh, PP, Nafions,..., have attracted keen interest , where the materials preparation, characterization, & device application of some model ones will be taken into account.

2-Experimentol: Beside the commercial availability of some electrically conductive polymers, it is much plausible to prepare some tailored materials for special, at least Lab. scale, investigatory purposes. Thin solid films of some of the afore-mentioned compounds have been prepared via chemical, electrochemical, plasma polymerization & glow discharge CVD, employing standard techniques and equipments. The substartes utilized were either glass, noble metals, or model chalcogenide and oxide semiconductors. The structural, optical, magnetic, electrical & electrochemical characterization of the films were made using XRD,SEM,AES,IR,Raman,ESR,XPS & some other required equipments. The durability and reactivity of thin films and powders together with their application feasibilities in the corresponding devices were tested consequently.The results are promissing within the experimental errors.

3-Results & discussion: Beside the PA,..., intrinsically conductive polymers such as PAn,PPy,& PTh...,are important, however, many of these materials are suffering from insolubility, infusibility & hence non-processibility. Since they have potential application in modern technologies & since there are high enough possibilities for the production of their thin & thick films & powders, the fruitfullness of considering some models; PA,PAn,PPP,PP, becomes obvious. Theoretical cal culations have shown possibilities for designing novel synthetic polymers with the intrinsically metallic conductivities without doping process & the formation of charge transfer complexes. Since various physico-chemical properties of the reactant monomers are one of the important parameters in preparative process & affecting the properties of the products, some aromatic compounds with relatively large size for example, can be used in obtaining organic thin solid films having high enough electrical conductivity. The one dimensionality character of PA & other semiconductive model conjugated polymers as compared with the three dimensionally - bonded semiconductors, varies strongly the behavior of charges added to the macromolecule backbone. The phenomena is called a local reorganization in the π e^- bonding nearby the added charges on the polymer chain. As the consequences of such localized charges, the terms soliton in some particular cases such as in trans-PA & polarons in general instances can be justified. Meanwhile, the anisotropic motion of charged excitation is strongly correlated to the polaronic structural relaxation of the chain and hence affects the charge separation & transport which are the results of photoexcitation. Excitation of these semiconductors can be conducted via three means such as chemical doping, photoexcitation together with chemical bonding, as well as charge injection into the space charge or surface-charge regions. Since the observed charge separation with respect to photo-generated solitons or bipolarons in PA, for example, is caused by inter chain e^- transfer process, in contrary the intra-chain excitation leads to charge confinement by a decay in photoluminescence & by non-radiative channels. The coupling of conducting e^- in PA is caused by both the attractive e^--phonon interaction & strong repulsive interaction between e^- which depend on the wave number of e^-. With regard to the technological importance of the superconducting materials, while ceramics are suffering primarily from non-plasticity, high cost of selective materials & cooling requirements to function as the durable and efficient superconductors, thus designing processes to creat superconductive plastics (at ca. 300K) from non-expensive materials become an essential task. Modern theoretical analysis of the superconductivity concepts in general, & understanding the nature of the electric conductivity of organic materials & polymers in particular can pave the way for solving the problem. Thus creation of superconductivity in some conjugated & nonconjugated polymers may be feasible via attaching the side groups of high e^- polarizability to a conductive backbone. By doing so, the coupling of conducting e^- of the main chain should proceed due to their mutual attraction with polarized side groups. It is shown that there are two factors responsible for the superconductivity of materials: (a) the dynamic effect of the attraction of the similarly charged particles inducing their coupling, (b) the zero spin of pairs as Bose-Particles. Eventhough rare examples are known for accurate evidences for the super conductivity of polymers either at low- or room temperatures,however, some fundamentals grounds has been established to justify the phenomena in PPP pellets, T_c=268 K, & the oxidized films of polypropylene, T_c>268 K. PAn is taken into account in my former papers & will be dealt with in detail together with the corresponding macromolecules in forthcoming publications and presentations. While presenting my new findings, discussions will be made with respect to the above mentioned concepts & the future perspectives.

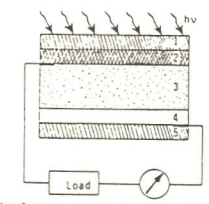


Fig.1 , Simplified scheme of a solar cell employing conductive polymer films such as PA, Pc, PAn,..., as the photoelectrode. (1) glass protecting sheet, (2) In_2O_3 : Sn film, (3) doped polymer film, (4) Au counter electrode, (5) protection foil.

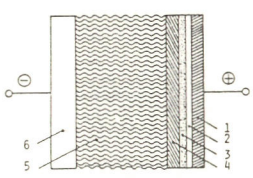


FIG. , Schematic illustration of the cell employed. (1) Microscopic slide glass, (2) Vacuum deposited chromium layer, (3) Sputtered gold layer, (4) Electrodeposited PAN film, (5) Aqueous or non aqueous electrolyte. (6) Li, PbO_2, or polymer counter electrode.

4-References: S.K. Bahador, in: (1) Post deadline abstracts collection, Anti. summer school on"light sensitive & conducting polymers", Jul. 1989, Leipzig, GDR. (2) Makromolekulare chemie / macromolecule.symp., in press. (3) Proc. 2nd. Europ. Symp. on Soft Energ. Sourc. & Syst. at the Local Level, to be published. *(4) Proc North Sun, Ed.AAM Sayigh etal, Reading UK, 1990. in press.*

H 会 場

光電気化学，分光電気化学

1H03～1H32

電 池

2H01～2H34

銅担持半導体光触媒の反応性

1H03

（明星大・理工）　原田久志

Photocatalytic Reactions of Particulate Semiconductors Loaded by Copper or Copper Compounds

H. Harada(Meisei Univ.)

1.　蟻酸の光触媒反応生成物は CO_2 及び H_2 と考えられるが、それらの他に CO が検出されることがある[1)2)]。この CO は蟻酸の脱水反応生成物として知られているが、光触媒の関与した反応として脱水過程が存在しているのかは明らかでない。又光触媒として用いたものが、光触媒というより熱触媒的に反応を促進したことも考えられる。そこで、CO の生成が光触媒過程で起こるのか否か、あるいは光触媒反応生成物であるならどのような反応過程で生成するのかを知るために、各種の光触媒で反応を試みた。

2.　光触媒は各種の光応答半導体をそのまま用いるかメノウ乳鉢混合法により金属粉（主に銅粉）を担持し調製した。この方法による光触媒の活性はあまり高くないが、他の方法の様に光触媒調製時に還元剤等として用いる有機化合物が微量残留し反応することがほとんど考えられないので、この方法を採用した。光触媒は 300 mg 用い、反応溶液中に懸濁させた。反応溶液としては蟻酸（塩）水溶液を用い、一部シュウ酸（塩）水溶液も用いた。光照射は系内を Ar ガスで脱酸素後、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）下方より光照射した。反応は常圧で行い、発生した気体の分析はガスクロマトグラフィーにて行った。

3.　各光触媒を用いた場合の反応生成物を表に示す。試料④及び⑧は光触媒活性が無いはずであるが、蟻酸中ではわずかに反応している。これは Cu 上での熱触媒的蟻酸の分解かもしれない。又、②及び③から TiO_2 上では光触媒的又は熱触媒的に CO を生成することが分かる。

蟻酸系での溶液の pH を変化させてみると（④と⑥）、酸性中より中性～弱アルカリ性で CO の増加が認められた。この傾向は Pt 担持の場合も同様であった。

そのほかシュウ酸系についても検討した。

表　各種水溶液中での（光触媒）反応生成物

反応液	光触媒	反応時間(hr)	生成物(ml) H_2	CO_2	CO	CO/H_2
50%HCOOH						
	①Cu/TiO_2	22	2.1	2.7	0.5	0.24
	② TiO_2	192	0.3	3.0	1.2	4.3
	③ $TiO_2(O_2)$*a	166	trace	61	2.8	∞
	④Cu/SiO_2	216	2.8	3.4	0.17	0.08
	⑤Pt/TiO_2	23.5	40	41	0.28	0.007
30%HCOONa						
	⑥Cu/TiO_2	23	15.9	-*b	7.64	0.48
	⑦Cu/TiO_2(W)*c	96	1.6	-*b	-	-
	⑧Cu/SiO_2	279	0.3	-*b	-	-
	⑨Pt/TiO_2	24	24.5	-*b	4.5	0.18
10%$(COOH)_2$						
	⑩Cu/TiO_2	166	6.8	48	1.4	0.23
3.5%NaOCOCOONa						
	⑪Cu/TiO_2	163	8.1	-*b	0.21	0.025

*a O_2存在下,　*b 測定せず, *c 白熱電球（100W）使用。

1) 原田久志, 1989電気化学秋季大会, 2A21.
2) Michio Matsumura, Masahiro Hiramoto, Toshio Iehara, and Hiroshi Tsubomura, J.Phys.Chem., 88, 248 (1984).

光電気化学酸化反応によるポリビニルアルコールの分解処理

1H04　（名古屋工業大学）加藤民彦、○横幕正治、佛願保男；（アラバマ大学ハンツビル）Boon H. Loo；（東京大学）藤嶋　昭

Photoelectrochemical Oxidation of Polyvinyl Alcohol in Water

T.Kato,○M.Yokomaku,Y.Butsugan (Nagoya Inst. of Technol.);Boon H. Loo (The Univ. of Alabama in Huntsville);A.Fujishima (The Univ. of Tokyo)

1.　目　　的

アルコール水溶液に懸濁した酸化チタン(Ⅳ)または酸化亜鉛を光励起すると、酸素が共存するとき、アルコールの酸化が進行する。鎖状アルコールは酢酸を経由して酸化分解することを観測し、報告した。この結果から、水に溶解したポリビニルアルコール(PVA) も、酸化分解されると考えられる。製織工業の糊抜工程から、経糸の糊付けに使われたPVA を溶解した水が排出される。排水を処理して再利用するため、PVA を分解処理する方法の基礎的検討をする。すでに、工業廃水中のPVA の処理に、微生物を用いる方法が実施されている。

2.　方　　法

PVA はNacalai Tesque試薬の重合度が2000のもの（ケン化度 99 %）を用いた。PVA 水溶液(70 'Cで溶解) 100 mlに、酸化亜鉛(Nacalai Tesque)または酸化チタン(Ⅳ)(Aerosil P25) 1 g を懸濁し、酸素を吹き込みながら(100 ml min^{-1})、高圧水銀灯(100 W) の光を照射した。液の温度は25 'C に保った。PVA の分析は吸光度法を用いた。生成物はOhkura 802ガスクロマトグラフ装置で分析した。

3.　結　　果

PVA 44 mg （含まれるヒドロキシル基1 m mol ）を水100 ml に溶解し、酸素雰囲気で、光照射したとき、6 時間以内では、PVA の変化は認められないものであった。このPVA 水溶液に、酸化亜鉛を懸濁して光照射したとき、PVA が分解して消失することがわかった。また、酢酸が生成し、それが分解することをともなっていた。PVA を二分の一にした場合も同様の結果であった（図１）。この光励起酸化亜鉛系から酸素を除去した（アルゴンを吹き込む）場合、PVA は変化しないことを観測した。これらのことから、PVA 水溶液と光励起酸化亜鉛の界面で、酸素の存在を必要として、PVA の酸化分解が進行し、酢酸が生成することと、生成した酢酸も分解されることがわかった。

酸化チタン(Ⅳ)を懸濁して光励起した系でも、酢酸が生成し、分解することを観測した。酸化亜鉛の場合と対比して図２に示した。生成した酢酸の分解消失に、酸化チタン(Ⅳ)を用いる方が速いことがわかった。PVA 水溶液のPVA を分解処理するために、光励起された酸化チタン(Ⅳ)を使用することが有効と考えられた。

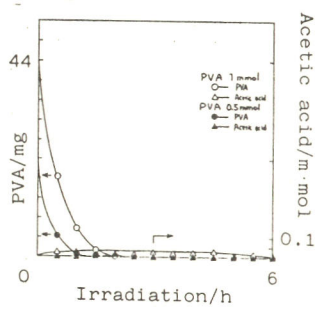


Fig. 1　ZnO/PVA aq.

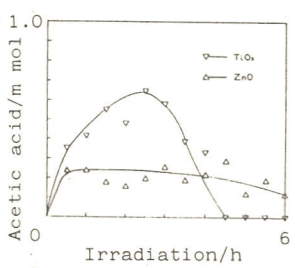


Fig. 2　TiO_2 or ZnO/PVA aq.

1H05 TiO_2光触媒上で進行するアゾベンゼン類の反応に関する光電気化学的研究

（岐阜大工）○箕浦秀樹、加藤義彦、杉浦　隆、上野康定、松居正樹、柴田勝喜

Photoelectrochemical Study on Photocatalytic Reactions of Azobenzenes on TiO_2 Powder

H. Minoura, Y. Katoh, T. Sugiura, Y. Ueno, M. Matsui and K. Shibata (Gifu Univ.)

1．目的　演者らは、アゾベンゼン類のアルコール溶液を、TiO_2粉末存在下で光照射すると、トリアゾリアゾリンまたはインダゾール類がかなりの収率で得られることを見出し、この反応にはTiO_2光触媒中の正孔及び電子による酸化及びそれに対応する還元の両過程が関与していると推測用いて、電位規制下で光電解を行い、電気化学的に解析することを目的とした。反応としては、Scheme 1に示す4－メトキシアゾベンゼンからのインダゾール生成を取り上げた。

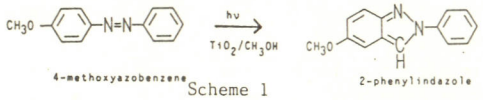
2．実験　アゾベンゼンの吸収波長領域がTiO_2のそれと重なるため、TiO_2電極は透明導電性ガラス上に析出させた薄膜とし、裏面照射型の三電極セルを用いた。0.5M $LiClO_4$アルコール溶液30mlに0.05mmolの4－メトキシアゾベンゼンを加えたものを電解液とし、一浴系で光照射下、様々な電位で電解を行った。光源には500W水銀ランプを使用した。

3．結果　インダゾール生成の収率は、アノード光電流の飽和する電位領域では極めて小さいのに対して、光電流の立ち上がり電位領域で大きい、という興味ある電位依存性を示した。その結果の一例として、様々な電位で光電解した場合の収率の通過電気量依存性を図1に示す。この結果は、正孔と電子の両者がインダゾール生成に関与するとの推測を裏づけるものである。したがって、正孔によりメタノールが酸化されてヒドロキシメチルラジカルができ、大部分は電流二倍効果としてアノード光電流となるが、一部がTiO_2中の電子により還元されたアゾベンゼンと反応して、いわば溶液を介してのキャリアの再結合過程によりインダゾールを生成するものと考えた。TEM写真によれば、用いたTiO_2膜は100～200Åの結晶粒から成る微結晶構造を有することが分かり、これが光アノード部とカソード部とを有効に提供する原因になっていると考えられる。

光触媒的に膜上にPtを担持したところ、図2のTEM写真に見られるように、Ptは膜全体に細かく均一に分布し、光アノードとカソードとが接近して存在することをうかがわせている。このPt担持TiO_2膜を用いてインダゾール生成の収率を求めたところ、担持量に依存するものの、無担持膜と類似の電位依存性を示した。

なお、TiO_2薄膜を提供された㈱東海理化電機製作所青木道生氏に感謝する。

1) K. Shibata et al, J. C. S., Chem. Commun. 1989, 1318.



Scheme 1

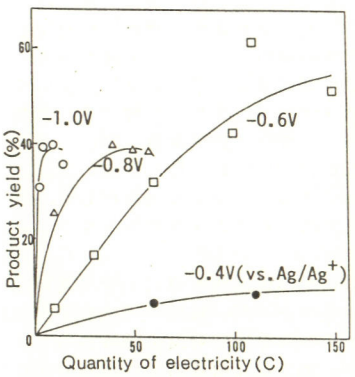


図1 収率の通過電気量依存性

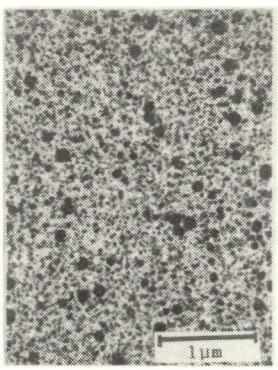


図2 TEM写真（Pt/TiO_2）

1H06 水中トリハロメタンの光触媒分解(III)

（横浜国大環境研）　o陳大器、古島仁、伊藤公紀、村林眞行

Photocatalytic Decomposition of Trihalomethanes in Water (III)

°Da-Qi Chen, Hitoshi Furushima, Kiminori Itoh, Masayuki Murabayashi, Inst. Environ. Sci. Technol., Yokohama Natl. Univ.

1．発ガン性を持つ塩素系有機物は、塩素殺菌や地下水の汚染によって飲料水に混入するため、種々の除去法が検討されている。TiO_2光触媒による分解[1]は有力な手法であるが、反応速度の改善や実用システム用の触媒固定法など、基礎的な要検討事項も多い。我々は、クロロホルム($CHCl_3$)の分解速度を高めるのに白金担持が有効であることを確かめ[2]、田中らはハロエタン類の分解において、Rutile型（Rと略記）の光触媒活性は残存するAnatase型（Aと略記）によることを示した[3]。今回、AとRのモデル混合系を用いて活性の検討を行ったところ、市販の系でもモデル系でも活性に全く加成性がなく、隣接するR部とA部とが大きく相互作用していることが解った。

2．主に用いたTiO_2光触媒粉末のソースは、フルウチ化学(AおよびR)、和光純薬(AおよびR)、およびレアメタリック社（R、東大藤嶋研究室より御提供頂いた）である。光照射セルは循環型、光源はブラックライト、$CHCl_3$の分析はガスクロマトグラフィーで行った。粉末の結晶系はX線回折で調べた。混合系を作成するには、秤量した各成分を蒸留水に入れ、スターラーで10分間撹拌し、吸引濾過した後に乾燥させた。

3．$CHCl_3$の分解の時間経過の例の幾つかを図1に示す。テストした中では、フルウチAの光触媒活性が最大であり、フルウチRとレアメタリックRの活性はフルウチAの半分程度であった。和光Rには活性が殆どなく、ブランク（破線）との差は誤差範囲内である。R中のA含有率は、例えばフルウチRで15%程度、和光RではほぼOであった。これらの結果は田中らの結論と一致している。すなわち、純粋なRには活性がなく、RとAの混合結晶であるフルウチRとレアメタリックRの活性はAの活性に起因するものと思われる。

AとRの混合物の活性を詳しく検討するために、活性の高いフルウチAと、ほぼ純粋なRであり、かつ活性が殆ど見られなかった和光Rを混合して、Anataseを含むRutile粉末のモデル系を作成した。フルウチRに相当するモデル系（A:R=1:6）混合粉末の光触媒活性を測定した結果のみ図1中に示した。光触媒活性が極めて低いことが解る。フルウチRの活性がかなり大きいことを考えると、意外な結果である。種々の粉末の光触媒活性をA:R比の関数として比較した様子を図2に示す。但しt = 6 hでの値で比較し、ブランク値をOとした。本系の光触媒活性は、Aが吸収する光の量に比例する、すなわちAの量に比例すると考えられる。従って第0近似では、混合系の活性は破線のように変化する。しかし、混合粉末モデル系の活性はこれよりずっと小さく、逆に混合結晶の活性はこれよりかなり大きい。これらの結果は、A部とR部の間に干渉が働くことを示唆しており、混合結晶ではRがAの活性を増加させ、混合粉末では逆に阻害するといえるが、機構を含めて詳細については検討中である。

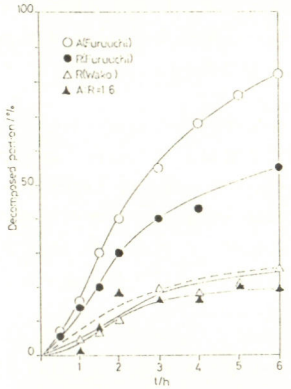


Fig.1. Decomposition of $CHCl_3$ on different photocatalysts.

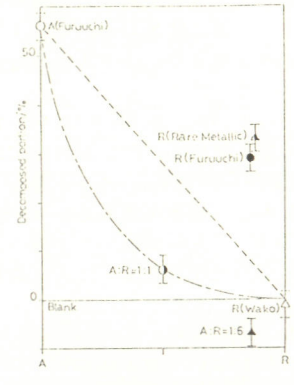


Fig.2. Decomposition of $CHCl_3$ with different (anatase:rutile) ratios.

1) A.L.Pruden & D.F.Ollis, J. Catal., 82 (1983) 404.
2) M.Murabayashi et al, 57 (1989) 1221.
3) 田中ら,第57回電気化学協会大会（1990, 京都）,要旨集 p173.

1H07 ポリエチレンオキシドに固定したCdSおよびPbS超微粒子の光化学特性

（阪大工） ○米田 茂，内田裕之，米山 宏

Photochemical properties of CdS and PbS microcrystallites prepared in Poly(ethylene oxide)

S. Komeda, H. Uchida, H. Yoneyama

1．半導体超微粒子は3次元バルク半導体結晶とは異なる物性を示すことから、近年盛んに研究が行なわれている。超微粒子の表面は非化学量論性に富みバルク結晶に比し、強い蛍光を発するものが多い。CdSでもこのことが認められている。本研究ではCd^{2+}と対イオンのイオン導電性を有するポリエチレンオキシド(PEO)中にCdS超微粒子を調製し、その吸収スペクトルと蛍光スペクトルを調べるとともに、膜内でCd^{2+}を動かしたときのCdSの蛍光におよぼす効果を調べた。

2．PEOに固定したCdS半導体超微粒子(CdS/PEO)は$CdBr_2$のエタノール溶液とPEOのアセトニトリル溶液の混合溶液をガラス板に塗布乾燥後、H_2Sを接触させることにより調製した。

3．$CdBr_2$とPEOの混合比を種々変化させて調製したCdS/PEOの吸収端はバルク結晶の場合(Eg=2.48ev、495nm)よりブルーシフトしていることがわかった。混合比$[Cd^{2+}]/[CH_2CH_2O]$ = 1/100で調製したCdSでは吸収スペクトルのブルーシフトが最も大きく(図1)、その平均粒径はTEM観察(44.6Å)と吸光スペクトルからの推定値と一致した。

電子線回折によれば調製したCdS/PEOは低温型の結晶構造であるセン亜鉛鉱型結晶構造であった。そして、これは540nm付近に蛍光ピークをもちこの強度がCd^{2+}の添加により増大したことから、S^{2-}の不足したCdSが生成しているものと考えられる。

外部電場の印加によりPEO内をCd^{2+}は移動することができる。したがってCd^{2+}が移動して固定されているCdS超微粒子と化学的作用をすればCdSの蛍光変化が期待できる。この点についての知見を得るために図2のようなセルを作成し一定電流を流しながら350nmの励起光を照射して蛍光スペクトルを測定した。その結果を図3に示す。Cd電極からAu電極に電流を流したときにわずかながら蛍光の増大が認められた。逆方向に電流を流すと増加した蛍光強度は弱まった。このことからCdS超微粒子近傍のCd^{2+}の増減により蛍光特性を制御できる可能性のあることがわかった。

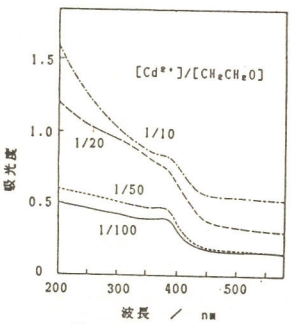


図1．吸収スペクトル

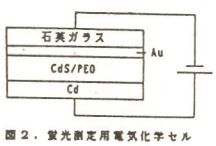


図2．蛍光測定用電気化学セル

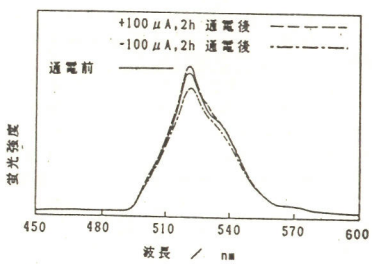


図3．蛍光スペクトルの変化

1H08 TiO_2粒子における光誘起電荷分離過程の光音響分光法による研究

石原産業㈱中央研究所 高岡陽一、○明田 功、梶 誠司、福井靖郎、村澤貞夫

Photoacoustic Study of Photoinduced Charge Separation in TiO_2 Particles

Y. Takaoka, I. Aketa, S. Kaji, Y. Fukui and S. Murasawa (Ishihara Sangyo Kaisha, LTD.)

1．目的 TiO_2粒子をバンドギャップ光で励起すると過剰電子が発生し、これによる近赤外部の吸収増加が起こる。この現象はTiO_2粒子の表面が関与した電荷分離過程と考えられ[1]、光触媒活性とも密接な関係が期待される。そこでこの機構を明らかにする目的で光誘起電荷分離に対する酸素、吸着水の影響及びTiO_2還元処理の効果について光音響分光法を用いて調べた。

2．実験 TiO_2（rutile）試料は$TiCl_4$の加水分解後800℃で焼成し作成した。粒径は約0.2μmである。過剰電子によるTiO2の近赤外部の吸収の増大は40Hzでチョッピングした赤外光（λ＝1μm）に対する光音響信号としてマイクロホンによって検出した。

3．結果と考察 Fig. 1に示す様にTiO_2粒子をバンドギャップ光で励起すると電子と正孔の電荷分離が起こり正孔は表面OH基に捕獲され、伝導帯に残された過剰電子によるバンド内遷移吸収が近赤外部を中心に出現する。プローブ光を1μm（1.24eV）に固定した時の光音響信号のフォトレスポンスをFig. 2に示す。光音響信号強度はTiO_2の伝導帯に注入された電子の濃度に比例しており[2]、Fig. 2は、光誘起電荷分離による過剰電子発生と光照射停止後の電子の減衰過程を表す。Fig. 2に示す様に発生電子の寿命はO_2圧と吸着水に大きく依存しており、発生電子の減衰機構に正孔を捕獲したOHやこれらの結合したH_2O_2、或いはO_2といった表面吸着分子への電子移行過程が関与していることが分かる。特に吸着水が増加すると電子の表面吸着分子による捕獲が抑制され電子の寿命が延びるのに対して、O_2は吸着水の存在下で電子捕獲分子として効果的に働く事が分かる。 一方、光誘起電荷分離の駆動機構としてband bending効果を見るために還元したTiO_2に対して光誘起電荷分離によって発生した過剰電子の挙動を測定した。その結果還元によってドナー（酸素空孔）濃度が増加し、空間電荷発生による大きなband bendingが期待される場合ほど、光分離電子の発生量が増加し、寿命が長くなることが分かった。以上の事から光電荷分離機構はband bending効果が基本であると考えられる。それに対して発生電子の寿命が吸着水に依存するのはband bendingによるポテンシャル障壁を乗り越えて表面に到達した電子の表面吸着分子への電子移行rateが吸着水の影響によって変化するためだと考えられる。

1) J. G. Highfield and M. Grätzel: J. Phys. Chem. 92(1988)464.
2) 高岡、明田、上林、梶、村澤 ：1990年春季電気化学協会大会 1120、p. 172

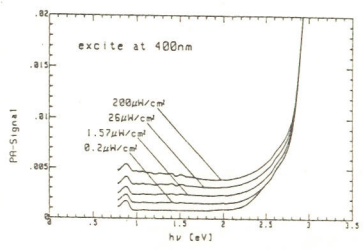


Fig. 1：TiO_2粒子を400nmの光で励起した時の光音響スペクトルの変化. 縦軸は光音響シグナル強度のカーボンブラックに対する比を与える.

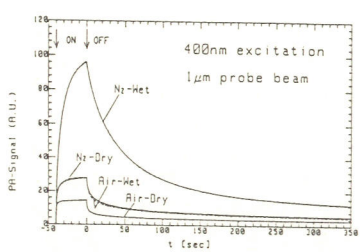


Fig. 2：400nmの光励起に対する光レスポンスの吸着水、O_2依存性. 吸着水量はDryで5～7H_2O／nm²でWetではこの4～5倍に増加する.

1H09

共鳴的トンネル逆光電子移動の可能性

理化学研究所　○中林　誠一郎　吉良　爽

Surface States Assisted Electron Tunneling Through Space Charge Layer.

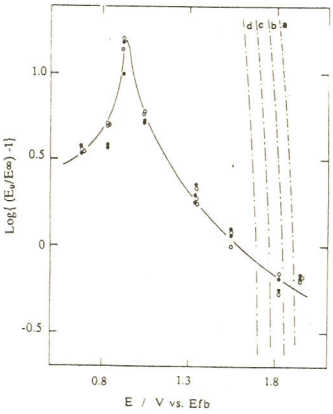
Institute of Phys. & Chem. Research <RIKEN>
S.NAKABAYASHI and A.KIRA

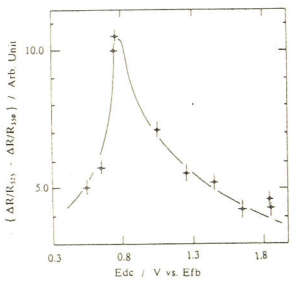
目的　フッ素をドープした酸化錫薄膜電極上でロウダミンBを増感剤として分光増感反応を行った。パルスYAGレーザー照射により生じる光起電力の時間変化を測定して、注入電子の一部がトンネル効果によって空間電荷層(SCL)を漏れ出す速度を電極電位の関数として測定した。トンネル速度は、フラットバンド基準で+0.8V近くで極大となった。また、電位変調反射スペクトルによってSCLとHelmholtz層(HL)の間の電位の分配を測定したところ，トンネル速度極大を与える電位近くで，HLへの電位の降下が極大を持つことが判った。この実験事実は、表面準位密度が極大となる電位領域とトンネル速度の極大を与える電位領域が一致することを意味している。酸化亜鉛単結晶を用いて同様の実験を行うと、トンネル速度は電位に対して単調に変化し，極大を持たない。以上の実験を比較検討し、酸化錫多結晶薄膜電極上では、表面準位が関与した共鳴的トンネル過程が進行している可能性が高いと考えられた。

実験　光起電力の時間変化；10^{-4}Mのロウダミン B過塩素酸塩を含むアセトニトリル-TBAP電解液に酸化錫薄膜を接し，銀を対極として測定を行った。YAGレーザーの第二高調波をLaSF-10分散プリズムをカップラーとして全反射臨界角で界面に入射し，エヴァネッセント波で色素の光励起を行った。発生する光起電力は作動増幅した後メモリーで記録した。光起電力は10から100マイクロV程度、10マイクロ秒程度の寿命を持ち，何れも電極電位によって変化した。電位変調反射スペクトル；Xe灯を分光した光を界面に導き，波高0.1V,周波数17Hz の矩形波で電位変調を行い，反射光のうち電位変調に同期した成分のみを検出して記録した。同時にXeの光量分布を光電子増倍管で測定し，計算機上で光量補正を行い電位変調反射スペクトルとした。全反射光量に対する電位変調に同期した反射光量の変化(dR/R)は、10^{-5} 程度であった。スペクトル形状は、光電流作用スペクトルの一次微分と良く一致し，HL層中の電場による色素分子の光吸収のシュタルク・シフトに起因している。スペクトル強度は、HL層中の電位降下に比例するが、この値は電位変調の中心電位により変化した。

結果と考察　トンネル速度は、いかに示す反応スキームを仮定して求めた。

$S^{+}+e \longrightarrow S\ (k_1)$; $S^{+} \longrightarrow X\ (k_2)$ ここで，k_1 は、酸化錫電極の伝導帯に光注入された電子eがSCLをトンネリングで漏れ出す過程の速度を表し、k_2 は光生成した色素酸化体が拡散離脱，或は化学反応により非可逆に電子捕獲能力を失う過程の速度を表している。各々を擬一次で近似すると　$\log[(E_0/E_\infty)-1]=\log k_1-\log k_2$ の関係が得られ、k_2 は電極電位に対して一定と考えて，k_1 の電位依存性を図1のように求めた。なお、励起光の偏光方向を90度変化させ(o;p ●;s)実験を行ったが，偏光方向による変化は認められていない。一方、図2は、電位変調反射スペクトル強度の電位依存性を示したものである。スペクトル強度(dR/R)は、　$dR/R=KL(h\nu)\{edN_{ss}/C_h dE\}dE$　と考えられる。従って、表面準位のエネルギー分布　$dN_{ss}(E)/dE$はdR/Rの電位依存性から求められる。図1、2の形状が良く一致することから、表面準位と結合した共鳴的なトンネル過程の存在を結論した。





走査型トンネル顕微鏡による半導体電極の特性評価

1H10

(北海道大学理学部、Goteborg Univ.) ○魚崎浩平、Per Carlsson、Sture Eriksson、喜多英明

Characterization of Semiconductor Electrodes by Scanning Tunneling Microscopy

K. Uosaki*, P. Carlsson**, S. Eriksson**, H. Kita* (*Hokkaido Univ., **Göteborg Univ.)

[目的] 半導体電極の反応性を理解するためには、溶液中での半導体電極の表面構造や電子状態を知ることが不可欠である。われわれはこれまでに走査型トンネル顕微鏡(STM)がこの目的に非常に有効な手段であることを示してきた(1)。特に、半導体電極の電位を走査しながら探針に流れる電流を測定するTip Current Voltammetry(TCV) による半導体／溶液界面の電子構造決定の可能性を指摘した。本研究では半導体の履歴、キャリヤー密度や探針の電位の効果を詳細に検討し、さらにその結果に基づいて半導体の光電気化学的溶解反応をSTM追跡した結果について報告する。

[方法] 用いたSTM は NanoScope Iであり、探針と試料の電位を独立に制御可能な自作のポテンショスタット、PCMデータレコーディングシステム、パソコンなどと組み合わせ、電気化学測定用STMシステムとした(2)。探針にはガラスでコートしたPt-Irを用いた。p-GaPとn-GaAs電極について測定を行なった。

[結果] 図1はp-GaP電極について +300mVに種々の時間保持した後、電極電位を走査した時に探針に流れる電流を記録したものである。すでに報告したように電極電位がフラットバンド電位より負になると、空間電荷層の存在のためトンネル電流が流れず、探針が電極に衝突し測定は不可能となった。しかし、逆バイアスがある程度大きくなるとトンネル電流が流れ、STM測定が再び可能となった。これは半導体の価電子帯の電子が探針の空準位へ薄い空間電荷層を通してトンネリングできるためであろう。しかし、STM測定可能な電位範囲は図1に示すように+300mVでの保持時間に依存している。つまり、保持時間が長くなるにつれて、測定可能とするために必要な逆バイアスが大きくなった。逆に、+300mVに保持する時間を一定にし、-1600mVに保持する時間を変化させて同様の測定を行なうと、保持時間が長くなるにつれて、より正の電位でもSTM測定が可能となった。これらの結果は+300mVに保持している間にGaP表面に絶縁性の酸化層が形成され、それが-1600mVに保持することによって還元除去されることを示唆している。

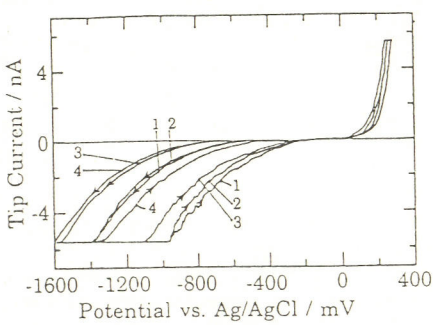


図1　2 mM $HClO_4$ 溶液中で測定した探針電流のp-GaP電極電位依存性。+300mVでの保持時間：1．0秒，2．10秒、3．60秒、4．30秒。

(1) P. Carlsson, B. Holmström, K. Uosaki and H. Kita, J.Electroanal.Chem., 283, 425 (1990): Surf. Sci., in press (1990).
(2) K. Uosaki and H. Kita, J.Electroanal.Chem., 259, 301 (1989).

電位制御下 In Situ STMによるPd電極への水素貯蔵過程の研究 (3)

1H11 (東京大学工学部・テキサス大学*) ○大森 隆、酒巻健司*、橋本和仁、藤嶋 昭

Palladium Hydrogen Absorption Study Under Potential Control Using a In Situ Scanning Tunneling Microscope

Takashi Ohmori, Kenji Sakamaki*, Kazuhito Hashimoto, Akira Fujishima (University of Tokyo · University of Texas*)

1．近年、走査型トンネル顕微鏡（STM）の電気化学への応用が進み、電極界面の諸情報をナノメーターのオーダーでビジュアルに観測することが可能になった。パラジウムへの水素吸蔵過程は、比較的古くから研究されており、昨年には電気化学的水素吸蔵過程が低温核融合で問題となった。また金属への水素吸収の現象は一般的に、エネルギー問題の観点からも重要である。我々は、このパラジウムの水素吸蔵過程に着目し、これまでに、その電気化学的吸蔵過程をSTMにより追跡してきたが、[1) 2)] ここでは、低温核融合の対象である重水素の吸蔵過程について調べた。

2．pc－Pd(99.95%)を電気炉中でアニールした基板を作用極に使用した。対極にはPtを用い、電解液は D_2O+LiOD 0.1M 溶液を使用した。電流密度 300mA・cm^{-2} のカソーディック電流を3時間流し電気分解を行い、パラジウム電極に重水素を吸蔵させた。このパラジウム電極への電気化学的重水素吸蔵前後における表面形状変化をSTMにより観察した。

3．Fig. 1（a）、（b）に、重水素吸蔵前後でのPd表面のSTM像を示す。スキャン範囲はいずれも5000nm×5000nmである。さらに吸蔵前、及び吸蔵後、72時間、大気中に放置し、重水素を放出させた後のSTM像を Fig. 2（a）、（b）に示す。スキャン範囲は100nm×100nmである。

以上に示したように、ex situ でPd電極の重水素吸蔵による表面形状変化が観察され、重水素吸蔵及び放出後のパラジウム表面は、明かに粗くなるのが観察された。さらに今後、水素吸蔵との比較についても考察を進めたい。

Fig.1 (a) 重水素吸蔵前　Fig.1 (b) 重水素吸蔵後

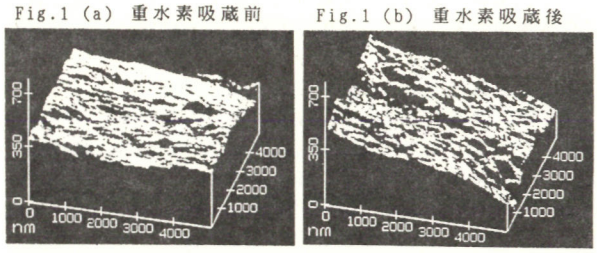
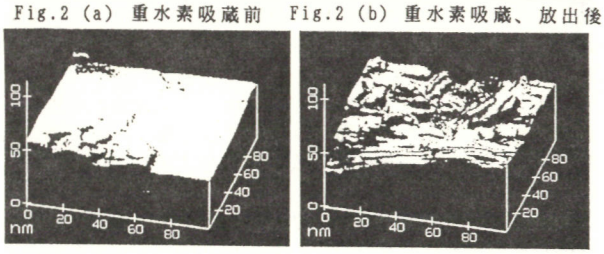


Fig.2 (a) 重水素吸蔵前　Fig.2 (b) 重水素吸蔵、放出後



参考文献 1） 大森ら、1990、STMｼﾝﾎﾟｼﾞｳﾑ、化学・ﾊﾞｲｵへの利用 p33 2） T.Ohmori et al., to be submitted

アルミナ表面に吸着したスルホン酸アルキルのトンネル分光法による測定

1H12 鹿児島大学工学部 ○鎌田薩男・矢崎誠・肥後盛秀・肥田淳

Absorption of Sulfonic Acid and Alkyl Sulfonate on Alumina Surface Observed by Tunneling Spectroscopy

Satsuo Kamata, Makoto Yazaki, Morihide Higo, Atsushi Hida (Kagoshima Univ.)

1．トンネル分光法は、金属／金属酸化物／試料分子／鉛構造の接合を、極低温において金属－鉛間に加電圧し、流れる非弾性トンネル電流を検出して振動スペクトルを得るものであり、試料の金属酸化物表面での吸着状態が検討できる。本研究ではアルミナ表面に吸着したスルホン酸およびスルホン酸アルキルの吸着状態をこのトンネル分光法を用いて解析、検討した。

2．トンネル接合は次のようにして作製した。ガラス基盤上に1㎜幅のAlを真空蒸着後、酸素グロー放電によりアルミナ層を形成する。これにスルホン酸またはスルホン酸アルキルのメタノール溶液をドープし、さらに1㎜幅のPbをAlに直交するように蒸着した。この接合を液体ヘリウム容器(4.2K)に挿入して、0～500mVまで加電圧して流れる非弾性トンネル電流を測定して電流－電圧特性の2次微分（d^2I/dV^2）対電圧（V）の関係を変調法で測定して非弾性電子トンネル（IET）スペクトルを得る。

3．図1にアルミナ(a)、メタノールをアルミナ表面にドープした場合(b)、メタノール溶液からメタンスルホン酸及びベンゼンスルホン酸メチルをアルミナ表面にドープした場合(c,d)のIETスペクトルを示す。まず(a)において、284cm^{-1}にAlのPhonone、942cm^{-1}にνAlO、1860cm^{-1}にνAlOの倍音 及び3630cm^{-1}にνOHが観測される。このアルミナ表面にメタノール溶媒のみをドープした(b)では、(a)と同じスペクトルを示し、メタノールはほとんど吸着されていないことがわかる。一方メタンスルホン酸溶液をドープしたアルミナ表面のIETスペクトル(c)は、メタンスルホン酸に基づくピークが観測されるが、IRスペクトルには観測されない1042及び1160cm^{-1}のνsSO_3^-及びν$asSO_3^-$に対応するモードが表れる。このことはメタンスルホン酸はアルミナ表面のOH基と脱水反応してスルホネートイオンとして解離吸着しているものと見なされる。ベンゼンスルホン酸メチルに対するIETスペクトル(d)では、この化合物のIRスペクトルに観測されるνsSO_2及びν$asSO_2$(1187, 1360cm^{-1})が観測されずに、1025cm^{-1}及び1182cm^{-1}に新しくνsSO_3^-及びν$asSO_3^-$のモードが表れる。またスペクトル(d)は、ベンゼンスルホン酸のIETスペクトルによく類似している。これよりベンゼンスルホン酸メチルはアルミナ表面のOH基と脱アルコール反応を起こし、ベンゼンスルホン酸イオンとしてアルミナ表面に三脚状に吸着されていることがわかる。トンネル分光法はアルミナ表面の状態分析に有用である。

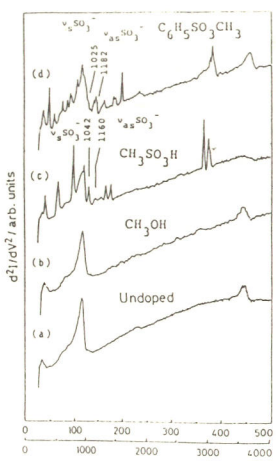


図1 IETスペクトル
(a)Undoped (b)CH_3OH
(c)CH_3SO_3H (d)$C_6H_5SO_3CH_3$

1H17

電荷移動反応逆光電子分光法(CTRIPS)による金属電極の表面電子状態のin situ測定

（北大理） ○村越 敬、魚崎浩平、喜多英明

Charge Transfer Reaction Inverse Photoemissin Spectroscopy at Metal/Electrolyte Interfaces

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

【目的】 溶液中における電極表面の電子状態の検討は非常に重要であるが in situでの測定法は限られていた。我々はこれまでに溶液中のラジカルより電極に注入された電子の金属内空準位への緩和発光を観測する電子移動反応逆光電子分光法(CTRIPS)を金電極に適用し、同発光スペクトルに金属電極の表面準位の情報が含まれる事を示唆した(1)。本研究では、スペクトルの電位、電子注入種、金属電極依存性についてさらに詳細に検討した結果について報告する。

【方法】 ガラス上に真空蒸着した金属を作用電極とし、溶液にはアセトニトリル、支持電解質に 0.2M $TBABF_4$、電子注入種には溶液中で安定なアニオンラジカルを生成するベンゾニトリル (U°=-2.7V) またはベンゾフェノン (U°=-2.2V) を用いた。全ての化学種は十分に精製脱水し、溶液は真空ライン中にて調製した。測光には分光器、PMT 及びフォトンカウンターを組み合わせたパソコン制御のシステムを使用した。参照電極には、Ag/Ag^+電極を用いた。

【結果】 CTRIPSでは、電極をアニオンラジカルの生成電位に保持した後、種々の正電位にステップした際に得られる発光を観測する。化学種の酸化還元電位(U°)とステップ後の電極電位(U_f)の差を電子注入エネルギー(E_{inj})とするが、スペクトルはこの電子注入エネルギーとほぼ対応する高エネルギー側のしきい値をもったガウシアン型となる。ベンゾニトリルを用いて得られた金、白金、パラジウムの CTRIPS スペクトルをもとに電子注入エネルギーとスペクトルのピークエネルギー(E_p)の差を電極電位に対しプロットしたのが図1 である。この電位に依存したエネルギー差の変化は、金属の表面準位分布の変化を反映しているものと考えられる。また白金、パラジウムでは金とは異なり電位に対する変化が直線的でないことがわかる。さらにスペクトルの半値幅や発光効率などの電子注入種、電位依存性の検討により CTRIPS スペクトルには電子注入種の性質も反映されることが分かった。以上の結果をふまえて、CTRIP 過程に寄与する注入電子エネルギー分布、金属表面の電子状態、電極の表面電位勾配などの要因について考察する。

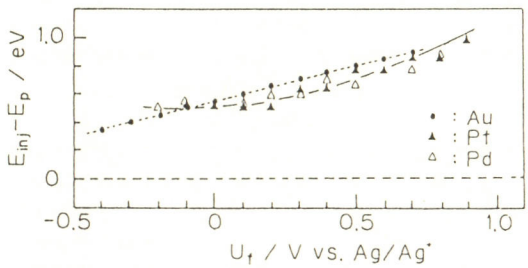


図1 電子注入エネルギーとスペクトルピークエネルギー差の電極電位依存性

(1) 電化90春 1125; K. Uosaki, K. Murakoshi, H. Kita, J. Phys. Chem., in press(1990); Chem. Lett., 1159(1990).

1H18

SERSによる銀電極上交換吸着現象の検討

（東大生研）○上田啓司，前田広幸，渡辺正

SERS Investigation of the Exchange Adsorbtion on a Silver Electrode

K. Ueda, H. Maeda, T. Watanabe (Institute of Indusrial Science, Univ. of Tokyo)

［結言］ 表面増強ラマン分光(SERS)を用いれば金属表面の微量吸着分子をバルク分子の妨害なく高感度，高エネルギー分解能でin-situ観測できる。電気化学において重要である，固－液界面の吸着現象が本質的に交換吸着であることに鑑み，これをSERSで検討することを試みた。交換系吸着系として，ピリジン(Pyr)－重水素化ピリジン(Pyr-d5)，Pyr－SCN^-系などを用いた。

［実験］ 作用極は6mmφ銀棒の切断面(30°)，対極は白金，参照極はAg/AgClとした。ラマン測定の励起波長は488nmとし，波数固定測定の際は検出回路の時定数を0.1sとした。

［結果と考察］ Pyr濃度を一定に保って，Pyr-d5を順次添加し，濃度比X（=[Pyr-d5]/[Pyr]）を変化させた際の相対SERS強度変化(Pyr:an'ｿﾄﾞ，Pyr-d5:bﾊﾞﾝﾄﾞ)をFig1に示す。Pyr-d5の添加により全濃度[Pyr]+[Pyr-d5]は最終的に２倍になるが，a，bバンドの強度の和はほぼ一定であり，銀電極表面では一定数のSERS活性サイト上でPyr/Pyr-d5の交換吸着起こっていると結論される。

0.1M Pyrに濃度比が1となるようPyr-d5を添加した際の交換の状況をbバンドの経時変化として追った。結果をFig2 a～bに示す。交換速度は電位に大きく依存し，Ag極のPZCである-0.64Vから離れるにつれ遅くなる。吸着Pyrは-0.6V,-0.5V付近ではN原子の孤立電子対を介してAg表面に垂直配位し，0V,-0.1V付近では表面にPyr環を平行にπ配位すると解釈されている。こうした違いが交換速度に反映しているものと考えられる。

Pyr，Pyr-d5の濃度比と相対SERS強度の関係

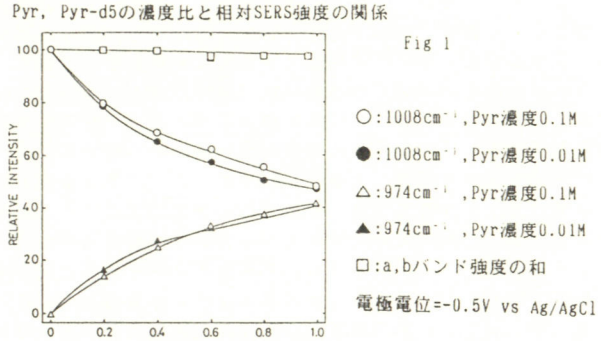


Fig 1

Pyr，Pyr-d5交換速度の電位依存性

Pyr 0.1M，974cm⁻¹固定，電極電位 vs Ag/AgCl

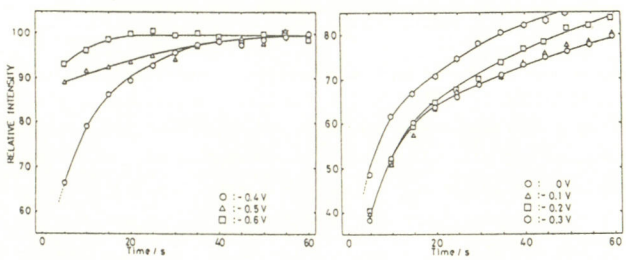


Fig 2a　　Fig 2b

ニッケル表面に吸着したピリジンのＳＥＲＳスペクトル

1H19

慶應義塾大学理工学部　山田美瑞紀・上原　淳・西原　寛()荒牧国次

Surface-Enhanced Raman Scattering Spectra of Pyridine Adsorbed on Nickel

Mizuki Yamada, Jun Uehara, Hiroshi Nishihara, and Kunitsugu Aramaki (Keio University)

1．目　的　すでに0.1M KClおよび0.5M HCl中における鉄表面上に吸着したピリジンのSERSスペクトルを測定し、SERS活性な銀表面を鉄が完全にしかもできるだけ薄く電着することで強いSERSスペクトルが得られることを報告した[1-3]。本報ではSERS活性な銀電極上にニッケルを電着し、そこに吸着したピリジンのSERSスペクトル測定を試みた。

2．方　法　99.98% Ag板(5mmφ)をテフロン熱収縮チューブとエポシキ樹脂でガラス管の先端に固定し電極とした。既報[1-3]と同様な装置を用い、514.5nmのAr^+レーザー光を照射し、N_2雰囲気で測定した。銀電極を0.1M KCl中において0.15V(SCE)で200mC cm^{-2}までアノード溶解した後-0.25Vまで50mV s^{-1}の速度でスイープしてカソード電着し、これを3回繰り返して酸化還元サイクル(ORC)とした。0.057M $NiSO_4$, 0.2M NH_4Clおよび0.2M H_3BO_3溶液(pH5.9)中で自然浸漬電位から5mV s^{-1}で卑方向へスイープし所定のニッケル量を電着した。0.05Mピリジンを含む0.1M KCl溶液(pH3.5)中、所定の電位においてSERSスペクトルを測定した。

3．結果と考察　ニッケルの電着量を変化させたときのピリジンのSERSスペクトルをFig.1に示す。銀電極上に吸着したピリジンのスペクトル(a)はニッケル電着量と共に変化し、5~40mC cm^{-2}の電着量のときに(a)と異なったスペクトル(c)が得られた。(a)における1007および1594cm^{-1}のピークは(c)においては1010および1598cm^{-1}にシフトした。1598cm^{-1}のピークの相対強度は増大し、1036cm^{-1}の強度は減少した。また、(a)における623cm^{-1}のピークは消滅し、新たに636cm^{-1}にピークが現れた。(a)に比べて(c)のピーク強度は著しく減少した。ニッケル電着した銀電極の電位は5mC cm^{-2}以下では銀の電位を示したが、それ以上ではニッケルの電位を示したので、スペクトル(c)はニッケル上に吸着したピリジンのSERSスペクトルであると判断した。スペクトル(b)は(a)と(c)の中間状態を示した。電着量の増加と共にピーク強度は減少し、200mC cm^{-2}ではピリジン水溶液のラマンスペクトルと類似のものが得られた(e)。(d)は(c)と(e)の中間であった。

鉄表面上に吸着したピリジンのSERSスペクトルと同様に、ピリジン存在下にニッケルをORCすることによってスペクトル強度が増大した。264cm^{-1}に電位に依存しないNi-N伸縮振動に帰属されるピークが得られたことから、ピリジン分子がニッケル表面に窒素で化学吸着していることが明らかになった。

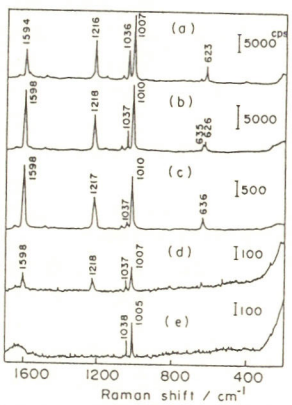


Fig. 1 SERS spectra of pyridine adsorbed on nickel deposited at SERS-active silver electrode with cathodic charge of 0 (a), 2 (b), 5 (c), 90 (d), and 200 mC cm^{-2} (e).

文　献　1. K. Aramaki, J. Uehara, J. Electrochem. Soc., 136, 1299 (1989). 2. K. Aramaki, J. Uehara, ibid., 137, 185 (1990). 3. J. Uehara, H. Nishihara, K. Aramaki, ibid., 137, 2677 (1990).

ビオロゲン電解還元反応のその場赤外スペクトル測定

1H20

（東北大工）　○松田直樹　三国佳孝　大澤雅俊　内田　勇

in-situ Infrared Spectra of Reduced Heptylviologen

N. MATSUDA, Y. MIKUNI, M. OSAWA, I. UCHIDA (Tohoku Univ.)

1．目的　修飾電極は電極表面に有機薄膜等を固定化し特殊な機能を持たせた電極であり、センサーや触媒として広く応用されている。また、パーフルオロスルホン酸ポリマーであるナフィオンは優れた耐熱性・耐薬品性を持ち、従来の高分子膜では適さなかった用途に用いられているが、そのミクロ構造の詳細は不明である。本研究では、ナフィオンで修飾した電極表面で形成したビオロゲンの還元状態を、in-situ 赤外反射法及び可視透過法等の分光法を用いて測定し、ナフィオン膜の構造について検討した結果を報告する。

2．実験　用いたビオロゲンはヘプチルビオロゲン(HV^{2+})で溶液は1mMのHV^{2+}と0.3MのKBrを含む水溶液である。ナフィオンはエタノール溶液を電極表面に滴下し溶媒を蒸発させることにより薄膜化した(厚さは約200nm)。赤外スペクトルの測定には日本電子JIR-100型FTIRを用いた。電解セルはKelF製である。また作用極は直径14mmのPt円板、対極はPt箔、参照極はAg/AgClである。

3．結果及び考察　ナフィオンで修飾したPt電極上のHV^{2+}の還元状態を、in-situ 赤外反射法で測定した。結果をFig.1に示す。bareなPt電極を用いた時とは異なる測定結果が得られた。ナフィオンはカチオン性イオン交換膜で膜内にアニオンが進入することは不可能であり、ラジカル塩が生成できないためと思われる。また、得られたスペクトルはダイマーの共鳴ラマンスペクトルとよく対応している。次にナフィオンで修飾したITO電極を用いて可視透過スペクトルを測定した。ITOの電位は-0.55V vs Ag/AgClである。その結果、560nm付近にラジカルの塩またはダイマーのピークが認められた。580～680nmのラジカルのモノマーのピークは消えている。また、ラジカル塩が大量に生成している条件では見えない840nmのブロードなピークが現れている。このことから、ナフィオンの膜中で主に生成しているのはラジカルのダイマーであると言え、ナフィオン内のサイトは少なくともラジカルのダイマーを作れる程度のスケールである事が分かる。また以上述べたように分光学的手法を用いると修飾電極内における電気化学反応を測定することも可能である。

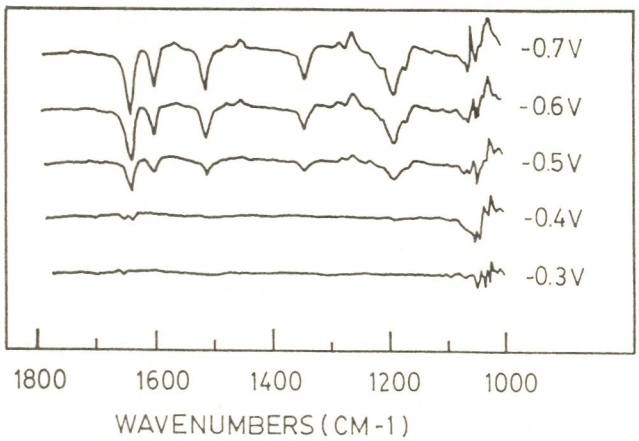


Fig.1　ナフィオン修飾電極の赤外スペクトル

1H21 白金上吸着ＣＯの受けるカチオンの影響—ＦＴＩＲ測定

北海道大学触媒化学研究センター　○荒又　明子　延与三知夫

Influence of Ca^{2+} ions on CO adsorption at Pt electrode－in-situ FT-IR spectrometry

Akiko Aramata, Michio Enyo (Hokkaido University)

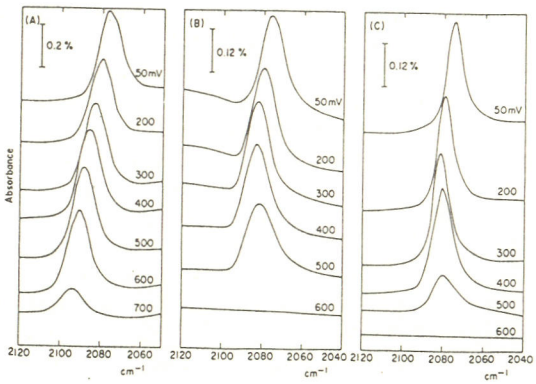
COのPt上への吸着は各種方法により研究されている。特に、in-situ赤外吸収分光(IR)法によりCO吸着の電位依存性が1980年に観測されて以来IR 法はCO吸着種の強力な観測手段となっている。Ca^{2+}イオンの効果がCO存在下のcyclic voltammogram(CV)で観測されたので、FTIRを用いてCa^{2+}イオンの吸着COへの影響を観測した。その結果について報告する。

【実験】　IR用CaF_2窓は酸性溶液に溶解するのでIR窓としてSi板(3mm厚さ)を用いてFTIRによりスペクトルを観測した。ここでSiのブリュースター角74°の入射角で光を入射し、電極表面からの反射光を液体窒素温度のInSb又はMCT検出器で電気信号に変換して、FTIRのシグナルとした。鏡面研磨した8mm径のPtをテスト極に、参照電極はSCE、対極はPt網とした。Ca^{2+}イオンを微量加えたN_2又はCO飽和0.1MH_2SO_4溶液中におけるテスト極のIRスペクトルを電位の関数として観測した。

【結果と考察】　微量のCa^{2+}イオンを溶液に加えると、CO存在下においてCVにCa^{2+}イオンによる小さな影響があることが見いだされたので、0.05V(vs.RHE, 以下省略)でCOを吸着させたのち観測した吸着COのスペクトルを図1に示す。Ca^{2+}イオンの添加は3つの効果をスペクトルに及ぼした。①低電位で吸着COは脱離を始めた。②脱離を始めるとスペクトル位置の直線的電位依存性からシフトした。③スペクトル強度が下がり、その位置が低波数にシフトした。

一方、Ca^{2+}イオンがPt電極に吸着する事実が放射性同位元素によるトレーサー法によって見出されているので微量Ca^{2+}がCO吸着に影響を与える本研究の結果もCa^{2+}が電極界面に吸着していることによると考えられる。しかし、CO不在の場合にはCVにCa^{2+}による影響はなかったのでCa^{2+}が電子移行をともなった吸着をしているわけではない。したがって、Ca^{2+}は強い電場により引きつけられて電極-溶液界面で濃縮される。Ca^{2+}の存在しない場合には0.7VまでもCOは吸着していて、そのスペクトル位置の直線的電位依存性の勾配は24cm^{-1}/Vであり、COが脱離してその吸着量が減少してもその直線性からずれなかった。Ca^{2+}イオン存在下では吸着量の減少によって直線的電位依存性からもずれる。CaF_2窓を使用した既報のデータは図1(B),(C)の傾向とほぼ一致した。電極界面におけるCa^{2+}によるCOへの影響は2価イオンに共通の性質ではなくCa^{2+}に特有のものであった。

図1.リニアー吸着COのCa^{2+}イオン依存性。図中の数字は電極電位。
(A)0.1MH_2SO_4 (B)10^{-4}MCaF_2+0.1MH_2SO_4 (C)10^{-3}M$CaSO_4$+0.1MH_2SO_4



1H22 イソポリタングステン酸薄膜の光導波路特性

（横浜国大環境研）　o伊藤公紀、岡本徹、脇田修平、新倉宏、村林眞行

Optical Waveguide Characteristics of Tungsten-isopolyacid Thin Films

Kiminori Itoh, Tohru Okamoto, Shuhei Wakita, Hiroshi Niikura, Masayuki Murabayashi, Inst. Environ. Sci. Technol., Yokohama Natl. Univ.

1．光導波路表面の高い電場強度を使って、表面分光化学やバイオ・ケミカルセンサーにおける検出感度を著しく上げることができる[1]。しかし、特性の良い光導波路の作成方法や材料の選択の幅が少ないことから、この手法の特徴はまだ十分に発揮されてはいない。そこで我々は、作成が容易で化学的応用に適した光導波路系を開発する立場で研究を進めており、無機フォトレジストとして開発されたポリタングステン酸類[2]、およびこれを利用したARROW(antiresonance reflecting optical waveguide)型導波路[3]で良好な結果を得た。

2．ポリタングステン酸類のうち、タングステン粉末(3g)とH_2O_2(15ml)から作るイソポリタングステン酸(IPA)を用いた。原料を反応させた後、60° Cの恒温槽中で1-2h余分なH_2O_2を分解させ、風乾して黄色のガラス状IPAを得た。スピンコート用の溶液は、0.45gのIPAを蒸留水あるいはエタノール1mlに溶かしたものである。スピンコート後、100° C程度のベーキングや紫外線の照射によって薄膜を硬化させた。ARROW型導波路の作成にはフォトポリマーを用いた。

3．IPA膜の物性　IPAの膜厚とスピンコート時の回転数はほぼ反比例しており、2000rpmでは約150nmであった。エリプソメトリーによって屈折率nを求めたところ、光照射によってnは余り変化せず1.75であり、乾燥によって2.0-2.1と大きく増加した。これは、溶液法で作成される薄膜材料としては最も高いn値であり、100° C以下の低温で硬化することを考えると驚く程高い。

光導波路の作成　IPAを用いて作成した光導波路の構造を図に示す。aの基板はガラス、bではPMMAである。共に、He-Neレーザーを用いて導波モードが観測された。屈折率が高いことを反映して膜厚50nmでも光導波路となった。減衰率は数dB/cm以下であり、プラスティック基板に容易に形成できる良好な無機光導波路としては初めてのものである。

図中cの構造はARROW型導波路の変形である。光ビームは高いnを持つIPA層で反射を受けるために低屈折率層に留まる。原報では基板としてSiを用い、TiO_2(n)2)などをSiO_2(n=1.47)で挟んだ構造を採っている[3]。これらの構造の光導波路では、導波層に高いnが要求されないので、多様な材料を用いて光導波路を構成することができる点、我々の目的に適っているといえる。更に光導波路設計の幅を広げるためには、図中dのように断熱遷移カプラー[4]を用いることができる。実際、ガラス導波路と$FePO_4$薄膜(n=1.72)を組み合わせた系では、垂直入射に比べて10^3-10^4倍の感度が得られており[4]、IPAでは更に大きな感度が期待できる。

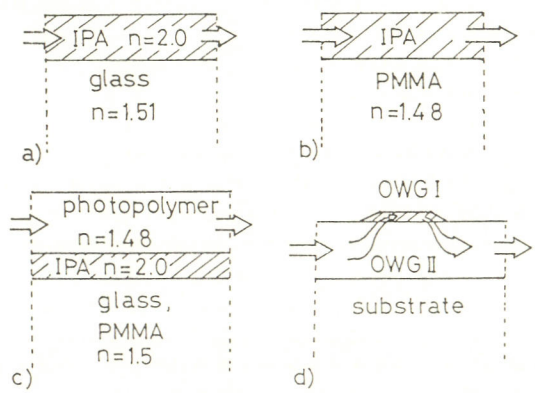


Fig.1. Various structures of optical waveguides prepared here.

1) 伊藤公紀、光化学、14 (1990) 69.
2) T. Kudo et al, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 2607.
3) T. Baba et al, J. Lightwave Technol., 6 (1988) 1440.
4) K. Itoh and M. Madou, J. Phys. Chem., submitted.

プリント配線基板の光化学的作製方法

1H23 （東京大学工学部）V.Alexandruk、栗原 清、○橋本和仁、藤嶋 昭

Photochemical Electroless Metal Deposition

V. Alexandruk, K. Kurihara, K.Hashimoto, A.Fujishima (Fac. Eng. Univ. Tokyo)

序） 無電解メッキはエポキシ樹脂、セラミックスなどの絶縁性基板上に導電性金属層を形成する方法として、プリント基板の作製法など非常に広い分野で応用されている。現在利用されている無電解メッキ法は、以下のような多くの行程からなる。すなわち、まず、絶縁性基板の表面を化学的手法により荒す。これは、金属層との密着性を高めるためである。次にSn^{2+}の含まれた溶液に浸し、引続きPd^{2+}の溶液に浸す。すると$Sn^{2+}+Pd^{2+}\rightarrow Sn^{4+}+Pd$の反応により基板上にPd金属が析出する。これらの前処理を行った基板を無電解メッキ浴に入れ、Pd金属を触媒として金属イオンが化学的に還元されて導電性膜が基板上全面に析出する。パターン化された導電層を得るためにはこの金属張り基板をフォトレジストとエッチングを組合せている。

今回我々は酸化亜鉛の（光）溶解反応を利用した全く新しい無電解メッキ法を開発することに成功した。これは、上記の方法に比べて行程が非常に少ないこと、基板を荒すことをしなくても、密着性が十分大きいこと、基板の種類を選ばないことなどの多くの利点を有する。

実験） 我々は次に示すように、絶縁性基板上に直接パターン化された金属層を作製する方法を２種類開発した。

方法１：ZnO薄膜をスプレーパイロリシス法により基板上に作製する。次にこれを中性溶液中にいれ、マスクを通して光照射する。光照射部では光溶解が進行し、ZnO層がパターン化される。次にこれをパラジウム水溶液中にいれ暗反応でパターン上にパラジウム金属を析出させる。最後にこの基板を通常用いられる無電解銅メッキ浴中にいれ、パターン化された導電性層を得る。

方法２：まず方法１と同様にZnO薄膜を基板上に作製する。これをパラジウム水溶液中にいれマスクを通して光照射する。この際、光照射する時間を適当にコントロールすると光照射部のみにパラジウム金属が析出する。あとは方法１と同様に無電解メッキ浴中でパターン化された銅層を析出させる。

結果と考察） 今回開発した方法により非常に平滑な、かつ密着性に優れたパターン化された金属層を、種々の絶縁性基板上に作製することができた。図１にガラス基板上にパターニングした銅をタリステップで測定した結果を示す。この方法の特徴は溶解性のある酸化亜鉛を感光材料として用いているために、金属の無い層には酸化亜鉛は残らないことにある。また、いわゆるスルホールメッキも図２の方法によれば可能となる。

図1 ガラス上の銅薄膜のタリステップ図

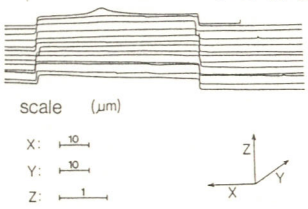
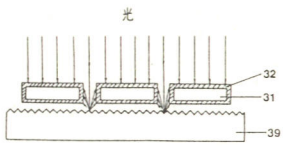


図2 スルーホールメッキの方法



光電気化学エッチング法を用いたCdS-CdSe多結晶体の粒界観察

1H24 （岐阜大学工学部） ○天白竜一、杉浦 隆、箕浦秀樹、上野康定

Grain boundary observation of polycrystalline CdS-CdSe electrode by the use of photoelectrochemical etching

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

1.目的 光電気化学エッチンング法は、水溶液中で半導体電極に光照射すると、光生成した正孔により電極自身が溶解することを利用したエッチング方法である。私たちはこれまで、n型半導体であるCdSe電極を弱いアノード分極下で光電気化学エッチングすると、結晶粒内が選択的に溶解し、粒界部が板状に溶け残ることを見いだし、この方法が焼結体の粒構造観察に有用であることを報告してきた[1]。本研究では、CdS,CdSe及びこれらの混合体電極を光電気化学エッチングし、溶け残った粒界部をバルクから分離して観察することにより、従来直接観察の困難であった粒界の微細構造を透過電子顕微鏡(TEM)などを用いて検討した結果を報告する。

2.方法 CdS_xSe_{1-x}固溶体電極の作成にあたって、CdS,CdSeの各粉末を一定量粉砕混合し、加圧成形した後650℃で前熱処理した。これを再度、粉砕、加圧成形し、窒素気流中750～850℃で熱処理をして固溶体電極を作成した。また、CdS-CdSe混晶体電極は、CdS,CdSeの各粉末をモル比1:1で一定量粉砕混合し、プロピレンカーボネイト中に加え、超音波懸濁した後、電気泳動法によりネサガラス上に析出させ、これを窒素気流中で550℃、5時間熱処理して作成した。光電気化学エッチングは、通常の三電極形式のセルを用い、1M NaCl電解液中でタングステンランプにより光照射して行なった。エッチング後の電極表面は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、さらに、得られた粒界のTEM観察及び電子線回折像の解析を行なった。

3.結果 CdS-CdSe焼結体電極を弱いアノード分極下で光電気化学エッチングした後の表面をSEM観察した結果、固溶体、混晶体ともにCdSeの場合と同様に粒界が板状に溶け残っているのがわかった。Fig.1に固溶体電極(CdS_xSe_{1-x})表面から得られた粒界のTEM写真(a)とその制限視野回折像(SAD)(b)を示す。解析の結果、(b)の回折パターンは、六方晶ウルツ鉱型構造における晶帯軸$(12\bar{3}0)$の回折パターンと一致した。この回折点から求まる各結晶面の面間隔よりVegardの法則を用いて計算したxの値は、X線回折図より求まる結晶バルクのxの値とほぼ一致した。このことから、粒界部が結晶バルクと同一の組成を持つことがわかった。次に、混晶体電極から得られた粒界のSAD像をFig.2に示す。この場合、CdS,CdSeそれぞれの物質からの回折点が同時に得られており、また、他の試片からは、CdSのみあるいはCdSeのみの回折パターンも得られた。このことから混晶体の場合、粒界は固溶体とはなっておらず、CdS及びCdSeの混ざりあった構造からなっていると考えられる。

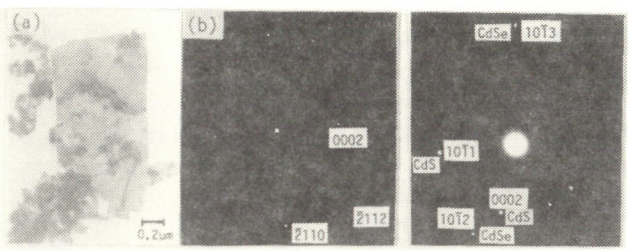


Fig.1 TEM photograph (a) and corresponding SAD pattern (b) of $CdSxSe_{1-x}$ grain boundary

Fig.2 SAD pattern of CdS-CdSe grain boundary

1)T. Sugiura, M. Hida, H. Minoura, and Y. Ueno, Appl. Phys. Lett., 56(20), 1954(1990)

1H25

東京大学工学部　劉　忠範，橋本　和仁，藤嶋　昭

Ultra-High Density Information Storage Using the Hybrid "One-Way" Process of Azobenzene System

(The University of Tokyo) Z. F. Liu, K. Hashimoto, and A. Fujishima

〔緒言〕我々はアゾ系分子の光電気化学反応に関し、ユニークなハイブリッド現象を見い出した[1]。また、それをもとに、光電気化学的記録方式と名付けた新しい”光子型”情報記録方法を提案した[2]。今回は、この光電気化学的記録方式による高密度記録の可能性について検討したので、報告する。

〔実験〕アゾ分子として、トランス体の 4-octyl-4'-(5-carboxyl-pentamethylene-oxy)-azobenzene を用いた。その単分子膜を表面圧 25mN/m、水相温度 20 C の条件で SnO_2 透明ガラス電極上に形成させ、記録電極とした。記録情報の確認は電流電位特性を測定することにより行った。電解質溶液は、pH を 7.0 に 調整した 0.2M の NaClO. 水溶液を用いた。情報書き込み用の光源として、14mW の He-Cd(325nm)レーザーを用いた。

〔記録原理〕

基本的には、我々の提案した光電気化学的記録方法は、光照射により異性化反応を示すアゾ分子の各異性体が異なる電気化学挙動を有する性質を利用したものである。情報の書き込み方式として、”光モード”と”電気化学モード”の２種類が利用できる。前者においては、細く絞ったレーザービームを用いて局部的異性化反応を誘起してから、電気化学的還元を起こすことにより、高密度の記録を行う。一方、後者では、まず記録膜全体を光照射してシス体膜を作り、そして微小電極を用いてシス体の還元を局所に限定し、記録を行う。

〔結果と考察〕

図１は”光モード”による記録実験の結果を示したものである。ここでは、記録膜の微小範囲内に於けるトランス体からシス体への異性化反応を起こすために、ビーム径を約 1mm に絞った He-Cd レーザーを用いた。実験の方法として、まず記録膜上の幾つかの部位を、一定時間のレーザー光照射を行い、そして、膜の電流電位特性を調べた。図１に示したのは、異なる光照射部位の数に対応する酸化ピークの変化である。各酸化ピークの電気量から実際に反応した分子の数を計算し、図１を書き直すと、図２のようになり、反応分子数が光照射部位の数に比例することが分かった。これは、記録膜上の光照射を受けた部分だけが電気化学的応答を有することを意味したものである。したがって、記録密度の限界はレーザービームの絞り具合いで決まり、現存の光記録技術並の記録密度（～10^8ビット／cm^{-1}）を得ることができる。また、光応答波長の異なる他の分子を記録膜内に共存させ、即ち、光の波長多重性を利用することにより、記録密度を更に高めることが可能である。”電気化学モード”による記録について、いま検討中であるが、理論的にこの方式の記録密度はもっと魅力的であり、光の波長多重性を利用しなくとも、10^{12}ビット／cm^2に達するものと考えている。

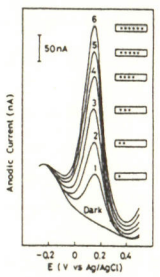


図１　光照射部位の数の変化に伴う記録膜の電流電位特性の変化。

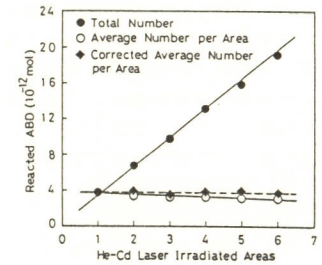


図２　反応分子数と光照射部位の数との比例関係。

参考文献：
1) Z. F. Liu, et. al., J. Electroanal. Chem., in press.
2) Z. F. Liu, et. al., Nature, submitted for publication.

Ag-In-S系及びAg-In-S-Se系化合物半導体の合成とその光電極特性

1H26

(岐阜大学工学部)上野康定、○服部洋平、伊藤元彦、杉浦隆、箕浦秀樹

Photoelectrochemical Study on the Synthesized Semiconductors Ag-In-S and Ag-In-S-Se

Y.Ueno, Y.Hattori, M.Ito, T.Sugiura, H.Minoura (Gifu University)

1.目的　演者らは、さきに、太陽光可視部に強い吸収領域を持つCu-In-S系化合物半導体を水溶液からの均一沈澱反応により合成し、その顕著な光応答性について報告した。今回は同様な手法により，CuをAgに代えた三元化合物半導体を合成し、さらに、その禁制帯幅を調節することを目的にして、これにSeを加えた四元化合物半導体を合成した。この場合の沈澱の生成条件、熱処理温度と結晶構造との関係、ならびに、これらの焼結体を光電極に用いた場合の光電気化学特性を検討した。

2.方法　0.5M $Na_2S_2O_3$溶液300ml中に所定量の0.4M $AgNO_3$溶液(5～60ml)、0.2M $In_2(SO_4)_3$溶液60ml、及び氷酢酸20mlを加え85℃で1h反応させて生じた沈澱を分離して収量を測定後、加圧成形して窒素気流中で500～800℃で2～10h熱処理し、出発溶液の組成に応じた$AgInS_2$または$AgIn_5S_8$を得た。

一方、このようにして得た$AgInS_2$の前駆体に所定量のSe粉末を混合し加圧成形後、二枚の黒鉛板の間にはさんで900℃以下で2h焼結し$AgInS_{2x}Se_{2(1-x)}$を得た。これら三元及び四元化合物半導体を焼結体として光電極に用い白金対極と組合せてS^{2-}/S_x^{2-}またはI^-/I_3^-系電解液中で光電気化学測定を行った。

3.結果　Ag-In-S系三元化合物半導体では，Fig.1に示すように出発溶液の組成に依存してカルコパイライト型の$AgInS_2$とスピネル型の$AgIn_5S_8$が形成され共にn型の光応答を示すが、その飽和光電流は100mW/cm^2の白色光照射下でそれぞれ0.5mA/cm^2及び0.01mA/cm^2であった。最適条件の四元化合物半導体は800℃、2hの熱処理で$AgInS_{1.5}Se_{0.5}$の組成をもつものにおいて得られ、単結晶に近い配向構造を示した。その飽和光電流は，Fig.2に示すように20mA/cm^2に達した。また電池特性より短絡電流密度7mA/cm^2、開回路電圧0.23V、F.F.0.52が得られた。ただし最適条件よりSe含量が少なくなると斜方晶構造が優勢となり、またSe含量が多くなるとカルコパイライト型の結晶性が低下し、いずれの場合も通常の多結晶構造をとるため、光応答電流の低下が認められた。また、四元化合物半導体の禁制帯幅は直接遷移においてFig.3に示すようにSeの含量に依存して減少し、組成に対して下に凸の曲線となることがわかった。

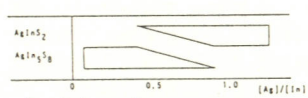


Fig.1 Crystal structure of $(Ag_2S)x(In_2S_3)_{1-x}$ after heat treatment

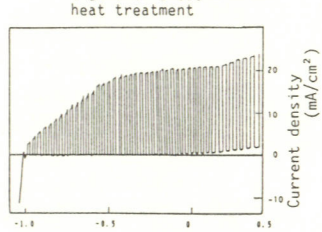


Fig.2 Current-potential characteristics of $AgInS_{1.5}Se_{0.5}$ electrode in a polysulfide solution

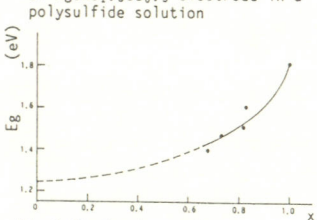


Fig.3 The bandgaps of a direct transition for $AgInS_{2x}Se_{2-2x}$

WO_3薄膜のフォトクロミズムとその消色法の検討

1H27

（同和鉱業㈱、東大工、横国大*）○長井正作㈱・山崎一樹・加藤隆史・橋本和仁・伊藤公紀*・藤嶋昭

Photochromism of WO_3 Films —— Study of its Decolorations

(Dowa Mining Co.Ltd.㈱; Univ. of Tokyo; Yokohama National Univ.*) S.Nagai㈱, K.Yamazaki, T.Kato, K.Hashimoto, K.Itoh* and A.Fujishima

目的　WO_3はフォトクロミズムを示し、その光着色の度合いはWO_3膜表面のアルコール濃度に依存するため、アルコールセンサとしての応用が可能である。我々はWO_3のこの特性と光導波路法による感度増幅効果とを組合せることにより、小型の高感度アルコールセンサシステム（図１）の構築を検討してきた。しかしながら、いったん着色した膜は空気中では比較的安定ですぐには退色しないため、同一膜を繰り返し用いるには溶液中での消色処理が必要であった。今回、我々は溶液処理を省くためガス系での簡単で着消色の繰返しが可能な消色法を検討した。

方法　WO_3膜は抵抗加熱式真空蒸着装置でガラス基板上に作成した。約５％エタノール／N_2雰囲気中で５００Ｗのキセノンランプを２分間照射して着色させたサンプルを、空気中または１００％O_2雰囲気中、一定温度で加熱、一定時間毎に取り出した。その試料の吸収スペクトルを分光器で測定、あわせて光学顕微鏡で表面を観察した。

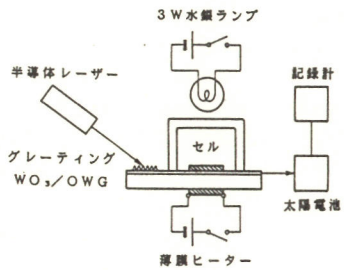


図１　高感度アルコールセンサシステム

次に、SnO_2コートガラス基板のSnO_2コート側にWO_3膜を作成した。蒸着時の基板温度は約１００℃に設定した。この基板を使い、着消色の繰り返しを行なった。

結果　着色膜は空気中で室温で放置すると消色に１週間ほどかかっていたが、空気中で加熱すると消色速度が増加した。加熱温度が高いほど消色速度は増すが、１００℃以上になると基板の劣化が顕著であった。１００％O_2雰囲気中で加熱すると更に短時間で消色が可能であった。空気中加熱に比べて３０℃ほど低い温度で膜が劣化した。

次に、この膜の劣化はガラス基板とWO_3膜の熱膨張率の差によると考え、基板を加熱しながら蒸着したWO_3膜を用いたところほとんど劣化することなく消色できた。更に着色、消色を順に試みたところ図２のように数回の着消色の繰返しが可能であった。

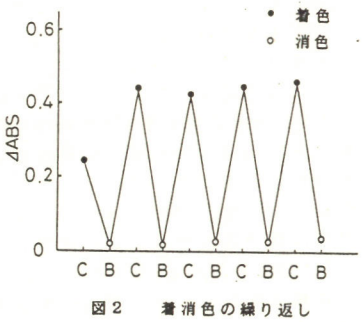


図２　着消色の繰り返し

アセトン，メタノール溶液を用いるＳｉ湿式太陽電池の物性

1H28

大阪大学　基礎工学部　○小林　光，小野純一，岡本　誠，坪村　宏

Si Photoelectrochemical Cells in Acetone and Methanol Solutions

H. Kobayashi, J. Ono, M. Okamoto, and H. Tsubomura.　Oska Univ.

湿式太陽電池では半導体電極を酸化還元対を含む電解質溶液に浸すだけで接合が形成されるため，電池作製が非常に容易である。本研究では，裸のＳｉ電極をアセトンやメタノールの溶液に浸した構造を持つ湿式太陽電池を作製しその物性を調べた。

図１ａ及びｂに，それぞれｎ型Ｓｉ電極をアセトン及びメタノール溶液に浸した湿式太陽電池の電流－電圧（Ｉ－Ｖ）曲線を示す。メタノールを用いたものでは，解放光起電力，V_{oc}，は最大６８５ｍＶと非常に大きくなっている。Ｓｉをメタノールに浸した後観測した仕事関数は，フッ酸エッチング直後に比べ４５０ｍＶ減少していることが分かった。これはＳｉ表面に，外側を向く双極子モーメントを持つメトキシ基が吸着したためと考えられる。仕事関数の減少によりＳｉのバンドエッジが持ち上がり酸化還元溶液との間で高いエネルギー障壁が形成されたために，多数キャリアー暗電流が減少すると考えられる。また少数キャリアーによる拡散電流はドナー密度に反比例するために，低抵抗Ｓｉを用いることによりこれが減少している。したがって，暗電流全体が減少し大きなV_{oc}が得られている。

一方，アセトンを用いたものではＡＭ１ 100mWcm^{-2}照射下短絡光電流，J_{sc}，は２７ mAcm^{-2}と大きくなっている。今の場合，酸化還元水溶液により２７％の光が吸収されておりこれを除けばJ_{sc}は３７ｍＡｃｍ$^{-2}$となる。J_{sc}の時間変化を図２に示す。この測定では，解放状態で半導体電極に光を照射し時刻ｔ＝０で半導体電極と対極を短絡しその際に流れる過渡電流を検出した。短絡した際に立ち上がる電流量は，メタノール，アセトンとも固体太陽電池のものにほぼ等しく半導体－溶液界面での電荷移動速度が速いことを示している。アセトンの場合電流量の減衰は固体太陽電池にほぼ等しく酸化還元体の拡散速度が速いことを示している。一方，メタノールでは減衰が大きく拡散律速となっている。つまり，アセトンを用いた場合大きなJ_{sc}が得られているのは，界面での電荷移動速度，溶液中での酸化還元体の拡散速度が大きいためと結論できる。

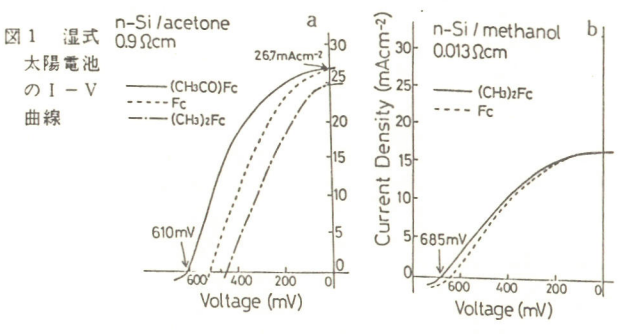


図１　湿式太陽電池のＩ－Ｖ曲線

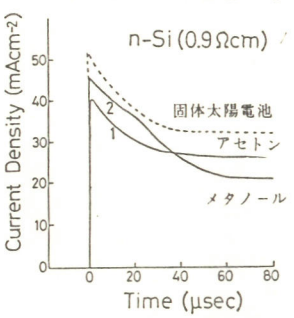


図２　湿式太陽電池の過渡電流

陽極酸化アルミニウム皮膜のミクロポア中への電子リレーの保持と光エネルギー変換への試み

1H29

（北海道大学理学部）○上田譲司　魚崎浩平　喜多英明

Confinement of Electron Relays into Micropores of Aluminium Oxide Films and Application to Photoenergy Conversion

J.Ueda,K.Uosaki,H.Kita(Hokkaido Univ)

（目的）光エネルギーを電気エネルギーまたは化学エネルギーに変換することを目的とした高効率な人工光合成プロセスの構築が試みられてきている。アルミニウムを陽極酸化し得られる皮膜は直径10~100nmのミクロポアを持つ特異な構造をとる。我々は、このミクロポア内に電子伝達体であるオクタデシルメチルビオローゲン(ODMV)を固定し、光エネルギー変換への応用を試みている。これまでに増感剤としてルテニウムトリスビピリジル錯体($Ru(bpy)_3^{2+}$)、電子供与体としてトリエタノールアミン(TEA)を用い光電変換が行なわれることを報告した[1,2]。今回はミクロポア中に保持されたODMVを介して反対側に輸送された光励起電子が化学物質を生成できることを酸素還元を例に示す。また、リボフラビンをミクロポア内に保持し、光電変換への応用を試みた。

（方法）皮膜は高純度アルミニウム(99.99%)を電解研磨した後、3%リン酸溶液中(20℃)でバイアス電位65Vまたは10%硫酸溶液中(5℃)でバイアス電位15Vの条件で陽極酸化を行なった。前者の条件では孔径100nm、後者の条件では孔径15nmのミクロポアが得られた。基板のアルミニウムを20%硫酸-0.1M $CuCl_2$溶液を用い溶解しこの後、0.5M NaOH溶液で皮膜のバリア層を溶解しミクロポアの貫通孔を得た。この皮膜をオクタデシルトリクロロシラン(OTS)溶液に浸し、ミクロポア内にこれを修飾した。孔径15nmの皮膜はアルミニウム板の一部を皮膜の強度を保つため残し隔膜として用いた。孔径100nmの皮膜は、片面より金を真空蒸着し電極として用いた。各々の皮膜をODMVまたはリボフラビンの水溶液に浸しこれらをミクロポア内に濃縮固定した（図１）。固定後、増感剤と電子供与体を含む溶液中で光照射を行ない酸素還元による過酸化水素の生成速度および、光電流を測定した。

（結果）皮膜の隔膜としての特性を調べた後、図２のようなシステムで光励起電子によるH_2O_2の生成を追跡した。生成H_2O_2量は時間とともに増大した。ODMVを保持しない場合や光照射を行なわない場合はH_2O_2の生成は認められなかった事から光励起電子のベクトル輸送によってH_2O_2が生成されたことを確認した。リボフラビンの固定量はODMVと比較して1/10程度であったが、500nm以下の短波長の光照射によって大きな光電流が得られた。この場合リボフラビンが電子伝達体のみならず増感剤としても機能しているためにODMVの系にくらべ高い効率で光電変換が行なわれたものと考えられる。

1)K.Uosaki,K.Okazaki and H.Kita,Anal.Chem.,62,652(1990).
2)K.Uosaki,K.Okazaki and H.Kita,Chem.Comm.,195(1990).

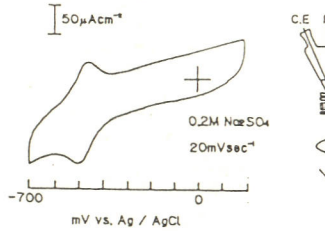


図１　リボフラビンのC.V

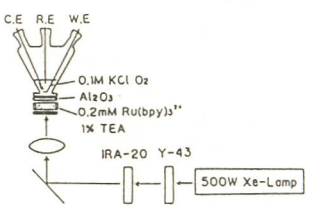


図２　H_2O_2の生成システム

(n-Si／Ptアイランド,SiO_2／透明導電膜）接合をもつ新型固体太陽電池の特性に及ぼす水分付着の効果

1H30

（大阪大学基礎工学部）　○野依哲生、甲斐健一郎、中戸義禮、坪村　宏

Effect of water on the characteristics of new-type solar cells having a "n-Si／Pt-island,SiO_2／transparent conductor" junction.

T.Noyori, K.Kai, Y.Nakato, and H.Tsubomura (Osaka Univ.)

1　我々は、これまでに、金属アイランドをつけた半導体電極を用いる湿式太陽電池を研究してきたが、最近これを発展させ新型の（n-Si／Ptアイランド，SiO_2／透明導電膜）接合をもつ固体太陽電池(図１)を提唱した。これはｐ－ｎ接合を用いず作製が容易で、高効率・低コストの太陽電池として期待される。現在のところ、この固体太陽電池の開回路光電圧(V_{oc})は同じ原理の湿式太陽電池よりも小さい。今回、固体太陽電池の透明導電膜上を水の薄層で覆うとV_{oc}が向上することを見出した。この結果は、固体と湿式の太陽電池の動作機構の違いを解明する上で興味深く、これについて調べた結果を報告する。

2　単結晶n-Siウェハー(0.8～1.2Ω㎝,<100>面)を洗浄、エッチし、濃硝酸に浸して酸化膜(～10Å)を形成した後、塩化白金酸のエタノール溶液を塗布し、水素気流中で熱還元することによりPtアイランドを作成した。この上に金を蒸着し(膜厚７nm)（n-Si／Ptアイランド，SiO_2／Au）接合太陽電池とした。金膜の上に水を滴下し、特性の変化を調べた。

3　金蒸着直後の太陽電池の特性(図２ａ)は一般にV_{oc}が小さいが、これを空気中に数時間以上放置すると、V_{oc}が向上する(図２ｂ)。これは、蒸着直後ではSi上の酸化膜の薄い部分で金とSiとが直接接触した領域が生じていたが、金膜がポーラスなため空気中の酸素酸化をうけて、これが減少・消滅したためだと考えられる。ここで金上に純水を滴下すると、その直後にはさらにV_{oc}が向上する(図２ｃ)。この現象は、一つには水により電池表面での光の反射が減り光電流が大きくなったため、もう一つには、小さな白金微粒子が集まってできている白金アイランドの隙間に水分がしみ込むことにより、白金アイランドが白金微粒子に分割され、実質的な白金アイランドの大きさが小さくなったためと考えられる。後者の理由は、白金アイランドをつけた電極と電解質溶液との接合を用いる湿式太陽電池が、図１の固体太陽電池よりも大きいV_{oc}を発生することに対する理由と同じものであると考えられる。ところで、水を滴下してから数分間たつと、水滴はまだ残っているのに特性は低下した(図２ｄ)。これは、金表面に吸着していた酸素が水の作用で脱着し、金の仕事関数が減少したためと考えられる。水分を取り除き数日間放置して乾燥させると、特性は水滴下前にもどるので(図２ｂ～ｄ)の変化は可逆的であることがわかる。

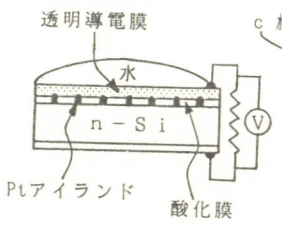


図１　新しい接合をもつ固体太陽電池の模式図

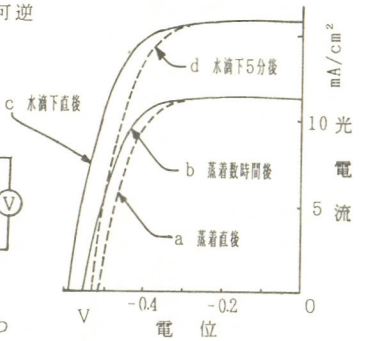


図２　電流－電位特性

Sn^{2+}存在下におけるSnO_2薄膜電極の光電極挙動

1H31

（芝浦工大）○小城育昌，庭田孝司，平野克比古，浅見雄作，高木亮一郎

Photoanodic Behavior of Thin Film SnO_2 Electrode in Sn^{2+} Containing Electrolyte

(Shibaura Inst. Tech.)I.Koshiro, K.Niwata, K.Hirano, Y.Asami, R.Takagi

1．緒言　水溶液においてSnO_2薄膜電極に光を照射すると、そのアノード光電流は低電位においてほとんどみられず、電位が高くなるにつれて増加する。これは、この電極のドナー濃度が大きいために空間電荷層が薄く、半導体バルクに生成したホールの表面への拡散が遅いためであり、電位が高くなるにつれて空間電荷層が厚くなり光電流は増加する。このような理由でSnO_2薄膜電極では飽和光電流はみられず、また電流密度も極めて小さい。本研究では、電解質溶液にSn^{2+}を加えることにより、光電流密度の大幅な増加が認められたことに対して、その表面準位を重要な因子とする立場から、ボルタンメトリー及び容量測定によって検討した。

2．実験　SnO_2薄膜電極はフルウチ化学製(SN-100,膜厚500-600Å)を使用し、In-Ga合金によりオーミック接触をとった後、銀ペーストで銅リード線につなげた。対極は白金線を、参照極には飽和甘こう電極（SCE)を用いた。支持電解質は0.2M-Na_2SO_4で、Sn^{2+}として$SnSO_4$を用いた。測定は全て窒素ふん囲気下で行なった。光源には500Wキセノンランプを用い、その光を熱線吸収フィルター(東芝製IRA-20)に通し、薄膜電極の背面方向から照射した。ボルタンメトリーの光電流は8Hzの光パルスを用いて、ロックインアンプにより暗電流と分離した。容量測定は周波数応答解析器(NF5020)を用い、全て暗時、定常分極状態で行なった。

3．結果　Sn^{2+}の有無によるボルタンメトリーの光電流の違いをFig.1に示す。Sn^{2+}が存在すると電流密度は増加し、ヒステリシスが大きくなる。またアノード走査時、0.5-0.6V(vs.SCE)付近に特徴的なピークがみられ、これから電極表面の酸化物層が連続的に変化していることがうかがえる。Fig.2にSn^{2+}存在下におけるMott-Schottky プロットを示す。このプロットは周波数分散を示すので、表面準位に基づく容量が無視できないことがわかる。よって0.4-0.6V(vs.SCE)を境にみられる見かけのドナー密度の変化は表面準位の密度の変化と考えられる。Sn^{2+}がどのような状態で表面準位を形成しているかは明らかでないが、それが電荷分離を促進しているものと考えられる。

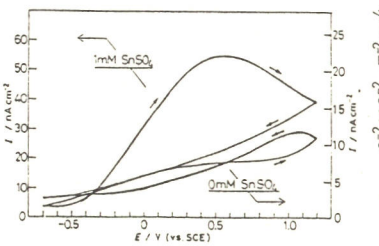


Fig.1 Cyclic voltammograms of the photocurrents. Scan rate : 10mV/s.

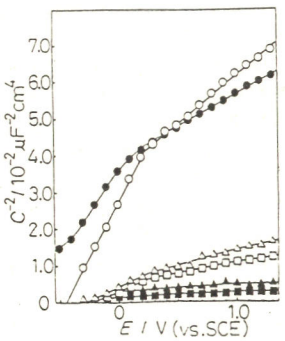


Fig.2 Mott-Schottky plot for n-SnO_2/aqueous solution interface. Open symbols :2mM $SnSO_4$ Closed symbols:0mM $SnSO_4$ (○)1kHz,(△)100Hz,(□)10Hz

nシリコン電極上への白金微粒子の電着過程による湿式太陽電池の高効率化

1H32

大坂大学　基礎工学部　○三由裕一、八重真治、中戸義禮、坪村　宏

Improvement of photoelectrochemical solar sells having a Pt-electrodeposited n-Si electrode through the investigation of the electrodeposition mechanism

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

1.太陽エネルギーはクリーンかつ安全であり、石油や原子力に代わるエネルギーとして大いに期待されている。我々はこれまでに、n-Si半導体表面に超微細な白金アイランドをつけたものを湿式太陽電池の光電極に使うと非常に大きな光起電力が得られることを見出し、新型の高効率・低コストの太陽電池となることを明らかにしてきた[1]。太陽電池特性をさらに向上させるためには、白金アイランドの大きさを5nm以下、間隔を20nm程度にして、均一につける必要がある。白金を電着法でつける場合、電着電流は、初期の核発生に対応する電流（数密度を決める）と、その後の粒子成長に対応する電流（大きさを決める）とに分離することができ、これらの電流を制御することにより白金粒子の大きさや間隔を制御できることが最近わかってきた[2]。今回はこの点を詳しく調べた結果について報告する。

2.単結晶n-Siウェハー（0.4～0.9Ω cm,<111>面）をエッチして電極にし、5mM H_2PtCl_6水溶液（pH=6.8,りん酸バッファー）中で電着を行った。初期に数ミリ秒間だけパルス的に大きい負の電位（-0.7～-10V vs.SCE）をかけて核を発生させ、その後白金の電析の起こる電位（-0.7V vs.SCE）において粒子を成長させた。太陽電池特性は8.6M HBr/0.05M Br_2水溶液中で擬似太陽光（AM1,100mWcm^{-2}）を照射して測定した。

3.＜白金の電着＞図1の破線は、始めから-0.7V vs.SCEの一定電位で電着した場合の電着電流の経時変化を、実線は始めに-5V vs.SCEに1ミリ秒間だけ置き、その後-0.7V vs.SCEで電着した場合の経時変化を示す。走査型電子顕微鏡による観察から実線の場合の白金粒の数密度は破線の場合より大きかった。-5Vに置く時間が0.1から0.5ミリ秒のときは白金粒の数密度は時間とともに増加したが、0.5ミリ秒以上では飽和して変化しなかった。また数密度は、初期にかける電位が-0.7から-5Vまでは変化せず、-5Vより負にすると不連続的に増大し一定となった（図2）。この理由はまだ不明であるが、シリコン上には異なる二種類の電着サイトが存在しているのかも知れない。

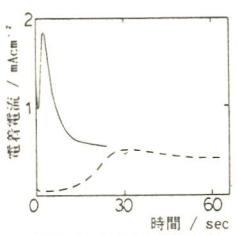


図1 電着電流の経時変化
(実線、破線については本文参照)

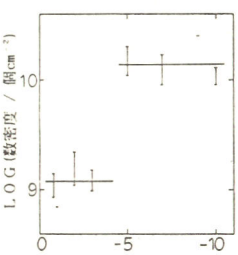


図2 白金粒の数密度と初期電位の関係
(時間は1～5msec)

＜太陽電池特性＞湿式太陽電池の開回路光電圧（Voc）は、白金粒子の大きさには関係なく、数密度の小さい電極の方（大きさは大きい）が大きかった（最大0.61V）。これは、白金粒子がシリコンと直接接触する領域の面積は核発生の段階でほぼ決まり、粒子の成長（大きさ）によってあまり増加しないので、数密度が小さい電極の方が電極表面での再結合の効果が小さくなるためと考えられる。

1) Y.Nakato,et al.,J.Phys.Chem.,92,2316(1988)
2) 三由、八重、中戸、坪村、日本化学会春季年会、2A431(1990)

2H01

マンガン－コバルトスピネル酸化物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

Preparation of Mn-Co Spinel Oxides and Application for Oxygen Reduction Electrocatalysis

Michio SUGAWARA, Masamichi OHNO, Kenzo MATSUKI Faculty of Engineering, Yamagata University

1.目的　マンガンあるいはコバルトを含む複合酸化物は、酸素還元電極触媒として活性であるものが多い。本研究ではMn- Co系のスピネル酸化物を合成して、MnとCoの組成比（ Mn/Co ）や熱分解条件による構造の変化と酸素還元触媒との関係について検討した。

2.方法　酸化物は、クエン酸錯体法と固溶体炭酸塩の熱分解によって合成し、XRD、TG/DTA および化学分析により、キャラクタリゼーションを行った。得られた酸化物に流動パラフィンとグラファイト(LONZA 製)を所定比に混合してペースト状にしディスク電極に塗布したリング(Au)- ディスク電極を用いて分極特性を測定した。電解液には 1M NaOHを用い、対極および参照極は、それぞれ Pt と Hg/HgO を用いた。

3.結果　Fig.1にクエン酸錯体と炭酸塩をそれぞれ空気中 4時間 600°Cで熱分解したときの XRDパターンを示す。両方法から合成した酸化物の回折ピークは鋭くなっており、結晶化が進んでいることがわかる。また Mn/Co比によらず、いづれもスピネル酸化物特有の回折パターンを示し、Mn/Co＜0.5では、立方晶となり、Mn/Co＞1では正方晶へと歪んでいくことがわかる。種々の条件で熱分解した酸化物の O/M(酸素と金属イオンの比)を TG/DTA に基づいて求めたところ、ほとんどの酸化物が 1.6～1.33の間であった。400°C の低い熱分解の場合に、Mn/Co 比が大きくなると、O/M の値が増加し、600°C になると、O/M の値が減少する傾向にあった。Fig.2 に熱分解温度とMn/Co 比を変化させてクエン酸錯体から合成した酸化物の回転リング・ディスク電極法による酸素還元と、そのとき生成する過酸化水素の酸化挙動を示す。400°C と600°C の熱分解で得られた酸化物のどちらも Mn/Co＝0(Co_3O_4)の挙動とは異なり、各熱分解温度で、酸素還元と過酸化水素の分解に対して活性になるMn/Co値が変化している。そして、立方晶(Mn/Co＝0.25)、正方晶(Mn/Co＝1.5) のディスク電流がほぼ同じ値を示しリング電流が減少することから、過酸化水素の電気化学的もしくは接触的分解に優れていると考えられる。また炭酸塩から合成した酸化物についても同様の結果が得られた。

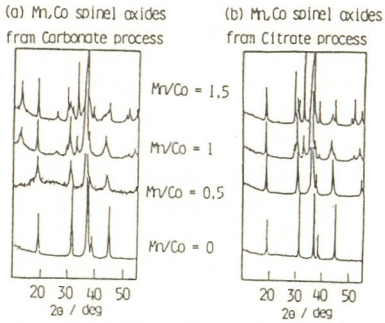


Fig.1 X-ray diffractograms of the spinel phases

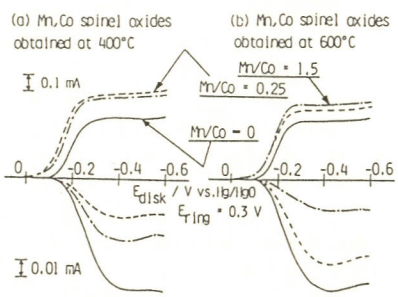


Fig.2 RRDE plots of Mn,Co spinel oxides in O_2 saturated 1M NaOH at 1000 rpm

2H02

K_2FeO_4の有機溶媒中における酸化還元挙動と電池への応用

（東京都立大学工学部）○渡邊　尚、森　健実

Oxidation-Reduction Behavior of Ferrate(VI) in Nonaqueous Solutions and Application of Ferrate(VI) to Battery

Hisashi WATANABE, Takemi MORI (Tokyo Metropolitan Univ.)

1．緒言　演者らはこれまでに鉄のアノード溶解に於けるFeO_4^{2-}の生成機構について検討してきた。FeO_4^{2-}は塩としてはカリウム塩として得られ、微量の水分によって徐々に低原子価の酸化鉄に還元される。また、過マンガン酸カリウムよりも強力な酸化剤であり、有機合成などに用いられる。

$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e \longrightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$　　$E_0 = 2.20V$

$FeO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \longrightarrow Fe(OH)_3 + 5OH^-$　　$E_0 = 0.72V$

K_2FeO_4は非水有機溶媒中及び、高濃度アルカリ溶液中で安定に存在することから、演者らはK_2FeO_4を正極活物質としたリチウム電池及び、アルカリ電池を試作し、その特性評価を行った。

2．実験　K_2FeO_4は化学合成で得、ニクロム酸滴定法を用いて純度85wt%以上のものを使用した。K_2FeO_4を 150 mg、アセチレンブラック（AB）を70mg、テフロン粉を25mgを混合し正極合材とした。これをテフロン製セルに加圧しながら仕込んで正極とした。セパレーターを介し、電解液を6～7ml注ぎ込んだ。　電池を組み立て、1時間放置後放電特性を行った。有機溶媒は蒸留後モレキュラーシーブで脱水し、カールフィッシャー法で水分の定量を行った。CVは測定セルにAg/Ag^+の参照極とPtの作用極、対極を組み込んで測定した。

3．結果と考察　10M KOH溶液中でのCVを図1に示す。K_2FeO_4を添加直後に0.4 V付近にCathodicなピークが認められる。$Fe(OH)_3$や、$KMnO_4$を添加した際には認められなかった事から、このピークがK_2FeO_4の還元ピークだと思われる。このデータを元に、Zn/ conc KOH /K_2FeO_4電池を試作した。OCVは1.80±0.05Vであった。酸化銀電池のOCVに匹敵する比較的高い起電力であった。放電曲線は明らかに2つのショルダーをもった曲線であった。これはFe^{6+}からFe^{3+}、Fe^{3+}からFe^{2+}の各反応段階に対応していると思われる。電解液のアルカリ濃度を変えると放電特性に影響が出たが、8～9Mの濃度の時に最高の放電容量を記録した。Li/1M $LiClO_4$－PC/K_2FeO_4 系では予想された4～5VのOCVが得られず、3.16±0.05Vであった。

$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e \longrightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$　　$E_0 = 2.20V$

の反応に於いて、H^+の代りにLi^+が働いてくれる事を期待したがそうした結果は得られなかった。また、放電特性も良くなくS字漸減形で電圧平坦性に乏しかった。（図2）有機溶媒中に於けるCVでは、プロトン性溶媒ではFe^{6+}からFe^{3+}の還元ピークが認められたが非プロトン性溶媒では顕著なピークが認められなかった事から、K_2FeO_4の有機溶媒中における反応性に問題があると思われた。

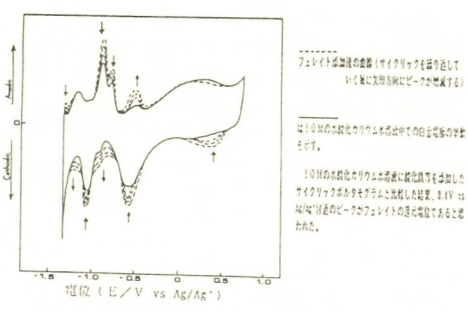


図1

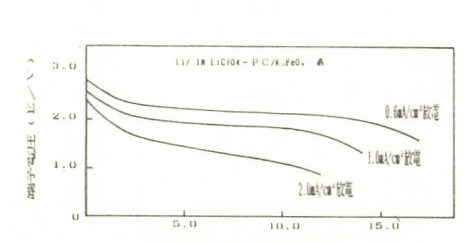


図2　定電流放電曲線

2H03

アモルファスFeVO$_4$の合成とリチウム二次電池正極活物質への応用

山形大学工学部　菅原睦郎　○藤原正樹　松木健三

Preparation of Amorphous $FeVO_4$ and Application for Cathode Active Material of Lithium Secondary Batteries

Michio SUGAWARA, Masaki FUJIWARA, Kenzo MATSUKI　Faculty of Engineering　Yamagata Univ.

1.目的　オルトバナジン酸鉄($FeVO_4$)は、リチウム電池正極活物質として期待される材料であるが、結晶性酸化物を用いると充放電サイクル特性に劣るため、二次電池の活物質として用いるには充分でない。この原因は、Li^+の脱挿入に伴う構造破壊にあると考えられる。そこで本研究では、Li^+の脱挿入の可逆性に優れたアモルファス$FeVO_4$の合成を試み、充放電特性を検討した。また、活物質中におけるLi^+の拡散係数の測定および、Li^+の脱挿入量を分析して充放電特性を考察した。

2.方法　NH_4VO_3水溶液に、$Fe(NO_3)_3$水溶液を加えると沈殿が得られる。この沈殿の熱分析にもとづいて、種々の条件で熱処理を行ない、アモルファス$FeVO_4$を得た。このものにアセチレンブラックとテフロンを加え、シート状に成型したものを正極とし、定電流で充放電特性を測定した。電解液は、1M $LiClO_4$-PCを用いた。正極中におけるLi^+の脱挿入量は、原子吸光法により分析した。また、Li^+の拡散係数は、定電流パルス緩和法[1]により測定した。

3.結果　得られた沈殿は、$FeVO_4 \cdot 3H_2O$であり、約200℃で、結晶水が脱離し、約400℃で、結晶性酸化物に転移した。結晶化温度以下で熱処理を行なうと、容易にアモルファス$FeVO_4$が得られた。種々の条件で熱処理して得たアモルファス$FeVO_4$と結晶性$FeVO_4$を用いて、電流密度0.5mA・cm^{-2}、反転電位2Vで充放電を行なったときの1回目の充放電挙動と充放電サイクル特性をFig.1、Fig.2に示す。結晶性$FeVO_4$は、1サイクル目の放電容量が、180mA・h・g^{-1}と理論放電容量に近い値を示したが、数サイクルで、その値は半減した。アモルファス$FeVO_4$は、結晶性のものより放電容量が大きく、サイクル特性にも優れていた。特に、300℃で熱処理したものは、250mA・h・g^{-1}と約1.6当量のLi^+挿入に相当する放電容量を長く維持した。アモルファス$FeVO_4$中の拡散係数は、約10^{-10}cm^{2}s^{-1}であり、これは、結晶性の$FeVO_4$中よりも2桁大きい値であった。また、正極中のLi^+の分析から、Li^+の脱挿入は、可逆的、化学量論的に進行することが分かった。なお、アモルファス$FeVO_4$には、構造水が含まれ、充放電挙動に影響を及ぼすと考えられたので、最適な熱処理条件についても検討した。

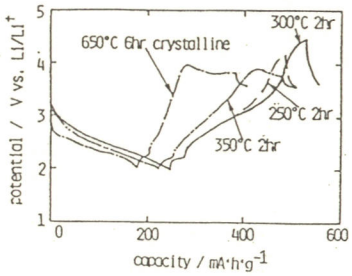


Fig.1 First charge discharge curves of $FeVO_4$

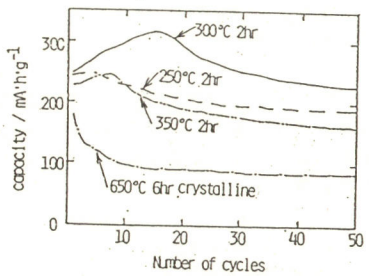


Fig.2 Charge discharge cycling behaviors of $FeVO_4$

1)Basu,Worrell.,"Fast Ion Transport in Solid",149(1979).

2H04

リチウム二次電池用正極材料Li_xCoO_2の特性とNiの固溶

日立マクセル(株)京都研究所　○松本和伸　大阪大学産業科学研究所　浅井彪、河合七雄

Positive Active Materials of Li_xCoO_2 and $Li_x(Co_{1-y}Ni_y)O_2$ ($0 \leq y \leq 1$) for Secondary Lithium Battery

K.Matsumoto(Hitachi Maxell,Ltd)　T.Asai, S.Kawai(ISIR, Osaka Univ.)

1．目的　リチウム二次電池用正極材料として、Li_xCoO_2は約4Vの高い電位（対Li^+/Li）を示すことが知られている[1]。しかしながら、この材料の熱安定性、自己拡散係数や有機電解液との反応性等について不明な点も多い。

本研究では、これらの物性を測定し、正極材料としての問題点を把握した。その結果、有機電解液との反応性が問題となり、改善するためNiの固溶を検討した。

2．方法　Li_xCoO_2（$0<x<1$）の合成は、$LiCoO_2$を合成したのち電気化学的にLiを引き抜き行った[1]。$LiCoO_2$は、Li_2CO_3と$CoCO_3$の粉末を所定比で混合し、加熱して合成した。Niを固溶した$Li(Co_{1-y}Ni_y)O_2$は、Li_2CO_3と、CoとNiを塩基性炭酸塩として共沈させたものを混合し、加熱して合成した。

パルスNMR装置を用いて回転系のスピン－格子緩和時間($T_{1\rho}$)の温度依存性を測定し、Li^+イオンの自己拡散係数を求めた。また、化学拡散係数は電気化学的な方法で測定した。熱分解温度は、熱天秤を用いて測定した。電池特性は、負極に$Li_{0.1}V_2O_5$を、電解液に1M$LiBF_4$/PC等を用いたモデルセルで行った。

3．結果　$T_{1\rho}$の温度依存性より求めたLi_xCoO_2（x=0.77）のLi^+イオンの自己拡散係数（D*）は25℃で1.5×10^{-10}cm^2/s、拡散の活性化エネルギー（Ea）は32kJ/molとなった。この値から、室温付近で数mA/cm^{2}近い電流密度で充放電が可能と考える。ただし、xの大きな範囲（$0.8 \leq x \leq 1$）では拡散係数は減少した。

次に、Li_xCoO_2の熱分解温度とLi量(x)の関係を求めた。結果を図1に示す。熱分解温度は$0.2 \leq x \leq 0.8$でいずれも240℃以上であるが、xが小さくなると熱分解温度も低くなった。これは、不安定なCo^{4+}が多くなるためと考えられる。

以上、拡散係数値、熱安定性は室温付近で用いる電池材料として問題はないと考える。また、10~20％の深度で1000回の充放電が可能であり、良好な可逆性を示した。Li_xCoO_2の問題点は、電位の高い範囲で有機電解液（1M $LiBF_4$/PCおよびγ-BL, SL）を酸化する点であった。これを改善するためCoをNiで置換した$Li_x(Co_{1-y}Ni_y)O_2$を検討した。図2に$Li_x(Co_{0.3}Ni_{0.7})O_2$と$Li_xCoO_2$の電位のLi量(x)依存性を示す。Niは$0 \leq y \leq 1$の全域で固溶し、Ni量(y)の増加に伴って電位は低下した。

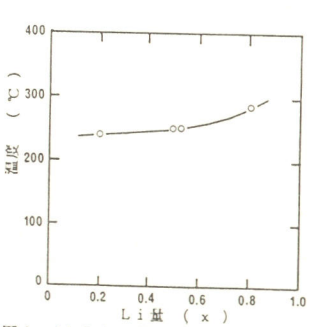


図1．Li_xCoO_2の熱分解温度のLi量(x)依存性

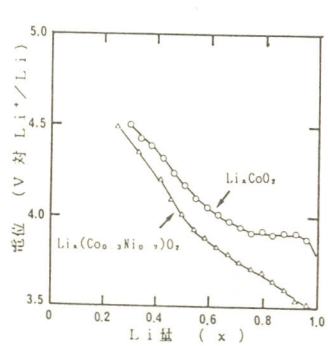


図2．$Li_x(Co_{0.3}Ni_{0.7})O_2$と$Li_xCoO_2$の電位のLi量(x)依存性

1)K.Mizushima et al.,Mat.Res.Bull.,15(6),783(1980).

層状ナトリウムバナジウムブロンズへのリチウムの挿入特性

2H05

慶応義塾大学理工学部　○江口　美佳、村主　欣久、美浦　隆、岸　富也

Insertion of Lithium into α－$NayV_2O_5$

M. Eguchi, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi (Keio Univ.)

1．目的　5酸化バナジウム V_2O_5にリチウムを挿入した場合には、Liの挿入量が小さい段階から、V_2O_5の層状結晶の層間距離が不連続的に増大し、このことが V_2O_5の充放電寿命が比較的短いことの一因と考えられる。本研究では、V_2O_5にナトリウムを挿入した$NayV_2O_5$に、さらにLiを挿入した場合に上述した特性がどのように変化するかを検討した。

2．方法　ナトリウムバナジウムブロンズ$NayV_2O_5$は、(1)式の反応を用いて以下のように合成した。V_2O_5の粉末とNaIを所定

$$V_2O_5 + yNaI \rightarrow NayV_2O_5 + (y/2)I_2\uparrow \quad (1)$$

比に混合し150℃で7日間加熱し$NayV_2O_5$を得た。y値は、Naの炎光分析によって決定した。得られた$NayV_2O_5$を加圧成形(200MPa)して電極とし、1M $NaClO_4$-PC溶液中で、参照極に銀－銀イオン電極を用いて電極電位の測定を行った。さらに、$NayV_2O_5$へのLiの化学的挿入は、(2)式の反応を用いて、種々の濃度のLiI-CH_3CN溶液に$NayV_2O_5$($0.1<y<0.5$)を添加し室温で7日間反応させることによって行なった。この場合には、溶液中に生成したI_2を滴定することによってx値を決定した。また、これらの$LixNayV_2O_5$を試料電極とし、1M $LiClO_4$-PC溶液中の電極電位を測定した。

$$NayV_2O_5 + xLiI \rightarrow LixNayV_2O_5 + (x/2)I_2 \quad (2)$$

3．結果　Naの挿入限界y_{max}は、0.68となった。Fig.1には、$NayV_2O_5$の電極電位Uを示した。y=0.4までは電極電位の値は単調に低下した。また、$NayV_2O_5$の層間距離がy=0.5まで単調に増大することから、挿入が単相のまま起こることがわかった。これらの結果はLi挿入の場合と異なった[1]。このことから、本研究で合成した$NayV_2O_5$は、従来から研究例の多いβ相ナトリウムブロンズとは異なり、α-V_2O_5の層状構造を変化させずに連続的に層間距離を増大させながらNaが挿入されるものと考えられた。

次にこのように合成した$NayV_2O_5$にLiを挿入した$LixNayV_2O_5$の層間距離の値を、x+yに対してプロットしたものをFig.2に示した。層間距離の値はx+yの値が同じブロンズでは同じ値をとることがわかった。そして、(x+y)=0.8までは、単相のまま変化し、Naだけを挿入する場合に比較して、より広い範囲で単相として存在することがわかった。

以上の結果をV_2O_5の結晶構造と関連させて検討した。

1) 村主，美浦，岸　電気化学，55，756 (1987)

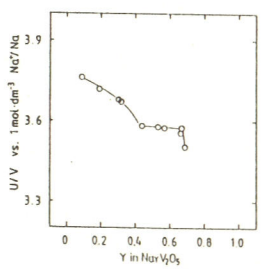


Fig. 1　$NayV_2O_5$の電極電位の組成依存性

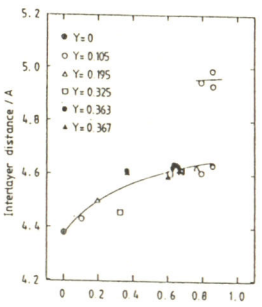


Fig. 2　層間距離とx+yの関係

マンガン複合酸化物正極の充放電特性

2H06

山口大学工学部　森田昌行　○白神　昭　堤　宏守　松田好晴

Charge-discharge characteristics of modified manganese oxide as cathode material

M.Morita, S.Shiraga, H.Tsutsumi and Y.Matsuda (Yamaguchi University)

1．緒言　リチウム一次電池で使用されている二酸化マンガンは、アルカリ金属塩で処理することにより充電が可能になり、リチウム二次電池の正極材料として、注目を集めるようになった。本研究では、異なる方法で調製したアルカリ改質マンガン酸化物の有機電解液中での正極特性について種々検討した。

2．実験　$MnCO_3$を出発原料とし、これを焼成して得たMnO_2にLiOHを加えて加熱焼成することにより、マンガン系複合酸化物(modified MnO_x)を合成した。また、国際共通サンプル（I.C. No.12)の化学合成 MnO_2 を出発原料としこれにLiOHを加えることにより上と類似の組成を持つマンガン系複合酸化物を得た。これらに導電剤を加え、加圧成型して正極　（見かけ表面積：1.33 cm^2）とした。電解液は、PCまたは PCとDMEを混合した溶媒に、種々のLi塩を溶解させたものを用いた。測定は乾燥Ar中、室温下で行った。

3．結果　アルカリ改質したマンガン酸化物正極の PC-DME (1:1) 混合溶媒を用いた電解液でのサイクリックボルタモグラムを Fig.1に示す。カソーディック及びアノーディックな走査時の電流値とも、電解質に $LiPF_6$ を用いた溶液中で最も大きく、次に$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$を含む溶液中の順であった。それらの電解液を用いた二極式セルで定電流充放電(i= 0.23 mA cm^{-2})を行ったところ、サイクリックボルタモグラムでのカソーディックな走査時の電流値が小さい $LiBF_4$を用いた場合には、放電容量はサイクルを繰り返すと著しく減少した。ボルタモグラムでのカソーディックな走査時の電流値が大きい $LiPF_6$ 溶液を用いたときには容量の減少は少ない。酸化物合成の出発原料の違いにより放電容量は異なったがその電解質塩依存性は類似していた。また電解液溶媒についてはPC単独溶媒を用いたときとPC-DME混合溶媒を用いたときでは、ボルタモグラムにおける電流値は混合溶媒を用いたときの方が大きく、定電流充放電における放電容量のサイクルによる低下も後者の方が比較的少なかった。

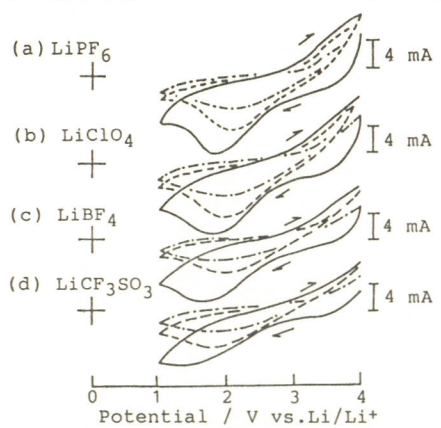


Fig. 1. Cyclicvoltammograms of modified Mn oxide (from $7MnO_2$(I.C.No.12)/3LiOH) electrode in PC-DME(1:1) containing 1 mol dm^{-3} Li salts,sweep rate;1 mV s^{-1}.

——— : 1st sweep
- - - - - : 3rd sweep
—·—·— : 6th sweep

λ-MnO_2へのリチウムイオンの吸着機構

2H07

東京工業大学理学部　○神崎　愷、　谷口　明、　阿部　光雄

Mechanism of Lithium Ion Adsorption on λ-MnO_2

Tokyo Institute of Technology,　○ Yasushi Kanzaki, Akira Taniguchi, and Mitsuo Abe

1．スピネル型マンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）を酸処理することにより生成した立方晶系二酸化マンガン（λ-MnO_2）はリチウムを高選択的に吸着し、海水や地熱水から選択的にリチウムを回収するイオン交換体として注目を浴びている。このλ-MnO_2のリチウム吸着反応は、通常のイオン交換反応と異なり、酸化還元反応でリチウムがλ-MnO_2中に取り込まれる[1]。

本研究はλ-MnO_2のリチウム吸着機構を、NMRによる情報に基づき電気化学的考察により明らかにすることを目的とする。

2．$LiMn_2O_4$は Hunter[2]の方法に基づき、炭酸リチウムと三酸化二マンガンから合成した。リチウムの脱着は1M硝酸で行い、λ-MnO_2を合成した。生成物の同定はX線回折（Fe-Kα）および化学分析（原子吸光、ICP）により行った。^{7}Li-NMRの測定は104 MHz（^{1}H換算270MHz）FT-NMRにより行った。

3．$LiMn_2O_4$ からのリチウムの脱着反応についてはこれまでの研究で次のようなことが明らかにされている。(1)$LiMn_2O_4$を硝酸処理するとリチウムイオン 1Mに対して 1/2Mの Mn^{2+} が溶解する。(2)リチウムイオンの脱着はpHが4以下でないと起こらない。一方λ-MnO_2へのリチウムイオンの吸着反応については(3)リチウムイオン 1Mの吸着に対し、等モルの OH^-が消費される。(4)リチウムイオン 1Mの吸着に対し、1/4Mの酸素が発生する。(5)リチウムイオンが吸着するとき MnO_4^- がかなりの量生成する。リチウムイオンの吸着は pHが 8以上で起こる。

リチウムイオンの吸着反応はこれまで Mn(III)/Mn(IV) の系と酸素発生反応との Redox Couple で説明がなされてきた。一方 ^{7}Li-NMRスペクトルの測定を行ったところ、$LiMn_2O_4$ 中のリチウムは金属リチウムのリチウムに比べ約２倍のKnight Shift を示した。このことは $LiMn_2O_4$中のリチウムは+1価ではなく、ほとんど原子状（つまり0価）であることを意味し、リチウムの吸着反応が Li(0)/Li(I) と酸素発生反応との Redox Couple であることが示唆された。

この結果に基づき、Li(I)/Li(0)Mn_2O_4の標準電極電位を約 +0.73V vs. NHEと仮定し、電位-pH図によりλ-MnO_2のリチウム吸着機構を解釈を試みた。これによれば $LiMn_2O_4$からのリチウムの脱着反応は<6>の(Mn(IV)→Mn(II))と<5>のCoupleであり、吸着反応は<8>の(OH^-→O_2) と<5>のCoupleで起こることがわかる。また副反応でMnO_4^-が生成すること<9>も容易に理解できる。

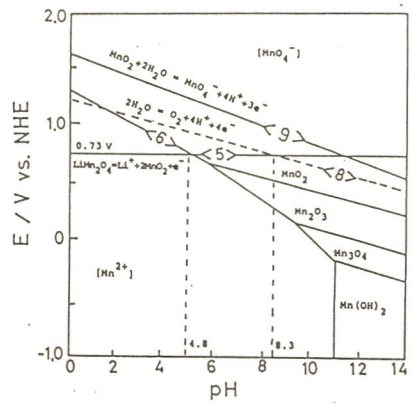


Fig. 1. Potential-pH Diagram of $LiMn_2O_4$.
Lithium Desorption: [5] and [6].
Lithium Adsorption: [5] and [8].

[1]K. Ooi. et al., Langmuir 5, 150 (1989).
[2]J.C. Hunter, J. Solid State Chem. 39, 142 (1961).

リチウム二次電池負極活物質としてのリチウム・カーボン電極の充放電挙動

2H08

（三重大工・神戸大理*）　○今西誠之・大橋正道・菅野了次*・武田保雄・山本　治

The charge-discharge characteristics of lithium-carbon composite electrode as an anode of lithium secondary batteries

○N. Imanishi, S. Ohashi, R. Kanno*, Y. Takeda and O. Yamamoto (Mie Univ., *Kobe Univ.)

緒言　リチウム二次電池の実用化に対する問題点の１つにリチウム負極の性能劣化がある。それは主にリチウム析出形態がデンドライト状になるためと考えられている。そこで表面に保護被膜等を形成してやることが解決の一方策とされている。本研究では、カーボンにリチウムイオンがインターカレートする性質に着目し、リチウム表面にカーボンを積層することによりデンドライト生成の抑制を試みた。

実験方法　カーボン材としてカーボンファイバーM46を適用した。これを細かく粉砕し結着剤としてPTFEを混合した。混合比率は重量でカーボンファイバー90 %、PTFE10 %であった。またカーボンの側面及び断面の比較を行なうために粉砕せずに用いる実験も行なった。参照極、対極にはリチウムを用い、２極式ならびに３極式のセルを実験に応じて構成した。電気化学測定は定電流充放電及びサイクリックボルタンメトリーを行なった。

結果と考察　M46の放電曲線を図１に示す。一般的にカーボンファイバーの放電曲線は 1st dischargeにおいて浸漬電位から0.2V付近まで比較的平坦な曲線を描くが、この領域は2nd dischargeには現われない。こういった特性はM46においても同様に観察された。X線回折を行なうと、この不可逆領域においては層間距離の増大が観察されないので表面反応の可能性が強いことが分かる。次にカーボンを繊維状のままサイクリックボルタンメトリーを行なった結果を図２に示す。この場合断面と側面の場合に若干違いがみられた。断面の場合リチウムインターカレーションに対応するとみられる 0 V付近の大きなcathodic peakとそれに対応する小さいanodic peakがあるだけだが 側面の場合は浸漬電位から0.5 V付近にかけてベースラインがcathodic sideへずれる挙動がみられた。本来これらは同じ曲線を描くはずであるから、カーボンの１回目の放電は配向性と関係する何らかの反応を含んでいる可能性があることが分かる。従って0 Vのcathodic peakの中にもそういった要素が含まれていると類推される。またanodic peakの大きさはカーボンの種類に依存しており M46などのサイクル効率の高いカーボンにおいては比較的大きく鋭いピークになることが分かった。

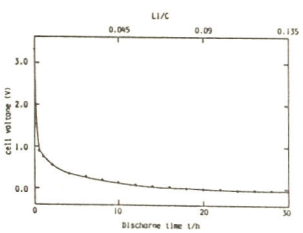


Fig. 1 The charge curve of the carbon fiber M46 at 500 μAcm^{-2}.

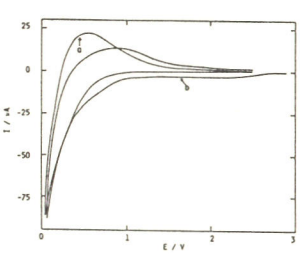


Fig. 2 The cyclic voltammogram of the M46. a:cross-section, b:surface

非水溶媒より作製した電解重合ポリアニリン膜の交流インピーダンス法による二次電池カソード材料としての評価

2H09

（早稲田大学理工学部）逢坂哲彌、○塩田　晃、門間聰之

Ac Impedance Analysis of Polyaniline Films Deposited from Non-aqueous Solutions

T.Osaka, K.Shiota, T.Momma (Waseda Univ., School of Sci.and Eng.)

1．目的：我々はこれまで非水溶媒であるﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｶｰﾎﾞﾈｰﾄ(PC)より電気化学的に活性なﾎﾟﾘｱﾆﾘﾝ(PAn)膜が重合可能であり[1]、さらに重合溶液に用いた溶媒の物性が重合膜の電気化学的特性およびLi二次電池正極材料としての特性に影響することを報告した[2]。今回我々は、膜特性と電池特性の相関に及ぼす重合液、電解液に用いた溶媒の影響を検討するため、交流ｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽ法で膜特性の解析、評価を行なったのでその結果を報告する。

2．実験方法：重合液、電解液溶媒はPCの他に、PCと1,2-ｼﾞﾒﾄｷｼｴﾀﾝ(DME)の混合溶媒(PC-DME(1:1 体積比))、PCとｴﾁﾚﾝｶｰﾎﾞﾈｰﾄ(EC)の混合溶媒(PC-EC(1:1 ﾓﾙ比))を用いた。重合液は各溶媒に、0.5 M ｱﾆﾘﾝﾓﾉﾏｰ、2.0 M ﾄﾘﾌﾙｵﾛ酢酸、1.0 M 過塩素酸ﾘﾁｳﾑを溶解した溶液、また電解液は各溶媒に1.0 M 過塩素酸ﾘﾁｳﾑを溶解した溶液をそれぞれ用いた。PAn膜は通電量を1 C cm^{-2}とし、各重合液中で定電流0.5 mA cm^{-2}でPt電極上に電解重合法にて作製した。FRA交流ｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽ測定は、作用極にPAn被覆電極、対極にPtﾜｲﾔｰ、参照極にLi/Li^+を用いた３極ｾﾙ中で行った。測定電位は膜が十分活性であると考えられる3.55V(vs.Li/Li^+)とし、測定周波数帯域は20kHzから10mHz、印加電位振幅は10mVとした。

3．結果及び考察：異なる溶媒の重合液より重合したPAn膜の溶液との界面のｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽ挙動を検討した。Fig.1はそれぞれの重合液より作製したPAn膜をPC電解液中でｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽ測定した結果のCole-Coleﾌﾟﾛｯﾄである。いずれのPAn膜についても低周波側のﾌﾟﾛｯﾄが垂直に立ち上がる典型的な有限拡散挙動の軌跡を示し、高周波側に電荷移動反応律速を示す半円領域、中間周波数領域に膜内ｱﾆｵﾝの拡散律速を示す傾き45度の直線領域が確認された。高周波側の半円よりPC-EC<PC-DME<PCの順に反応抵抗(r)が大きく、PC-EC重合液より作製したPAn膜が最も電気化学的活性が高く、良好なﾚﾄﾞｯｸｽ特性、電池正極特性を示すことが期待される。また低周波側のﾌﾟﾛｯﾄよりﾚﾄﾞｯｸｽ容量C_L、限界抵抗R_Lを求め、$R_L=C_L^{-1}*L^2/3D$より膜内ｱﾆｵﾝの拡散係数(D)を算出しTable.1にまとめた。ここでは膜内ｱﾆｵﾝの有限拡散の拡散層の厚さであり、見かけの膜厚を用いるとD値が10^{-5}から10^{-7}の大きな値となる。そこで我々はPAn膜が非常にﾗﾌな膜であることを考慮して、拡散層の厚さをﾌｨﾌﾞﾘﾙ径あるいは粒径と仮定し、SEM写真より求めたPAn膜のﾌｨﾌﾞﾘﾙ径あるいは粒径の平均値0.8μmを用いた。これによりD値は10^{-8}から10^{-9}ｵｰﾀﾞｰとなり、これまで報告されたﾎﾟﾘﾏｰ中のｱﾆｵﾝの拡散係数とほぼ同等の値となった。従ってPAnのようなﾗﾌな膜については、拡散層の厚さにﾌｨﾌﾞﾘﾙ径あるいは粒径を用いることが妥当であろう。D値はPC>PC-EC>PC-DMEの順に小さくなっているが、すでに報告した電池正極特性は重合溶媒によらずほぼ等しく[2]、必ずしもここで決定したD値や先に述べたr値とは一致しない。従って重合溶液に用いた溶媒はPAn膜の電気化学的活性および膜内ｱﾆｵﾝの拡散速度に各々影響を及ぼすが、r値やD値が直接電池充放電特性に反映するのではなく、膜全体の電極反応における各因子が総合的に影響することが確認された。以上のことより重合液に用いた溶媒を変えることで、PAn膜の電気化学的活性と膜内ｱﾆｵﾝの拡散速度が相殺しているため、今回は膜自身の電気化学的活性のみではLi二次電池正極特性を評価できないと結論できる。

1)T.Osaka et al., J.Electrochem.Soc., 136, 306 (1989).
2)逢坂ら，第29回電池討論会要旨集，p.219 (1988).

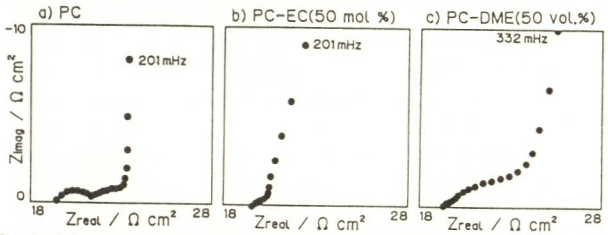


Fig.1. Cole-Cole plots of PAn films deposited from a)PC, b)PC-EC(50 mol %) and c)PC-DME(50 vol.%) polymerization solutions, measured in PC electrolyte solution containing 1.0 mol dm^{-3} $LiClO_4$.

Table.1 Experimentally determined parameters for various PAn films in 1.0 mol dm^{-3} $LiClO_4$/PC electrolyte solution.

POLYMERIZATION SOLVENT	ELECTROLYTE SOLVENT	C_L*10^2/F cm^{-2}	R_L/Ω cm^2	$D*10^9$/cm^2 s^{-1}
PC	PC	10.5	2.66	7.64
PC-EC	PC	11.2	2.32	8.21
PC-DME	PC	7.31	4.82	6.05

Al/ポリアニリン型二次電池用電解液としての$AlCl_3$-BPC系溶融塩浴に関する研究

2H10

東京理科大学理工学部　小浦延幸，○上田耕一郎

Studies on $AlCl_3$-BPC Molten Salts as the Electrolyte of Al/Polyaniline Secondary Cell

N. Koura and K. Ueda (Tokyo Univ. of Sci.)

1．目的　我々は、常温で液体であり、Alの電着に優れた$AlCl_3$－1-ブチルピリジニウムクロリド(BPC)系溶融塩を電解液として用いたAl／ポリアニリン(PAn)型二次電池の研究を行ってきた。本研究では、$AlCl_3$-BPC系溶融塩電解液に注目し、この溶融塩浴の組成比を変化させつつ、その電解液としての特性およびAl極の電気化学的挙動を調べる事により、この溶融塩浴の基礎的知見を得ようとした。

2．方法　溶融塩電解液は、あらかじめ乾燥させておいた$AlCl_3$およびBPCを、乾燥窒素雰囲気のグローブボックス内で所定量（$AlCl_3$ 42.9mol%、50.0mol%、55.6mol%、60.0mol%、64.3mol%、66.7mol%）混合して精製を行った。そして、それぞれの組成比において、導電率及び粘度の測定を行った。さらに、サイクリックボルタンメトリー(C.V.)により、Al極の電極反応の検討を行なった。

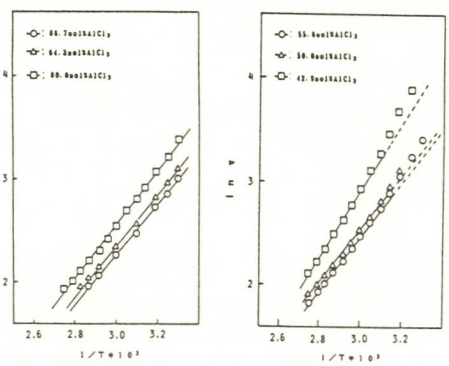


図1　溶融塩浴の温度と ln η の関係

3．結果　それぞれの組成比における導電率は、$AlCl_3$濃度が大きくなるに従って小さくなり、粘度も、$AlCl_3$濃度が大きくなるに従って小さくなった。次に、温度変化にともなう粘度の測定を行ない、活性化エネルギーを求めた（図１）。$AlCl_3$濃度が小さくなるにつれ、本来直線になるはずのプロットが直線からずれており、温度変化に伴って溶融塩浴が変化しているのではないかと思われた。

図２は、$AlCl_3$ 42.9 mol%溶融塩浴の温度と自然電位の関係である。この図より５０～７０℃で自然電位に急激な変化が見られ、この付近で溶融塩浴中のイオン種に変化があるものと考えられた。

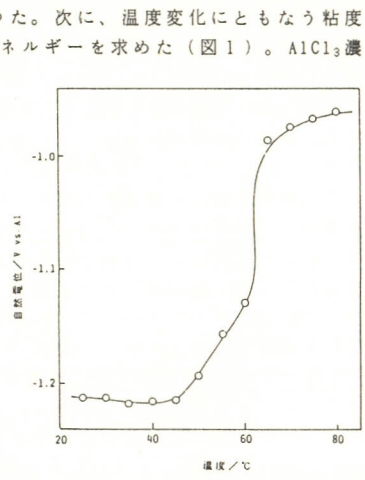


図２　42.9mol%$AlCl_3$溶融塩浴の自然電位と温度の関係

C．V．の結果、$AlCl_3$濃度が小さくなるにつれて電流値は小さくなり、$AlCl_3$濃度が50mol%以下ではAlの析出、溶解反応は認められなかった。

Ｌｉ電極の劣化に及ぼす有機溶媒の影響

2H11

（古河電池開発部，古河電工横浜研*）○岡崎洋士，渡壁雄一，酒井茂，佐藤秀行*，冨塚行雄*，福田暉夫*

Effect of Organic Solvents on Degradation of Lithium Electrode

H.Okazaki,Y.Watakabe,S.Sakai,H.Sato*,Y.Tomizuka* and T.Fukuda*

(The Furukawa Battery Co.,Ltd., *The Furukawa Electric Co.,Ltd.)

１．目的

リチウム二次電池におけるリチウム負極と電解液溶媒との反応は、電池寿命を短くしている原因の一つである[1]。そこで演者等は、溶媒の反応性を表すパラメータとして分子軌道エネルギーや双極子モーメント等に着目し、それらパラメータとリチウム充放電効率との相関関係を求め、溶媒の安定性について検討した。

２．方法

試験セル（作用極；38mmΦ*0.1mmLi，セパレータ；ＰＰ多孔性フィルム，対極；38mmΦ*0.4mmLi）を用いて、充放電電流密度2mA/cm²，放電深度１０％の条件下、充放電試験を行った。

３．結果

MINDO/3法を用いて算出したベンゼンモノ置換体溶媒のＬＵＭＯエネルギー及び双極子モーメントと充放電効率との関係を表１に示す。ＬＵＭＯエネルギーと充放電効率との関係、並びに双極子モーメントと充放電効率との関係は単調増加の傾向を示した。同族体ではＬＵＭＯエネルギー[2]が大きい方が、また双極子モーメントの絶対値が小さい方が還元されにくいと考えられることから、実験に供したベンゼンモノ置換体のうちではベンゼンが最も安定であると推定された。

さらに上記ベンゼン及びエチルベンゼンの安定性を確かめるために、電解液溶媒のベンゼン及びエチルベンゼン組成を変えて充放電試験を行った（表２）。ベンゼン及びエチルベンゼン組成の増加につれて充放電効率は増大した。

以上の結果等から、ベンゼン及びエチルベンゼンが安定な溶媒であると考えられた。

表１　充放電効率とＬＵＭＯエネルギー及び双極子モーメントとの関係

ベンゼンモノ置換体	充放電効率(A)（%）	LUMOｴﾈﾙｷﾞｰ（eV）	双極子モーメント(B)
ベンゼン	89.9	1.250	0
エチルベンゼン	89.4	1.127	−0.35D
トルエン	88.7	1.113	−0.37D
メトキシベンゼン	85.1	0.895	−1.20D

A）1MLiClO₄／EC+DME+ベンゼンモノ置換体（50:40:10vol%）溶液にて試験を行い、１種類の電解液に対し少なくとも４セル以上の平均値。

B）文献値

表２　充放電効率に対するベンゼン類の組成依存性

ベンゼン類組成(A)（%）	充放電効率（%）(B)	
	ベンゼン	エチルベンゼン
0	88.6	88.6
10	89.9	89.4
20	92.2	90.2
25	—	93.5
30	94.9	—
40	95.3	—

A）1MLiClO₄／EC（50vol%）+DME+ベンゼン（又はエチルベンゼン）電解液中のベンゼン（又はエチルベンゼン）組成

B）少なくとも4セル以上の平均値

1)R.Herr,Electrochim.Acta 35,1257(1990)

2)J.N.Murrell著，神田慶也訳，”マレル量子化学”，廣川書店(1986)P301

新構想ＰＥＭ燃料電池の作成とその特性

2H12

山梨大学工学部　○笹本真司，柴田正実，渡辺政広

A mordern concept for the preparation of PEM fuel cells

S. Sasamoto, M. Shibata, M. Watanabe(Faculty of Engineering,Yamanashi Univ.)

＜目的＞ ＰＥＭ（Proton Exchange Membrane）燃料電池は将来の移動動力用電源として期待される。しかし、電解質が固体であるということで、一般的には電極触媒層表面近傍の、電解質と接する一部の触媒に反応サイトが制約され、利用される触媒面積が小さく、これを大きくすることが一つの課題である。またこれを大きくしようとすると、ガス供給の低下を引き起こし、出力密度が小さくなる。従来より”反応サイトの３次元化”の試みがあるが、更に高効率・高出力化を図るために、電解質チャンネルとガスチャンネルを十分確保する方法として、本研究室で開発した、”２種粉末プレス法”を電極作製法に応用し、その特性について検討を行った。

＜方法＞ ガス供給網及び結着剤として撥水化処理カーボンブラック（以下、ＧＳＰ）、電解質チャンネルとしてナフィオン添加白金担持カーボンブラック（以下、ｎＣＢＰｔ、Pt担持率:10wt%、ナフィオン:0～10wt%）の２種類の混合粉末を、撥水化処理済カーボンペーパー上にPt量0.5mg/cm²となるように、ホットプレスし、カソード電極とした。この電極とアノード電極とをＰＥＭの両面にホットプレス、電池とした。ここでは電池特性の主な支配因子となるカソード特性を検討するため、アノード電極には十分量のＰｔ触媒（2mg/cm²）を用いた。カソード及びアノードに加湿酸素及び水素ガスをそれぞれ常圧で供給し、セル温度60°Cで電池試験を行った。

＜結果＞ 凝集したｎＣＢＰｔのＵＳＨＭによる高分散化の効果を図１に示す。ＵＳＨＭ処理により顕著な効果が現れ、１分及び１０分共ほぼ同様に活性化過電圧の低下、触媒利用率の向上がみられた。限界電流密度についても約１A/cm² の高特性を示した。次に電解質チャンネルとガスチャンネルの機能分離の最適化の指針を得るために、ｎＣＢＰｔとＧＳＰの原料粉末の比率とその特性の関係を図２に示す。ＣＢＰｔ:ＧＳＰ＝１:１～３:１とＣＢＰｔ比の増加に伴い、その触媒利用率の向上がみられた。他方ＣＢＰｔ:ＧＳＰ＝３:１～１:１とＧＳＰ比の増加に伴い、その限界電流密度の向上がみられた。すなわち、一般的には触媒利用率と限界電流密度の向上は二律背反の関係にあることがわかった。前者を低下させることなく後者を増大させるためには、触媒表面のナフィオン膜厚をある程度減少させることでガスの拡散距離を減少させることが重要である。他方、それに伴うプロトン伝導性の低下は、ナフィオン添加撥水化処理カーボンブラック（ｎＧＳＰ）により補うことを考案した。この結果について現在検討中である。

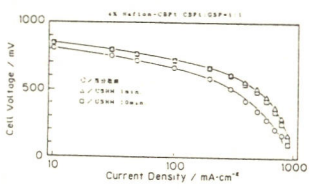


図１

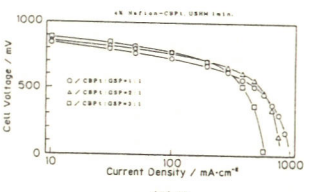


図２

リン酸型燃料電池の電解液飛散の検討

2H17

㈱富士電機総合研究所　○瀬谷彰利、原嶋孝一

Studies on Scattering of Electrolyte in Phosphoric Acid Fuel Cell

A. Seya, K. Harashima (Fuji Electric Corporate Research and Development, Ltd.)

1．目的　リン酸型燃料電池は多孔性薄膜であるマトリックスに電解質のリン酸を保持している。燃料電池の運転に伴い、リン酸が燃料電池の有効部から徐々に消失する現象が知られている。本報告ではリン酸の反応ガス中の蒸発量を測定し、その定式化を試みる。また、マトリックス中のリン酸が消失した場合の燃料極から空気極へのガス拡散量を推定する。

2．方法　リン酸を満たした容器を電気炉内に入れ、リン酸の表面にN_2ガスを流し、トラップ中の純水にバブリングさせ、同伴されたリン酸量をモリブデンブルー吸光度法により測定する。

3．結果　リン酸蒸発量は、N_2ガス流量に比例した。(1〜4 ℓ/min) また模擬セルを組み、その基材にリン酸を浸透させ、その開口面積を変え、同流量で流速を2 倍にしたが、蒸発量は変わらなかった。以上より、リン酸蒸発量は流速ではなく流量に依存し、この範囲では十分リン酸蒸気により飽和しているといえる。

リン酸蒸発量から、リン酸蒸気圧を求め、Calingaert-Davis式を仮定してその温度依存性をプロットした結果を図1に示す。図1よりリン酸蒸気圧は仮定した式でよく説明できることがわかる。また、リン酸濃度が高い方がリン酸蒸気圧が低い傾向がある。図2 に小型セルを運転し、そのリン酸飛散量を測定した結果[1]と本結果からの推定値とを比較して示す。小型セルからのリン酸飛散量の実測データと推定値はよく一致していることがわかる。このことから、リン酸蒸気以外のメカニズムによる飛散は無視できると考えられ、本結果によりセルからのリン酸飛散量をほぼ推定できるといえる。

4．マトリックスのガス拡散　リン酸がマトリックスから消失した場合の細孔中のH_2の拡散量を推定する。マトリックス中の有効拡散係数D_eは式(1)で定義できる。マトリックスの細孔径分布では拡散はほぼ分子拡散領域となっていると思われる。(1)式をもとにH_2の拡散量を推定すると、0.1%程度リン酸が失われた場合H_2は約1.3cc/min・cm² 拡散すると推定された。

$$D_e = \varepsilon D / \tau \quad \cdots\cdots (1)$$

ε：空孔率
D：分子拡散係数
τ：迷宮度

参考文献 1) 桜井ら　第25回　電池討論会予稿集 P148 (1984)

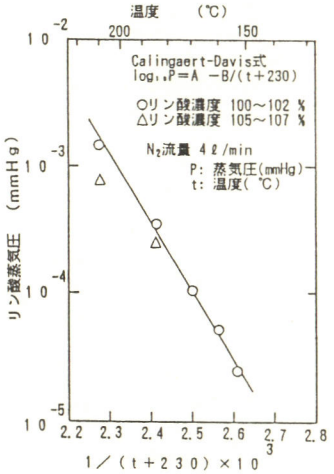


図1　リン酸蒸気圧

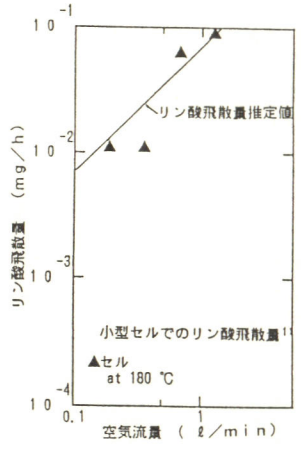


図2　リン酸飛散量の推定値と実測値

溶融炭酸塩による金属腐食 — 融体構造と腐食挙動

2H18

東京理科大学理工学部　○藤本延和，小浦延幸

Studies on the Corrosion Behavior of Metals and the Microscopic Structure of Molten Carbonates

N. Fujimoto and N. Koura (Tokyo Univ. of Sci.)

1．目的　溶融炭酸塩型燃料電池は、オンサイト発電用あるいは大規模な発電用として、現在研究開発が活発に行なわれているが、電解液による金属材料の腐食の問題は依然電池実用化への大きな課題となっている。また、電解液は電池性能や電極性能を大きく左右するので、電解液についての物理的・化学的知見を得ることは非常に重要である。

そこで本研究では、MD法シミュレーションによって腐食反応等にも深く関与している溶融塩の構造解析を試み、融体構造と金属腐食挙動との関連性について検討を行った。

2．方法　Li_2CO_3およびK_2CO_3を200℃で一昼夜真空乾燥させた後、所定量混合し、これをlatm CO_2雰囲気下で溶融させた。この浴を用いて、latm CO_2雰囲気中、650℃で金属試料の浸漬実験および交流インピーダンス等の測定を行った。また、MD法シミュレーションは、基本セルにLi^+、K^+およびCO_3^{2-}イオンを総計324個配置し、定エネルギー計算によって行った。

3．結果　溶融塩浴組成によって粘度や導電率等の物性が変化するが、金属の腐食挙動も浴組成により影響を受ける。FeおよびFe-25%Cr合金のインピーダンス測定より得られたCole-Coleプロットは、高周波数部に円弧をもった形状となった。Cole-Coleプロットの円弧の大きさを腐食反応抵抗と考えた場合の腐食抵抗値と浴組成との関係は図1のようになり、いずれの金属も、Li含有率の高い浴ほど腐食抵抗は大きくなる傾向を示した。これらは、浴中カチオン種の組成比の違いによる浴構造の変化が、腐食に大きく影響を及ぼしているためと考えられ、MD法シミュレーションによる微視的浴構造の解析を試みた。ここでは、特にカチオンとCO_3^{2-}イオンの位置関係についての検討を行った。シミュレーションから得られた二体相関関数から、Li-CおよびK-Cの距離は、62mol%Li_2CO_3-38mol%K_2CO_3浴（以下62/38浴と略記）、50/50浴、および42.7/57.3浴のあいだにあまり大きな差はみられなかった（図2）。しかし、CO_3^{2-}イオンのまわりのカチオンの角度分布関数から、浴組成の違いによってカチオンの分布の変化することが分かった。

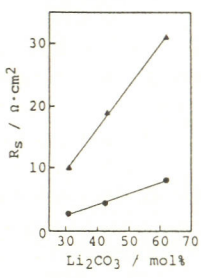


図1 浴組成による腐食抵抗の変化
Li_2CO_3/K_2CO_3浴, 650℃, 1 atm CO_2
●:Fe, ▲:Fe-25%Cr

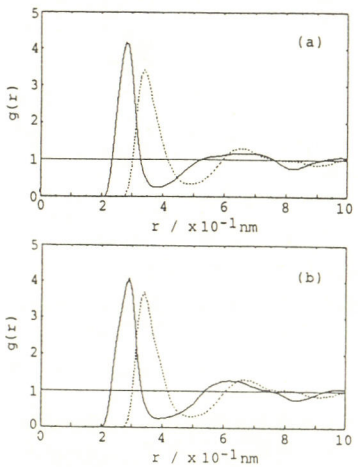


図2 シミュレーションより得られた二体相関関数
(a)62mol%Li_2CO_3-38mol%K_2CO_3
(b)42.7mol%Li_2CO_3-57.3mol%K_2CO_3
——:Li-C, ----:K-C

溶融炭酸塩型燃料電池における電解質組成の検討（II）

2H19

（大阪工業技術試験所）○谷本一美、宮崎義憲、柳田昌宏、棚瀬繁雄、小島敏勝、大鳥範和、奥山博信、児玉皓雄

The Optimization of Electrolyte Composition in the Molten Carbonate Fuel Cell(Part 2)

K.Tanimoto, Y.Miyazaki, M.Yanagida, S.Tanase, T.Kojima, N.Ohtori, H.Okuyama and T.Kodama (Government Industrial Research Institute, Osaka)

1．緒言

溶融炭酸塩型燃料電池(ＭＣＦＣ)の電解質である溶融炭酸塩は強アルカリで腐食性が激しい。そのため電解質の電池への適用性を考えると電池性能のみではなくその腐食性を考慮しなくてはならない。前報告においては、電池性能の観点から炭酸リチウム-炭酸ナトリウム-炭酸カリウム３成分系の４つの共晶組成（$Li_2CO_3/Na_2CO_3/K_2CO_3$:62/0/38,43/0/57,52/48/0,43/32/25）について検討を加え、それらが同様の電池性能を持つことを示した[1]。今回これらの共晶塩の腐食性について検討を行った。

2．実験

電解質組成は上記の４つの組成、腐食用試料としてはＳＵＳ３１０Ｓを用いた。単塩を一晩、２５０℃で乾燥後、所定量比に混合し、４種類の共晶塩を得た。高純度アルミナルツボに塩をとり、６５０℃、炭酸ガス雰囲気中の電気炉におき、塩を融解させた。融解後、サンプル（直径9mm,高さ25mmの円柱状）を投入し、全浸漬状態で浸漬試験を行った。

浸漬前後のサンプルの重量変化から腐食量を求めた。試験後のサンプル表面の腐食生成物をＸＲＤにより同定した。さらに試験後の塩を塩酸で溶解しＩＣＰ発光分析法により金属イオンの定量を行った。

3．結果

図１はそれぞれの組成における腐食量と浸漬時間の関係を示す。腐食量はLi_2CO_3/K_2CO_3:43/57組成の場合が大きくLi_2CO_3/Na_2CO_3:52/48場合が小さいことが分かった。ＸＲＤによりＳＵＳ３１０Ｓ表面の腐食生成物は$LiCrO_2$であると確認された。このことはすべての組成及びすべての浸漬時間のもので確認された。表１に２５００時間後の塩へ溶出したFeの量を示す。Fe以外の元素は1mg以下であった。このことから腐食減量はFeの溶出によるものと考えられる。

1).谷本、宮崎、柳田、棚瀬、小島、奥山、児玉：第３０回電池討論会。

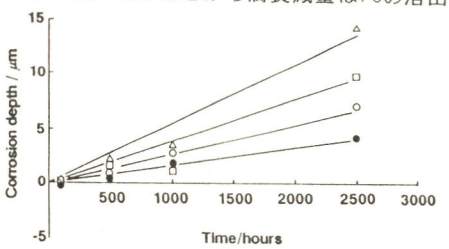


Figure 1. The result of corrosion test. Test sample: SUS310S, T=650 °C, $P(CO_2)$=1.
(○)Li/K:62/38, (△)Li/K:43/57,
(□)Li/Na/K:43/32/25, (●)Li/Na:52/48.

Table 1. The amount of dissolved Fe into carbonate / mg

Li/K:62/38	Li/K:43/57	Li/Na:52:48	Li/Na/K:43/32/25
40.80	82.64	24.65	72.66

溶融炭酸塩型燃料電池の電解質ロス機構

2H20

（株）東芝　総合研究所　　○宗内　篤夫、韮沢　仁、村田　謙二

Electrolyte Loss Mechanism of Molten Carbonate Fuel Cell

Atsuo Sonai, Hitoshi Nirasawa, Kenji Murata,　TOSHIBA R&D Center

1．緒　言　溶融炭酸塩燃料電池の寿命を規制する要因の一つに炭酸塩がセルの系外へ移動（以下電解質ロスと呼ぶ）し、起電反応に必要な炭酸塩が残存しなくなることが指摘されている。
これまでに、
（１）セル構成材料の腐食によるロス機構
（２）腐食層に起因した電解質のロス（クリーページロス）機構
が検討されている[1]。しかし、これらの機構で測定された全ロス量を説明しているとは言い難い[2]。そこで、本報告では小型のセルを5000時間まで運転し、電解質ロス量を測定し、ロスメカニズムの検討を行ったので報告する。

2．実　験　使用した単セルは、15cm角であり電解質板は、バインダーを加え低温、低圧でプレス成型[3]したもので、アノードはＮｉ多孔質体に酸化クロムを加えたもの、カソードはＮｉ多孔質体を使用した。セル作動後に残存する炭酸塩量は、セル面積の約半分を切り出し、酢酸／無水酢酸（50／50）溶液に浸漬し、Ｌｉ、Ｋを原子吸光法により定量することにより求めた。クリーページによるロスはセル集電板、セルホルダーに付着した炭酸塩を酢酸水溶液が染み込んだガーゼにより拭き取り、前後の重量変化から求めた。腐食によるロスは、酸洗後のサンプルのＸ線回析による構成相分析、ＥＤＸによる腐食厚さ方向の構成元素分析の結果から求めた。

3．結　果　アノード、カソード側での腐食、クリーページによる電解質ロス合計量の経時変化を図１に示す。なおセルホルダー外部表面については、カソード側のロス量を基にして算出した。5000時間作動したセルの全ロス量（12.7ｇ）の内、腐食およびクリーページにより説明できるものは、約20%しかない。そこで、炭酸塩の保持に有効な電解質層に存在する２μｍ程度以下の細孔の細孔容量の経時変化を測定した。図２に示すように細孔容量（$V_{2\mu m}$）は減少しており、この減少に相当する電解質ロス量は、11.5ｇとなり、不明であった電解質ロスを良く説明できる。

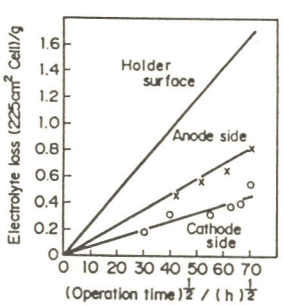


Fig.1 Electrolyte loss by Corrosion and Creepage

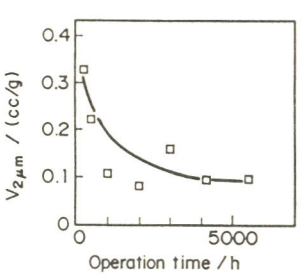


Fig.2. Dependence of $V_{2\mu m}$ on operation time

（１）　Energy Research Corporation, EPRI AP-5789(1988).
（２）　H.C.Maru, et.al, The Electrochemical Society, Proceedings Volume 86-12, p398(1986).
（３）　宗内他，電気化学，54，143(1986).

溶融炭酸塩中における酸化マグネシウムの溶解度

2H21

（東京電力技術研究所）　°渡辺泰継，外内裕子，小林俊夫，村井正治

Solubility of Magnesium Oxide in Molten Carbonate

Y.Watanabe,H.Sotouchi,T.Kobayashi,M.Murai
(Tokyo Electric Power Company,Engineering Research Center)

1．目的　溶融炭酸塩型燃料電池の長寿命化に向けての課題の一つとされるＮｉＯカソードの溶解抑制対策として、電解質へのアルカリ土類金属の添加が有効であると報告されているが[1)~2)]添加したアルカリ土類金属塩のうちどの程度が溶融炭酸塩に溶解しているのか、アルカリ土類金属溶解量には最適溶解量があるのか、さらに電力用としては将来加圧運転が必須であるが、アルカリ土類金属の添加で対応可能かどうか、すなわちその添加効果の限界については明らかではない。そこで、本研究では、アルカリ土類金属のうちまずマグネシウムを取り上げ溶融炭酸塩中における酸化マグネシウムの飽和溶解度を測定し、そのP_{CO_2}依存性・温度依存性を検討して、アルカリ土類金属添加によるＮｉＯ溶解抑制のメカニズムとその効果の限界についての、基礎的データを得ることを目的とした。

2．方法　炭酸塩はラサ工業製（62:38）モル％$(Li+K)CO_3$共晶塩を使用した。乾燥させた共晶塩100gを、高純度アルミナタンマン管にとり、常法で精製し用いた。酸化マグネシウム試料は、粉末ではなく顆粒状の焼結体を使用する必要から、入手し易さを考慮して、日本化学陶業製ＭＧ－１２マグネシア保護管を粉砕し、粒径２～４㎜のものを用いた。この試料を、温度８２３Ｋ～９７３Ｋ、雰囲気、P_{CO_2}＝０．１～１．０、Ａｒバランスに設定した溶融塩中に投入し、適当な時間毎に炭酸塩を分取し、塩酸で溶解し、京都光研製ＩＣＰ発光分光分析装置ＵＯＰ－２型によりマグネシウムの分析を行なった。

3．結果　図１にCO_2分圧に対する酸化マグネシウムの溶解度を示す。測定したいずれの温度においても、CO_2分圧が大きくなるにつれ酸化マグネシウムの溶解度は増加した。また温度に対しては、温度が高くなるにつれ酸化マグネシウムの溶解度は減少した。CO_2分圧が小さくなるほど、温度が高くなるほど、電解質中のO^{2-}イオン濃度が大きくなると考えられるので

$$MgO \rightleftharpoons Mg^{2+} + O^{2-} \quad \cdots\cdots ①$$

により、酸化マグネシウムの溶解度が小さくなると考えられる。また、電解質に酸化マグネシウムを溶解させると、①より電解質中のO^{2-}イオン濃度が無添加の場合より大きくなり、酸化ニッケルの酸性溶解を抑制すると考えられる。

現在、電解質中のマグネシウム溶解度とニッケル溶解度の関係を検討中であり、あわせて発表する予定である。

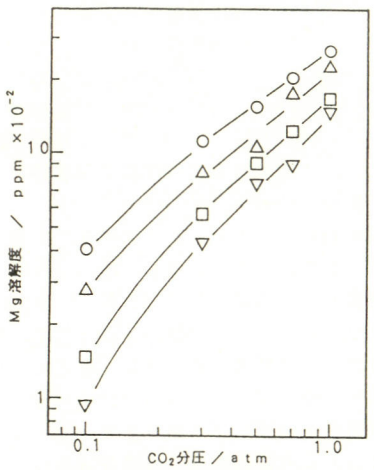


図１．酸化マグネシウムの溶解度
（○：５５０℃，△：６００℃，□：６５０℃，▽：７００℃）

1)村田謙二，小川斗，特許出願公開　昭60-56375（1985）
2)J.D.Doyon,T.Gilbert,and G.Davies J.Electrochem.Soc.,134,3035（1987）

溶融炭酸塩中におけるリチウムアルミネートの溶解度

2H22

（東京電力技術研究所）°外内裕子、渡辺泰継、小林俊夫、村井正治

Solubility of Lithium Alminate in Molten Carbonate

H.Sotouchi, Y.Watanabe, T.Kobayashi, M.Murai
(Tokyo Electric Power Company, Engineering Research Center)

1．目的　溶融炭酸塩型燃料電池（ＭＣＦＣ）の保持材であるリチウムアルミネート（$LiAlO_2$）は、電解質中では結晶成長が起こると指摘されている。この結晶成長は、電解質保持能力、ひいては性能の低下に影響を与えていると考えられる。電解質板中の炭酸塩の不足がＭＣＦＣの劣化の主要な原因の１つであると言われていることからも、$LiAlO_2$粒子の安定性を確保することが重要になる。この結晶成長の原因として、溶解が考えられる。そこで、リチウムアルミネートの溶解度を電解質中のＡｌの濃度から測定を行った。

2．方法　和光純薬の特級試薬のLi_2CO_3とK_2CO_3を乾燥させ、所定のLi/K比となるように混合した炭酸塩１００ｇを、Ａｕ製のタンマン管中で常法で精製した。その後、所定のガス雰囲気、温度に一定したら、事前に焼結させた$LiAlO_2$（FOOTE MINERAL）の顆粒を約２ｇ加えた。一定の時間経過してから、このタンマン管から溶融炭酸塩の一部を採取し、秤量して塩酸に溶解させた試料を、ＩＣＰ－ＥＳ装置でＡｌの定量分析を実施して溶融炭酸塩中への$LiAlO_2$の溶解度を求めた。

3．結果　Fig.１に温度に対する溶融炭酸塩中への$LiAlO_2$の平衡溶解度を示す。温度が上昇すると溶解度が増大することが確認された。炭酸塩中での炭酸イオンの解離平衡を考えると、次式が考えられる。

$$CO_3^{2-}(\ell) = CO_2(g) + O^{2-}(\ell) \quad \cdots\cdots ①$$

この式は、温度が上昇すると平衡は、右側に片寄ると考えられる。すなわち、一定の二酸化炭素ガス分圧下では、O^{2-}の活量が温度と共に増大し、塩基性が増すことが予想される。またFig.２には、ガス雰囲気に対する$LiAlO_2$の溶解度を示す。CO_2分圧を大きくするとつまりO^{2-}の濃度が下がると、溶解度は減少した。その他、溶融炭酸塩のLi/K比を大きくすると、溶解度が増加することも確認している。よって溶融炭酸塩への$LiAlO_2$の平衡溶解度がO^{2-}の濃度の影響を強く受けていると考えられる。

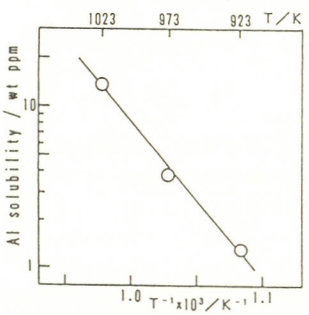


Fig.1 Temparature effect on $LiAlO_2$ solubility
Li/K=62/38, Ar

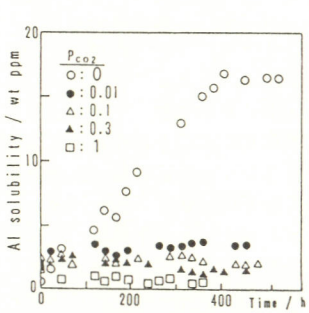


Fig.2 Effect of CO_2 partial pressure on $LiAlO_2$ solubility
Li/K=62/38,1023K

2H23

溶融炭酸塩中における金電極上での酸化還元のガス圧依存（その２）

（横浜国大工）○黒田健一，神谷信行，太田健一郎，高橋正雄

Pressure Dependence in Oxygen Reduction on Gold Electrode in Molten Carbonate

○K.Kuroda, N.Kamiya, K.Ota, M.Takahashi (Yokohama Nat.Univ.)

1．目的　現在開発中である溶融炭酸塩型燃料電池（ＭＣＦＣ）に関して、Key Reactionとなるカソードの酸素還元反応は今までに多数の研究報告がなされてきたが、いまだに完全に解明されてはいない。演者らはさきにサイクリックボルタモグラム（ＣＶ）を用いて、Li/K=62/38共晶塩における酸化還元のガス圧依存についての測定を報告した。そこで今回は、炭酸塩にLi単塩を用いて同様の測定を行い、溶存酸素種の情報を得ることを目的とした。

2．方法　炭酸塩にはLi単塩を用い、常法により精製した。W.E.には表面積が約2cm²の金の円板、R.EとC.E.にはそれぞれ2mm径の金線を用い、溶融塩中に浸せきして用いた。測定はＣＶにより行い、電位走査速度を0.1～1V/sに変化させてそのピーク電流を求めた。雰囲気についてはO_2分圧を0.1atmとし、CO_2分圧を0.9～10^{-3}atmに変化させた。

3．結果及び考察　Fig.1は、1073K、CO_2分圧0.001atm、O_2分圧0.1atmにおけるボルタモグラムである。ピークの形はどのCO_2分圧下においても余り変わらず、さきに報告した共晶塩での低CO_2分圧におけるピークのブロード化は見られなかった。ピークの値としては共晶塩に比べて小さなものとなり、酸素還元反応は進みにくくなっていると思われた。

こうしたボルタモグラムから求めた$I_p/v^{1/2}$を、雰囲気と温度を変えて測定して行った結果が、Fig.2である。この値も共晶塩と比較すると例えば1023K、0.9atmCO_2、0.1atmO_2において共晶塩で3.7mAであったものが、Li単塩では0.7mAとなり小さなものとなった。これは拡散係数よりも、溶存酸素種の濃度の影響があるためと考えられる。高CO_2分圧領域における傾きの絶対値はここでは-0.4～-0.6となり、共晶塩の値よりも多少大きなものとなった。さらに共晶塩ほど顕著ではないが、Li単塩においても低CO_2分圧領域ほど傾きが大きく、また温度が高いほど傾きが大きくなっていることがわかった。この傾きの変化は、雰囲気や温度によって溶存酸素種が変化することを示唆しており、また塩基性が大きくなるほど傾きが大きくなると考えられる。

また溶存酸素種の同定については明確には判断できないが、パーカーボネイトイオンCO_4^{2-}の存在の可否を含めて更に詳細な検討が必要である。

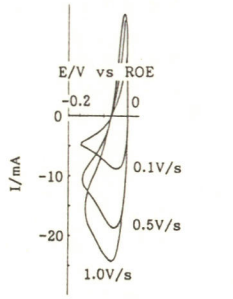


Fig.1 Cyclic voltammogram of Au. Li melt, 1073K, 0.001atm CO_2, 0.1atm O_2

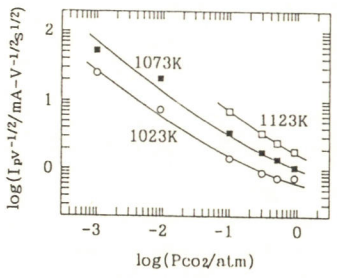


Fig.2 Dependence of $I_p/v^{1/2}$ on CO_2 pressure. Li melt, 0.1 atm O_2

溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究；酸素還元反応の反応活性種の同定

2H24　（東北大工）　'仁科辰夫、内田　勇

Electrochemical Analysis of Oxygen Reduction Path in Molten Carbonate Fuel Cells.

T. Nishina, I. Uchida (Tohoku Univ.)

1．目的　溶融炭酸塩型燃料電池（ＭＣＦＣ）のカソード反応である酸素電極反応は水素電極反応と同程度のi_0値（約30mA/cm²）を有する可逆反応であることを我々は明らかにしてきたが、その融体中での反応活性種に関しては未だに明確な解釈は得られていない。本研究では、この反応活性種としてO_2^-，O_2^{2-}，CO_2を考慮し、これらの混合拡散を考慮することによって、各種炭酸塩融体組成及び温度における反応活性種の同定を試みた。

2．方法　実験には(35+65)，(62+38)，(75+25)mol%$(Li+K)CO_3$、(52+48)mol%$(Li+Na)CO_3$、(43.5+31.5+25.0)mol%$(Li+Na+K)CO_3$の５種の融体を用い、ガス分圧をパラメータとして600～800℃でACインピーダンスを測定した。得られたインピーダンスデータはRandles'-Ershler型の等価回路を用いてコンピュータフィッティングにより解析し、得られたワールブルグ係数を用いての反応次数解析によって反応活性種の同定を試みた。

3．結果　Randles'-Ershler型の等価回路を用いて得られたワールブルグ係数は、反応活性種や生成物の拡散インピーダンスを含んだ見かけの値である。現在提唱されている酸素還元反応の機構を考慮すれば、この見かけの拡散インピーダンスは図１のように分解して考えることができる。ACインピーダンスの理論によれば、ワールブルグ係数は濃度に逆比例するから、見かけのワールブルグ係数は次式のように表せる。

$$\sigma_{app}=1/(A[O_2^-]+B[O_2^{2-}]) + 1/C[CO_2] \quad (1)$$

ここでA,B,Cは定数であり、

$$[O_2^-]=K_1P(O_2)^{0.75}P(CO_2)^{-0.5} \quad (2)$$

$$[O_2^{2-}]=K_2P(O_2)^{0.5}P(CO_2)^{-1.0} \quad (3)$$

$$[CO_2]=K_hP(CO_2) \quad (4)$$

である。もし、これら３種の活性種のうち、どれか２つの混合拡散律速を仮定すれば、

i) O_2^-とCO_2の混合拡散律速

ii) O_2^{2-}とCO_2の混合拡散律速

iii) O_2^-とO_2^{2-}の混合拡散律速

の３つの場合が考えられ、それぞれの場合に対して(1)式を整理し、直線関係を与える式が誘導できる。この様にして誘導された式に実測値を代入して反応次数解析を行なった。その結果の一例を図２に示す。図２はi)のO_2^-とCO_2の混合拡散律速を仮定した場合であり、良好な直線関係が得られている。他の２つの場合では、この様な直線関係は得られなかった。以上より、本研究に使用した融体組成、及び温度範囲ではO_2^-とCO_2の混合拡散が律速となっていることが結論された。

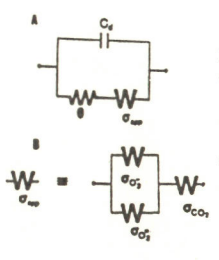


Fig.1 Randles' equivalent circuit(A) for oxygen electrode in molten carbonates and the equivalent circuit(B) for diffusion taking into account the mixed diffusion of O_2^-, O_2^{2-} and CO_2.

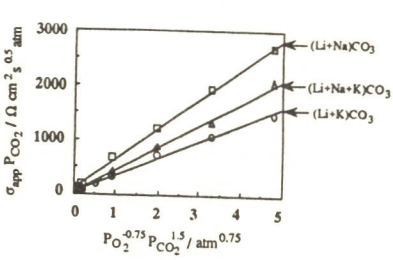


Fig.2 Reaction order analysis for Warburg coefficients assuming the mixed diffusion of O_2^- and CO_2 as a function of melt composition at 650°C.

2H25

溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究；熱重量法によるin situ NiO生成過程の検討

（*東北大工、**東京電力）　*仁科辰夫*、山田耕太*、内田　勇*、渡辺泰継**

Basic Research on Molten Carbonate Fuel Cells; Thermo-gravimetric Study on in situ NiO Formation.

T. Nishina*, K. Yamada*, I. Uchida*, Y. Watanabe**　(*Tohoku Univ., **TEPCO)

1．目的　溶融炭酸塩型燃料電池（ＭＣＦＣ）の酸素極には、Ni多孔質板をin situ酸化したNiO電極を用いる。本研究は、このin situ NiO生成過程を、ガス組成及び炭酸塩融体組成をパラメータとして熱重量分析し、ＭＣＦＣセル内でのin situ NiO生成過程及びそのキネティクスについて検討を行なった。

2．方法　熱重量分析にはセイコー電子工業製SSC-5000とAuルツボ（直径5mm、高さ3.8mm）を使用した。このAuルツボに、所定のモル比に混合した炭酸塩粉体23mgと厚さ1mm、直径3mmに切出した多孔質Ni電極（Inco-123とInco-287を1:2の重量比で混合し、焼結したもの）13mgを入れ、10℃/minで650℃まで昇温後、そのまま数十時間静置し、その間の重量変化を測定した。

3．結果　in situ NiO生成過程の典型的なデータを図１に示す。図中、「meltなし」とあるのは溶融炭酸塩を使用していない、気相酸化のみの場合である。気相酸化は非常に早く進行し、500分でNiO生成が終了する。この時の重量増加率は時間の対数に比例し、対数則に従っているように見えるが、これはNi粉末が球体であるために見掛け上対数則に従っているように見えるだけであり、Ni平板を使用した同様の実験から、Niの気相酸化は平方根則に従っていることを確認した。これに対して溶融炭酸塩中でのNiO生成過程は二つの部分が観測される。最初の過程は酸化速度が気相酸化の場合とほぼ同じであり、多孔質Niサンプルが溶融炭酸塩に濡れきっていないため、気相酸化と同じ状態にあると考えられる。この気相酸化が進行し、表面にNiO被膜が生成するとともに、表面は溶融炭酸塩に濡れやすくなり、サンプル全面が炭酸塩被膜で被覆されるようになる。これが二つめの部分であり、重量増加は時間に比例し、その酸化速度は気相酸化の場合よりも小さいという結果が得られた。この遅い酸化過程はガス分圧の影響を大きく受け（図２）、O_2分圧が大きいほど、またはCO_2分圧が小さいほど酸化速度は大きくなる。即ち、気相酸化では腐食を進行させる酸素の供給が気相拡散であるために非常に速く、NiO層内でのO^{2-}の固層内拡散が律速になるため、NiO生成過程は平方根則に従う。しかし、遅い過程では表面に薄い融体被膜が形成しているため、この融体被膜を通して酸素が供給されなければならない。溶融炭酸塩中での酸素の拡散係数は気相拡散に比べてはるかに小さく、かつ融体内での酸素の溶解度も小さいから、融体被膜を通しての酸素の拡散がNiO生成過程の律速となり、酸化速度が小さく、かつガス分圧の影響を大きく受けるようになるものと考えられる。

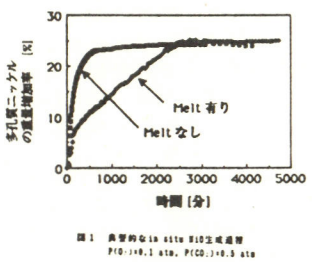


図１　典型的なin situ NiO生成過程
P(O$_2$)=0.1 atm, P(CO$_2$)=0.5 atm

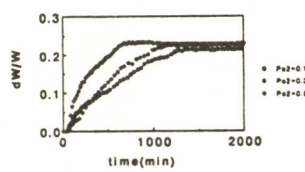


図２　in situ NiO生成過程における重量増加率（酸素分圧の効果）
P(CO$_2$)=0.1 atm

2H26

電極特性に及ぼす電極細孔分布の影響 －溶融炭酸塩型燃料電池の開発 第20報－

（株）日立製作所 日立研究所　○岩瀬嘉男，黒江　聡，光島重徳，岡田秀夫，岩本一男，竹内将人，西村成興

Effects of Pore Distribution on Electrode Performances -Development of Molten Carbonate Fuel Cells (20)-

Y.Iwase, S.Kuroe, S.Mitsushima, H.Okada, K.Iwamoto, M.Takeuchi, and S.Nishimura (Hitachi Res. lab., Hitachi, Ltd.)

(1) 目 的

高性能かつ長寿命な溶融炭酸塩型燃料電池を開発するために、細孔分布、及び気孔率を変えた供試電極の単極特性評価を行い、電池性能に及ぼす影響を調べると共に、その結果を物性及び反応過程の上から考察した。

(2) 実験方法

供試電極は、気孔率の異なるニッケル多孔質板を基板としたアノード(Ni-Co-MgO)、カソード(NiO-Ag)を用いた。単極特性測定用のセルを用いて供試電極の単極としての性能を評価した。参照極は電解質と同組成の炭酸塩浴中に金線をつけ、参照極ガス（O_2:CO_2=1:2，モル比）を通気したもので、電極寸法は30mmφ(7㎠)、電解質板寸法は40mm角(16㎠)とした。

(3) 実験結果及び考察

厚みが0.7 mm前後で気孔率の異なるアノード、カソードを用いてその電極特性を評価することにより、電極性能の細孔特性に対する依存性を検討した。図１にアノードの気孔率と分極値の関係、及び図２にカソードの気孔率と分極値の関係を示した。電流密度150mA/㎠における液抵抗補正した分極(iR-free)値は、アノードにおいては、気孔率の増加に伴い減少する傾向を示し、65％以上の気孔率では30 mV以下となった。一方、カソードにおいては、気孔率55％前後で約30mVの極小値を持つ依存性を示した。

これらの分極値の気孔率に対する依存性を電極の細孔分布から検討した。アノードでは、中央細孔直径の値が気孔率の増加と共に増大する傾向を示した。一方、カソードにおいては、中央細孔直径値は気孔率の増加と共に増大するが、気孔率55％以上では10μm前後の値で一定となった。これらの結果から判断すると、図１のアノード分極値の気孔率の増加による減少は、中央細孔直径の増大により、ガスの拡散性が向上し反応場が拡大したためと考えられる。一方、図２のカソード分極の気孔率に対する依存性は、気孔率が50％まではアノード同様、中央細孔直径の増大により、気孔率の増加と共に分極値が減少する。しかし、気孔率が50％以上になると全細孔表面積が減少するため、分極値は増大していくものと予想された。

本研究は、ムーンライト計画の一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託研究により実施したものであり、関係各位に深く感謝致します。

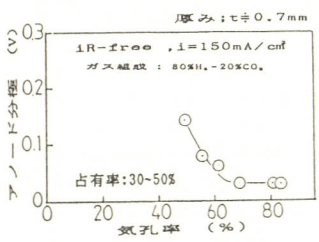


図1　アノードの気孔率と分極値の関係

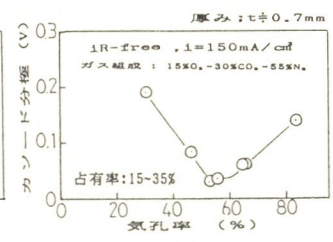


図2　カソードの気孔率と分極値の関

2H27

溶融炭酸塩型燃料電池カソードの変形抑制方法の検討

（東京電力技術研究所）　°小林俊夫，外内裕子，渡辺泰継，村井正治

Study on the way of reducing MCFC Cathode Compaction

T.Kobayashi,H.Sotouchi,Y.Watanabe,M.Murai
(Tokyo Electric Power Company,Engineering Research Center)

1．目的

溶融炭酸塩型燃料電池の最大の問題点はこの電池が反応性の強いアルカリ金属炭酸塩を電解質として使用しているために電池部品の劣化が進みやすいことであり、耐久性の大幅な改良が必要である。カソードの耐久性に関しては一般によく知られた溶解問題の他に変形（コンパクション）を心配する指摘がなされている。[1] すでに発表されている検討結果によれば、作用する応力の強さや厚みを変えてもコンパクションの程度は一定の傾向を示さないと報告されており、[2] 原因は未解明のままになっている。そこで今回は変形に大きな影響を与える因子の把握を目的として検討を実施した。

2．方法

金属ニッケルの粉末を還元雰囲気で焼結して製作した多孔質板をＬｉ／Ｋ比が６２／３８の溶融炭酸塩中、空気－炭酸ガスの混合ガス雰囲気下で酸化処理して部分的にリチウム化された酸化ニッケルの多孔質板を得た。この酸化ニッケル多孔質板を一定の寸法に裁断し、高純度アルミナ製容器中、溶融炭酸塩共存下で３点支持法で曲げ応力を加えて変形を観察した。

溶融炭酸塩組成、雰囲気ガス組成、温度などの条件を変えて変形の程度を測定するとともにＳＥＭにより微細構造の変化を観察し、ＩＣＰ分析で酸化リチウムの固溶量を定量した。

3．結果

溶融炭酸塩の塩基度が高くなるような条件では変形が大きくなること、微細構造のＳＥＭ観察によれば変形の大きいものは一次粒子が正八面体型の結晶になっていること、また変形の大きいものは酸化リチウムの固溶量が多いことが判明した。極端なものは変形に止まらず粉化の段階まで進んでいた。

酸化ニッケルへの酸化リチウムの固溶量が多くなると融点も低下し、熱変形を受けやすくなることも考えられるが、結晶をＳＥＭ観察したところでは結晶が熱変形を受けたような徴候は見られなかった。

変形が大きなものや粉化したものは一次粒子結晶の正八面体形状の完成度も高くなっていることも考慮すると一次粒子が正八面体になることによって結晶同志の絡み合いが減少し、変形しやすくなることが考えられる。

一次粒子の正八面体型結晶は酸化リチウムの固溶量が増加すれば発生するのではなく、酸化ニッケルを塩基性溶解領域に保持することによって発生することが判明しており、一時的にせよカソードが塩基性溶解領域にならないような配慮が必要であると考える。参考までに試験結果の一部を下表に示す。

試験条件				試験結果	
溶融塩Li/K比	試験温度	炭酸ガス分圧	試験時間	Li/Ni	変形状況
80/20	700 ℃	0.00035atm	100 Hr	26/74	（粉化）
62/38	700 〃	0.00035 〃	220 〃	14/86	⌣
30/70	700 〃	0.00035 〃	100 〃	08/92	⌣
62/38	700 〃	0.01 〃	234 〃	08/92	⌣
62/38	700 〃	0.1 〃	262 〃	4.6/95.4	―
62/38	700 〃	1.0 〃	1580 〃	0.1/99.9	―

1) Q.Tech.Prog.Rep.No.22 for Jan.1-Mar.31.1985　DOE/ET/15440-1944
2) Q.Tech.Prog.Rep.No.24 for Jul.1-Sep.30.1985　DOE/ET/15440-1994

2H28

ＥＳＲを用いたＬａ（Ｓｒ）ＭｎＯｘ中のＭｎの酸化状態の測定

（大阪ガス株式会社　基盤研究所）　大歳正司、佐々木博一、鈴木稔、一本松正道

Oxidation Number of Mn in La(Sr)MnOx using ESR Measurement

S.Otoshi, H.Sasaki, M.Suzuki, M.Ippommatsu (Foundamental Research Labs. Osaka Gas Co.Ltd.,)

1．序論

固体電解質燃料電池用カソード材料として注目されているＡサイト欠陥を持つペロブスカイト型酸化物 $(La_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3-\delta}$ の構造について、ＥＳＲ及び熱分析を用いて研究を行った。本発表に於いては、ＥＳＲを用いてＭｎの酸化数の測定を行った結果を中心に報告する。

2．実験方法

出発原料としては、La_2O_3，$SrCO_3$，$MnCO_3$ を用いた。原料を所定の割合に配合し十分混合した後１２７３Ｋ１５時間仮焼した後粉砕し、さらに１５７３Ｋ４８時間焼成してLa(Sr)MnOx粉末を得た。組成は塩酸に溶解後 ICPにより確認した。またＸ線回折を行い、単相であることを確認した。ＥＳＲ測定は、日本電子製ＪＥＳ-ＦＥ３ＸＧを用いて行った。

3．実験結果及び考察

$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO_{3-\delta}$ 粉末のＥＳＲ測定結果をFig.1に示す。3400gaus付近に約400gausの幅を持つ構造を持たないスペクトルが観察された。このスペクトルは過去に報告されたMn(Ⅱ)錯体のスペクトルによく一致した。一方Mn(Ⅳ)錯体のスペクトルは1500gaus付近に大きなピークを持ち、今回得られたスペクトルとは大きく異なる。[1] 従って今回のサンプル中に Mn^{2+} が存在していることが強く示唆された。

これ迄、LaMnOx中のMnの状態は、その平均酸化数が３を越えることから Mn^{3+} と Mn^{4+} の混在するかあるいは、Mn^{3+} と Mn^{4+} の両者が区別できない状態で存在すると考えられてきた。しかし、今回の結果から Mn^{2+}，Mn^{3+}，Mn^{4+} の３つの状態を考慮する必要があることがわかった。

このことは、Ａサイト欠陥量が異なるサンプルでも１６７３Ｋ迄の昇温による酸素の脱離量が等しいというＴＧによる実験結果[2]でうまく説明することができる。すなわちLaの空サイトと Mn^{2+} が結合して安定化していると考えると、平均酸化数から期待されるよりも Mn^{4+} の量が少ないというＴＧの結果を説明できるからである。

4．文献

1) D.T.Rickens et al, J.Am.Chem Soc. 101 3682 (1979)
2) 大歳他　J.Electrochem.Soc. to be submitted

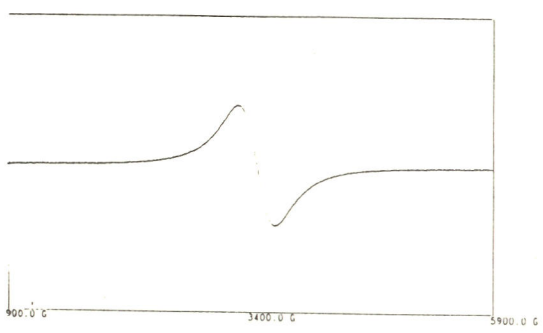


Fig.1　ESR Spectra of $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO_{3-\delta}$

2H29

高温固体電解質型燃料電池における内部改質触媒に関する研究

山梨大学工学部　○清家匡，柴田正実，渡辺政広

The in-house reforming for using pricious metal catalysts solid oxide fuel cells

T. Seike, M. Shibata, M. Watanabe (Yamanashi Univ.)

＜目的＞固体電解質型燃料電池（以下ＳＯＦＣ）は、現段階では1000℃という高温で作動されている。しかし電極材と電解質との密着性、電解質の機械的強度など高温作動に起因する問題点もいくつか挙げられ、それらの解決に向けての研究が進められている。他方、新しい電解質の開発による作動温度を下げる研究も進められているが、今後、低温作動が実現するためには内部改質用の高活性で安定な触媒の開発が重要になるものと考えられる。本報ではメタンガスの改質反応を取り上げ、高分散貴金属合金触媒開発の第一段階として、ＹＳＺ（8mol%イットリア含有安定化ジルコニア）担持Ｐt触媒を調整し、その改質触媒能の評価を行い、あわせてＳＯＦＣの低温化実現への指針とすることを目的とした。

＜方法＞触媒調整：白金は塩化白金酸をコロイド法により2wt%ＹＳＺに担持した。400℃、2時間の水素還元、1200℃、1時間の焼成後、粉砕、分級をして150μ～180μの触媒を得た。触媒粒径はＸ線回析により求め110 Åであった。装置：反応管は直径 0.4cmの石英管を用いた。水はプランジャーで供給した。水をトラップ後生成ガスをガスクロマトグラフを用いて分析を行った。改質試験：充填層には先に調整した白金触媒と粒径、焼成処理を同じくした希釈用担体を混合し充填した。スチーム比（H_2O/CH_4）は2とし触媒の活性をよくするため一度1000℃まで昇温後、各温度で改質試験を行った。

＜結果＞白金担持触媒と希釈担体を1:99の割合で混合したものでのメタン分解率の実測値と平衡分解率を図１に示す。メタンが担体上で分解する温度領域（800℃～ 1000℃）では補正をした。図から触媒能の活性化支配領域が 600℃～1000℃の領域に認められる。この温度範囲において反応速度式としては、r＝－k［CH_4］（１－K'／K）を推定し、改質反応の速度定数を求めた。各温度における速度定数及びそれから算出した水素供給量を電流値に換算し、水素利用率80％において発電電流密度 300mA/cm²を得るのに電極見かけ表面積当り必要な白金触媒量及び白金表面積を図２に示す。このように各温度における触媒量および触媒表面積の最小必要量を示すことにより、ＳＯＦＣ低温化において貴金属触媒の低コスト化への目安となると思われる。

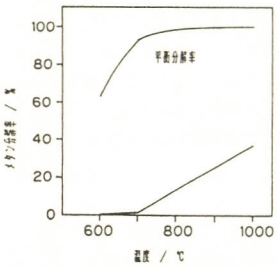


図１

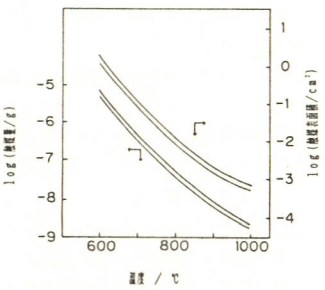


図２

高温固体電解質燃料電池における構成材料間の反応

2H30

化学技術研究所　○川田達也、酒井夏子、横川晴美、土器屋正之

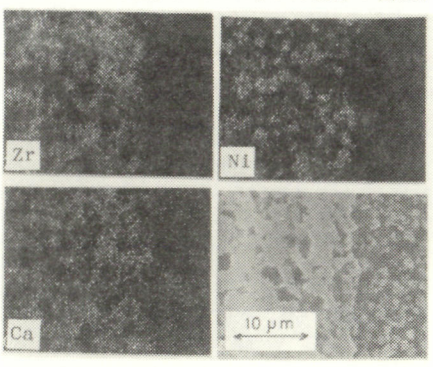
Solid State Reaction between SOFC Material Oxides

T.Kawada, N.Sakai, H.Yokokawa, and M.Dokiya (National Chemical Laboratory for Industry)

1．目的　高温固体電解質燃料電池の構成材料として一般的に電解質にYSZ(Y_2O_3 8mol%安定化ZrO_2)、空気極にLa(Sr,Ca)MnO_3、燃料極にNi-YSZサーメットを用いることが考えられている。セパレータ（インタコネクタ）にはアルカリ土類金属を添加した$LaCrO_3$が使われるが、われわれは焼結性の点からカルシウムをやや過剰にドープしたものが最適であることを見いだした。これらの材料にはセルの作成工程、及び運転の条件下での安定性、両立性が要求される。今回はドクターブレード法等の湿式法によってセルを作成することを想定し、特にセパレータとそれに接する電極材料との反応を中心に実験を行った。

2．方法　La(Ca)CrO_3,La(Sr,Ca)MnO_3粉末は各原料酸化物または炭酸塩の粉混ぜ法、および硝酸塩水溶液を出発原料とした湿式混合法によって合成した。YSZおよびNiOについては市販の試薬を用いた。反応実験は、セパレータ材料であるLa(Ca)CrO_3に対し、電極材料である$LaMnO_3$ または NiO-YSZ混合物を接触させて 1300-1500℃で処理することによって行った。実際の燃料電池の作成工程ではセパレータを他のパーツと一体で焼結させる場合、およびセパレータを単独で焼結させる場合が考えられるので、成型した各材料をグリーンの状態で張り合わせたもの、焼結させた後に張り合わせたものについてそれぞれ実験を行い、反応後の界面をＸ線、SEM等によって観察した。

3．結果　(1)焼結体の反応：$La_{0.8}Ca_{0.2}CrO_3$+2%CaOおよび$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$の焼結体試料を接触させて1400℃、30時間反応させた。試料を切断・研磨し、断面をSEMによって観察したところ La(Ca)CrO_3中、接触面から約40μm以内の粒界に、0.5-1μmの幅でバルクと異なる相が観察された。EPMAによる組成分析の結果この部分にはCa,Mn,Srが偏在することがわかった。この反応は、調製法の異なった試料では観測されない場合もあった。La(Ca)CrO_3については粉末調製および焼結過程でCa-Cr-O 系の二次成分が現れるためこれらの影響が残るものと考えられる。(2)グリーン体の一括焼結時の反応：La(Ca)CrO_3を、YSZ+NiOおよびLa(Sr)MnO_3のグリーン体と接触させて、1300℃で10時間焼結させたところ、単独で焼結させた場合と異なり緻密化が進行しなかった。接触していたLa(Sr)MnO_3や YSZ中にはLa(Ca)CrO_3中よりも多量のCaが検出された（図）。$LaCrO_3$はCr成分の蒸発、再凝縮のために空気中での焼結が困難であり、われわれはこれを抑えるため過剰のCaを加えたものを用いてきた。しかし今回の一体焼結の場合では焼結が進行する以前にCa成分が電極材料中に拡散してしまい緻密化が阻害されたものと考えられる。



一体焼結処理(1300℃,10h)後のNiO-YSZ／La(Ca)CrO_3界面付近のSEM写真及び元素分布

ＳＯＦＣ燃料極の活性に及ぼす原料粒径の影響（Ｉ）

2H31

東京ガス（株）○松崎良雄，川島　健，疋田知士

Dependence of the SOFC-anode activities on the particle sizes (I)

Y. Matsuzaki, T. Kawashima, T. Hikita (Tokyo Gas Co., Ltd)

１．目的

固体電解質型燃料電池の燃料極として一般に用いられる材料はＮｉ－ＹＳＺサーメットであるが、ＥＶＤ法で作製した場合を除いて、その電極活性は十分とは言えない。本研究では、電極活性と構造との関係を検討し、高活性な燃料極の開発を目的とした。

２．方法

緻密なＹＳＺ電解質ペレットの片面にスラリーコート法により試料燃料極を作成し(焼成温度１４５０℃，焼成時間１２ｈ)、他面に白金の対極を、ペレットの周囲に白金の照合極を取付け、半電池とし、試料燃料極の分極特性を評価した。

燃料極は、原料のＮｉＯとＹＳＺの重量比を一定（６：４）にし、ＮｉＯとＹＳＺの原料粉体の粒径を変化させて作製した。

３．結果

まず、ＮｉＯ原料の平均粒径を２０μｍ一定とし、ＹＳＺの平均粒径を０．１１μｍから３．５μｍまで変化させて、燃料極を作製した。電流密度が２００ｍＡ／ｃｍ²時の燃料極の分極を比較すると、ＹＳＺの平均粒径が、０．１１μｍから増加するにつれて、分極は小さくなるが、ある値（０．３５μｍ）を過ぎると再び上昇してゆく。この変化はなめらかであり、平均粒径２０μｍのＮｉＯに対してＹＳＺの平均粒径はある最適値（０．３５μｍ）を持つことが分かる。

次にＹＳＺ原料の平均粒径を０．１１μｍ一定とし、ＮｉＯの平均粒径を０．０５μｍから２００μｍまで変化させて、分極特性を比較したところ、分極はＮｉＯの平均粒径が７μｍ（最適値）の時に最小となり、この値から離れると増加した。最後にＹＳＺ原料の平均粒径を０．３５μｍにしてＮｉＯの平均粒径を変化させたところ、やはりＹＳＺの平均粒径はある最適値をもった。

以上のようにここでは独立した３種の実験を行ったが、図１に示すように、ＹＳＺとＮｉの粒径比と分極との関係は、同一の曲線上に乗る。このことから、分極の値は原料粒径の絶対値には大きく依存せず、主に粒径比に依存することが分かる。

原料の粒径比がサーメット中のＮｉ，ＹＳＺ粒子の配列に影響し、電極構造を決定するためと考えられるが、（Ⅱ）でその詳細を報告する。

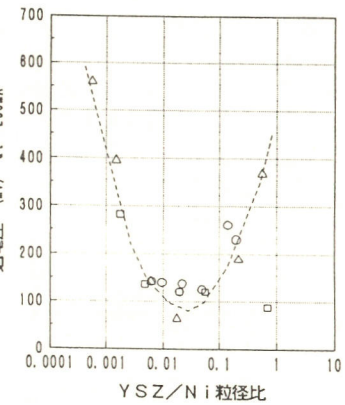


図１　原料粒径比と電極活性
○：ＮｉＯ＝２０μｍ
△：ＹＳＺ＝０．１１μｍ
□：ＹＳＺ＝０．３５μｍ

ＳＯＦＣ燃料極の活性に及ぼす原料粒径の影響（Ⅱ）

2H32

東京ガス（株）　○川島　健、　松崎良雄、　疋田知士

Dependence of the SOFC-anode activities on the particle sizes (II)

T. Kawashima, Y. Matsuzaki, T. Hikita (Tokyo Gas Co.,Ltd.)

１．目的

固体電解質型燃料電池の電極反応は、気相／電極／電解質の三相境界で起こるとされており、電極の性能は、その微細構造に大きく影響される。前回の発表では、アノードの活性が、構成材料であるＮｉＯまたはＮｉとＹＳＺの原料粒径によって大きく変化することを明らかにした。今回は、アノードの密度、およびアノード中のＮｉの分散状態に対するこれら原料粒径の影響を調べて、原料粒径の違いによるアノードの構造の相違と活性との関係について検討する。

２．方法

試料は、前報（Ｉ）と同一の原料粉体を用いて作製した。ＮｉＯとＹＳＺを、重量比で６０：４０となるように配合し、１０００ｋｇ／ｃｍ² の圧力でプレス成形した。これを１４５０℃で１２時間保持し、焼結体を得た。さらに１０００℃、N_2－H_2混合ガス中でＮｉＯを還元し、Ｎｉ－ＹＳＺサーメットを得た。グリーンの状態から還元状態までの各段階において密度の測定を行い、さらに還元状態でのＮｉの分散状況をＥＤＸにより観察した。

３．結果

粉体の特性を表すパラメータとしては、粒径とその分布、比表面積、粒子形状などがあるが、対象とする粉体現象を解析するのに適切なパラメータを選ぶ必要がある。ここでは沈降法により求めた体積基準の平均粒径を採用した。

図１は、平均粒径２０μｍのＮｉＯと、０．１１～３．５μｍのＹＳＺを用いて成形した６種類のサーメットについて、ＹＳＺの粒径とグリーンの密度、および過電圧（０．２Ａ／ｃｍ²通電時、前報（Ｉ）で発表）との関係を示したものである。ＹＳＺの平均粒径が、０．１１μｍから増大するにつれてグリーンの密度は大きくなるが、０．３５μｍで最大となり、それ以上では低下する。一方過電圧は、平均粒径が０．１１μｍから増大するにつれて低下し、０．３５μｍで最小となり、それ以上では上昇する。すなわち、グリーンの密度が極大となるＹＳＺの粒径と過電圧が極小となるＹＳＺの粒径が一致しており、グリーンの密度の高いアノードが活性が高い。これは、ＮｉＯとＹＳＺの混合状態が良いと、ＮｉＯとＮｉＯの隙間にＹＳＺが充填される割合が高くなり、密度が増大し、かつＮｉの分散が増大するためである。以上ことは、ＥＤＸによるＮｉの分散状態の観察結果からも確認されている。

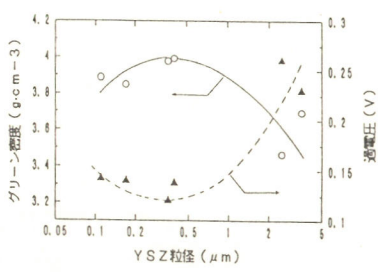


図１　グリーン密度、過電圧とＹＳＺ粒径との関係
○グリーン密度
▲過電圧

固体電解質型燃料電池の開発　－平板支持膜方式単セルの特性－

2H33

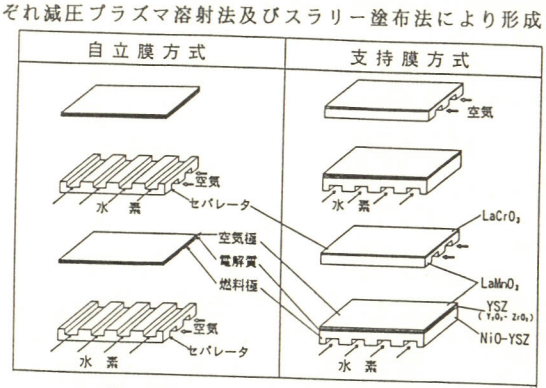
㈱富士電機総合研究所　楠瀬暢彦，清水一志，吉田静安，春藤泰之，岩田友夫，丸山晋一，小関和雄

Development of solid oxide fuel cells － Single cell performance of substrate type planar cells －

N. Kusunose, H. Shimizu, S. Yoshida, H. Shundo, T. Iwata, S. Maruyama, and K. Koseki (Fuji Electric Corp. R&D Ltd.)

1．緒言　㈱富士電機総合研究所では高い出力密度が期待される平板型の固体電解質型燃料電池の開発を行っている。平板型の固体電解質型燃料電池では電解質薄板の両面に電極を形成する自立膜方式（第１図左）が一般的であるが、この方式は電解質板の強度面の制限から大面積化が難しい。そこで大面積化が可能な方式として、厚く強度のある多孔質基板の上に電解質層を形成する支持膜方式のセルを開発，試験したので、その結果を報告する。

2．実験　単セルは電極有効面積 10cm²で、アノード材料(NiO-YSZ)で作製した多孔質体の表面に、電解質及びカソードをそれぞれ減圧プラズマ溶射法及びスラリー塗布法により形成した。



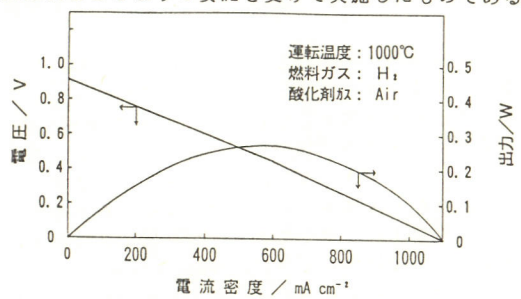
第１図　　平板型ＳＯＦＣの構造

多孔質体の裏面には機械加工によりガス流路を設けており、反応ガスとしては燃料ガスに水素，酸化剤ガスには空気或いは酸素を用いた。試験は1000℃の電気炉内部に単セルを設置して行った。

3．結果

代表的な単セルのＩ－Ｖ特性を第２図に示す。開回路電圧は水素－空気の条件で約0.９Ｖを得ている。この値が理論値と比較して低いのは、電解質層のち密性が充分ではなく、反応ガスの混合が生じているためと考えられる。また最大出力として0.27 W/cm²(575mA/cm²時）を得た。この結果から支持膜方式の可能性を確認し、現在電解質層のち密化による特性の改善とセルの大型化を進めている。

本研究はＮＥＤＯよりの委託を受けて実施したものである。



第２図　　単セルのＩ－Ｖ特性

簡易モデルを用いたＳＯＦＣの出力特性シミュレーション

2H34

（湯浅電池）　○奥山良一，野村栄一

A Computer Simulation of SOFC Performance with Simple Mathematical Model.

Ryoichi OKUYAMA , Eiichi NOMURA

1．目的　本研究はＳＯＦＣの開発を行う上で重要な作動条件と出力特性の関係について簡単なモデルを用いてシミュレーションを行い、両者の関係を明かにすることを目的とした。

2．方法　実際のＳＯＦＣでは、セル内部に電流密度分布、熱分布、等があり、これらをすべて考慮して計算を行うことは極めて困難である。そこで、本検討では、これらの条件をできる限り単純化して計算を行った。具体的な計算は渡辺ら[1]がＭＣＦＣに対して行った方法を参考とした。

ＳＯＦＣの両極にある組成のガスを流した時の電圧（Ｅ）は電池通電時であっても（１）式で表されるものとした。

$$E = RT/nF \cdot \ln(Pc/Pa) \quad （1）式$$

Ｐａ：燃料極酸素分圧　　Ｐｃ：空気極酸素分圧

また、ＳＯＦＣの任意の部分の電圧は、その部分における酸素分圧差より（１）式によって計算される電圧から内部抵抗によるＩＲ損分だけ下がるものとした。

$$E_{total} = E - I \cdot Re \quad （2）式$$

Ｅtotal：出力電圧　Ｉ：電流密度　Ｒｅ：内部抵抗

ＳＯＦＣのエネルギー効率は以下のように表すことができる。

$$\varepsilon_{DC} = -nF E_{total} \cdot \Gamma_{H2} / \Delta H_{298} \cdot \varepsilon_C \quad （3）式$$

Γ_{H2}：燃料ガス中の直接電池反応に利用できるガスの水素換算モル分率

ΔH_{298}：標準状態における燃料ガスの全エンタルピー変化量

ε_C：電流効率（燃料利用率と同じと仮定した）

ＳＯＦＣ内の温度、及び電流密度は均一であると仮定した。また、燃料ガスと酸化ガスは平行流の場合を考えた。

3．結果　本検討で行ったシミュレーションの有効性を確認するために、Y.Moriらのデーター[2]と比較を行った。Table-1に計算に用いた特性値を、Fig.-1に電流－エネルギー効率の計算値及び報告値を示す。Fig.-1において計算値と文献値は良く一致しており、本検討で用いた程度のモデルでもＳＯＦＣの出力特性を推定できることが分かった。

（参考文献）

1）渡辺、伊崎、堀内、電力中央研究所報告、185002(1985)

2）Y.Mori, M.Harada, Fuel Cell Seminar Abstract, 18(1988)

Table-1
Input data for computer simulation

Parameters	Value [2]
Operating Temperature	1050 ℃
Fuel Composition	H_2: 66.7 (%) CO: 22.2 H_2O: 11.1
Fuel Utilization	85 %
Air Stoichs	6.0
Internal Resistance	0.84 Ω·cm²

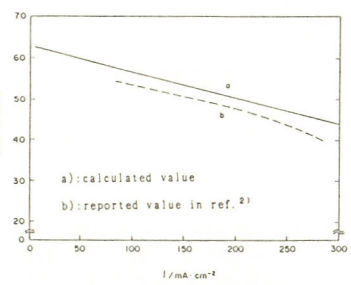


Fig.-1
Energy efficiency of SOFC vs. current density

I 会 場

シンポジウム：CO_2と電気化学

1I03～1I32

電気化学反応，電気化学測定法，基礎一般

2I02～2I31

二酸化炭素の長時間の電解還元におけるＣｕ電極の活性低下について

1I03　（千葉大学 工学部）　○村田 暁，堀 善夫

Inactivation of Cu Electrode during Long-time Electroreduction of CO_2

(Chiba Univ.)　Murata A. and Hori Y.

1)　Cu電極上でのCO_2の電気化学還元で、ﾒﾀﾝ、ｴﾁﾚﾝ、ｴﾀﾉｰﾙ等が生成する。我々は30分の電解時間内では、生成物の電流効率の経時変化はほとんどないことを示してきた。一方でDewulf, Bardらは、COから炭化水素への還元過程と平行して、炭素種が生成する反応が起こり、これが妨害種となって、Cu電極のCO_2還元活性は2時間程度で失われると報告している[1]。ここでは長時間の電解を行い、Cu電極の活性低下の原因を検討する。

2)　電極は純度5Nで、2cm×2cmの板状のものを用いた。電解液は0.1MKHCO$_3$溶液を、Pt黒電極でAr雰囲気下15～20hr程度予備電解を行い、不純物を除去して用いた。電解実験は5mA/cm^{2}の一定電流密度で、温度は18℃で行った。

3)　図1に予備電解を行った電解液中での、CO_2還元による生成物の経時変化を示す。時間と共にﾒﾀﾝが増加し、ｴﾁﾚﾝが減少しているが、ﾒﾀﾝ+ｴﾁﾚﾝの電流効率はあまり減少していない。一方、水素の生成は増加しており、この間ｱﾙｺｰﾙ等の電流効率が減少していると思われる。このように、ある程度の活性の低下は起こっているが、2時間後でもﾒﾀﾝは42%、ｴﾁﾚﾝは18%生成し、3時間後でもﾒﾀﾝ生成の電流効率は高い。

我々はｶｿｰﾄﾞ液に異種の金属を添加し、Cu電極上に電析修飾させて、CO_2還元活性の変化を検討している。それによると、1μM程度の重金属ｲｵﾝがｶｿｰﾄﾞ液に含まれると、1時間以内に炭化水素生成が減少し、COやぎ酸の電流効率が増加する。また市販の高純度試薬は、全て5ppm程度の重金属を含んでいるが、これは0.1M支持電解質溶液中に、1μM程度の濃度に相当する。このことから、CO_2還元中の活性低下は、不純物の析出による可能性が高い。図1の生成物分布の変化の原因は、一つには時間と共にｶｿｰﾄﾞ室電解液濃度が増加し、電極界面のpHが低下することもあるが、ｱﾉｰﾄﾞ室から電解の進行と共に透過してくる重金属ｲｵﾝによるものと考えられる。

次に、予備電解を行っていない電解液でCO_2還元を行った。この時の生成物の経時変化を図2に示す。ﾒﾀﾝとｴﾁﾚﾝの電流効率の低下は顕著であり、COが2時間の内に50%にまで増加している。150分の通電後、電位をｱﾉｰﾄﾞ方向にｽｷｬﾝさせて、電析した金属を溶出させ、再び実験を開始した。COの電流効率は減少し、炭化水素は始めの活性に戻っている。この事実は、活性低下の原因が不純物の析出によるものであることを支持する。

1) D.W.Dewulfら, J. Electrochem. Soc., 136(6) 1686 (1989)

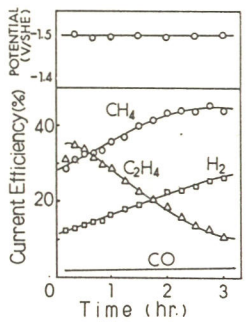


図1 Cu電極上での還元生成物の経時変化（予備電解を行った場合） 5.0mA/cm^2, 18℃

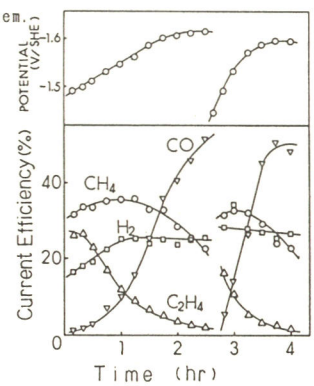


図2 予備電解を行っていない場合のCu電極上での還元生成物の経時変化 5.0mA/cm^2, 18℃

Ｃｕ電極上でのCO_2の電気化学還元におけるアルコール類の生成機構とアルデヒドの電解還元

1I04（千葉大工）○井出洋司，横山直行，古賀 修，堀 善夫

Electroreduction of Aldehydes in connection with Alcohol Formation in Electroreduction of CO_2 at a Cu Electrode.

(Chiba Univ.)　Y. Ide, N. Yokoyama, O. Koga and Y. Hori

1．目的　CO_2の電解還元において、アルコールが生成するが、そのほかアルデヒドの生成が伊藤らにより報告された。本報ではアルコールの生成過程を解明する目的で、Ｃｕ電極を用いて、アルデヒドの電気化学還元について検討した。

2．方法　電極は、99.999%Cu(20×20mm) を用い、2.5mA/cm^{2}の一定電流密度でアルデヒド(HCHO, CH_3CHO, C_2H_5CHO) 電解を行なった。電解液は予備電解し不純物を除去した。予備電解終了後電解液中にアルデヒドを溶解させ電解を行ない、反応生成物をガスクロマトグラフ、スチームクロマトグラフで分析した。

3．結果　Ｃｕ電極上でCO_2を電解還元するとアルデヒド（CH_3CHO, C_2H_5CHO)、アルコール(C_2H_5OH, n-C_3H_7OH) が生成する。アルデヒドがアルコール生成に到る中間生成物として考えられる。そこでアルデヒドを電解還元した結果を表１に示す。

主な生成物として水素、アルコールが検出され、微量ではあるがCH_4, C_2H_4が検出された。この結果は上の予想が正しいことを裏づける。ここでC_2H_5CHO の還元（Ｃｕ電極）をポルタンメトリーにより検討した。

図１にポルタモグラムを示す。アルデヒドの有無で比較するとアルデヒドなしでは－1.1Vvs.SHE付近で水の還元による水素発生の電流が立ち上がっているが、アルデヒドが存在する場合、それより貴な電位で立ち上がり、一旦ショルダーができ再び電流値が増加していく。この電流の立ち上がりからショルダーまでのカソード電流が、アルデヒドの還元によるものと思われる。また、アルデヒドの電解還元における電解液のpHの依存性について検討した。表２に電解結果を示す。pHが高いほどH$_2$発生が抑制されアルコール生成が増加する傾向が見られた。

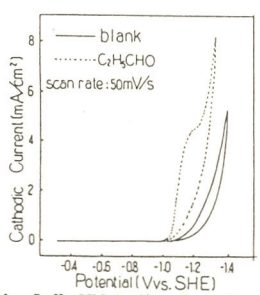


図１．C_2H_5CHOのポルタモグラム（ほう酸系溶液中，pH9.8, N_2下）

表１．アルデヒドの電解結果

Aldehyde	pH	Potential (Vvs.SHE)	Faradaic Efficiency (%) H$_2$	CH$_4$	C$_2$H$_4$	アルコール
HCHO 61mM	8.30	-1.23	89.8	0.7	0.1	CH_3OH 10.1
CH_3CHO 18mM	8.66	-1.09	6.3	0.0	0.1	C_2H_5OH 91.8
C_2H_5CHO 27mM	8.77	-1.12	45.1	0.2	0.0	n-C_3H_7OH 57.7

(0.1M $KHCO_3$中，18℃，2.5mA/cm^2)

表２．ｐＨの違いによるC_2H_5CHO の電解結果

pH	Potential (Vvs.SHE)	Faradaic Efficiency (%) H$_2$	CH$_4$	C$_2$H$_4$	n-C_3H_7OH
5.76	-0.88	84.3	0.0	3.4	12.9
6.88	-0.95	72.0	0.0	0.0	35.2
7.74	-1.11	28.1	0.0	0.0	78.8

(リン酸緩衝溶液中，18℃，2.5mA/cm^2)

Ａｕ電極上でのＣＯ$_2$の電気化学還元の反応速度論

1I05　（千葉大工）○中田栄寿，吉浪　譲，堀　善夫

Kinetics of Electrochemical Reduction of CO_2 at an Au Electrode

E. Nakada, Y. Yoshinami and Y. Hori (Chiba Univ.)

1．目的　金属電極上でCO_2の電気化学還元を行うと、金属の種類によって生成物が大きく異なる事を本研究室から報告してきた。Au電極ではCOの生成が選択的に進行する。この反応速度論を詳細に調べることは、金属による反応選択性の根源を明らかにする上で重要である。

2．方法　0.1M $KHCO_3$ または 0.1M リン酸緩衝液を電解液とし、定電位クーロメトリー及びボルタンメトリーを行なった。クーロメトリーにはAu平滑電極（20×20）を用い、王水エッチング処理後使用した。ボルタンメトリーにはAu線(0.5φ）をエポキシ樹脂でパイレックス管に封入し、断面を削り出して成形した円盤電極を用いた。0.05μのアルミナ懸濁液で研磨した後アセトン脱脂を行ない、電解液中にて電気化学的クリーニング（-0.7Vから+1.0V vs.SHEまでを 200mV/sのスキャン速度で10分間）した後使用した。

3．結果　表1にN_2又はCO_2をバブルさせながら、定電位クーロメトリーを行なった際生成したH_2の部分電流を示す。-0.7Vから-0.85V vs. SHEの電位域においてはN_2下のH_2生成部分電流とCO_2下のH$_2$生成部分電流がほぼ一致している。よってこの電位域において電位とｐＨが一定ならば、CO_2の有無にかかわらずH_2生成部分電流が一定となる。この事実は、AuにおいてCO吸着が起こらないことによるものである。この時 i(CO)=i(total)-i(H_2)によりCO生成部分電流を求めることが可能である。ここで i(H_2)はN_2下での全電流である。なお Cu,Ni電極では CO_2の還元によって生成したCOが電極表面に強く吸着するために、H_2生成が阻害される。このため CO_2の有無によりH_2生成部分電流が大きく異なる。以上により求めた i(CO)からTafel plotを作成することができる。そのため、定常状態におけるボルタモグラムを得るための測定条件を検討した。その結果、回転数1000 rpm以上，5 mV/sより遅いスキャン速度という条件でボルタモグラムが常に一致し、定常状態であると推定された。また1000 rpm以上の回転数では、ほぼ一定の拡散層厚さとなることを確認している。こうして得たボルタモグラムから作成したTafel plotを図１に示した。これによりCOの生成速度について検討を行った。

表1　N_2, CO_2 下における定電位クーロメトリー結果

電極電位	H_2生成部分電流(mA)	
(V vs.SHE)	N_2下	CO_2下
-0.72	0.7	0.6
-0.75	0.8	1.0
-0.85	3.8	3.2

0.1M リン酸緩衝液，18℃

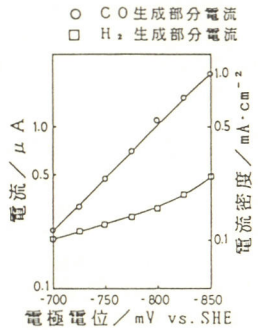


図１　Auの Tafel plot
0.1M $KHCO_3$，2mV/s
1300rpm，18℃

炭酸ガス還元用合金触媒の設計（8）-各種Cu含有合金について-

1I06

山梨大学工学部　○加藤昭博，柴田正実，渡辺政広

Design of alloy catalysts for CO2 reduction(8)-Coppor alloys

A. Kato, M. Shibata, M. Watanabe (Yamanashi Univ.)

〈目的〉　一般に不活性と考えられる炭酸ガスが電気化学的手法により炭化水素、アルコール類、蟻酸、一酸化炭素等に還元され興味深い結果が得られている。既にこれまでの研究において、ほとんどの単味金属電極が用いられている。そこで単味金属を合金化することによって単味金属では得られない物質を低過電圧で得られる合金触媒を設計する基礎研究を行ってきた。ここではＣｕ含有合金触媒についての設計を検討した。

〈実験方法〉　Ｃｕ，Ａｇ，Ｓｎ，Ｚｎ，Ｐｂ，Ｎｉ，Ｃｄの単味及びＣｕとの合金系についてCO_2還元触媒のスクリーニングテストを行った。触媒の作成法として、既知の合金メッキ法を基にして、Ａｕ電極（２．２５ｃｍ^2）上に電析させた。作成した合金電極はH_2雰囲気下で扱い、表面酸化が起こらないように留意した。還元実験にはアノード室とカソード室をナフィオン膜で仕切ったＰｙｒｅｘ製Ｈ型セルを用いた。電解液を０．０５Ｍ　$KHCO_3$水溶液に入れ換え、セル温度を氷浴で約０℃に保ち、炭酸ガスを飽和させた後、スターラーで強く撹拌しながら任意の電位（ＲＨＥ基準）で定電位還元電解を行った。実験は密閉系で行い、気相中の還元生成物をガスクロマトグラフィーで、液相中の還元生成物をＨＰＬＣ及び、スチームガスクロマトグラフィーで定性、定量を行った。

〈結果〉　Ｃｕ－Ｎｉ及びＣｕ－Ｓｎ合金系を除くと、合金化によりCO_2還元過電圧の低下も認められず、また興味ある協力効果も認められなかった。しかし、単味のＣｕとＮｉ単味ではいずれもメタノールの生成はみられないが、図１から明らかなようにＣｕ－Ｎｉ合金（４０％Ｎｉ）とすると１０％弱ではあるが－０．５０Ｖ付近でメタノールが生成されることがわかった。また低過電圧でも蟻酸、一酸化炭素の生成がみられることがわかった。Ｓｎは高過電圧でのみ蟻酸と一酸化炭素を生成するが図２のようにＣｕ－Ｓｎ（４０％Ｓｎ）となると低過電圧より蟻酸、一酸化炭素を生成することがわかった。

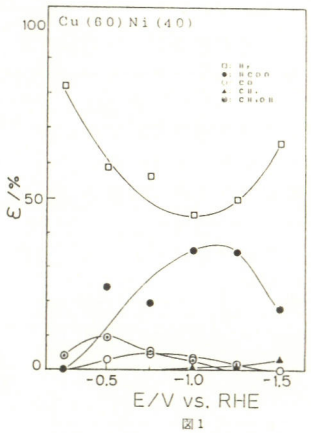


図1

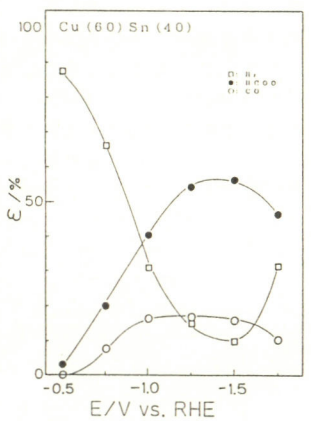


図2

Ｆｅ電極上でのCO_2およびＣＯの電気化学還元

1I07　（千葉大学 工学部）　○村田　暁，堀　善夫

Electroreduction of CO_2 and CO at a Fe Electrode

(Chiba Univ.)　Murata A. and Hori Y.

1)　Cu電極以外の金属電極でCO_2の電気化学的還元を行うと、NiやCo電極ではごく僅かのﾒﾀﾝ、ｴﾁﾚﾝ、ｴﾀﾝが生成するが、他の多くの電極ではCOまたはぎ酸が主生成物である。Cu電極上では、炭化水素は中間種COを経由して生成する。そこでCu以外の電極で、COを炭化水素に還元できるかどうかを調べた。ここではCO_2還元に不活性なFe電極上での、COおよびCO_2の還元結果について報告する。

2)　1:10の硝酸-ｴﾀﾉｰﾙ溶液または濃ﾘﾝ酸でｴｯﾁﾝｸﾞした、2cm×2cmの99.9%Fe板を電極として用いた。測定は3室ｾﾙ中で一定温度で行った。詳細はこれまでの報告に準ずる。

3)　0.1M $KHCO_3$溶液中でCO_2の還元を5.0mA/cm²で行うと、水素発生のみが起こり、CO_2は全く還元されない。一方、CO還元の場合には、ﾒﾀﾝ、ｴﾁﾚﾝ、ｴﾀﾝの生成がみられた。CO_2還元の結果とあわせて、通電中の平均の電流効率を表に示す。pH=6.7のﾘﾝ酸緩衝液を電解液として用いた場合の方が、$KHCO_3$溶液より電極電位が貴であるにもかかわらず、炭化水素の電流効率は大きい。$KHCO_3$溶液よりもpHが低く水素生成が有利になるはずだが、意外な結果である。ﾘﾝ酸緩衝液中でのCOの還元生成物の経時変化を図1に示す。通電開始後から電極電位が次第に卑側に移行し、ﾒﾀﾝの電流効率は10%近くにまで達した。ｴﾁﾚﾝ、ｴﾀﾝもそれぞれ最高0.9%，2.5%生成した。これとは逆に水素の電流効率は減少傾向にある。電位がCOの還元可能電位にｼﾌﾄすることで、炭化水素が増加していることになる。CO_2還元の場合に炭化水素が生成しないのは、水素生成の過電圧が小さいため、水素生成が貴な電位で起こり、CO_2がCOに還元される電位に達しないためであろう。

表　Fe電極上でのCO, CO_2の還元結果

電解液	電位 V/SHE	電流効率 (%) ﾒﾀﾝ	ｴﾁﾚﾝ	ｴﾀﾝ	ｽｲｿ
CO_2 0.1MKHCO₃	-0.92	0.0	0.0	0.0	97.6
	-0.91	0.0	0.0	0.0	94.8
CO 0.1MKHCO₃	-1.49	1.8	0.2	0.7	99.5
ﾘﾝ酸系ﾊﾞｯﾌｧ (pH=6.7)	-1.21	5.6	0.6	1.7	92.2
	-1.24	3.6	0.3	0.9	89.6

CO_2還元：5.0mA/cm², CO還元：2.5mA/cm², 18.5℃
CO_2還元において、COとぎ酸は検出されなかった。

COが炭化水素に還元されるかどうかは、COの電極に対する吸着力の強さに依存すると考えられる。Fe電極においてもAr下とCO下のﾎﾞﾙﾀﾓｸﾞﾗﾑを比較した。図2にﾘﾝ酸緩衝液中での結果を示す。Ar下に比べCO下の曲線が卑側にｼﾌﾄし、ｼﾌﾄの大きさはｶｿｰﾄﾞ電流通電時間とともに増加した。COをArで置換すると、ｼﾌﾄの大きさは減少した。これは、COのFeへの吸着力が弱いことを示している。また、Ar下ではFeは容易に酸化されるが、CO下では吸着COに覆われているため、酸化が妨げられている。

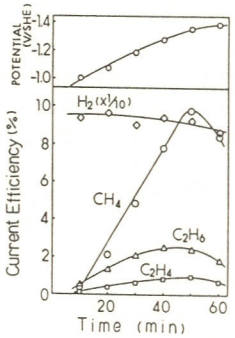


図1 Fe電極上での還元生成物の経時変化
pH=6.8 ﾘﾝ酸緩衝液中
2.5mA/cm², 18.5℃

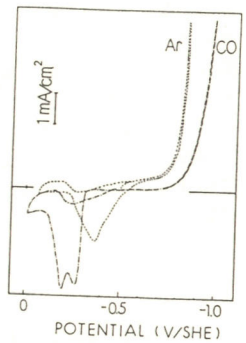


図2 Fe電極でのﾎﾞﾙﾀﾓｸﾞﾗﾑ
pH=6.8 ﾘﾝ酸緩衝液中
50mV/sec, 18.5℃

ＣＯ２の電気化学還元におけるＣｄ修飾金属電極における反応の選択性

1I08　（千葉大学工学部）○古賀　修，村田　暁，堀　善夫

Reaction selectivity of metal electrodes modified with Cd in electroreduction of CO2

O. Koga, A. Murata, Y. Hori (Chiba Univ.)

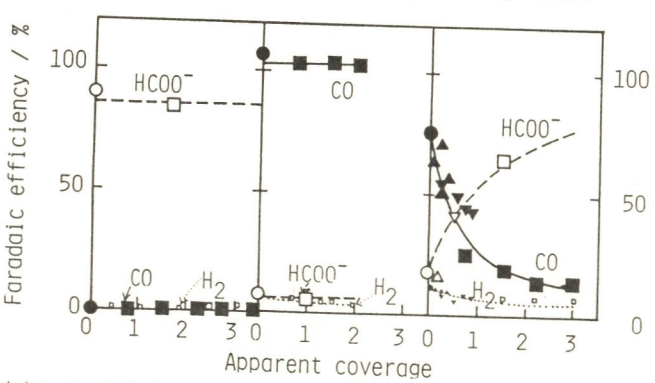
1．目的　金属電極を用いてＣＯ２の電極還元を行うと金属の種類によって還元生成物の種類が異なり，また，電極に異種金属を微量電着させることによって反応選択性は大きく変化する．このような反応選択性の変化を検討するため種々の金属にＣｄを電着させ，ＣＯ２の還元能および選択性について検討した．

2．実験　種々の金属電極を用い，ＣＯ２飽和下で 0.1M ＫＨＣＯ3溶液中，５mA/cm²の定電流電解を行った．電解中，Cd^{++}イオンを共存させ，Ｃｄを電着させながら電極還元を行なう，いわゆる反応場電極修飾法を用いた．

3．結果　Ｐｂ，Ａｇ，Ｚｎ電極を用いてＣＯ２の電極還元を行った結果を図１に示す．Ｐｂ，Ａｇ系は共存Ｃｄ濃度１μＭ，Ｚｎ系は１μＭを含む３種の濃度について示した．縦軸に生成物の電流効率，横軸にＣｄの見かけの被覆率として表現した．見かけの被覆率は限界電流を基に算出した．Ｐｂ系は，Ｃｄの電着による生成物の経時変化は無く，主生成物はぎ酸であった(図1A)．Ｓｎ電極を用いた時もこれとほぼ同じ結果であった．Ａｇ電極を用いると，経時変化は無く主生成物はＣＯであった(図1B)．Ｚｎ電極では生成物分布は経時変化した．種々のＣｄ濃度に対して生成物の電流効率は，Ｃｄの被覆率によって図1Cのように整理された．Ｃｄの電着と共に，単体Ｚｎ電極の主生成物ＣＯの生成が減少し，単体Ｃｄ電極のぎ酸が増加した．

見かけの被覆率１～２ではＣｄがほぼ表面を飽和していると考えられる．が，この時，主成物はＰｂ系ではぎ酸，Ａｇ系でＣＯ，Ｚｎ系でぎ酸である．このように表面はＣｄで覆われていても，反応生成物は下地金属によって大きく変化した．Ｃｄ修飾電極は下地金属の影響を強く受け，下地の金属がＣＯ発生金属（$Cu^{1)}$，$Ni^{2)}$，Ａｇ）ではＣＯを生成し，ぎ酸発生金属（Ｐｂ，Ｓｎ）ではぎ酸を生成するかのように見える．Ｚｎ電極はこれらの傾向と異なり，表面の１層以下のＣｄの存在によって，ＣＯ生成の活性は著しく失われぎ酸が主生成物となり，バルク状のＣｄの性質を示した．

1)電化57大会予稿1G06　　2)日化59春季年会予稿 I 2A437



(A)1μ MCd^{++}共存Pb電極系　(B)1μ MCd^{++}共存Ag電極系　(C)0.1～1μ MCd^{++}共存Zn電極系

図１．Ｃｄ修飾した種々の金属によるＣＯ２の電極還元

CO_2の電気化学還元におけるZn電極の挙動

1I09

名古屋工業大学 ○服部篤史，野田英智，池田章一郎，前田益伸，永長久彦，伊藤 要

Electrochemical behavior of Zn electrode for electrochemical reduction of CO_2.

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

1．目的　近年、多くの研究者により金属電極を用いたCO_2の電気化学還元が行なわれてきた。本報では、今まで報告されている金属電極の中でも挙動が複雑なZn電極を用いてCO_2の電気化学還元を無機塩水溶液中で行い、反応を制御する因子について考察した結果を報告する。

2．方法　電極には、純度99.99%のZnを使用し、電解液には、0.1M $KHCO_3$および0.05M K_2SO_4水溶液を用い、一定温度(298K)下で、定電位電解還元を行なった。また、電解後の電極表面の状態を検討するため、X線回折図をとった。

3．結果　Fig.1にZn電極によるCO_2の電解還元の結果を示す。0.05M K_2SO_4水溶液中で電解還元を行なった場合、明らかにCOが選択的に生成し、また、それが電極電位に依存することがわかった。一方、0.1M $KHCO_3$水溶液中では、0.05 M K_2SO_4水溶液中の場合とは異なり、複雑な電位依存性を示し、その再現性も良くない。このような違いを明らかにするために、電解後のZn電極表面のX線回折図をとった。Fig.2にそのX線回折図を示す。0.05 M K_2SO_4水溶液中で電解した場合、金属Znの回折線強度が電解前に比べてかなり大きくなっていることがわかる。また、電解後の電極表面にZnOの存在が示唆され、このことは注目に値する。0.05M K_2SO_4水溶液中でCOが選択的に生成することに関して、このようなZn電極表面の変化が大きく影響しているものと思われる。詳細は現在検討中である。

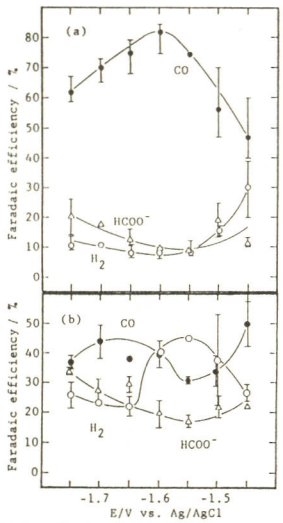


Fig.1 The faradaic efficiency - potential curves for the formation of CO, $HCOO^-$, and H_2 on a Zn electrode at 298 K in 0.05 M K_2SO_4 aqueous solution (a), and in 0.1 M $KHCO_3$ aqueous solution (b). Both the solutions were saturated with CO_2.

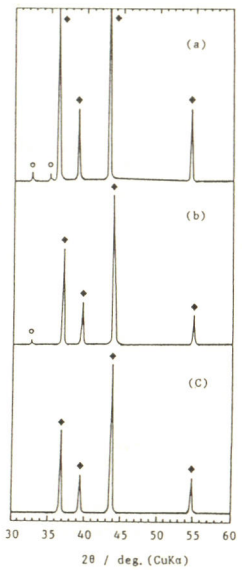


Fig.2 The difference of X-ray diffraction patterns for the surface of a Zn electrode before (c), and after the electrolysis of CO_2 reduction in both the aqueous solution of 0.05 M K_2SO_4 (a), and 0.1 M $KHCO_3$ (b).

◆ : Zn　○ : ZnO

特1I10

電気化学的CO_2固定の現状と将来

名古屋工業大学　伊藤　要

Present and Future of the Electrochemical Fixation of CO_2.

Kaname Ito, Nagoya Institute of Technology

1．はじめに　CO_2とH_2Oの系から有機化合物を合成しようとする反応の自由エネルギー変化(ΔG)は$\Delta G > 0$であり、通常の化学反応としては起こり得ないものである。しかるに、植物は太陽光をエネルギー源として葉緑体の触媒作用により、CO_2とH_2Oから炭水化物などの合成、すなわち、光合成を行なっている。しかし、植物にならった人工光合成はまだ実現に至っていない。一方、電気化学は、$\Delta G > 0$となる反応を、その方向に進行させるのに極めて好都合な方法であり、CO_2とH_2Oの系に、各目的化合物に対応するΔGを電気化学的に与えることができれば、熱力学的には、目的化合物を生成し得る筈である。現在までに$HCOO^-$、CO、$(COOH)_2$、CH_4、C_2H_4などをCO_2の電気化学還元により合成し得る条件が明らかになってきた。しかしながら、このCO_2固定反応を、今日、問題になっている地球環境問題、エネルギー問題の解決方策の一つとして展開しようとすると、エネルギー源をはじめとして、解決しなければならない種々の問題が存在する。今回は、CO_2の電気化学還元に関する研究の現状と問題点を明らかにし、CO_2固定の将来展望について私見を述べることにする。

2．研究の現状　堀、及び著者らの研究により、CO_2の電気化学還元生成物は電極金属の種類によって、大いに異なることが明らかになってきた。これらの結果を総括的に示すと次のようになる。

(1) 水溶液系電解液の場合　これまでに検討された電極金属を水溶液中でのCO_2の電気化学還元の際の生成物から分類すると、次に示すような4群に分類できる。

第1群　$HCOO^-$を選択的に生成する電極金属
…… Hg, In, Sn, Pb, (Zn)

第2群　COを選択的に生成する電極金属
…… Au, Ag, (Zn, Pd, Cd)

第3群　CH_4、C_2H_4などを生成する電極金属　…… Cu

第4群　CO_2還元に不活性で、主にH_2を発生する電極金属
…… A族, Ⅷ族(Pdを除く), Al, (Pd, Cd)

この分類中（　）内に示した金属は2つの群の中間的な特性を持つものである。このように水溶液系電解液中でのCO_2の還元反応に対して、電極金属は電気化学触媒作用を示し、その生成物は電極金属の種類に基本的に依存することが明らかになった。一方、その生成物の組成は電極の電位、及び電解質の種類にも依存することが明らかになってきた。その詳細については講演の際に示すことにする。

(2) 非水電解液の場合　非プロトン性溶媒を用いた非水電解液中でのCO_2の電気化学還元反応においても、電極金属の種類によって生成物が大いに異なることが明らかになっている。その結果を総括的に示すと、次のような3つの群に分類できる。

第1群　$(COOH)_2$を選択的に生成する電極金属 …… Hg, Tl, Pb

第2群　COを選択的に生成する電極金属
…… Au, Ag, Cu, In, Sn, Pt, Pd, Ni

第3群　$(COOH)_2$とCOを共に生成する電極金属
…… Cr, Mo, Ti, Fe, Zn

この分類での第一の特徴は$(COOH)_2$を選択的に生成する第1群のHg、Tl、Pbは周期表で第6周期のⅡB、ⅢB、ⅣB族の元素であり、その周辺の他の金属は第2群に分類され、これら3つの金属のみが、特に$(COOH)_2$のごときC-C結合の生成に有効であることである。第2の特徴としては、第1群の金属は水溶液系電解液の場合には$HCOO^-$を選択的に生成するが、第2群の金属は$HCOO^-$ (In, Sn)、CO(Au, Ag)、CH_4など(Cu)、およびH_2(Pt, Ni)をそれぞれ選択的に生成する金属に分けられることであろう。これは水溶液中でのCO_2還元反応がH_2Oの還元反応すなわちH_2発生反応との競争反応となり、また、これら競争反応の中間体同士の反応も加わって、電極金属の電気化学触媒作用が非水溶液中よりも一層複雑となるためであろう。

3．問題点と将来展望　上記のように、CO_2の電気化学還元反応については種々のことが明らかになってきたが、この方法を環境問題、エネルギー問題解決の一つの方法として展開するためには、解決しなくてはならない多くの問題が残されている。

(1) エネルギー源　これは本研究を展開するためには避けて通れない基本的な問題である。化石燃料を用いた火力発電からの電気エネルギーを用いたのでは意味があるまい。原子力発電により得られた電気エネルギーであれば、それなりに意味があろうが、原子力発電そのものに問題点がある。太陽電池で太陽エネルギーを電気エネルギーに変換してCO_2の還元を行なうとすれば、人工光合成に通ずるものであり、最も望ましい形態であろう。浜川によれば、a-Si／poly Siスタック形接合の太陽電池の実証効率は15.4%に達しており、遠からず18%を超えるものと予測されている。一方、CO_2の電気化学還元反応のファラデー効率は生成物によって異なるが、CO、$HCOO^-$、$(COOH)_2$では80～100%である。しかし、エネルギー変換効率は電解の際の過電圧があるので、反応装置などによっても異なるが、今その効率を40～50%と仮定すると、太陽エネルギーから化学エネルギーへの全変換効率を7～9%と見積もることは、近い将来に可能な値と考えても良いであろう。

(2) 選択性の向上　Cu電極で得られるCH_4、C_2H_4、C_2H_5OHなどのそれぞれの生成効率は10数%～数10%である。これを100%近くにすることができれば、化学工業原料の観点からの利用も考えられるであろう。そのためには、電解質の選択、電極触媒の設計など、生成物の選択性を向上させるための研究がさらに必要であろう。

(3) 電流密度の増大　本法を実用化するためには、高電流密度でCO_2の電解還元を行なう必要がある。そのためには次のような種々の方法が考えられる。

ⅰ）加圧下または超臨界状態での電解還元

ⅱ）多孔性電極の使用

ⅲ）ガス拡散電極の使用

ガス拡散電極についてはすでに研究が進められているが、金属板電極と多少異なった結果が報告されており、また、他の方法もこれからの課題として検討が必要であろう。

以上述べてきたことを考慮すると、太陽電池を電源とし、ガス拡散電極を用いた電気化学セルはCO_2固定用の将来的な一つのモデル系と考えられ、また人工光合成に通ずるものであろう。勿論、半導体光電極を用いたCO_2の還元はより人工光合成に近いものであるが、今回は省略する。

電気化学的な方法によるCO_2の固定化は現在その曙光が見えてきたところである。この方法が地球環境問題、エネルギー問題の解決の一手段となり得るためには、今尚一層の研究が必要であろう。

特1I17

酵素を触媒に用いる二酸化炭素の有機分子への電解固定

大阪大学工学部　米山　宏

Electrochemical Fixation of Carbon Dioxide in Organic Molecules Using Enzyenes as Electrocatalysts.

H.Yoneyama(Osaka Univ.)

1．　はじめに

CO_2の電解還元に関しては、これまでに金属電極や金属錯体触媒を用いる電解還元、あるいは半導体電極を用いる電解還元がかなり活発に研究されてきた。筆者らも、かつて半導体光カソードを用いる還元を若干検討した[1]。こんにち、電極（および電極触媒）の選択ならびに電解時の電位を制御すれば、かなりの高い反応選択性でCO_2が還元できることが明かになってきている。いっぽう、生体系のCO_2が関与する代謝過程の研究も進んできており、これを逆手に使って、CO_2の固定を行わせようとする試みが光化学・合成化学の分野で行われるようになった。筆者らは、これを電解的に行わせることを検討している。まだ研究は緒についたばかりといっても過言ではないが、酵素を触媒に用いるCO_2の固定化反応は、金属錯体を電極触媒に用いるCO_2の還元よりもカソード分極の少ない状況で、しかも有機分子内へのCO_2の固定を高選択的に行わせることができるという特徴を有していることが明かになってきた。

2．　二酸化炭素の2ケトグルタル酸およびピルビン酸への電解固定

クエン酸サイクルとそれが関連する代謝過程でCO_2が関与するものとして、クエン酸の脱炭酸による2ケトグルタル酸の生成、リンゴ酸の脱炭酸によるピルビン酸の生成があり、これらには、それぞれクエン酸脱水素酵素（ICHD）およびリンゴ酸酵素（ME）が関与している。従来の研究を参考にするとこの逆向きの反応を電解的に行わせる反応スキームとしてFig.1に示すものを考えることができる。酵素は基質へのCO_2の還元固定によって酸化されるので、それをNADPHにより再生し、生成する$NADP^+$をフェレドキシンNADP$^+$ リダクターゼ（FNR）によりNADPHに戻し、その酸化されるFNRをメチルビオロゲン（MV^{2+}）の還元体で還元再生する。これらのすべての電子授受過程がスムースに進行すれば、CO_2の固定反応は、反応基質とH^+と電子のみを消費して行わせることができる。

2ケトグルタル酸へのCO_2固定では、図1に示したスキームでFNRとNADPHを省略し、MV^+をICDHの再生に用いることができることを見出した。そして、グラシーカーボン電極を用いて得られた電解結果（Table 1）[2]から、この電解固定化反応は最適の電解条件下において100%の電流効率で起こる高選択的な反応であることがわかった。しかし、このような条件下で電解を行った場合には、電解反応はきわめてゆっくりと進行し、18時間の電解で電解電気量はたかだか2Ccm^{-2}以下であった。このように反応がおそいのは酵素におけるCO_2固定化プロセスが電解反応の律速となっていることによっている。酵素の触媒としての機能はかなり長時間にわたって継続する。ICDH1分子当り活性中心が1つあると仮定すると、ICDHのターンオーバー数はFig.2に示すように電解時間に正比例して増加し、少なくとも数千回は活性を失わずに反応に関与していることになる。MV^{2+}は2電子還元によりMV^0になり、これを元のMV^{2+}に戻すことは可能であるが、MV^0 はICDHに対する電子媒介機能はなく電解を−0．95Vよりも負電位で行うとCO_2固定反応の電流効率がかえって低下することを認めた。

2ケトグルタル酸へのCO_2固定に際して見出された「反応速度は遅いが固定化反応は高選択的に起こる」という酵素反応の特徴はピルビン酸へのCO_2 の電解固定でも認められた。電解結果を（Table 2）[3]に示す。高電流効率を得るにはFig.1に示した反応スキームにおけるFNRと$NADP^+$が必要であることを認めた。しかし、FNRと$NADP^+$を反応系から除去してもMV^0を用いるとCO_2の固定化が起こることがわかった。

3．　酵素反応の特徴

これら2例の反応から、1．酵素反応は高選択的であり、水溶液中で水素発生を起こすことなくCO_2の還元固定が起こり、2．CO_2の固定化はこれまでの金属電極ならびに金属錯体電極触媒を用いて行われてきた還元反応に比べてカソード分極が少ない状態で進行し、さらに、3．CO_2の直接還元ではなく有機分子中へのCO_2の還元的固定が起こるという点にきわだった特徴を有している。

本講演では、これらの電解固定化反応を半導体光触媒を用いて光化学的に行わせる試みについても述べる予定であるが、これらを含めた酵素を用いるCO_2の固定化については、ごく最近のレビュー[4]を参照して頂きたい。

文献

1）. Y.Taniguchi, H.Yoneyama, H.Tamura, Bull.Chem. Soc. Jpn, 55, 2034 (1982)
H.Yoneyama, K.Sugimura, S.Kuwabata, J. Electroanal. Chem. 249, 143 (1988)
2）. K.Sugimura, S.Kuwabata, H.Yoneyama, J.Am.Chem. Soc., 111, 2361 (1989)
3）. K.Sugimura, S.Kuwabata, H.Yoneyama, Bioelectrochem. Bioenerg., in press,
4）. 米山　宏、　桑畑　進、　化学工業　1990年　7月号　33〜39頁

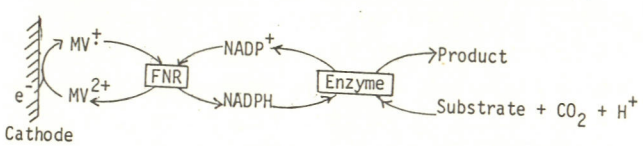


Fig. 1. Reaction scheme of CO_2 reduction using enzyme as a catalyst

Table I. Electrochemical Fixation of Carbon Dioxide in Oxoglutaric Acid To Yield Isocitric Acid[a]

E (V vs SCE)	charge (C)	C (MV^{2+}) (M)	amount produced (μmol)	current efficiency (%) apparent	net
−0.75	0.88	1.0×10^{-4}	2.77	60.6	82.8
−0.85	1.53	1.0×10^{-4}	6.65	83.9	99.2
−0.95	1.65	1.0×10^{-4}	7.33	85.7	100
−0.95	1.60	5.0×10^{-5}	7.16	86.4	93.2
−0.95	1.45	2.0×10^{-5}	6.43	85.5	88.4
−0.95	0.96	1.0×10^{-5}	3.79	76.3	78.0

[a] The CO_2-saturated electrolyte (25 mL) was 0.2 M tris buffer containing 0.2 M $NaHCO_3$, 1 unit of ICDH, and 1×10^{-2} M oxoglutaric acid. Selected concentrations of MV^{2+} are given in the table.

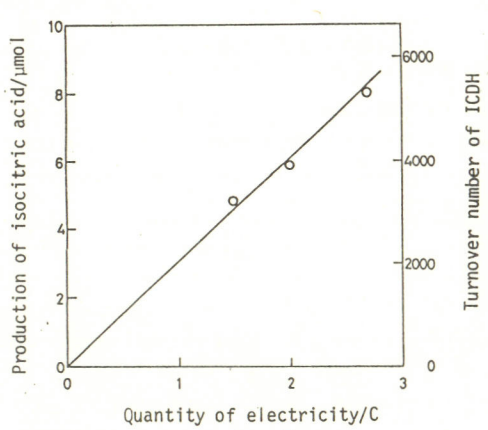


Fig. 2.

Table 2. Electrochemical fixation of CO_2 in pyruvic acid

$-E$/V vs. SCE	Charge/C	Amount of malic acid/μmol	10^4 Turnover number	Current efficiency/% apparent	net
0.75	1.82	8.14	1.4	86.3	99.5
0.85	2.33	10.52	1.9	87.1	97.2
0.95	2.57	11.98	2.2	90.0	99.3
1.10	2.09	6.47	1.2	59.7	77.7
0.95[b]	0.16	0	0	0	0
0.95[c]	1.38	0	0	0	0

[a] The electrolyte was 25 ml of CO_2-saturated 0.2 M Tris buffer solution (pH 7.0) containing 0.2 M $NaHCO_3$, 1.0×10^{-4} M MV^{2+}, 1.0×10^{-3} M pyruvic acid, 1 unit of malic enzyme, 1.0×10^{-4} M $NADP^+$, and 0.2 unit of FNR. The electrolysis time was 18 h.
[b] MV^{2+} was absent in the electrolyte.
[c] FNR and $NADP^+$ were absent in the electrolyte

CO_2の電気化学還元における均一系触媒反応

1I20 （山口大工）○小倉興太郎　右田たい子　佐伯宣成　美根賢一　辻郷幹夫

Homogeneous Catalysis in the electrochemical Reduction of CO_2

(Yamaguchi Univ.) Kotaro Ogura, Taiko Migita, Nobushige Saeki, Kenichi Mine, and Mikio Tsujigo

1．我々はCO_2の電気化学還元における均一系触媒について研究しているが、今回、不活性電極を用いた場合の金属錯体－エチレンクロルヒドリン系触媒の効果について検討した。

2．触媒溶液は、0.1M KCl水溶液に種々の濃度のコバルト(Ⅱ)－ニトロソR塩錯体とエチレンクロルヒドリンを溶解し、pHを2.5に調整したものである。この溶液にCO_2を通じて、白金電極を用いて種々の電気化学的測定を行った。電解後、気相はFIDおよびTCDガスクロで、液相は蒸留した後スチームクロマトで分析した。また、電解した後、金属錯体を単離し、そのIRスペクトルをFT-IR分光光度計で測定した。

3．図1は、金属錯体－クロルヒドリンが存在するN_2およびCO_2飽和溶液中におけるi－E曲線である。CO_2飽和溶液では、-0.3V以下の電位で還元電流が大きくなり、アノード走査で-0.3V付近に電流ピークを生じている。電解生成物を分析したところ、アセトアルデヒドが主生成物であった。5時間電解後の結果を表1に示す。アセトアルデヒドはN_2存在下でも生成しているので、クロルヒドリンに由来することは明らかである。CO_2存在下でその生成は促進されている。このことは還元電流のCO_2による増加とも符合している。表2はCH_3CHO生成の金属錯体濃度依存性を示している。クロルヒドリンのアセトアルデヒドへの転換は金属錯体の存在が不可欠であることが分かる。IRスペクトルの結果によれば、CO_2溶液の電解で金属に配位したCOOHの存在が示唆された。以上の結果から陰分極においてクロルヒドリンから塩素が脱離し、生成したCH_2CH_2OHラジカルから水素が引き抜かれCH_3CHOとなる。一方、CO_2は脱離した塩素と結合してクロルギ酸の形に還元されるものと考えられるが、詳細は検討中である。

Table 1 Results of CH_3CHO obtained[a)]

Potential(V vs SCE)		-0.3	-0.4	-0.5	-0.6	-0.7
CO_2	Charge(C)	56.1	84.9	95.4	109	125
	CH_3CHO(μmol)	25.2	42.4	66.4	36.7	40.2
N_2	Charge(C)	36.0	45.5	41.6	39.0	36.5
	CH_3CHO(μmol)	18.1	4.0	18.5	14.6	13.2

a)Electrolysis time, 5h; $ClCH_2CH_2OH$, 10mM; cobalt(II) complex, 10mM.

Table 2 Results of CH_3CHO[a)]

	Co(II) complex (mmol)	CH_3CHO (μmol)
CO_2	0	1.4
	10	25.2
N_2	0	1.3
	10	18.1

a)Electrolysis time, 5h; $ClCH_2CH_2OH$, 10mM; Potential, -0.3V.

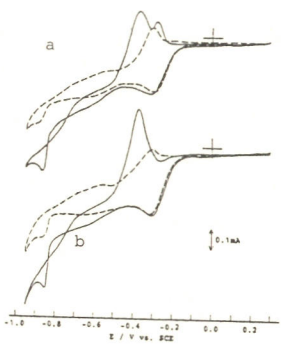


Fig. 1 i-E curves in the N_2- and CO_2-saturated solutions containing 10mM Co(II) complex. $ClCH_2CH_2OH$, (a)10mM; (b)40mM.

ニッケルサイクラムの水銀電極上での電気化学挙動と吸着挙動

1I21 （熊本大工，分子研*）○谷口　功，新福隆志，緒方茂樹，大滝仁志*

Electrochemical and adsorption behavior of Ni-cyclam on a mercury electrode

I. Taniguchi, T. Shimpuku, S. Ogata, H. Ohtaki* (Kumamoto Univ., IMS*)

1．炭酸ガスや窒素酸化物の還元反応は、環境保全や資源の有効利用の観点から益々注目されている。一方、大環状ポリアミン金属錯体は、電気化学的に容易に生成する金属イオンの異常原子価状態が興味ある触媒作用を示し[1-3]、特に、地球温暖化の主要な原因物質であるCO_2[2]やN_2O[3]の還元に有効である。本研究では、炭酸ガスの還元反応に顕著な触媒作用を示すNi-サイクラムを中心に、ポリアミン金属錯体の電気化学挙動と吸着挙動を検討した。

2．触媒化学種の電気化学的挙動はcyclic voltammetry法を用いた。吸着挙動の検討には、ボルタモグラムの吸着ピークや電気毛管曲線測定に加えて、分光化学手法も用いた。

3．Ni-サイクラムは弱酸性からアルカリ性溶液中で水銀電極を用いてボルタモグラムの測定を行うと明確な吸着ピークを示す。この吸着ピーク電位付近からCO_2やN_2Oの触媒還元反応が生じる。水銀滴下電極を用いた電気毛管曲線の測定においても-0.5 V (vs. Ag/AgCl)付近から触媒の電極上への吸着が認められた。また長光路セルを用いた分光電気化学測定から触媒種の水銀電極上への吸着自体は触媒電極反応が生じるよりもかなり陽電位側から起こることが示された。従ってボルタモグラムの吸着ピークは、弱く吸着した触媒種が還元されNi(I)になりさらに強固に電極上に吸着することによると考えられる。一方、カーボン電極上でのボルタモグラムにはこの種の目立った吸着ピークは認められなかった。

CO_2の触媒電解生成物であるCO雰囲気下でのNi-サイクラムのボルタモグラムは、N_2下とは大きく異なりCO付加錯体によると考えられる非可逆なRedox波が認められた(Fig. 1)。Ni(Ⅱ)錯体のCO雰囲気下でのUV-Visスペクトルには全く変化がないことからCOはNi(I)錯体への付加と考えられる。ここで特に、CO_2還元触媒能が低い$Ni[15]aneN_4$や$Ni[16]aneN_4$ではボルタモグラムにCO付加錯体の水銀電極への強い吸着を示すpre-peakが見られるのに対し、Ni-サイクラム($Ni[14]aneN_4$)ではそのピークがなくCO付加錯体が電極から比較的容易に脱離できることが推察された。

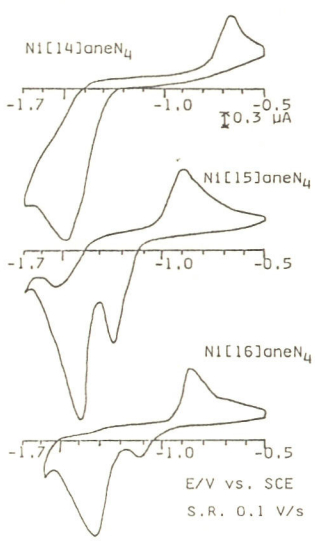


Fig. 1 Cyclic voltammograms at HMDE under CO atmosphere.

1) I.Taniguchi et al., J.Chem.Soc.,Chem.Commun.,(1986) 1814;J.Electroanal.Chem.,224(1987)199 ; 280(1990)221.
2) M.Beley et al., J.Am.Chem.Soc. 108 (1986) 7461.
3) I.Taniguchi et al.,J.Chem.Soc.,Chem.Commun.,(1990)915.

ニッケルサイクラム及びそのアルキル化誘導体による CO_2 の電解還元

1I22

東京工業大学　生命理工学部　○中村康朗・秋葉宇一・菅耕作・藤平正道

Electrocatalytic Reduction of CO_2 by Nickel Complexes of Cyclam and Alkylated Cyclams

Y.Nakamura, U.Akiba, K.Suga, M.Fujihira (Tokyo Institute of Technology)

1．目的　当研究室では、CO_2 を CO に選択的に還元する電気化学的触媒であるニッケルサルクラムを修飾固定化するために、ニッケルサイクラム及びそのアルキル化誘導体の電気化学的特性または触媒活性と構造との関係や触媒活性に対する電極表面への吸着の重要性などについて検討してきた。本報では、ニッケルサイクラムにアルキル基を導入すること、特に窒素位に導入するアルキル基の数による電気化学的特性、触媒活性や安定性への効果、吸着種と CO_2還元触媒能の関係などについて更に詳細に報告する。

2．実験　種々のサイクラム化合物は既知の方法に従って合成した。その電気化学的特性と触媒活性は、同一の pH における CO_2 および N_2 下でのサイクリックボルタンメトリーにより評価した。吸着量の測定は、吸着波のピーク面積から求めた。また、生成物の同定は DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectroscopy) により行なった。

3．結果　表1に、サイクラム環の窒素原子にメチル基を導入した化合物の構造とそのNi(I/II)に対する半波電位（$E_{1/2}$）、吸着波のピーク電位（Epre）、CO_2 に対する触媒電流のハーフピク電位（$E_{P/2}$）、そしてそのピーク電流密度（Ipc）を示す。導入するメチル基の数を増やすにつれて $E_{1/2}$、Epre は正の電位の方向にシフトしており、見かけの触媒活性（Ipc）は低下していく傾向が見られた。$E_{P/2}$ と Epreの比較すると、Ni-サイクラム、Ni-Nモノメチルサイクラムについてはほぼ同じで、吸着波の電位付近で CO_2 の還元が起こっていることを示している。Ni-Nジメチルサイクラムについては、吸着波の電位より約200mV ほど負の電位で還元が起こっており、Ni-Nテトラメチルサイクラムは吸着波の電位付近では CO_2 の還元は全く起こっていないことがわかる。また、還元生成物は、Ni-サイクラム、Ni-Nモノメチルサイクラム、Ni-Nジメチルサイクラムでは CO が生成していることが、DEMSによって確認された。

図1には Ni-サイクラムについての吸着量とピーク電流密度との関係を示してあり、吸着量に比例してピーク電流密度が直線的に増加していることが示された。

表1．種々のニッケルサイクラム錯体の電気化学的特性と CO_2 還元触媒電流密度

Ni(I)-Cyclam Structure	$E_{1/2}$ [V vs.SCE]	Epre [V vs.SCE]	$E_{P/2}$ [V vs.SCE]	Ipc [mA/cm²]
	-1.56	-1.35	-1.31	10.8
	-1.48	-1.22	-1.28	3.8
	-1.36	-1.14	-1.36	1.2
	-1.02	-0.85	-1.44	0.2

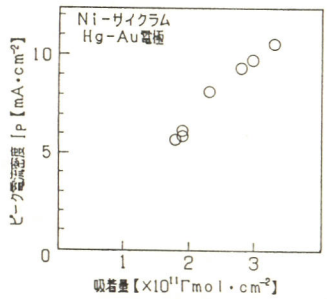


図1．ニッケルサイクラムの吸着量とピーク電流密度の関係

ヘキサシアノ酸鉄系修飾電極によるCO_2の電気化学還元

1I23

（三重大学工学部）○中出卓男，太田清久，水野孝之

Electrochemical Reduction of CO_2 by Using Hexacyanoferrate Modified Electrode

T.Nakade, K.Ohta, T.Mizuno (MIE Univ.)

1．目的：CO_2は炭素化合物の最終酸化物であり非常に安定な為、電気化学的に還元するには大きな過電圧を必要とする。そこでこの過電圧を少しでも減らし、また選択的にメタノールに還元するため、修飾電極を用いる電気化学還元を試みた。今回の実験では特に、ヘキサシアノ鉄系修飾電極について検討した。実際に、各種の膜を白金電極に修飾し、CV特性を観測した結果、RP(ルテニウムパープル）膜にCO_2還元に対する可能性が見い出せた。

2．方法：電極は、30x30mmの白金板にヘキサシアノ酸ルテニウム（$Fe_4^{II}[Ru^{II}(CN)_6]_3$）を修飾したものを用いた。修飾は、$K_3Ru(CN)_6$と$Fe_2(SO_4)_3$の等量混合溶液に白金板を浸し、電流密度40$\mu$A/cm²で定電流電解することにより行なった。$CO_2$還元はH型セルを用い、電解液は、金属錯体（M－ニトロソR塩あるいはM－チロン）とメタノールを含む0．1M KCl水溶液である。又、電解はポテンショスタットを用いて定電位で行なった。メタノールの定量はガスクロマトグラフィー（FID，PorapakQ）を用いて行なった。

3．結果：電解によって得られた結果をTableに示した。配位子にニトロソR塩を用いた場合、中心金属イオンがFe^{2+}では、pH3においてメタノールの生成が見られた。一方、中心金属イオンがCo^{2+}では、修飾電極が脱落する傾向が認められ－0．9V(vsS.C.E)で電解した際は、電解後完全に脱落していた。このことが電流効率が低い原因と思われる。配位子にチロンを用い－0．7V(vsS.C.E)で還元した場合にはFe^{2+}, Fe^{3+}においてはほぼ100％の電流効率でメタノールへの変換が可能であった。

なおCO_2のメタノールへの還元は、次式に従って進むと考えられる。

$$2CO_2+3K_4^+Fe_4^{2+}[Ru^{II}(CN)_6]_3+12H^+ \rightleftharpoons 2CH_3OH+3Fe_4^{3+}[Ru^{II}(CN)_6]_3+12K^+$$

Table　CO_2のメタノールへの還元の結果

中心金属イオン	時間 (hr.)	pH	電位 (V)	生成量 (mM)	通電量 (C)	電流効率 (%)
Fe^{2+}	7	3.0	-0.9	1.28	34.5	53.7
	7	2.3	-0.9	0.00	62.4	0.0
Co^{2+}	5	2.5	-0.7	1.44	18.1	115.4
	3	2.5	-0.9	0.38	83.4	6.6

※配位子：ニトロソR塩　電位：vsS.C.E

中心金属イオン	時間 (hr.)	pH	電位 (V)	生成量 (mM)	通電量 (C)	電流効率 (%)
Fe^{2+}	3	3.0	-0.7	0.83	9.3	114.6
	5	2.3	-0.7	1.28	21.8	84.9
	5	3.0	-0.7	1.31	16.0	118.5
	5	3.6	-0.7	0.15	15.1	14.6
Fe^{3+}	5	3.0	-0.7	1.29	18.9	98.8
	2.5	3.0	-0.7	0.78	11.5	98.7

※配位子：チロン　電位：vsS.C.E

$Co^{II}TPP$を用いた炭酸ガス電解還元

1I24 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
Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by $Co^{II}TPP$
Takashi Atoguchi, Akiko Aramata, Akio Kazusaka*, and Michio Enyo
(Hokkaido University)

緒言：$Co^{II}TPP$固定化GC(ｸﾞﾗｯｼｰｶｰﾎﾞﾝ)電極がﾘﾝ酸buffer中でのCO_2のCOへの電解還元に対して高い活性を示す事を前回報告した。今回我々は$Co^{II}TPP$の触媒活性をより詳細に検討するため、有機溶媒中でのこの錯体を用いたCO_2電解還元を行った。さらにこの系にﾋﾟﾘｼﾞﾝを加え、塩基性配位子のこの反応に及ぼす効果を検討した。以上の結果について報告する。

実験：1)電気化学的測定　3槽式電解ｾﾙを用い、Pt網およびPt線をそれぞれ試験電極および対極とした。0.3mM $Co^{II}TPP$/0.1M TBAP(ﾃﾄﾗﾌﾙｵﾛほう酸ﾃﾄﾗｰﾉｰﾏﾙﾌﾞﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑ)/DMF溶液を調製し、これをArあるいはCO_2で飽和した後、CV(ｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾓｸﾞﾗﾑ)の測定を行った。定電位電解は試験電極槽内(catholyte volume=6ml)にCO_2を吹き込みながらそれぞれの電位で2時間行った。

2)FT-IR ATRｽﾍﾟｸﾄﾙ測定　SPECTRA-TECH社製の全反射測定装置を用い、ArあるいはCO_2飽和後および定電位電解後、少量の電解質溶液を取り出し空気中で測定した。

結果と考察：1)$Co^{II}TPP$/TBAP/DMF系でのCO_2還元反応　図1にArおよびCO_2飽和後のCVを示す。Ar飽和後、$E_{1/2}$ = -0.8V(SCE)に$Co^{II}TPP/Co^{I}TPP$のredoxに帰属される可逆的なﾋﾟｰｸが観測された。一方この系をCO_2で飽和すると、-0.5V(SCE)から不可逆的な還元電流の増加が見られ、この系でCO_2電解還元が進行する事がわかった。

2)FT-IR ATRｽﾍﾟｸﾄﾙによる電解質溶液の観測　電解前の溶液をCO_2で飽和したところ、1724cm^{-1} および 1092cm^{-1}に新たなﾋﾟｰｸが観測された。前者のﾋﾟｰｸはCO伸縮振動によるものと考えられるが、その化学種の構造は現在検討中である。-1.0V(SCE)でCO_2の定電位電解を行ったところ、1702、1385cm^{-1}にｷﾞ酸と考えられるﾋﾟｰｸおよび1264、1088cm^{-1}のﾋﾟｰｸが観測された。また-1.2V(SCE)ではおもに2131cm^{-1}のCOのﾋﾟｰｸが観測された。これらの結果から、この系での生成物の選択性は電位に依存する事がわかった。

3)CO_2電解還元に及ぼすﾋﾟﾘｼﾞﾝの効果　図2に、この電解質溶液にﾋﾟﾘｼﾞﾝを$Co^{II}TPP$:py=1:1000となるように加え、ArおよびCO_2で飽和した後のCVを示す。Ar飽和後のCVにおいて、$Co^{II}TPP/Co^{I}TPP$のredoxﾋﾟｰｸの負電位側($E_{1/2}$=-0.95V(SCE))へのｼﾌﾄが観測された。これは、$Co^{II}TPP$にﾋﾟﾘｼﾞﾝが軸配位する事により中心金属の最低非占有軌道(LUMO)のｴﾈﾙｷﾞｰ準位を押し上げているためと考えられる。この系をCO_2で飽和した後のCVにおいて、-0.7V(SCE)から不可逆的な還元電流の増大が観測された。また-1.2V(SCE)における電流値はﾋﾟﾘｼﾞﾝを含まない系の5倍以上であった。$Co^{II}TPP$固定化電極において、GC表面をﾋﾟﾘｼﾞﾝ修飾すると還元電流密度が増大したが、今回の反応系においてもﾋﾟﾘｼﾞﾝは同様の効果を示した。現在この系での生成物の同定および分光学的な観測を行い、ﾋﾟﾘｼﾞﾝの及ぼす効果についてより詳細に検討中である。

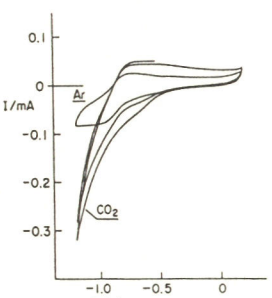


図1 E/V(SCE)

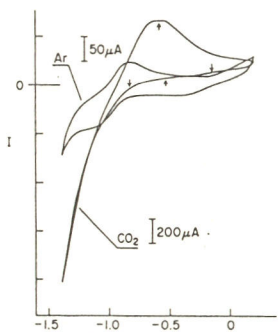


図2 E/V(SCE)

コバルト・ターピリジン誘導体高分子薄膜電極におけるCO_2還元反応

1I25 (東京農工大工・テルモ(株)*・東工大総合理工**) ○本山　晃・川瀬　一哉・小山　昇・下村　猛*・山口　秀一郎*・大坂　武男**
CO_2 Reduction at Cobalt/Terpyridine Complex-Containing Polymer Film Modified Electrodes
○A. Motoyama, K. Kawase, N. Oyama, T. Shimomura*, S. Yamaguchi* and T. Ohsaka** (Tokyo Univ. of Agr. & Tech., *Terumo Corp., **Tokyo Inst. of Tech.)

（目的）遷移金属錯体を固定した高分子薄膜被覆電極は、CO_2還元反応に対する電極触媒材料として有用であり、多くの研究報告が成されてきた[1]。本報告では、ビニル基を有するターピリジン誘導体のコバルト錯体溶存下でのCO_2還元触媒能及び、この錯体を固定した高分子薄膜被覆電極の非水溶液及び水溶液中でのCO_2還元触媒能について検討した結果を述べる。

（実験）配位子sty-tpy(4'-styryl-2,2':6',2"-terpyridine)及びそのコバルト錯体$[Co(sty\text{-}tpy)_2]^{n+}$は既報[2]に従い合成した。薄膜被覆電極は、1mM$[Co(sty\text{-}tpy)_2]^{n+}$ 及び0.1M TBAPを含むアセトニトリル溶液中で作用電極としてBPGまたはPt電極を用いて電解酸化重合により作製した。

（結果）$[Co(sty\text{-}tpy)_2]^{n+}$はアセトニトリル溶液中で、+0.26V、-0.74V及び-1.54V vs. SSCEに各々Co(Ⅲ/Ⅱ)、Co(Ⅱ/Ⅰ)、Co(Ⅰ/O)対に相当する可逆な酸化還元応答を示す。Fig.2(A)及び(B)はそれぞれN_2及びCO_2下において得られたサイクリックボルタモグラムである。Co(Ⅰ/O)対に相当する-1.54Vでの還元電流値が増加し、酸化ピークが消失していることから、この錯体はCO_2還元触媒能を有することがわかった。$[Co(sty\text{-}tpy)_2]^{n+}$の電解酸化重合時にはCo(Ⅱ/Ⅰ)対に相当する酸化還元電流値が電位掃引に伴い増加したが、Co(Ⅲ/Ⅱ)対の酸化還元応答は徐々に減少した。この電極のCo(Ⅱ/Ⅰ)対の酸化還元電流値はCo(Ⅲ/Ⅱ)対のそれより小さく、また酸化及び還元電位幅(ΔEp)は前者で40 mVであるのに対し、後者では約100 mVであった。このことから両者の膜内電荷移動速度が異なると考えられる。

Fig.3は、CO_2飽和下のDMF溶液中で対流ボルタモグラムである。Co(Ⅱ/Ⅰ)対に相当する電位で還元電流値が増加していることから、作製した薄膜被覆電極はこの錯体を均一系触媒とするCO_2還元電位よりも貴な電位でCO_2還元触媒能を示すことがわかった。

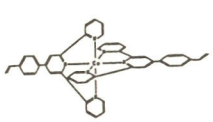


Fig.1 Structure of $[Co(sty\text{-}tpy)_2]^{n+}$

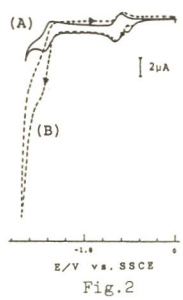


Fig.2

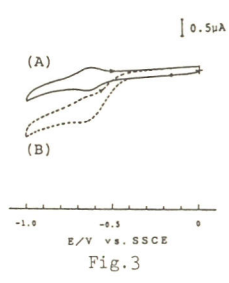


Fig.3

Fig.2 Cyclic voltammograms for dissolved $[Co(sty\text{-}tpy)_2]^{n+}$ at BPG electrode in (1mM$[Co(sty\text{-}tpy)_2]^{n+}$ +0.1M TBAP) DMF solution under (A)N_2 and (B)CO_2 atmosphere. Scan rate 10 mV/s.

Fig.3 Rotating-disk voltammograms for poly $[Co(sty\text{-}tpy)_2]^{n+}$ coated BPG electrode in 0.1M TBAP/DMF solution under (A)argon and (B)CO_2 atmosphere. (Rotation speed:1000 rpm;Scan rate:10mV/s)

文献
1) A.R.Guadalupe et al., J.Am.Chem.Soc., 110, 3462(1988).
2) A.Nakamura et al., Polymer Preprints, Japan, 37, 3637 (1988).

Pd電極を用いたCO_2の還元

1I26

（東京農工大工） ○小山 昇 ・清水 正隆 ・本山 晃 ・直井 勝彦

Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Pd Electrtode

N.Oyama, M.Shimizu, A.Motoyama and K.Naoi (Tokyo Univ. of Agr. & Tech.)

1． CO_2の電解還元反応において、最近ではメタノール、メタンなどの多電子還元生成物が生成する例が報告されている[1,2]．ここでは、水素吸蔵金属として知られるPd電極を用い、CO_2からメタノールへの電気化学的還元反応[2]について調べた結果について述べる．また、他の水素吸蔵金属としてTi電極についても同様の検討を加えた．

2． PdおよびTi電極（電極表面積=3.17cm^2）は、スパイラル状のものを用いた．各電極は、0.2M Na_2SO_4水溶液中(pH3.0)、1mA・cm^{-2}の電流密度で10時間以上カソード電解させることにより水素化し、酸処理を行ったのち、CO_2還元電解を行った．CO_2の還元電解は圧力を一定に保った密閉系にて行い、気相および液相中における生成物はガスクロマトグラフィーを用いて定量した．

3． 0.1M $NaClO_4$ および 0.1M リン酸bufferを含むCO_2飽和の水溶液(pH6.0)中において、Pd電極上での還元電解により、40.1%の電流効率でメタノールが生成した．このときメタノール生成の電流効率は電極の前処理、すなわち電極の表面状態により大きく影響されることがわかった．この電解溶液に10mMのピリジンを加えると、メタノール生成の電流効率はさらに58.7%まで向上し、ピリジンがCO_2の還元反応を促進していることがわかった．Fig.1 は、ピリジンを含むCO_2飽和の電解溶液中における、CO_2還元生成物の電流効率のpH依存性を示す．メタノール生成の電流効率は、pHが低くなるに従い減少し、逆にH_2生成の電流効率が高くなっている．このことから両者の反応は競争反応になっていると考えられる．

水素を吸蔵させたTi電極について、上記と同様の系におけるCO_2還元反応を調べた結果、Pd電極と同様にメタノールが生成することがわかった．このとき、メタノール生成の電流効率は電解の際の電極電位に大きく依存し、-1.1V vs. Ag/AgCl より負の電位では、ほとんどメタノールは生成せず、ほぼ100%の電流効率でH_2が生成した．

これまでの結果から、PdおよびTi電極におけるCO_2の還元反応において、ピリジンなどのプロトンソースや電極の水素吸蔵性がメタノール生成に関与していることが示唆された．また、メタノール以外の生成物（HCOOH, CO etc.）については、現在検討中である．

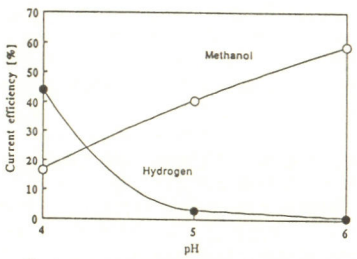


Fig.1 Relationship between solution pH and current efficiency for the formations of CH_3OH (○), H_2 (●) at Pd electrode. Soln.: (0.1M $NaClO_4$ +10mM pyridine)aq.

Table 1 Current efficiencies for the formations of CH_3OH and H_2 at Ti electrode.

Electrode	Current density / mA/cm^2	Potential / V	Current Efficiency / % CH_3OH	H_2	Total
Ti	0.5	-1.18	0.25	107.0	107.3
	0.1	-1.08	1.3	81.6	82.9
	0.01	-0.95	8.9	85.9	94.8

(0.1M $NaClO_4$ +10mM Pyridine)aq., pH6.0, Potentials vs. Ag/AgCl, 293K

References
1) K.Ogura and M.Takagi, J.Electroanal.Chem.,206,209(1986).
2) A.B.Bocarsly and C.Lin, Extd.Abst.,p.996, ECS Meeting Montreal, May(1990).

白金上reducedCO_2のFTIRによる測定

北海道大学触媒化学研究センター ○荒又 明子 延与三知夫
千葉大学工学部 古賀 修 堀 善夫

1I27

FT-IR spectrometry of the reduced CO_2 at Pt electrode and anomalous effect of Ca^{2+} ions

*Akiko Aramata, *Michio Enyo, **Osamu Koga, **Yoshio Hori(*Hokkaido University, **Chiba University)

CO_2の固定化が緊急かつ重要な今日の課題となっているが、Pt電極上のCO_2はreduced CO_2(以下red-CO_2と省略)として吸着することが知られている。この吸着種は吸着COと考えられているがそれをin-situ反射赤外分光法(IR)で確認すること、その吸着種の特性を明らかにすること、さらにCO_2からの吸着COがCa^{2+}イオンの影響を強く受けたのでCO_2からの吸着COについてもその効果を観測することなどによりCO_2固定化への知見を得ることを目的とする。

【実験】 IR分光計にはPerken-Elmer1720X FT-IRを用いた。IR窓は厚さ3mmのSi、試験極は1μmアルミナ光学研磨したPt、参照電極はSCE、対極はPtネット、測定は室温であった。0.1MH_2SO_4又はそれにCa^{2+}イオンを微量添加した溶液にN_2又はCO_2ガスを導入してcyclic voltammogram(CV)やIRスペクトルの観測を行った。以下断わらない限り電極の電位を0.05V(vs.RHE、以下省略)に5～10分間保ったのちのスペクトルを比較検討した。

【結果と考察】 in-situ IRスペクトルの電位依存性とCa^{2+}イオン効果を図1に示す。図から明らかなように吸着COがスペクトルを与える波数領域にCO_2からのスペクトルが観測されたので、CO_2から生ずるred-CO_2は吸着COであろうと推定した。このスペクトルはE>0.6Vで消滅し、正電位方向から電極電位を0.4Vにもっていっても0.4Vではスペクトルは現れなかった。これはCO_2が還元されるのは吸着水素領域またはそれより負電位においてであることを示している。red-CO_2スペクトルの特徴はスペクトル巾が広いことである。また、Ca^{2+}なしでは半値巾は14cm^{-1}であったがCa^{2+}添加により～19cm^{-1}と広く、COよりのCO吸着に比べてスペクトルが10cm^{-1}長波長側にあり、Ca^{2+}イオンの効果が大きい。これらはred-CO_2の吸着エネルギーがCOよりの吸着COよりも小さいからであろう。$10^{-3}MCa^{2+}$の0.1MH_2SO_4への添加で0.05Vにおいて-30cm^{-1}のスペクトルシフトが観測された。Ca^{2+}イオンが電極に吸着してred-CO_2の吸着量が減少していることも観測された。Ca^{2+}イオンの添加によってCVの様子に変化がなかったので、Ca^{2+}は電子移行を伴った吸着種でないと推測されるが、Ca^{2+}によってred-CO_2の吸着速度は低くなっていた。これはred-CO_2が吸着する際Ca^{2+}との置換型吸着が起こるがCa^{2+}はred-CO^2の近傍にあると考える。電位がプラスになるとCa^{2+}は電極より斥力を受け、Ca^{2+}と共にred-CO_2も電極界面から離れる。従って、{電極-CO-Ca^{2+}}という吸着構造を推定する。この考えによって、スペクトルがCa^{2+}の添加によってより長波長方向にシフトすることなども説明されうる。

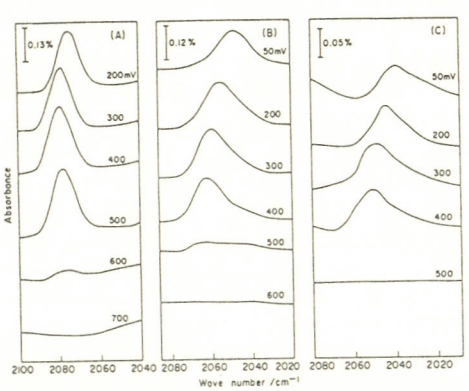


図1. reduced CO_2のスペクトルとそのCa^{2+}イオン依存性。図中の数字は電極電位。(A)0.1MH_2SO_4 (B)$10^{-4}MCaF_2$+0.1MH_2SO_4 (C)$10^{-3}MCaSO_4$+0.1MH_2SO_4

1I28

吸着COをモニターとした反応追跡－白金におけるH_2, NO_2^-電極反応－

北海道大学理学部　○喜多英明，葉　深，杉村恭子

H_2 and NO_2^- electrode reactions monitored by adsorbed CO

H.Kita, S.Ye and K.Sugimura

目的　C_1化合物の電気化学的酸化において吸着COは阻害種として働く。本報ではあらかじめ吸着COで被覆した表面で、H_2やNO_2^-の電極反応を行なわせ、吸着COの阻害効果を明らかにするとともに、これら電極反応の反応機構に関する新しい知見をえることを目的とした。

方法　電極は白金線（多結晶）を使用し、セルは3極室のものである。溶液は1M $HClO_4$であり、測定は通常の電気化学的方法を用いた。電位はすべて可逆水素電極に照合した値である。吸着COは主に50mVで吸着させた。

結果

1）水素電極反応　不可逆的に吸着したCOはH_2のイオン化反応を完全に阻害する。興味あることは、H_2酸化の電位領域（50mV）にありながら、還元電流が流れ、その値はN_2雰囲気下で吸着COなしの電極で観測される値（H_2発生反応）と等しいことである。電位をより正にすると、約300mVから急激にH_2イオン化の電流が流れ出す。これは吸着COの僅かな部分が酸化除去されることによって生じた空サイトが反応点となるためである。

一方電位を50mVより負にすると、約100mV 負側にシフトしてTafel線が成立する。このTafel線をCOの吸着率θの関数としてとして測定すると、交換電流密度はθとともに減少し、$(1-\theta)$に比例することがわかった。このことから吸着COは単にblocking effect を示すのみであると結論される。しかし Tafel slope の値は$\theta > 0.8$で急激に増加し、約60mVに達した（図1）。このことは水素電極反応の反応機構が変化したことを示す。on top H 同志の再結合からon top H とH^+(d.l.)の反応への変化、あるいは吸着CO の近距離相互作用などが考えられる。

2）NO_2^-還元反応　吸着COで覆われた電極をN_2バブリング下の溶液に浸しNO_2^-(1mM)を導入すると、$\theta = 1$であるにも拘わらずNO_2^-の還元電流が流れる。このときのボルタモグラム（第1波）をとると図2、曲線3となり吸着COの存在が確かめられる。しかしその酸化ピークはブランク溶液のときより（曲線1）、大幅にシフトし、0.5Vで吸着させたCOのもの（点線）とほぼ一致する。さらにNO_2^-を除くと（曲線3）、ふたたびブランク溶液のときの値にもどる。このように酸化ピークの位置は可逆的に変化するが注目すべきことは、図中矢印部分の吸着COが失なわれていることである。Tafel plotについても述べる。

図1

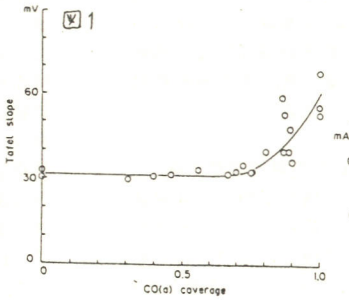
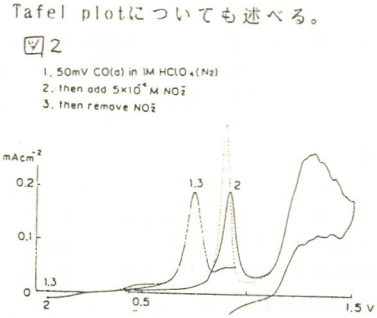


図2



ZnSクラスターを光触媒とするCO_2の二電子還元に及ぼす無機イオン対の効果

1I29

（阪大・工）　金本正洙・白上　努・朴　鐘震・○柳田祥三

Effect of SH^- and $H_2PO_2^-$ Ions on ZnS-catalyzed Photoreduction of CO_2

K. Kanemoto, T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida (The Univ. of Osaka)

1．我々は既に、クラスター状超微粒子ZnSを光触媒とする脂肪族ケトン類の二電子還元反応において、硫化物イオン(S^{2-})と亜硫酸イオン(SO_3^{2-})あるいはS^{2-}と次亜リン酸イオン($H_2PO_2^-$)の無機イオン対を電子供与体に用いるとケトンからアルコールへの光二電子還元反応が高効率に進行することを見いだし既に報告した[1]。そこでこれらの反応系を利用してCO_2の二電子還元を試みたところ、既に報告した[2]ように電子供与体にS^{2-}と$H_2PO_2^-$の無機イオン対を用いた場合に反応が効率よく進行した。そこで本反応系におけるさらなる詳細を無機イオンの反応に及ぼす効果を中心に検討したので、その結果を報告する。

2．触媒のクラスター状超微粒子ZnS(ZnS-0)は、$ZnSO_4$水溶液とNa_2S水溶液(共に0.05M)を0℃、Ar雰囲気下にて激しく撹拌しながら等量混合することにより調製した。光反応は、ZnS-0(25 μmol)、電子供与体としてNa_2S(0.24 M)とNaH_2PO_2(0.35 M)を含む水溶液2 ml中にCO_2ガスを吹き込み、その溶液(pH=7)を500W高圧水銀燈で光照射(>290nm)することにより行った。反応生成物はHPLC·GCにより同定·定量した。

3．ZnS-0によるCO_2の光還元反応の結果、水素発生と共に効率よくギ酸が生成することが判った。また少量のCO生成も確認した。しかしながら、この高効率なCO_2還元反応は$H_2PO_2^-$あるいはSH^-どちらか一方の存在では進行せず、共存して初めて起こることが判った。そこでそれぞれの無機イオンの効果について検討した。まず、$H_2PO_2^-$は電子供与体として働き、正孔で酸化されて定量的に亜リン酸(HPO_3^{2-})になることが判った。そしてHPO_3^{2-}の生成にほぼ同伴して光還元生成物が生じた。酸化、還元の電子収支もよく一致した。次にSH^-の反応に及ぼす効果を発光スペクトル及び反応より検討した。図1に0.35M $H_2PO_2^-$及びそれに種々の濃度のSH^-を添加したときのZnS-0の発光スペクトルを示す。$H_2PO_2^-$のみの場合、320nmに見られるバンドギャップ発光の他に420nm付近に格子欠陥あるいは不純物に由来すると思われる大きな発光がみられた。この420nm発光はSH^-の添加によって徐々に消光され、0.24 M のSH^-の添加でほぼ完全に消光されることが判った。同様に上記の条件で反応を行った結果を図2に示す。反応においても添加するSH^-の濃度の増加にともないギ酸生成量及び反応の初期速度は増加し、そして0.24 M のSH^-の添加で飽和する傾向があった。以上の発光消光とギ酸生成量及び反応の初期速度の増大は互いに相関関係があると考えられる。これらのことからSH^-の添加によって効率よく反応が進むのは、SH^-によってS欠陥等の表面準位の生成が抑制され、より卑な電位すなわち伝導帯準位から電子移動が行われるためか、あるいはクラスター表面に吸着したCO_2及びSHのHが反応に関与するためと思われ、現在さらに検討中である。

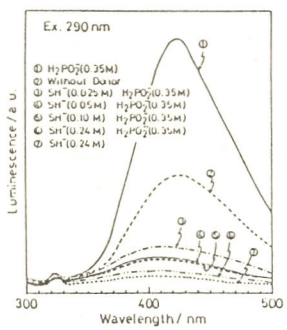


Fig. 1. Emission spectra of ZnS-0 in the presence of various electron donor.

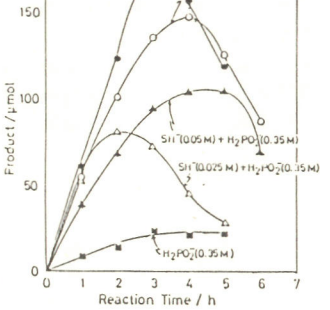


Fig. 2. Effect of SH^- on ZnS-catalyzed photoreduction of CO_2 to formate.

1)S. Yanagida et al., J. Phys. Chem., 1990, 93, 2576.
2)M. Kanemoto et al., Chem. Lett., 1990, 931.

アモルファスＳｉＣ薄膜を用いた光電気化学的炭酸ガス還元

1I30　（東京大学工学部）罗 瑾・○橋本　和仁・藤嶋　昭

Photoelectrochemical CO_2 Reduction using Amorphous SiC

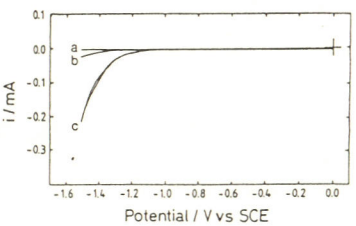
J. Rao, K. Hashimoto, A. Fujishima (Fac. Eng. Univ. Tokyo)

序）　半導体電極を用いた光電気化学的炭酸ガス還元は多くの研究がなされてきた。これまで用いられてきた半導体はｐ型のＧａＰ、ＧａＡｓ、ＣｄＴｅ、ＩｎＰなどであり、また、得られる還元生成物は一酸化炭素、蟻酸、シュウ酸などであった。今回我々は、光ＣＶＤ法により作製したアモルファス構造を持ったｐ型ＳｉＣ薄膜を光電極として用いることにより、炭酸ガスの主還元生成物としてメタノールを得ることができたので報告する。

実験）　ｐ型アモルファスＳｉＣ薄膜は光ＣＶＤ法により作製した。セルは、Pyrex製のＨ型構造のものを用い、カソード極とアノード極はイオン交換膜（セレミオン）で仕切った。電解質は２回再結晶した $KHCO_3$ または Na_2SO_4 を用いた。0.1M($KHCO_3$)あるいは0.05M(Na_2SO_4)の電解質水溶液を炭酸ガスあるいは、窒素ガスで３０分間バブリングし、その後ポテンシオスタットで電極電位を一定に保ちながら電解を行った。光源は500Wのキセノン燈を用いた。電極作製に使用してたエポキシ樹脂に光が当たらないようエポキシ樹脂はテフロン膜で覆った。生成物分析にはガスクロマトグラフィー、スチームガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーを用いた。

結果）図１に電解質として $KHCO_3$ 用いたときの電流電位曲線を示した。図中の曲線でａは炭酸ガス飽和水溶液で暗中、ｂは窒素ガス飽和水溶液で光照射時、ｃは炭酸ガス飽和水溶液で光照射時のものである。図より炭酸ガス飽和水溶液では光照射時 -1.1V vs.SCE付近より還元電流が流れることがわかる。窒素ガス飽和溶液の場合は-1.3V vs.SCEより貴な電位領域では光電流は殆ど流れなかった。いくつかの異なる電位で還元生成物を分析した結果、主生成物は水素であり炭酸ガス還元の生成物としては、メタノール、メタン、一酸化炭素が得られた。蟻酸、シュウ酸は殆ど検出されなかった。興味深いのは、炭酸ガスの還元生成物のほとんどがメタノールである点である。流れた全電流に対するメタノールの生成電流効率は、$KHCO_3$ 溶液中では-1.5V vs SCEで１５％（２０％を越えた膜もあった）,Na_2SO_4 溶液中で-1.0 V vs.SCEで約１７％ であるが、これを炭酸ガス還元に使われた電流に対する割合で表すとそれぞれ８１％、８５％と非常に選択的にメタノール生成が起きていることがわかる。すなわち、炭酸ガスの水溶液中の濃度を高めるとアルコール生成の電流効率を更に高めることが可能であると予想できる。そのためには高圧セルを用いるか、または溶液を低温にすることが適当であると考え、現在検討中である。また、単結晶のｐ型ＳｉＣを光電極として用いたときは光電流量が非常に小さく、かつ還元生成物は殆ど水素であり、炭酸ガスの還元生成物は検出できなかった。

図１　アモルファスｐ型ＳｉＣ薄膜電極の電流電位曲線（0.1M $KHCO_3$ 中）



アルコール発生に適した電極の設計

1I31　（東京大学工学部、#分子科学研）○橋本　和仁・罗 瑾・#長嶋　雲兵・藤嶋　昭

Design of Electrode for Alcohol Production from CO_2

K. Hashimoto, J. Rao, #U. Nagashima, A. Fujishima　(Fac. Eng. Univ. Tokyo, #Inst. Mol. Sci.)

序）　従来、炭酸ガスの電気化学的還元反応は数多く研究されてきた。その結果、生成物はカソード極に用いる金属材料や、電極電位に大きく依存し、一酸化炭素、蟻酸、シュウ酸などが得られることが知られていた。しかし、還元生成物が電極金属の種類や、電位にどの様に依存するかは、現象論的に解っているだけであった。　ところが最近になり、この分野には著しい進展があった。まず、銅電極をカソード極として用いて、炭酸ガスを飽和した水溶液を還元すると、選択的に８電子還元がおき、メタンガスが非常に高い電流効率で生成することが堀らにより発見された。さらに、生成物の電極材料、電極電位による変化を統一的に説明する分子論的反応機構が坂田らにより提出された。これにより、ある特定の還元生成物を得るのに適した電極材料が予想することが可能になってきた。

我々は、これらの研究結果を基に、アルコール発生に適当な電極を探索した。その結果、酸化銅が構造的、エネルギー的要因の両方の条件を満足し、電極材料として適当であることが予想された。さらに、これらは半導体であるから、ｐ型材料を用いると光照射下で、炭酸ガスと水からアルコールを作ることが可能となる。本報告ではｐ型酸化銅を光電極として用いた炭酸ガス還元について述べる。

実験）　ｐ型酸化銅電極は99.994％の銅板を電気化学的に酸化することにより得た。酸化銅には CuO、Cu_2O の２種類があるが、いずれもｐ型半導体性を示す。その他の実験条件は前の報告と同様である。

結果）　銅板を電気化学的に酸化することにより、２価の酸化銅(CuO)を得ることができる。これは0.1M$KHCO_3$溶液中では-0.2V vs. SCE付近でCu(II)→Cu(I)、-0.4V vs.SCE付近でCu(I)→Cuの還元が起こる。そこでこの電極を用いた炭酸ガス還元では、電極自体の還元反応、水の還元反応、炭酸ガスの還元反応の３種類の反応が競争する。-0.3V vs.SCEで炭酸ガス飽和溶液を光照射化で還元すると、反応の初期は約40%の電流効率でメタンが発生した（図１）。また、反応を長時間行うと、70～80％の電流が電極自体の還元に使われた。しかし、表１に示したように炭酸ガスの主還元生成物はメタノールであった。また、興味深いことに効率は半分ほどであるが暗中においても炭酸ガス還元が進行した。

図１光照射初期のCH_4発生速度と効率（●：発生量、□：電流効率）

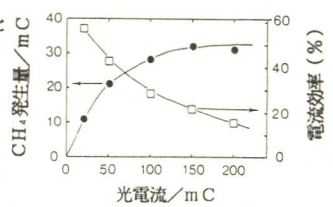


表１　電解還元生成物の電流効率（-0.3V vs.SCE、0.1M $KHCO_3$ 中）

条件	電流効率／%						
	全電荷	CO	CH_4	CH_3OH	$(COOH)_2$	HCOOH	計
光照射（CO_2飽和）	2.1C	---	1.03	22.5	t	t	23.3
光照射（N_2 飽和）	1.8C	---	---	---	t	t	～0
暗中　（CO_2飽和）	2.1C	---	0.14	12.9	t	t	13.0

遷移金属・ターピリジン誘導体－NAFION膜固定電極を用いた溶存CO_2・O_2ガス分離の検討（I）

1I32 （テルモ㈱技術開発本部）下村猛、°曽根厚、山口秀一郎、牛沢典彦（東京農工大・工）小山昇、本山晃、川瀬一哉（理化学研究所）金子正夫

Electrochemical reduction of CO_2 and O_2 with transition metal-terpyridine derivative complexes - NAFION coated electrodes

T.Shimomura, °A.Sone, S.Yamaguchi, N.Ushizawa (TERUMO Co., Ltd.) N.Oyama, A.Motoyama, K.Kawase (Tokyo Univ. of Agr. & Tech.) M.Kaneko (Inst. of Phys. & Chem. Res.)

1．目的 CO_2の還元電流は、従来水溶液中では溶存酸素の還元反応および水素発生が起こるため観測が困難である．CO_2直接電解の研究は、近年の地球環境問題のみならず電流法CO_2センサの開発においても重要である。最近Abrunaらは、非水溶媒においてCo-ターピリジン系電解重合膜を用いた電気化学的CO_2還元挙動を報告した(1)。我々は、固体電解質・Nafion膜中に遷移金属（Ru）-ターピリジン(2,2':6',2"-terpyridine=tpy)系錯体を固定した電極を用いて、水系におけるCO_2還元電流の応答を検討した。

2．実験 ターピリジンと塩化ルテニウムをエタノール／H_2O（4：1）中において9時間還流することにより、ルテニウムターピリジン錯体（$[Ru(tpy)_2]^{2+}$）を合成した。種々の濃度で錯体を溶解させたNafion溶液（Aldrich）を、等方性グラファイト(EG51)電極基体上に滴下・乾燥させることにより、膜厚10～100μmの被覆電極を作製した。そして、50mMリン酸塩緩衝溶液、pH 7.38(154mMNaCl)、三電極式電解セルを用いて、サイクリックボルタンメトリー及びアンペロメトリーにより電気化学挙動を検討した。

3．結果 作製した電極を用い、N_2、CO_2、O_2それぞれのガス飽和溶液中で測定したサイクリックボルタモグラムを図1に示す。CO_2下では－1.4V（vs. SSCE 飽和塩化ナトリウム甘汞電極）にCO_2還元電流と思われるショルダーが観測された。N_2下では、水素発生が抑制されて電位窓が負側に広がっており、O_2下では－0.6V付近にO_2還元電流ピークが見られた。次に、－1.4Vにおいて定電位電解を行ない、N_2ガスベースでPCO$_2$、PO$_2$を独立に変化させた時の定常電流応答を図2に示す。PCO$_2$に依存した還元電流は、O_2還元電流に比較すると感度比にして10倍以上の応答を示した。このことから水溶液中におけるCO_2の電解還元および、固体型電極を用いた電流法によるCO_2測定が可能になると期待される。更にCO_2・O_2還元電流の分離に関し、Nafion膜の厚さ、膜中の錯体濃度ならびに他の錯体配位子についての検討結果を報告する。

(1) A.R.Guadalupe et al., J.Am.Chem.Soc., 1988, 110, 3462

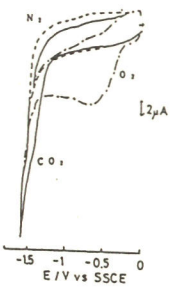


図1 $[Ru(tpy)_2]^{2+}$／Nafion膜電極における サイクリックボルタモグラム
A=0.018cm² v=50mv/sec.

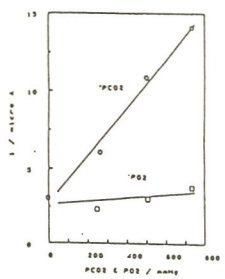


図2 PCO$_2$、PO$_2$変化に対する還元電流値の変化 印加電圧 －1.4V(vs. SSCSE)

アスコルビン酸－N,N,N',N'－テトラメチル－p－フェニレンジアミン系で観察される触媒電流．

2I02 （千葉大・工） 小林裕幸，°赤嶺 寛，島崎泰成，大川祐輔，大野隆司

Catalytic Currents in the System N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylenediamine/Ascorbic Acid.

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

1．目的

アスコルビン酸（AA）の電極反応が，ゼラチンの吸着により完全に抑制されてしまうことが知られている．これにTMPPDを加えると，二つの異なった機構によりAAから電極への電子移動が可能になる興味ある結果を得たのでここに報告する．

2．方法

実験には，金電極を作用極とする回転ディスク電極法（RDE）を用いた．電解液には，支持電解質として 0.5 mol·dm^{-3} KNO_3，緩衝剤として 0.13 mol·dm^{-3} K_2CO_3，0.13 mol·dm^{-3} H_3BO_3 を用い，NaOH，あるいは HNO_3 を添加して目的の pH に調節した．実験はすべて窒素雰囲気下，温度25℃で行った．

3．結果

Fig.1は，ゼラチンでAA[2.5×10^{-3} M]の電極反応を不活性にした系に，TMPPD[5.0×10^{-4} M]を加えた場合のRDEによる測定結果である．ここで，酸化波は二段で観察できる．一段目の波高はTMPPDの濃度に比例して増加し，すでに報告されているように触媒電流で説明される(1)．

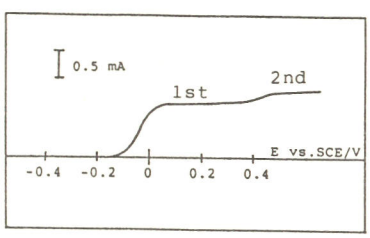


Fig.1 Oxidation of ascorbic acid in the presence of TMPPD on RDE.
f = 1000 rpm, pH 9

アスコルビン酸とTMPPDそれぞれの濃度における Levich の式から理論的に求まる拡散限界電流値をそれぞれ i_A, i_T とし，実際に得られる電流値を I として，Index = $(I/(i_A+i_T))$とする．さらに，それぞれのTMPPDの濃度において得られる Index値をTMPPDの濃度に対してプロットしたグラフがFig.2である．TMPPDの濃度が高くなるにつれて Index の値が1.0に近づいていることより，二段目の酸化波の電位域ではアスコルビン酸がTMPPDと共に電極反応に参加していることが明らかになった．電極上に吸着したTMPPDを介してAAからの電子移動が起こっていると仮定すると，Fig.2はTMPPDの吸着等温線と見なすことができる．この場合のLangmuir吸着等温式の吸着係数は，6.0×10^4～2.0×10^5 (M^{-1}) 程度であった．

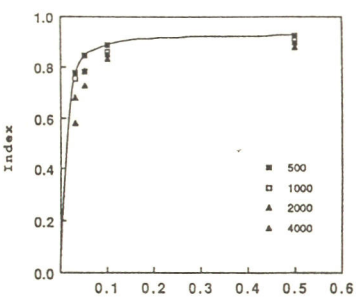


Fig.2 Dependence of the second wave height divided by the diffusion-limited current on the TMPPD concentration. pH 9

1)H.Kobayashi, T.Ohno, S.Mizusawa, Z. Phys. Chem. (N F), 148, 125(1986)

白金電極における吸着ＣＯの表面拡散

2I03

北海道大学理学部　○喜多英明，葉　深，杉村恭子

Surface diffusion of adsorbed CO on Pt electrode

H.Kita, S.Ye and K.Sugimura

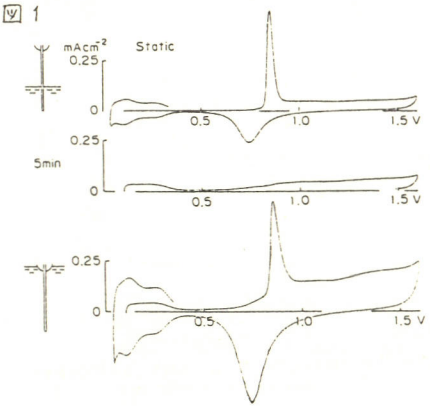
目的　吸着COの性質を知る目的で今回は白金電極における表面拡散を調べた。その結果、室温ではまったく表面拡散は起こらなかったのでこれについて報告する。

実験　電極は白金線（多結晶）もしくは単結晶の(111)、(100)、(110)、(322)である。セルは3極室型のものであり、溶液は1M $HClO_4$である。電位はすべて可逆水素電極に照合した値である。COの吸着は溶液中0.1V、0.5Vおよび気相中で行なった。

結果

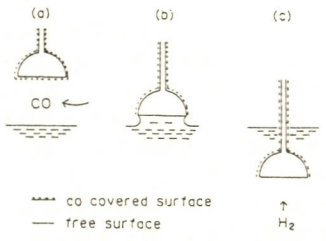
1）白金線　結果の一例を図1に示す。まず1M $HClO_4$ 中に浸した白金電極を0.1Vに保持しCOを通気して吸着させる。N_2通気によって完全に溶存COを除去してから、電極の一部を気相に露出させ溶液を静止状態として電位走査させる。このときえられるボルタモグラム(上)から溶液に浸っている部分の吸着CO が酸化除去されていることがわかる。このまま5分放置してふたたび電位走査させても吸着COのピークはまったく現われない(中)。引き続き電極を全て溶液に浸し電位走査すると吸着COの酸化ピークがふたたび現われる(下)。上・下の酸化ピーク面積の和が飽和吸着のCO酸化ピークのそれと一致することから、露出部に残った吸着CO が5分間放置しても拡散していないことがわかる。放置時間を1時間としても同じであった。この結果は気相中(UHV)の結果[1]と一致しない。なお本実験では微量O_2の混入に注意する必要がある。

図1



2）単結晶　直径約 3mmの単結晶から特定面を切り出した電極について、気相中でCOを吸着させ（図2a）、特定面を溶液と接触させる（同図b）。この状態で上記と同様な実験を行なったところ、調べた特定面のすべてについて、吸着COの表面拡散は認められなかった。

図2



このことは、ガス電極反応などにおいて溶液を攪拌しながら反応を行なわせなければならないとき、特定面以外を殺す方法として有用である（同図c）。

1)J.E.Reutt-Roby et al. Phys.Rev.Lett., 61 (1988) 2778

白金単結晶電極における構造敏感な吸着水素と構造不敏感な水素電極反応

2I04

（北大理）喜多英明、○葉深、杉村恭子

Structure sensitive H(a) and structure insensitive hydrogen electrode reaction on Pt single crystal electrode

H.Kita, S.Ye and K.Sugimura (Dept. of Chem., Hokkaido Univ.)

目的：電気化学の古典として、水素電極反応は研究されている．しかしいくつかの未解決の問題が残されている。たとえば、白金極表面上で観測される速度論は水素吸着率がゼロに近い状態でのものであるが、実際は飽和吸着である。本研究では規定された表面構造をもつ単結晶電極を使い、吸着水素と水素電極反応の関係をまとめて検討し、安定に存在する吸着水素は水素発生及びイオン化反応に関与しないことを明らかにする。

実験：白金単結晶電極はClavilierの方法[1]により当研究室で作成した。実験直前に、1000℃の酸素ガス炎で数秒間アニールしてから、これを純水にクエンチし、外部からの汚染を防いだ。注目する単結晶面のみを溶液に接触させ(dipping法，CO被覆法)、通常の電気化学的手法によって測定を行なった。

結果：

1) 吸着水素原子：吸着水素ボルタモグラムは結晶面及び溶液のpHによって著しく異なる．図1に示すように(0.5MH_2SO_4)単結晶の面方位の変化とともに吸着水素は系統的に変化していることがわかる。

2) 水素発生反応：水素平衡電位より負電位側へ陰分極すると、水素発生による電流が流れる。Tafel線の傾斜は 30mVの値を示すが、吸着水素と対照的に、水素発生反応速度の結晶面による違いは認められない。

3) 水素イオン化反応：前の講演で紹介したCO被覆法で測定した白金単結晶面における水素イオン化反応(水素飽和のH_2SO_4溶液)の結果は図2のように、面による水素イオン化の速度の違いは認められなく、多結晶電極と同じで、水素イオン化反応のTafel係数は約2ぐらいである。

4) 以上の結果から、安定に存在する吸着水素原子は水素発生反応の中間体でありえなく、第二の吸着水素原子の存在が考えられる。この水素として面に共通なon-top 吸着の水素原子がもっとも適当である。

Fig.1

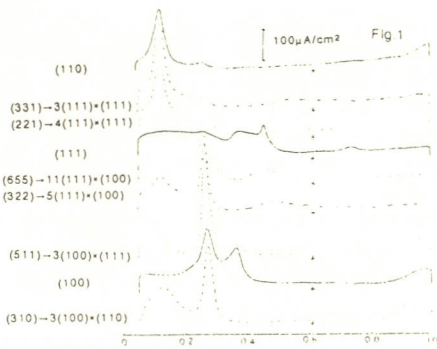
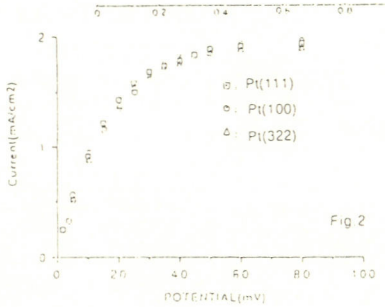


Fig.2



[1] Clavilier, et al., J.Electroanal. Chem., 107 (1980)205

2I05

白金単結晶電極における吸着水素のpH依存性

（北大理）喜多英明、○葉深

pH dependence of hydrogen adsorption on Pt single crystal electrode

H.Kita and S.Ye (Dept. of Chem., Hokkaido Univ.)

目的：電極反応の詳細を明らかにするためには、規定された表面構造をもつ金属単結晶電極を使って、原子レベルで研究する必要がある。本研究では、吸着水素の状態を明らかにするために、酸性、中性及びアルカリの領域にわたって吸着水素のpH依存性とアニオン吸着の効果についてまとめて調べた。

実験：白金単結晶電極はClavilierの方法により当研究室で作成した。1000℃の酸素ガス炎で数秒間アニールしてから、純水中にクエンチし、外部からの汚染を防いだ。リン酸塩(25mM)、ホウ酸塩(10mM)及び炭酸塩(25mM)標準緩衝溶液をそれぞれのpH領域で使用した。イオン強度を維持するためには各緩衝溶液に $LiClO_4$ を 0.25Mまで添加した。注目する単結晶面のみを溶液と接触させ、電位走査法で実験した。

結果：

1) 酸及びアルカリ溶液の吸着水素：吸着水素は液性及び結晶面によって著しく異なる[1]。Pt(111)面において、全吸着水素の三分の一を占める強吸着水素はpH及びアニオンの存在によって著しく変わるが、弱吸着水素がはほとんど依存しない。他の結晶面の結果もまとめて報告する。

2) アニオン影響：中性領域で研究するためには、pH緩衝液を使わなければならないが、緩衝溶液中にアニオンが多量含まれているため、まずその影響を調べた。Pt(111)面の吸着水素はアニオンに非常に敏感であり、0.5M H_2SO_4 に H_3PO_4 を小量ずつ添加すると、硫酸中の特徴的なスパイクがだんだん小さくなり、ピーク電位も正側にシフトし、リン酸根と硫酸根の濃度比が約 1:4の時、スパイクが完全になくなる（図1）。吸着した硫酸根はリン酸根で置換されると考えられるが、水素波の形はほとんど変わっていない。ほかに ClO_4^- 、炭酸根などの影響についても検討する。

3)中性領域の吸着水素：pH緩衝溶液で溶液のpHを変化させて、吸着水素を電位走査法で観察した（図2）。弱吸着水素は大きく変化するのに対して，強吸着水素の変化は相対的に小さい．

[1]H.Kita and S.Ye, J. Electroanal. Chem., in press

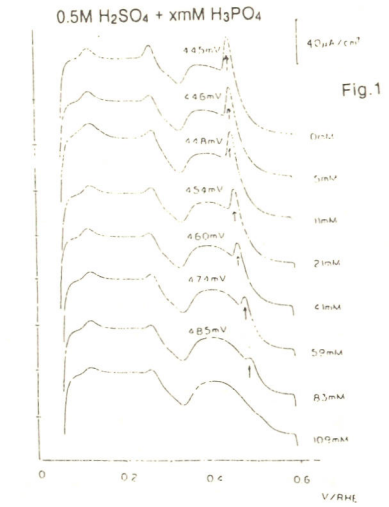


Fig.1

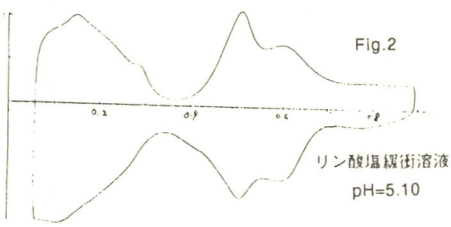


Fig.2

白金単結晶面上へのＢｉ ａｄ-ａｔｏｍの吸着挙動

2I06

山梨大学工学部　○古屋長一，荒川克治

Electrochemical behavior of Bi ad-atom on Pt single crystal surfaces

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

［目的］白金単結晶電極上でのCu,Cd,Pb ad-atomの吸脱着挙動をボルタモグラムの測定から調べた[1]。その結果，表面白金原子の配位数が大きいと，これらのad-atom の吸着エネルギーも大きい傾向があることを報告した。この結論が他種のad-atomについても適用可能かを調べるために今回は原子サイズがPtより大きく，サイト数３のBi ad-atomについて検討した。

［実験］種々の白金単結晶面を表面ディッピング法によりボルタモグラム(sweep rate 50 mV/S)を測定した。原子的平滑面とする前処理は単結晶電極を1500℃で5秒間加熱後、H_2ガス中で冷却する方法とした。電解液は、5×10^{-5}M Bi^{2+} + 0.5M H_2SO_4 aqを使用した。

［結果］種々の白金単結晶面での卑側，貴側に掃引したボルタモグラムをそれぞれFig.1、Fig.2に示す。Bi ad-atomは表面原子の配列の相違により、異なる吸着波、脱着波を与えることが分かる。配位数(CN)との対応を求め，それぞれ図中に示した。

吸着波は(111),(100)近傍の面について明瞭に現われている。これらの結果は(111)テラス（配位数９）への吸脱着を、(100)テラス(配位数8)への吸脱着が明確に起こることを示している。

脱着波において(311),(310)を中心とする0.91V付近に現われるピークは、(100)ステップあるいは(111)ステップの配位数７、６の白金原子への脱着に対応している。配位数とピーク電位（吸着エネルギー）の関係はCu,Cd,Pb ad-atomにおいては、配位数が大きくなるほど、ピーク電位が貴側にシフトした。しかし，Bi ad-atom では(111)のピーク電位が最も小さいという特異な結果である。これはBi ad-atomはPtより大きく３サイト吸着するためと考えられる。

1)荒川，古屋，電化第56回大会要旨集，P.1(1989)；電化秋大会要旨集，p.7(1989)；古屋，荒川，電化第57回大会要旨集，P.47(1990)

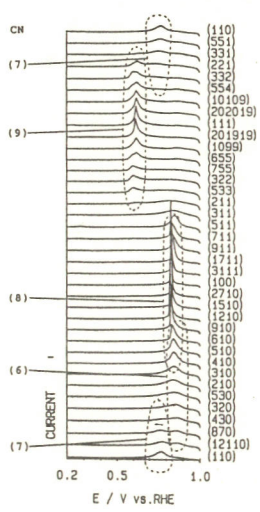


Fig.1

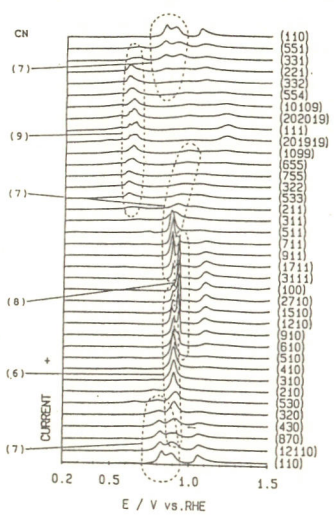


Fig.2

ガス拡散電極を用いる窒素固定

2I07

山梨大学工学部　○吉羽　洋、古屋長一

Nitorogen Fixation on gas-diffusion electrodes

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

［目的］フタロシアニン（Pc）を担持したガス拡散電極を用いて窒素を電解還元することにより、穏和な条件下でアンモニアを生成することが可能であった。前回までの報告では、Pcの中心金属や電解液の液性、また電解電位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示した。電流効率が最も大きかったのはZn-Pcを用い-1.0Vで電解を行なった場合で、その時の値は 2.28%であった。[1]今回は各種金属触媒をガス拡散電極に担持し、実験を行なった。

［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、-1.0V（RHE）で1分間定電位電解を行なった。電解液は1M KOHを用いた。触媒は陽極には白金を0.56mg/cm^2、陰極には金属単体、硫化物、酸化物、ほう化物、セレン化物をそれぞれ170mg～300mg担持した。

［結果］それぞれの金属触媒を用いたときのアンモニア生成量、並びに電流効率を Table.1に示す。電流効率はZnSeが最も大きく1.81%、ついでTiB_2が1.11%という結果となった。また硫化物の中ではZnS、酸化物の中ではZnOが比較的大きな値を示した。フタロシアニンでも Zn-Pcが最も電流効率が大きかったことを併せて考えると、この条件において亜鉛はアンモニア生成に非常に適している触媒であることが分かる。次にこれらアンモニア生成量の大きかった触媒について30分間経時変化を調べてみた。前回経時変化を検討したところ、アンモニアの生成は時間の変化とともに減少し、最後にはまったく生成しなくなった。この原因の一つとして電解液の圧が強いため電極が濡れてしまったためということが考えられた。そこで今回は電流効率の大きかったいくつかの触媒について、電解液圧を減少させて経時変化を調べてみた。また電解電圧も-1.0Vから-0.5Vとした。結果を Fig.1（○:ZnSe, △:TiB_2, □:ZnS）に示す。ZnSeが電解開始直後に電流効率は2.24%、ついで2.03%と大きな値を示したが、30分後には0.17%に減ってしまった。TiB_2、ZnSも電解開始直後は、それぞれ電流効率が1.50%、1.36%という値を示したが、ZnSeと同様に時間が経過するごとに生成効率は減少した。

1)古屋，吉羽，電化第57回要旨集，P46(1990)

Catalyst	I/A	NH_3molx10^4	efficiency(%)
CdS	2.03	3.12	0.74
Bi_2S_3	3.29	1.18	0.17
MnS	3.97	0.33	0.04
MoS	4.62	0.93	0.10
PdS	8.86	0.58	0.03
ZnS	2.13	4.26	0.96
Sb_2S_3	2.51	0.50	0.10
FeS	10.5	2.28	0.11
CoS	4.37	0.13	0.02
SnS	5.17	0.91	0.09
PbS	3.69	0.24	0.03
NiS	1.66	2.92	0.85
CuS	2.02	7.62	0.18
AgS	6.84	0.34	0.02
TiO	2.85	0.25	0.04
Sb-SnO_2	2.58	1.13	0.21
Fe_2O_3	4.22	6.50	0.07
ZnO	4.15	1.19	0.14
ZnSe	1.18	4.85	1.29
TiB_2	2.00	4.61	1.11
Fe	4.10	1.01	0.12
C	0.73	7.23	0.05

Table.1

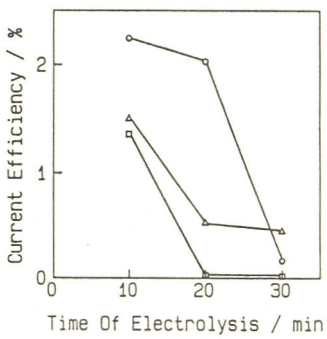


Fig.1

アルデヒド類およびCOの陽極酸化に対するグラッシーカーボン担持Au超微粒子電極の触媒特性

2I08　（信州大繊維）○西村勝憲・永井宏之・熊沢真理・立石直寿・矢彦沢清允・高須芳雄

Electrocatalytic Properties of Au Fine-particles Supported onto a Glassy Carbon Substrate in Oxidation of Aldehydes and CO

K. Nishimura, H. Nagai, M. Kumazawa, N. Tateishi, K. Yahikozawa, Y. Takasu (Shinshu Univ.)

1．目　的　　Auは通常、不活性であるが、アルカリ性水溶液中でのHCHO陽極酸化反応、あるいは低温CO酸化等の気相触媒反応に対して、優れた触媒特性を示す。本報告では、グラッシーカーボン面上にAu金属超微粒子モデル電極触媒（Au／GC）を作成し、アルデヒド類（HCHO、CH_3CHO）とCOの陽極酸化反応に対する触媒特性とAu金属粒子のサイズとの関係を明らかにする。

2．方　法　　予めアルミナ懸濁液（0.06 μmφ）を用いて研磨した、清浄なグラッシーカーボン（5.3 mmφ）上に真空蒸着装置（E-250A、島津）によってAu金属を蒸着させ、Au／GC電極触媒を作成した。このAu金属超粒子は半球状で、ほぼ一様に分散していることを、高分解能走査型電子顕微鏡（S-900、日立）によって確認した。この電極の電極触媒特性を、二室型電解セルを用い、室温にて、電位走査法によって調べた。電解液は1 M NaOHあるいはホウ酸緩衝溶液（pH＝10）である。なお、電極電位は可逆水素電極（RHE）電位を基準として表示してある。

3．結　果　　図1（点線）に、1 M NaOH中での(a) Au線電極とAu／GC電極（Au蒸着量、×10^{15} atom cm^{-2}; (b) 1.5、(c) 2.3）の電位走査曲線を示す。Au／GC電極の電位走査曲線は、Au線電極(a)の場合と類似の形状を有しているが、Au／GC電極の酸化物還元ピーク電位（(b); 1.088 V、(c); 1.110 V）はAu線電極（1.125 V）よりも数十mV程度低く、またAu蒸着量が少なくなるにつれ低下した。このことは、Au／GC電極上に生成した表面酸素種の結合エネルギーが、Auの粒径が小さくなるほど、増大することを示している。さらに溶液にCOを導入し飽和させたときの電位走査曲線は実線のようになり、Au／GC電極はAu線電極と同程度のCO酸化活性を示すことがわかった。

CH_3CHOの陽極酸化の場合（図2）、0.1 M CH_3CHO＋ホウ酸緩衝溶液（pH＝10）中で、Au／GC電極（(a); 3.8×10^{15} atom cm^{-2}、(b); 2.3、(c); 1.5、(d); 0.75）の電位走査曲線はAu線電極のものとほぼ類似であるが、正負方向の走査曲線上にみられる酸化電流のピークは、Au蒸着量が少なくなるほど低下した。

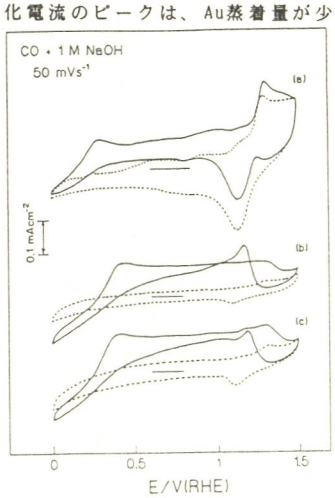


図　1

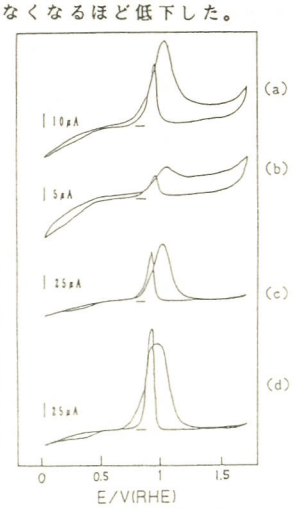


図　2

H_2SO_4および$HClO_4$水溶液中でのPt電極上のNO_x電解還元反応

2I09

（信州大繊維・北大触媒研*）西村勝憲・○春原聖司・矢彦沢清允・延与三知夫*・高須芳雄

Electroreduction of NO_x on Pt Electrodes in H_2SO_4 and $HClO_4$ Solutions

K. Nishimura, S. Sunohara, K. Yahikozawa, M. Enyo*, Y. Takasu (Shinshu Univ., Hokkaido Univ.*)

1．目　的

H_2SO_4水溶液中でのNO_3^-電解還元反応は、NO_2^-（またはHNO_2）あるいはNOの還元よりも起こりにくい。この原因の1つとして、HSO_4^-の特異吸着によるPtサイトの閉塞が考えられる。[1] 本研究では、種々の電解質を用いて、アニオンの特異吸着とNO_3^-還元の挙動を明らかにすることを目的としている。あわせて、NO_2^-還元についても同様に検討し、NO_3^-と比較する。

2．方　法

Pt板（ニラコ、99.98%）をH_2SO_4＋HNO_3混液で洗浄した後に、試験電極として用いた。電解質溶液は0.5 M H_2SO_4または1 M $HClO_4$で、三室型セルにて電気化学実験（主に電位走査法）をおこなった。電極電位は可逆水素電極（RHE）電位基準で表示した。

3．結　果

図1の点線は0.5 M H_2SO_4溶液中でのPt電極の電位走査曲線である。この溶液に高濃度（0.5 M）の$NaNO_3$を添加した場合、水素領域に小さな還元電流（～1/10 mAcm^{-2}）が観測された。ここでの生成物はN_2O、N_2および水溶性生成物（NH_2OH、NH_3など）であることを既に報告した。[2]

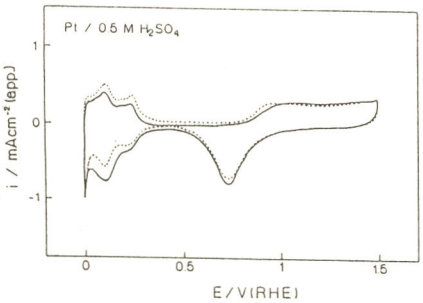


図 1

一方、1 M $HClO_4$を用いた場合には、より高い電位（E<0.8 V）でNO_3^-が還元された（図2、点線）。この溶液にNa_2SO_4を添加すると（実線）、還元電流はやや増加した。これらの結果から、$HClO_4$溶液中ではClO_4^-が電極表面に特異吸着しにくいので、NO_3^-還元反応がH_2SO_4溶液中よりも容易となるが、HSO_4^-（またはSO_4^{2-}）とClO_4^-の共存下では、NO_3^-還元反応とアニオンの特異吸着とが単純な関係になっていないことがわかる。SO_4^{2-}＋ClO_4^-混合系については、特異吸着の他の要因（不純物など）と併せて、現在検討中である。

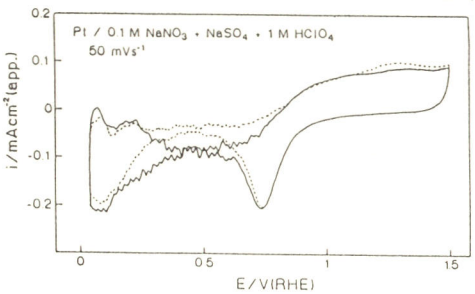


図 2

NO_2^-還元では、0.5 M H_2SO_4、1 M $HClO_4$溶液中ともに、NO_2^-が1 V以下の電位で還元された（図省略）。後者のとき、Na_2SO_4添加によるNO_2^-還元反応の阻害は僅かに認められた。

［文献］ 1) G. Horanyi and E. M. Rizmayer, J. Electroanal. Chem., 140, 347 (1982); 2) K. Nishimura, K. Machida and M. Enyo, 40th ISE Meeting, Kyoto, 1989.

ギ酸電解酸化の振動メカニズム

2I10

日立基礎研　岡本博司

Reaction Mechanism for Oscillation of Formic Acid Oxidation

H. Okamoto (Adv. Res. Lab. Hitachi, Ltd.)

1．目的

酸性電解液中、白金上でギ酸を定電流電解酸化すると、電位に振動が見られることは既に知られている。振動の出現機構については、ギ酸酸化の被毒物質である吸着CO（X_1と命名）の生成消滅で説明されている。しかし、図1に示すように電位振動パターンに経時変化や寿命が存在し[1]、このような簡単なモデルでは説明できない。そこで、寿命の存在を糸口として、振動メカニズムを検討した結果、以下のような興味ある結論を得た。

2．方法

試料極は白金メッシュ、基準極は水素電極の三電極法で測定した。電解液は0.1moll^{-1}のギ酸を含む0.5moll^{-1}の希硫酸、水はミリポア社のミリ-Qで精製した水を用いた。

3．結果

ギ酸酸化のポルタモグラムを図2(a)に示す。電位振動は、ピークIとピークIIとの間の電位領域で生ずる。したがって、寿命が存在することは、図2(b)のようにピークIIが低くなるものと予想される。そこで、振動電位の0.73Vで1000s保持した後のポルタモグラムを測定した結果、予想通り図2(b)に示したようなポルタモグラムが得られた。このように低下したピークは、0.05～1.4Vの電位掃引では容易に復活しないため、酸化還元に対して極めて安定な吸着種（X_2'と命名）が表面に生成したものと考えられる[2]。

X_2'の推定及びこれと振動メカニズムとの関連を明らかにするため、定電位条件下における電流測定及びその前後のポルタモグラム測定等を行なった結果、以下のような結論を得た。X_2'は白金表面の安定なサイトに吸着またはトラップされたH_2Oで、電位振動時に単調増加する表面被毒種である。その前駆体（X_2）は可逆吸着するH_2Oで、表面被毒種およびX_1と反応する反応種という両面の性質をもち、電位に応じてこれら性質のウェイトが異なる。以上の性質を有するX_2,X_2'およびX_1から、電位振動のおもだったパターン及び寿命が説明できた。

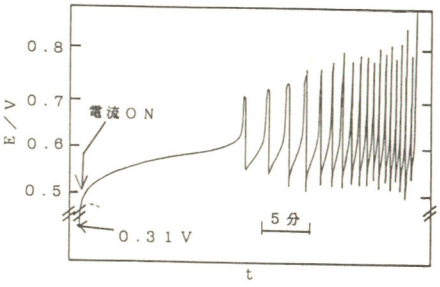


図1．定電流条件下におけるギ酸酸化の電位振動のパターン、23℃、2.5mA／cm².

【文献】 1)日化60秋 3G313 (90). 2)喜多，表面，24，76 (86).

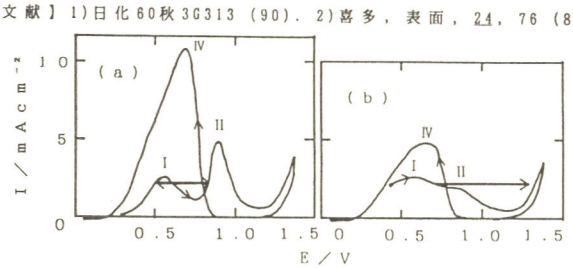


図2．ギ酸酸化のポルタモグラム（100mVs^{-1}）、(a)0.2V,3s後、(b)0.73V,1000s後、横矢印は振動領域。

多孔質表面構造のインピーダンス測定による決定

2I11 ソ連科学アカデミー電気化学研究所・ K.V. ルィバルカ、 L.A. ヴェケタエヴァ

IMPEDANCE AS A TOOL FOR THE STUDY OF POROUS ELECTROCHEMICAL SYSTEMS

K.V.Rybalka & L.A.Beketaeva, Frumkin Inst. Electrochem.Acad.Sci.USSR

The impedance method is widely used in electrochemistry for the investiga ion of the double layer structure and kinetics of electrochemical processes occurring at smooth electrodes. The application of impedance method for the investigation of porous electrochemical systems has some features due to different accessibility of different sites in the porous electrode by the alternative current.

The active mass of the negative electrode of the lead/acid battery is choosen as an example to show the applicability of the impedance method for the investigation of the porous structure and its modification during the electrode operation. The criteria of the correct use of the impedance for calculations of the surface area values of porous electrochemical systems are proposed. The faraday processes, occurring at the porous electrode, complicate the analysis of its porous structure by the impedance method. Features of the analysis of impedance data in this case are considered. The possibility of surveying the porous electrode with different depth of their pore, using the impedance method, is shown. This allows, at least quolitatively, to evaluate the electropchemical behaviour of porous electrode at different distance from its surface.

The information, obtained by the impedance method, may be used for the study of the mechanism of porous electrochemical systems' operation, as well as for the controll of their state, the state of charge for instance, without altering their properties.

硫酸－白金電極におけるカルボン酸の吸着 （1）

2I12

（徳島大工） 松井 弘、°大西 睦、椚 章

Adsorption of Carboxilic Acids in Sulfuric Acid - Platinum Electrode System （I）

H. Matsui, M. Ohnishi, and A. Kunugi （Tokushima University）

目的 白金電極での低級アルコールの陽極酸化は、酸化生成物であるカルボン酸が電極近傍に蓄積することによって阻害される。本研究では、カルボン酸によるアルコール酸化の妨害機構を調べるために、まず、低電位で電気化学的に安定であり、化学構造の簡単な酢酸の種々の電位における吸着を電位パルス法で調べた。

方法 作用極には平滑白金を、支持電解質には0.5 mol dm^{-3} 硫酸を用いた。酢酸は、0.003 mol dm^{-3}の溶液から定電位で吸着させた。酢酸の吸着量は次式で表わせる。

$$\theta_1 = \triangle Q_H / Q_H^{\circ}, \qquad \theta_2 = \triangle Q_{Pt0} / 2Q_H^{\circ}$$

ここで、$\triangle Q_H$ と$\triangle Q_{Pt0}$、それぞれ、酢酸の吸着による水素と酸素の析出減少量であり、Q_H°は酢酸が存在しない場合の飽和水素吸着量である。$\triangle Q_H$ とQ_H°は102 $V \cdot s^{-1}$ のカソーディック電位走査で、$\triangle Q_{Pt0}$ は1085 $V \cdot s^{-1}$のアノーディック電位走査で求めた。

結果 吸着物の酸化・還元挙動によって、酢酸から生ずる吸着物を次の二つの型に分けることができた。

A－1型 この型の吸着種の酸化・還元特性の例をそれぞれ図1と2の曲線1に示す。約1.5 - 2.0 Vの電位範囲に吸着物の酸化波が現われ、吸着物の生成によって水素の析出が妨害された。それゆえ、A－1型吸着種の量はθ_1で表わすことができ、θ_1は時間とともにほぼ直線的に増加した。約400 sの吸着時間内ではθ_1が定常値に達せず、この吸着は非可逆的であった。低速電位走査におけるA－1型吸着種の酸化波の形は、エタノールの吸着において報告されているCH－α型吸着種（炭化水素ラジカル）のものと同じであり、吸着物の安定な電位範囲もその吸着種とほぼ一致していた。この結果から、A－1型吸着種は炭化水素ラジカルであり、酢酸のC－C結合の切断によって生ずると推測される。

A－2型 この型の吸着種の酸化・還元特性の例をそれぞれ図1と2の曲線2に示す。酸素の発生が始まるまでに（約2.0 V以下）、吸着物の酸化波が現われず、酸素の析出が妨害された。それゆえ、この型の吸着種の量はθ_2で表わすことができる。この吸着は可逆的であり、吸着の活性化エネルギーが小さいことから酢酸の分子が吸着しているものと推測される。θ_2は吸着時間の対数とともにほぼ直線的に増加し、Temkin型の経時変化を示すが、直線の勾配が電位に依存しており、吸着に静電気的エネルギーが関与しているものと推測される。

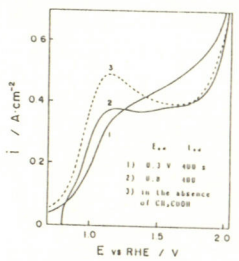


Fig. 1. Potentiodynamic i - E curves, 0.003 M CH_3COOH + 0.5 M H_2SO_4, 40 °C

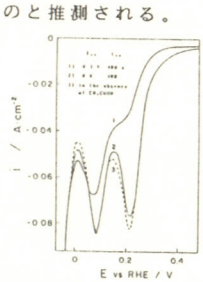


Fig. 2. Potentiodynamic i - E curves 0.003 M CH_3COOH + 0.5 M H_2SO_4, 40 °C

2I17 航空機による微小重力下での水の電解挙動

（電子技術総合研究所）・金子浩子，田中耕太郎，阿部宜之，神本正行
H.KANEKO, K.TANAKA, Y.ABE, and M.KAMIMOTO (Electrotechnical Laboratory)

Electrolysis of Water under Microgravity by Parabolic Flights

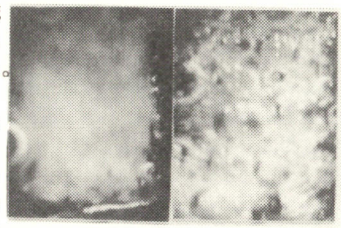
1. はじめに: 微小重力が電気化学的プロセスにどのような影響をもたらすかは大変重要な課題である。なかでも、密度差が大きく相変化を伴う電極上でのガス発生や結晶成長・溶解、また、電極への物質移動、などは、重力の影響を大きく受ける過程であり、これらの過程への微小重力の影響の解明は、将来、宇宙で電気化学をエネルギー変換や物質創製、分析等、様々に利用するための基礎的重要課題である。特に、エネルギー基礎研究の観点から、宇宙でのエネルギー変換、貯蔵、輸送などを実現して行く上で、微小重力下での電気化学的基礎研究は不可欠である。

それにもかかわらずその研究例は極めて少ない。1978年西独で TEXUS 1 計画での弾道ロケット実験により、実験時間約360秒、重力(g)レベル約 10^{-4}gで水の電気分解実験が行われた。その結果[1]、硫酸ナトリウムを含む水溶液中で白金と金の電極上、低電流密度(17～20mA/cm^2)で発生した水素ガス気泡は、微小重力下では地上実験の場合よりも小さく、電極表面を小さな気泡が一面に覆う現象が観察され、実験中、電圧の上昇は起こらなかった、と報告されている。その後、副中ら[2]のように、電極近傍の電解液流動状態を可視化する方法を開発し、宇宙での実験を目指す地上実験を行っている報告はあるが、低gレベルでの電気化学に関する報告はほとんどなかった。

本研究では、微小重力下での水の電解挙動とそれに伴う物質移動について基礎的な知見を得ることを目的としている。この目的のために、我々は、航空機の放物飛行による微小重力環境を利用して、金電極上での水素ガス発生を観察し、重力下での実験結果と比較検討した。

2. 実験内容: 航空機による微小重力環境下で、以下の実験を試みた。**(1)**電解電圧を変えて、2 電極法で行った水電解の電気化学的挙動。**(2)** g レベルの変動と水電解の電流、電圧関係。**(3)**10^{-2} g レベルで電極上に発生した水素ガス気泡の観察。**(4)** 3電極法による電気化学実験。

電解槽には0.1M(mol dm^{-3})の硫酸溶液を満たし、電解中発生したガスはベローズを用いて吸収した。作用極には金板（0.5x0.9 cm^2)、対極には螺旋に巻いた白金線、参照極には甘こう電極を使用した。作用極（負極）の電圧を、一回の飛行中（微小重力状態約20秒）は一定電圧とし、2.5～15.5Vにわたる電圧領域で、電流密度の変化を測定し、1gと10-2g レベルにおける電流と電圧の変動を記録した。また、電解実験に同期させた CCD ビデオカメラにより電解中の水素ガス気泡の状態を観察した。



(a) (b)

Fig.1 Hydrogen evolution on a Au electrode (0.45 cm^2)
(a)nuder 1g (b)under 10^{-2}g

3. 実験結果: gの変化に伴う水素ガスの様子を Fig.1に示す。地上(1g)条件下、金電極上(4V, 30mA/cm^2)で発生する気泡(a)は小さく、電極表面からの離脱が速いため、気泡径は観察困難であったのに比べ、微小重力下では同一電圧下で(b)のように気泡が巨大化した。微小重力下での電解挙動は地上での挙動と大変異なり、Fig.2 に示すように電解中電流密度が減少した。

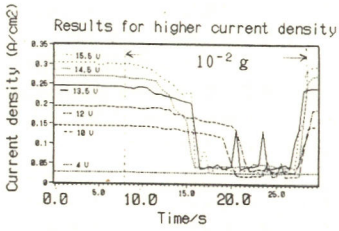


Fig.2 Effect of 10-2g on current density of gas evolution

1)W.Wopersnow and C.J.Raub, BMFT-FB W 79-31(1979)), 2)Y.Fukunaka et.al, J.Electrochem.Soc., **136** 1002-1009 (1989)

2I18 マンガンポルフィリンによるニトロソ化合物の活性化

（慶應義塾大学理工学部） ○喜田佳典，西原 寛，荒牧国次
Y. Kida, H. Nishihara, K. Aramaki (Keio Univ.)

Electrochemistry on the Activation of Nitroso Compounds by Manganese Porphyrins

1．目的

電気化学触媒系を用いた有機化合物の新合成反応が種々開発されている。その一例として、5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine manganese(Ⅲ) benzoate (Mn(TPP)Bzo) は、酸素分子存在下でECE反応を起こし、その生成物であるオキソ錯体はオレフィンをエポキシ化してMn(TPP)Bzoに戻る（つまりポルフィリンは触媒的に働く）こと[1]が知られている。酸素分子と等電子であるニトロソ化合物と金属ポルフィリンとの反応は、上記と類似の反応経路によるアジリジン等の含窒素化合物の新合成反応として期待できる。またニトロソ化合物の生体毒としての作用機構を調べる上でも興味深い。そこで本研究においては、マンガンポルフィリンによるニトロソベンゼン(PhNO)の活性化の可能性を調べ、その反応機構を解析した。

2．方法

4種のマンガンポルフィリンについて、PhNO添加時、及び無添加時の電気化学的性質を塩化メチレン、及びアセトニトリル溶液中でサイクリックボルタンメトリー法により測定した。

Table I. Cyclic Voltammetric Results for Manganese(Ⅲ) Porphyrin Complexes at GC in the Absence and Presence of substrate at 0.1V/s

substrate	porphyrin	solvent*	$E^{0\prime}$ [b]	i_{pc}/i^0_{pc} [c]
O_2 (sat'd)	Mn(TPP)Cl	CH_2Cl_2	-0.51	1.56
	Mn(TPP)Bzo	CH_2Cl_2	-0.63	1.53
	Mn(TMP)Cl	CH_2Cl_2	-0.65	1.90
	Mn(TMP)Bzo	CH_2Cl_2	-0.70	1.93
PhNO (3.0mM)	Mn(TPP)Cl	CH_2Cl_2	-0.50	1.02
		CH_3CN	-0.51	1.16
	Mn(TPP)Bzo	CH_2Cl_2	-0.57	1.14
		CH_3CN	-0.55	1.10
	Mn(TMP)Cl	CH_2Cl_2	-0.66	1.28
		CH_3CN	-0.57	1.03
	Mn(TMP)Bzo	CH_2Cl_2	-0.70	1.55
		CH_3CN	-0.64	2.43

* Supporting electrolytes were Bu_4NClO_4 (0.1M) in CH_2Cl_2 and Bu_4NBF_4 (0.1M) in CH_3CN
[b] V vs.Ag/Ag$^+$
[c] i^0_{pc} and i_{pc} are cathodic peak current in the absence and presence of substrate, respectively.

3．結果

一般に酸素分子と比較して、PhNOの活性化の程度は小さかった(TableⅠ)。しかし最も卑な酸化還元電位をもつ5,10,15,20-tetramesityl-21H,23H-porphine manganese(Ⅲ) benzoate (Mn(TMP)Bzo) のサイクリックボルタモグラムにおいては、PhNOの添加によりカソードピーク電流が著しく増大しアノード側にも新しい再酸化波が現れる（Fig.1）ことからMn(TMP)BzoがPhNOを活性化することが見いだされた。この反応系におけるカソードピーク電流の増大率 i_{pc}/i^0_{pc} とRandles-Sevcikの式から見積もられた反応電子数は1.6～1.8であることからECE反応が起こっていると考察され、またその増大率がPhNOの濃度に依存しないことから2段階目の電荷移動反応が律速段階であることが示唆された。

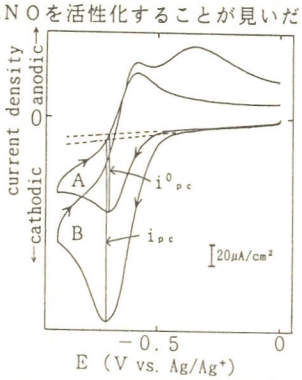


Fig.1. Cyclic voltammograms(0.1V/s) of Mn(TMP)Bzo(0.3mM) at GC in the absence(A) and presence(B) of PhNO(0.6mM) in 0.1M Bu_4NBF_4-CH_3CN.

1) S. E. Creager and R. W. Murray, Inorg. Chem., 26, 2612 (1987).

GRC（シャープペンシル芯）電極の絶縁法とその電極挙動

2I19 （電子技術総合研究所、三菱鉛筆（株）研究開発部*）○金子浩子、川窪隆昌*、須田吉久*、根岸明

New insulation method and voltammetric behavior of GRC (graphite reinforcement carbon)electrode

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

1）はじめに：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芯(GRC)の電極過程を検討した結果、GRC電極が計測用電極としての必要条件をほとんど満足し、平盤電極の理論にも従うことが明かになった[1]。さらに、芯製造の最終工程である油含浸が電極特性に大きく影響すること、その工程がGRC電極のS/N比の向上に重要であることも明かにされた[2]。このGRCを電極として有効に使用するには、GRCの望みの部分(円盤状、円柱状など)を電極として、簡単に使用出来るような絶縁法が望まれる。そこで、我々は油含浸と同様の考え方で、GRC電極にレジン初期重合体類を含浸し、ゲル化する方法を開発した。このGRC電極の絶縁法とこの電極による計測結果を報告する。

2）実験：市販のシャープペンシルの芯を電極として使用する場合、実験室ではこれまでマイクロピペットの使い捨てチップの先端にエポキシ樹脂やシリコーン樹脂などで芯を固定して使用してきた。しかし、この方法では電極の作製に多少時間がかかる上、絶縁物の除去も不自由で、芯の使用に無駄が多かった。そこで、我々は三菱鉛筆(株)社製シャープペンシル芯の油無含浸の素材を使用して、低粘度のガラスレジン（昭和電工社製GR-100)あるいはポリイミド初期重合体(チッソ社製PSI-N-6001）を減圧含浸後、固化処理し表面を薄く被覆した。その後、先端部をpolishして導電部を作りリードを接着した。電極とする先端部は望みの部分をpolishするだけで、円盤状、円柱状のいずれにも使用可能であった。使用後は、使用部を折取り、円盤状の新生面をそのまま使用するか、続きをpolishし円柱状電極として、リード部分近くまで使用した。

作製した電極は、Cyclic Voltammetry (C.V.)法で絶縁前後と polish後の $Fe(CN)_6^{4-}$-KCl系のI_pと$\triangle E_p$の再現性より評価した。測定には、柳本製、P1100ポーラログラフ装置を使用した。

3）結果：本法は、原理的にはいわゆる含浸ゾルを重合ゲル化する方法でありシャープペンシル芯の油含浸法を絶縁法に発展させたものである。これまでのように、油を含浸したままの芯を使うと水溶液以外の使用条件によっては油が溶解してきたり、目的の反応を妨害する場合も考えられ使用上問題となると考えられた。電極上で固化したガラスレジンとポリイミドはいずれも耐薬品性、耐熱性に優れており、ブランク電流を小さくし、微細孔をふさぐ効果もあり、GRC電極の絶縁法として適している。ガラスレジンおよびポリイミド被覆膜は10～20umであった。

ポリイミドで被覆絶縁した油無含浸GRC電極の絶縁前後、それを折って円盤状とした場合と側面をpolishした場合のCdl、△Ep、Ipを測定した。その一例を下図に示す。図中の(a)は5mMフェロシアンイオンと1M塩化カリウムを含有する溶液中で、ガラスレジンで絶縁されたGRC電極がフェロシアンイオンの波を示さず、本絶縁法が十分に有効であることを示している。また、折った直後の円盤状電極上でのフェロシアンイオンのC.V.曲線は(b)に示すように良好であった。計測値の再現性についても検討した。

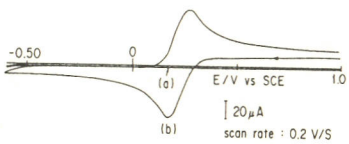


Fig.1 Cyclic voltammograms of 5 mM $[Fe(CN)6]4-$ in 1M KCl solution on the GRC disk electrodes
(a) after impregnation of the silicorn resine
(b) after cut the end of 0.5 mmφ GRC rod

電極のシール技術は計測用電極の有効性を左右する重要な要素であり、この知見はGRC電極の有効利用のために重要である。

文献、1) K.Aoki, T.Okamoto, H.Kaneko, K.Nozaki, and A. Negishi, J.Electroanal.Chem., 263(1989)323-331, 2)H.Kaneko, T.Kawakubo, Y.Suda, A.Negishi, and K.Nozaki,'89電気化学秋季大会要旨 1A06 (1989)

ドーパミン測定におけるカーボンファイバー電極の電気化学前処理

2I20 （東工大総理工）○徐 海濤、北村 房男、大坂 武男、徳田 耕一

Electrochemical Pretreatment of Carbon Fibre Microelectrode for Analysis of Dopamine

Hai Tao Xu, F.Kitamura, T.Ohsaka and K.Tokuda (Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

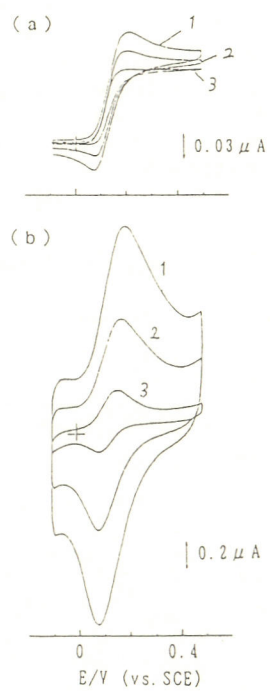
1．目的 神経伝達物質であるドーパミンの定量にカーボンファイバー電極を適用する際、その応答特性は電極の電解前処理の仕方に依存して大きく変化する。本研究では、電位走査法により電位範囲を変えてカーボンファイバー電極の前処理を行ったときの電極特性を比較、検討した。

2．実験 石油ピッチ系カーボンファイバー（東亜燃料 type UHM、半径4.5μm）をガラスキャピラリーに挿入し、ヒーターでキャピラリーを加熱して引き伸ばし、ファイバーをガラスで被覆した。これを光学顕微鏡の下で、カーボンファイバーがガラスの先端から正確に 2.5mm 露出するように切断した。電極の前処理はリン酸塩緩衝溶液中(pH7.2)において走査速度200mV/sで -0.3～+2.0V および -0.3～+2.5V(vs.SCE) の２つの電位範囲でそれぞれ４回ずつ掃引を行い、前処理とした。これらをそれぞれ、'弱い処理'および'強い処理'と呼ぶ。ドーパミンの電気化学的測定には、サイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）、クロノクーロメトリーなどの方法を用いた。

3．結果 弱い処理の場合：図１（ａ）に、弱い処理を施したカーボンファイバー電極を用いた場合の 0.1mM ドーパミン水溶液のＣＶを示す。図より、走査速度の低下につれてＣＶ形状が極大をもつ形からＳ字形へ変化する、微小電極特有の性質を示していることがよくわかる。微小円筒電極の可逆波の理論式[1]に従って$i_p/v^{1/2}$を$v^{-0.425}$に対してプロットすると直線が得られ、拡散制御による可逆系であることがわかった。直線の勾配と切片とから拡散係数を求めた結果、$D=6.8\times10^{-6}$(cm²/s) となり、グラッシーカーボン回転円盤電極で得られた値とよく一致した。またピーク電流とドーパミンの濃度は 1×10^{-6}～1×10^{-3}M の範囲でよい直線関係を示した。弱い処理の場合は、電極へのドーパミンの吸着は非常に少なく、ＣＶ波の解析には無視できることが明らかになった。

強い処理の場合：図１（ｂ）は強い処理での 0.1mM ドーパミンのＣＶ測定結果である。図１（ａ）と比較すると、電流値が非常に大きく、またピーク電流値は掃引速度に比例しており、ドーパミンの強い吸着を示している。クロノクーロメトリーから求めた電気量とドーパミン濃度との関係もこれを裏づけるものとなった。ＳＥＭによる観察の結果、用いたカーボンファイバー表面は滑らかで主に basal面であると思われるが、強い処理を行うと表面酸化および剥離が起こってエッジ面が露出するために、ドーパミンの吸着が起こると考えられる。

[1] K.Aoki, K.Honda, K.Tokuda and H.Matsuda, J.Electroanal.Chem., 182 (1985) 267



Ｆｉｇ．１：10^{-4}M ドーパミンのＣＶ
(a)弱い処理 および (b)強い処理
走査速度 1:v=200, 2:100, 3:20mV/s

白金（II）イソシアニド錯体の電解還元機構 II：二座配位子ホスフィンの影響

2I21

（東邦大理*、理研**）○江原加寿子*、高橋勝緒**、松田　清**、山本育宏*

Electrode Reduction Mechanism of Platinum (II) Isocyanide Complexes II : The Effect of Diphosphine Ligands

(Toho Univ*, RIKEN**) ○Kazuko Ehara*, Katsuo Takahashi**, Kiyoshi Matsuda** and Yasuhiro Yamamoto*

1、目的

ジホスフィンとイソシアニド(RNC)を配位子に持つ白金(II)錯体の定電位電解により、多様な低原子価白金多核錯体が合成されている[1)]。本研究では、系統的に長さの異なるメチレン鎖を持つジホスフィン(diphos=$Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$)を配位子とする白金(II)錯体の還元挙動を直流ポーラログラフィーを用いて調べ、電極反応機構と電解生成物との関連を検討した。

2、結果

白金(II)錯体、$[Pt^{II}(diphos)(RNC)_2](PF_6)_2$ (diphos = dppm(n=1) (1)、dppe(n=2) (2)、dppp(n=3) (3)、dppb(n=4) (4)、R=2, 4, 6-$Me_3C_6H_2$)のアセトニトリルージクロロメタン溶液を用いてポーラログラムを測定した(Fig.1)。diphosの違いによって複雑な波形の相違が見られる(Fig.1A)。また、diphosを過剰に添加するとポーラログラムに変化が見られた(Fig.1B)。

これらの相違は：（1）メチレン鎖長の相違により錯体の安定性（溶存状態）が異なる。（2）それらの溶存物質の酸化還元電位の相違、および電極反応速度が異なる。（3）生成する低原子価多核錯体の構造および生成機構の相違、などに起因するものと考えられる。

これら複雑な反応機構とポーラログラムの関係を明らかにするため、簡単な電極反応 ($Pt^{II} + 2e \rightleftharpoons Pt^0$) を仮定し、可逆半波電位および電極反応速度パラメータを算出して、メチレン鎖長の異なる錯体の電極反応の特性を検討した。

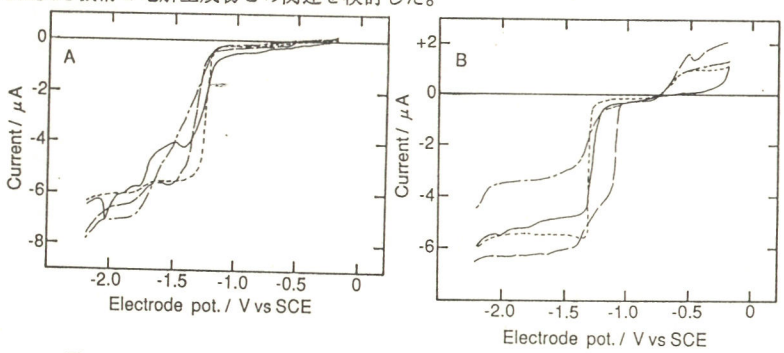


Fig.1 Polarograms of $[Pt(diphos)(RNC)_2](PF_6)_2$ (R=2,4,6-$Me_3C_6H_2$) in 0.1M n-Bu_4NClO_4 CH_3CN-CH_2Cl_2 solution.
A without diphos ligand :
(1), dppm (1mM) (————) ; (2), dppe (1mM) (----------) ;
(3), dppp (1mM) (—— ——) ; (4), dppb (1mM) (—— – ——)
B with excess diphos ligand , the ratio of complex : ligand = 1 : 1
(1), dppm (1mM) (————) ; (2), dppe (1mM) (----------) ;
(3), dppp (1mM) (—— ——) ; (4), dppb (0.5mM) (—— – ——)

1) T Tanase et al , *nature* , **344** , 526 (1990)

配向が変化する酸化還元吸着種の交流挙動の解析

2I22

横浜国立大学工学部　°小林　勝義　中西　和美

Analyses of Alternating Current Polarographic Behavior of Adsorbed Redox Species with Reorientation

°K. Kobayashi, K. Nakanishi (Yokohama Nat. Univ.)

1。目的　固ー液界面に吸着した生体内の酸化還元物質が、substrateの変化などから吸着配向が変化して、固体（膜）との相互作用および吸着分子間の相互作用を変化させ、構造変化、相変化を行うことが報告されている。本報告では、配向変化するメチルビオロゲン（MV）との相互作用が大きく異なる金属と半導体電極を用いて、交流インピーダンス測定によりその吸着挙動を明らかにする。

2。実験　水銀滴下電極（DME）、水銀吊下電極およびp－GaAs（Znドープ、キャリア濃度 1.0×10^{19} cm^{-3}）を作用電極として、10^{-2} mM ～10 mM MVの1 Mリン酸緩衝水溶液（pH 7.0）の電気化学挙動を三角波ボルタンメトリー（CV）、パルスポーラログラフィーの他に、Frequency Response Analyzer (NF 5020) を用いて交流インピーダンス測定（周波数範囲10 Hz ～ 20 kHz，交流電圧10 mV）を行った。

3。結果　MVは水銀電極上で、可逆な1電子授受反応（$E^{0'}$ = -0.68 V vs. SCE）を示すが、酸化体、還元体共に強く吸着する。図1－aにDMEの電位（E）ー微分容量曲線（Cs）を示す。－0．5Vの幅広いCsピークは周波数fに殆ど依存しないが、－0．65Vの鋭いCsピークはfの増加と共に急激に減少する。Randlesの等価回路を用いたインピーダンス解析の結果、位相角は45度以上を示し吸着種のファラデー過程への寄与を示した。他の測定から、貴電位側で平行吸着した酸化体は－0．5Vで還元され、－0．65V付近で垂直配向に変化することが分かった。また、この配向変化により還元体の吸着係数がやや減少し、吸着した還元体間の相互作用が強くなることが分かった。

図1－bにp－GaAs電極（フラットバンド電位0．2V）におけるMVのE－Cs曲線を示す。－0．5V付近のCsピークが消失し、－0．68V付近に幅広いピークが現れる。このピークはfの増加と共に減少するが5kHz以上のfでほぼ一定となる。インピーダンスの抵抗成分及び容量成分と$f^{-1/2}$とのプロットは互いに平行な直線で、位相角は45度以下であり吸着の寄与は無視される。CV，ノーマルパルス、微分パルスポーラログラムでは非常に弱い還元体の吸着がみられる。Cole-Cole plot（図2）の解析から、MVはp－GaAs上で準可逆な1電子授受反応を示し、標準電極反応速度定数　$k^0 = 6\times10^{-2}$ cm／s，拡散定数　$D = 6\times10^{-6}$ cm^2／sが求められた。

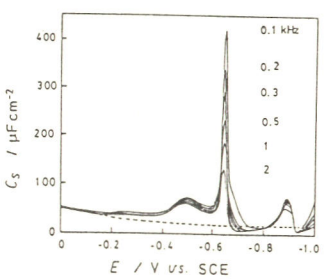


Fig. 1a Cs of 1 mM MV on Hg.

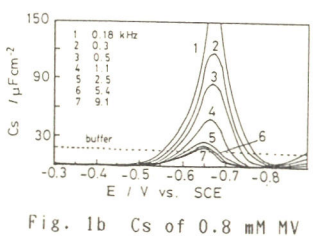


Fig. 1b Cs of 0.8 mM MV on p-GaAs.

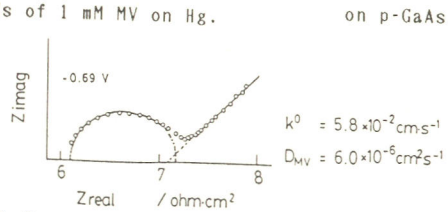


Fig.2 Cole-Cole plot of p-GaAs in 8 mM MV^{2+}

2I23 1,4-ベンゾキノンのサイクリックボルタムメトリーに及ぼす強磁場の影響

東北大・金研　茂木巌、中川康明

Effect of High Magnetic Fields on Cyclic Voltammetry of 1,4-benzoquinone

I.Mogi, Y.Nakagawa　IMR of Tohoku Univ.

電極反応に及ぼす磁場の影響は電解電流の著しい増加や電析結晶の形態変化等、多くの研究結果が報告されている。これらはイオンの運動に働くローレンツ力にによる対流の生成、それに伴う拡散層の厚さの減少として理解され、MHD効果と呼ばれている。我々はこれまで、可逆な系のサイクリックボルタムメトリー(CV)に対する強磁場の影響を調べ、CV曲線がMHD効果により定常状態曲線に変化する様子を報告してきた。今回は後続化学反応に及ぼす磁場の影響を調べる目的で、1,4-ベンゾキノン（Q）のCVを15Tまでの強磁場下で測定したので報告する。

マグネットは、東北大金研・超伝導材料開発施設の大電力ビッター型水冷磁石を用いた。この電磁石はφ80mmの室温空間に最大15Tの磁場を発生することができる。

図1にQ 10mMのDMF溶液のCV曲線とその磁場依存性を示す。Qの電極反応は詳細に研究されており、非プロトン性溶媒中では二段階の一電子還元が起こる。ところが溶液中に微量の水が存在するとプロトン付加が起こるため電極過程は複雑になる。図1のゼロ磁場における酸化還元ピークは以下の反応に帰属される。

b: $Q + e^- \rightarrow Q^{\cdot -}$ (1)

c: $Q^{\cdot -} + e^- \rightarrow Q^{2-}$ (2)

$Q^{2-} + H^+ \rightarrow QH^-$ (3)

C: $QH^- \rightarrow QH^{\cdot} + e^-$ (4)

$QH^{\cdot} \rightleftharpoons Q^{\cdot -} + H^+$ (5)

$2QH^{\cdot} \rightarrow (QH)_2 \rightarrow Q + QH_2$ (6)

B: $Q^{\cdot -} \rightarrow Q + e^-$ (7)

A: $QH_2 \rightarrow QH^+ + H^+ + 2e^-$ (8)

このCV曲線に磁場をかけると、可逆なb,Bのピークは殆ど影響を受けないのに対し、非可逆なc,Cのピークは著しいMHD効果を示す。特筆すべきことには、6T以上の磁場で-1.0Vの酸化ピークCが消失して、新たに-1.2Vにピークが現れる。このピークは15Tまでその電位を変えずに残る。一方、還元ピークcは4Tと6Tの間で電位を変えていないことから、この変化は電極反応の可逆性がよくなったのではなく、異なる化学種の酸化がピークDで起こっていると考えるべきである。

同様の実験をアセトニトリル中で行うと、1Tの磁場でピークCは消失し、Dが現れる様子が観測された。このことはピークCとDの変化がゼーマンエネルギーによるものではなく、MHD効果に起因していることを意味している。すなわち、電極界面付近のQH^-とバルクに存在するQとの反応がMHD効果により促進された結果生じた化学種がピークDで酸化されている。そのような化学種の可能性としては、ヘミケタール型のキンヒドロンアニオンを考えることができる。

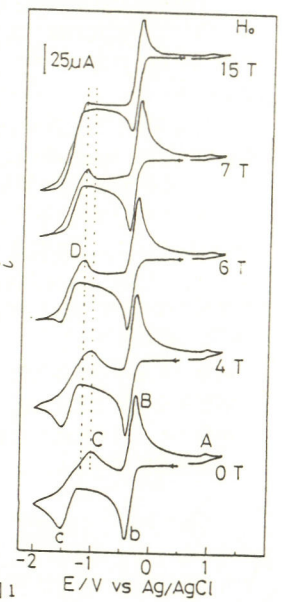


図1

2I24 液体状態での磁界による抵抗変化の光学的測定 （II）

静大工短、静大工・　荻田正巳、安田俊一、以西雅章、田中郁雄、藤波達雄・

Optical Detection of Resistance Variation due to Magnetic field in Liquid States (II).

M.Ogita, S.Yasuda, M.Isai, I.Tanaka and T.Fujinami・, College of Eng. and Faculty of Eng.・, Shizuoka Univ.

目的：　液体の電気伝導の研究にホール効果が用いられてきたが、液体状態の測定では液体と電極の界面に生ずる非線形性と磁界に対応した抵抗変化、これらが擬似信号発生の原因になる事をこれまで指摘してきた。前回は Hg を用いて光学的にローレンツ力による動きを観測した。今回はこれに引き続いて KCl の電解質水溶液、金属 Ga、固体金属の Cu 板を用いた。Ga における液体・固体状態の相違、電解質水溶液、金属試料と物質による相違を調べた。また二周波交流法によるホール効果測定における擬似信号の原因である非線形性について二つの交流試料電流による擬似信号発生の様子を観測し検討した。

実験方法：　測定試料として液体金属では Hg、Ga を用い、液体・固体の状態変化は主に Ga に依った。また他の測定材料として、 0.7 M KCl の電解質水溶液、固体の Cu 板を用いた。測定は通常の直流電磁石を用いた AC-DC 法により、試料電流 131 Hzを中心とし、ホール効果測定と同じ条件にした。632.8 nm の He-Ne レーザ光を用いて、測定試料に当て、反射光を PSD またはフォトダイオードで検出し、周波数スペクトラムを HP 3585A で周波数分析した。また擬似信号発生のシミュレーションでは同時に 60、71 Hz の試料電流を流した。

実験結果：　Hg、Ga において、磁界のある場合は高調波を発生しており（図１）、液体状態では磁界の作用により非線形状態が生ずる事が液体金属では確認された。次に Ga 試料の温度を下げ固化させたところ、周波数スペクトラムは図２のように一変した。固体状態では磁界の有無には関係せず、非線形要素はない。また電解質水溶液（0.7 M KCl）では 図３のようになり、磁界によるローレンツ力は認められるが、液体自体による非線形効果は現れず、不明である。次に固体の Cu 板に投射した。当然、高調波は観測されない（図４）。二周波交流法における場合、擬似信号の発生原因である非線形性について、シミュレーションを行い、上述と同様な結果を得た。

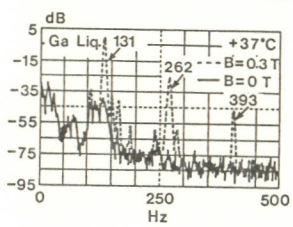


図1 Liq. Ga (PSD)

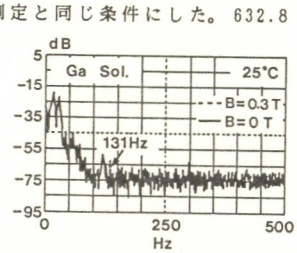


図2 Sol. Ga (PSD)

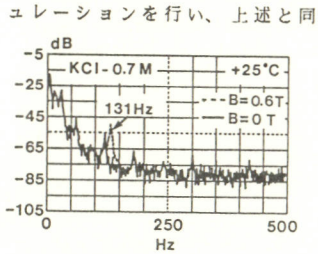


図3 0.7 M KCl (PSD)

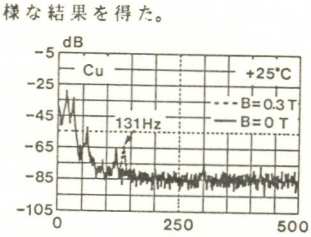


図4 Cu Plate (PSD)

ニトロベンゼン－水界面を横切るイオン移動過程の速度論的検討

2I25

京都大学　農学部　　○垣内隆　野口淳　千田貢

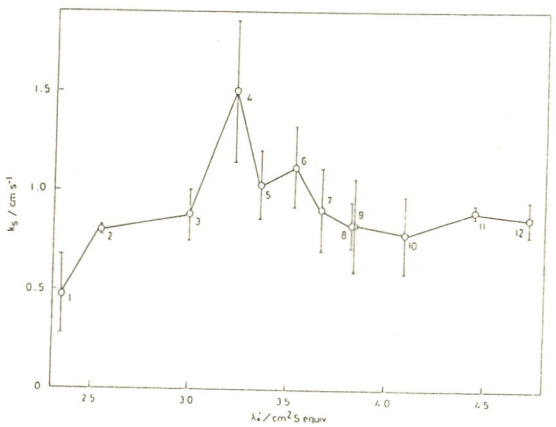
A kinetic study of ion-transfer processes across the nitrobenzene-water interface

T.Kakiuchi, J.Noguchi, M.Senda (Kyoto Univ.)

［目的］　二つの混じり合わない電解質溶液界面（以下、単に油水界面という）を横切るイオン移動のキネティックスについて、この10年間の間に種々の電気化学的手法を用いた測定がおこなわれ、測定法の改良により、単純イオン移動反応の標準速度定数は25℃では少なくとも10^{-2}cm s^{-1}よりは速いことが明らか（'89電化秋季大会）となっている。Samecらは、数種の四級アンモニウムイオンについて、油水界面イオン移動の標準速度定数と油水界面イオン移動の標準自由エネルギー変化との間に直線関係、いわゆるBronstedの関係が成り立つことを報告している。しかし、演者らは一連の四級アンモウムイオンについて、これとは異なる結果を得た（'89電化秋季大会、電化第57回大会）。この違いは、イオン移動の律速段階を推定する際に重要な意味を持つと考えられるので、さらに測定を繰り返し、あわせて、温度効果、支持塩濃度効果について検討を試みた。

［方法］　前回の報告（'89電化秋季大会、電化第57回大会）と同様、交流インピーダンス法を用いた。

［結果］　図１に1:Pr_4N^+、2:$EtPr_3N^+$、3:Et_3PrN^+、4:Et_4N^+、5:Me_3BuN^+、6:Et_3MeN^+、7:Me_3PrN^+、8:$Et_2Me_2N^+$、9:$EtMe_3N^+$、10:Me_4N^+、11:choline、12:Me_3NH^+のみかけの標準イオン移動速度定数を、当量イオン伝導度の極限値に対してプロットした。バーは95%信頼区間を示す。Pr_4N^+からEt_4N^+まではイオン半径の減少に伴ってk°は増加し、それ以降はやや減少している。横軸を標準移動自由エネルギーとしても同様のプロットが得られ、Samecらの Bronstedの関係は、Et_4N^+よりイオン半径の大きなイオンについては成り立たない。イオン移動過程では、電子移動とは異なり、粒子が水相側から油相側（または、油相側から水相側）へ場所的移動を行う。したがって、イオン移動過程には、狭義の水和－脱水和過程のダイナミックスのみならず、電解質溶液中でのイオン移動と同じく、流体力学的摩擦力と誘電摩擦力が効いていると考えられる。Stokesの法則に表現される前者の力は、図１のEt_4N^+からPr_4N^+への半径の増加に伴うk°の減少をもたらしていると考えられる。しかし、Et_4N^+より小さなイオンでは、Stokes則は成り立たず、広義のイオンの水和－脱水和の効果が律速段階に大きく寄与する。



フェロ／フェリシアン化カリウムをレドックッス対とする非等温電池を用いた輸送熱の測定

2I26

（バライーバ大学、東北工業技術試験所）フローラ・N・B・ナウィ、池庄司民夫°

Measurement of heats of transfer of potassium ferri- and ferrocyanide using non-isothermal cell of the redox couple

Flora Nelly Bravo de Nahui* and Tamio Ikeshoji** (*Baraiba Univ., **Gov. Ind. Res. Inst., Tohoku)

目的　フェロ/フェリシアン化カリウムをレドックッス対とする温度差電池の開発を行っている[1]。その動作を解析する際に必要となる重要な物理定数は、熱起電力および輸送熱（ソーレ係数）である。輸送熱はこれまで単純なNaClのような塩について、初期熱起電力ε_iとソーレ平衡に達した後の定常熱起電力ε_{st}の差および輸率から計算されている。ここでは、可溶性のレドックス対の輸送熱を求める方法について述べ、測定例を報告する[2]。

理論式　本系は、それぞれの塩（1、2）の化学ポテンシャル（$\nabla\mu_{T1}$, $\nabla\mu_{T2}$）、電位（$\nabla\phi$）、温度勾配（$\nabla\ln T$）を示強変数として、塩の流束（J_1, J_2）、電流密度（J）、熱流束（J_q）に関するオンサガーの輸送方程式で表せる。その輸送係数は、ネルンスト・プランクの式を仮定すると、イオンの当量導電率、熱起電力および各塩の輸送熱（Q^*_i）、濃度（C_i）で表せる。以前には適当にソーレ係数を仮定して輸送方程式を解いたが[3]、混合系での輸送熱を以下のように定義して用いる方が良い。

$$Q^*_1 = (J_q/J_1)_{J_2=J=\nabla T=0} \qquad Q^*_2 = (J_q/J_2)_{J_1=J=\nabla T=0} \qquad (1)$$

温度差電池で通常測定される量は、電位、電流、温度差である。輸送熱は、これらの物理量を用いて、

$$F(\varepsilon_i - \varepsilon_{st})T = (-1/n - t_1/z_1)Q^*_1 + (1/n - t_2/z_2)Q^*_2 \qquad (2)$$

のように表せる（n= 反応電子数、t_i = イオンの輸率、z_i = イオンの荷数）。各物理定数が一定とすれば、各塩の濃度を変化させて輸率を変化させることにより、原理的には(2) 式で各塩の輸送熱が得られる。

結果・考察　異なるイオン強度でのε_iとε_{st}の測定結果を図１に示す。この結果を用いてQ^*_1とQ^*_2を求めようとしても、式(2) のQ^*_1とQ^*_2の係数は独立でなくほぼ一定の値をとるので、通常の測定精度では信頼性に乏しく異常な値（例えば200 kJ/mol）を与える。ε_iとε_{st}以外の物理量、例えば熱流束の測定か、濃度の測定が必要であるが、その直接測定は非常に困難である。そこで、濃度差による対流を利用する方法を考えた。一般的には輸送熱は正なので、セルを水平に置くと、セルの下側を加熱した時に自然対流が起こる。しかし、２個の塩の内、片方の輸送熱が負ならば

$$(C_2/C_1)_{cr} = -\beta_1 Q^*_1/\beta_2 Q_2^* \qquad (3)$$

の濃度比以上では（あるいは以下では）、下側の温度を高くしても、自然対流が起こらない（β_i = 溶液の密度の濃度係数）。ここで、熱膨張による影響は無視した。自然対流の確認は、図２のように温度差を与えた直後の電位の時間変化が振動することから可能である。高濃度の溶液（0.36M$_{TU}$.36M に相当）では、C_2)12C_1 の時に、下側の温度を高くしても、自然対流が起こらない（図２g', h'）。この結果より、Q^*_1 = 8.2 kJ/mol、Q^*_2 = -0.9 kJ/mol と計算できた。フェロ/フェリシアン化カリウムの輸送熱はこれまで報告されていないが、ここで得られたQ^*_1値は、他の一般的な塩の輸送熱と同じ大きさである。Q^*_2は負の値で特異的であるが、このような負の輸送熱は、よう化アルカリなどに見られる。図１には、$\varepsilon_{st} = \varepsilon_{st}^* - (FR/n)\ln(C_2/C_1)$と仮定して計算した実線、および式(2) から計算した破線も示した。実験値と良く一致する。

1) T. Ikeshoji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 1505(1987)他. 2) T. Ikeshoji and F. N. B. Nahui, *J. Electrocnal. Chem.*, submitted. 3) 池庄司，米谷；電気化学56大会，3A12(1989).

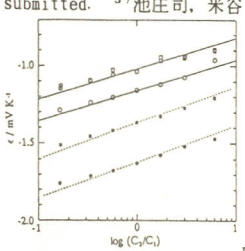


Fig. 1
○, ε_{st} (I=0.16 M);
●, ε_i (I=0.16 M);
□, ε_{st} (I=5.8 M);
■, ε_i (I=5.8 M).

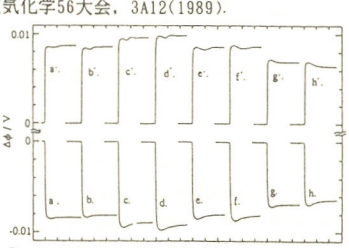


Fig. 2　r =C_2/C_1; Time (1 div.=200s)
a, a', r=0.33; b, b', r=1; c, c', r=1.73; d, d', r=3; e, e', r=6; f, f', r=9; g, g', r=12; h, h', r=100; a-h, higher temperature at upper electrode; a'-h', lower temperature at upper electrode.

2I27

ユウロピウムイオンの酸化還元挙動と蛍光特性

（阪大工）町田憲一・友清克彦・足立吟也

Redox Behavior and Luminescence Characteristics of Europium Ion

K. Machida, K. Tomokiyo, G. Adachi (Osaka Univ.)

1．2価のユウロピウム（Eu^{2+}）は 4f-5d遷移に基づく発光を青緑色領域に示す。その際発光には d軌道が関与するため、発光波長や強度は周囲の環境により著しく影響を受けることになる。足立らは、Eu^{2+}がクラウンエーテルと錯体を形成する際、発光強度が著しく増大することを見い出し、これは錯形成に伴いEu^{2+}の励起状態がより安定に保持されるためと結論した。[a)]一方Euの通常の原子価は３であり、この酸化還元電位も錯形成と共に変化することが期待される。本研究では、Eu^{2+}単独およびクラウンエーテルとの錯体について酸化還元挙動を明かにすると共に、蛍光特性との関連性を検討した。

2．用いた試薬は$EuCl_2$、クラウンエーテル（12-crown-4、15-crown-5、18-crown-6）およびメタノールであり、$EuCl_2$とメタノールは既報[a)]に従い合成あるいは脱気して使用した。クラウンエーテルは市販のものをそのまま用いた。電気化学的な測定は、単一室型のセルに所定量の $EuCl_2$およびクラウンエーテルを含むメタノール溶液を導入後、白金板を試料極および対極として行った（電極の面積は1および4cm^2）。なお支持電解質には$(n\text{-}Bu)_4N\text{-}ClO_4$を用いた。

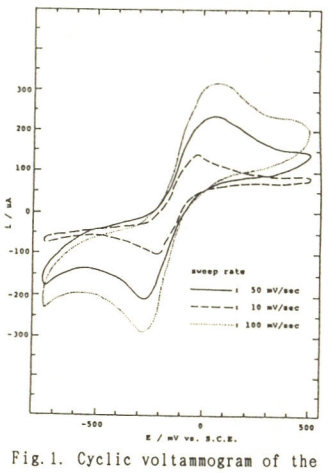


Fig. 1. Cyclic voltammogram of the $EuCl_2$-(15-crown-5) complex.

Table 1. Redox potentials and luminescence data for $EuCl_2$ and its crown ether complexes

Compound	E/mV	ΔE/mV	λ_{EM}/nm	I*
$EuCl_2$	-240		489	10
$EuCl_2$-12-crown-4	-230	10	428	～148
$EuCl_2$-15-crown-5	-110	130	433	620
$EuCl_2$-18-crown-6	15	225	446	150

*Relative intensity.

またすべての測定はN_2気流中で行うと共に、参照極にはSCEを用いた。

3．$EuCl_2$を含むメタノール溶液（$EuCl_2$, 2mM; $(n\text{-}Bu)_4NClO_4$, 20mM）中における Eu^{2+}/Eu^{3+}に基づく酸化還元電位は-240mV付近に見られた。これにクラウンエーテルを導入すると、電位は正側へシフトした。$EuCl_2$-(15-crown-5)の典型的な電位走査曲線を図１に示す。10～100 mV/secにわたる電位走査では、酸化側で25mV、還元側で-245 mV付近に明瞭なピークが見られ、これは Eu^{2+}/Eu^{3+}酸化還元対によるものである。一方、各錯体の酸化還元電位はクラウンエーテルの種類、とりわけ環径と共に変化し、この変化の傾向は発光波長と対応することがわかった。すなはち、クラウンエーテルの環径が大きくなる程、電位は正側にシフトすると共に発光位置も長波長側へシフトしている。しかしながら電位と蛍光強度との間には明瞭な相関は見られなかった。現在これらの原因について検討中である。

a) G. Adachi et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 914; J. Less-Common Met., 93, 81 (1983).

2I28

微小くし形電極 (7)：微分パルスボルタンメトリにおける電流応答

（ＮＴＴ基礎研究所）　○森田　雅夫、丹羽　修、堀内　勉、田部井　久男

Interdigitated Array Electrode (7): Current Characteristics in Differential Pulse Voltammetry

M. Morita, O. Niwa, T. Horiuchi, H. Tabei (*NTT Basic Research Laboratories*)

1.緒言

かみ合ったくし形電極の一方を測定物質の酸化電位以上に、他方を還元電位以下にすると２つの電極間に定常で急峻な濃度勾配が直ちに形成される。このためくし形電極を用いるクロノアンペロメトリでは、電位ステップ直後の充電電流を除けば、定常状態の大きなファラデー電流が観測される[1)]。一方、微分パルスボルタンメトリ（DPV）は充電電流が減衰した後のファラデー電流をＳＮ比よく観測する方法であるが、ファラデー電流はコットレルの式に従ってパルス印加時間 t_s の平方根に反比例して減衰してしまう問題がある。そこで、DPVにおいてくし形電極を用いれば、ファラデー電流の減衰が小さく、t_sによらない大きな電流が期待できる。今回、くし形電極を用いデュアルモードのパルスボルタンメトリにおける可逆なRedox種の電流応答を検討したので報告する。

2.方法

くし形電極は既報に従って作製した[1)]。デュアルモードのDPVはデュアルパルスプログラマ(扶桑製作所製 HECS328BT) とパーソナルコンピュータ(NEC PC9801VX4) をアイソレーションボード(日本マイクロコンピュータ PSB9401) を介して接続し、測定した。図１に示すように、電位パルス印加中に異なる７つのt_sにおいて電流を取り込んだ。

3.結果

図２はカソードを使用したデュアルモードと使用しないオープンモードの微分パルスボルタモグラムである。デュアルモードでは、t_sによらずほぼ同じ電流値が得られており、しかもオープンモードに比べて電流値が増加しているのがわかる。デュアルモードにおけるアノードのピーク電流は t_s が非常に短い場合にはコットレル式に従い減衰するが、$Dt/w^2>1$ においてほぼ定常状態となり、t_sに依存しなくなる。一方、パルス幅ΔE に対する依存性は従来のDPV と同様であり、$(1-\sigma)/(1+\sigma)$ に比例する（ここで$\sigma=\exp\{-(nF/RT)(\Delta E/2)\}$）。これに対し、カソード側の応答は$t_s$にも$\Delta E$にも依存せず定常な応答を示し、その限界電流はサイクリックボルタンメトリにおける値と一致した。一方、オープンモードにおける電流は電極サイズによらずコットレル式に従い減衰した。これはくし形電極が１つの平面電極のごとくふるまったためと考えられる。

1) O.Niwa, M.Morita, H.Tabei, *Anal.Chem.*, 62, 447 (1990).

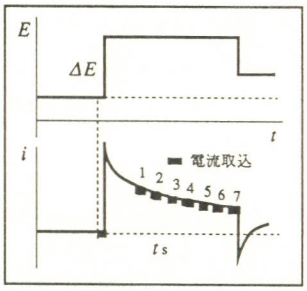


図１電位パルスの印加モードおよび電流のサンプリング

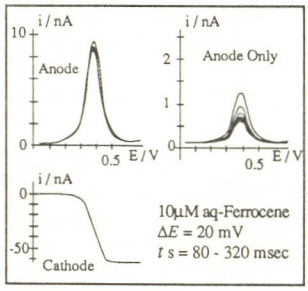


図２デュアルおよびオープンモードのパルスボルタモグラム

金属酸化物－水溶液界面に関する電気化学的研究

2I29 （岡山大学工学部精密応用化学科）林　秀考，○久本　雅則，田里　伊佐雄

Electrochemical Studies on the Metal Oxide/Solution Interface

H.Hayasi, ○M.Hisamoto, I.Tari (Okayama Univ.)

1．緒言

難溶性金属酸化物の水溶液中での挙動は金属酸化物／水溶液界面の状態が大きな影響を与える。この界面を界面化学的手法に加え電気化学的手法を用いて調べることを目的とする。金属酸化物には電気抵抗の大きなものが多いが、ガラスはシリカ等の単体の金属酸化物に比べ電気抵抗が小さく電気化学的な測定が可能である。pH測定に使用されるガラス膜は適度な抵抗値をもち、かつ溶液のpHに応答するような組成になっている。

今回は、このpH電極用ガラスを用いて、溶存するアルカリ金属カチオン種の違いがガラス／水溶液界面に与える影響を界面化学的測定と電気化学的測定を行い、その結果から検討する。

2．実験

難溶性金属酸化物には東亜電波工業株式会社製pH電極用ガラスを使用した。界面化学的測定としては、流動電位法による界面動電位の測定を行った。溶液には10^{-2}MのKNO$_3$、LiNO$_3$溶液にそれぞれHNO$_3$-KOH、HNO$_3$-LiOHを加えてpH調整したものを使用した。得られた結果はHelmholtz-Smoluchowski式を用いてゼータ電位に表わした。電気化学的測定としては市販のpH電極を使用し、水素電極と併用してpHに対する起電力を測定した。

3．結果および考察

ゼータ電位測定結果をFig.1に示す。カリウムイオンを含む系においてはpH4からpH12までの広いpH域でpHとゼータ電位の関係に直線性が成り立っている。これに対してリチウムイオンを含む系においてはpH4からpH7までの狭いpH域でしか直線性が成立してない。これはこのガラスはリチウムイオンを含んだリチウム導電性ガラスであり、ガラスと溶液中のリチウムイオンとの相互作用のためガラス表面の帯電が緩和されたためである。

pHと起電力の関係は、カリウムイオンを含んだ系においてpH2～12でpHの変化に対しネルンスト式を満たすように直線的に変化したが、リチウムイオンを含んだ系においてはpH10以上の高アルカリ域でわずかに直線性が失われ、絶対値が小さくなる方向にずれた。これはゼータ電位の傾向と一致している。これらのことより溶液中のリチウムイオンはガラス表面でのプロトン応答を阻害しているといえる。

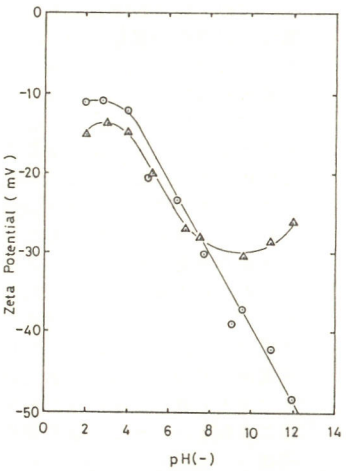


Fig.1 The variation of the zeta potential of glass particles as a function of solution pH
Diameter of particle ; 297～595 μm
○ ; KNO$_3$　△ ; LiNO$_3$

核生成における非平衡ゆらぎ成長機構の検討

2I30 職業訓練大学校　化学系　○青柿良一、木田克巳

Mechanisum of Non-Equilibrium Fluctuation Growth in Nucleation

R. Aogaki, K. Kida (The Inst. of Vocat. Train.)

1．目的　電極系における平衡には電極反応についての反応平衡と電気二重層形成に関わる静電平衡の二種類がある。　このうち反応平衡の方は与えられた条件下で確定した平衡電位を示すが、静電平衡の方は外部から加えられた任意の電位に対して成り立つ。　そこで平衡電位から大きくずれた電位においても静電平衡が完全に成り立つならば反応は進行しないことになる。　しかし熱的なゆらぎにより平衡は常に破られている。　すると電極系は反応平衡からは大きく離れているために、このようなゆらぎは一定方向への反応を引き起こし、わずかながら電解電流が流れることとになる。

しかしながら、この”非平衡”ゆらぎは臨界電位をこえた電位領域で不安定化し、急速な成長を示すようになる。　結晶核生成ではこの種の不安定化は核生成に伴う電気二重層内での静電エネルギーの蓄積によって生じる。　最も簡単な場合には、ゆらぎの不安定成長に伴う電解電流の増大は

$$J \propto \exp(p_{max}\, t) \qquad (1)$$

と書ける。　ここでp_{max}は定数で

$$p_{max} \propto C_m C_s^{0.75} |V|^{1.5} \qquad (2)$$

ここでC_mは析出イオンの濃度、C_sは支持塩濃度、Vは臨界電位からの過電圧である。　ここでは硝酸ナトリウム溶液中での白金電極上への銀の核生成について、これらの関係式の妥当性を調べたので報告する。

2．結果　図1は定電位ステップで過電圧を加えた後の電流時間曲線である。　初期成長電流を時間に対して片対数プロットをすると図2のようになる。　この時求まる直線の傾きl_{ce}はp_{max}に等しいはずだから、図3のようにl_{ce}を過電圧に対して両対数プロットをすると、その傾きが過電圧Vのべき数となる。　銀イオン濃度を変えてべき数を求めたのが図4である。

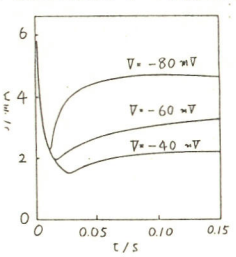


図1電流時間曲線

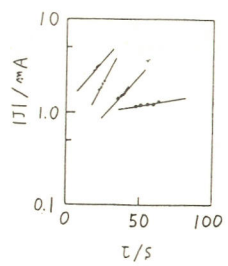


図2成長電流時間プロット

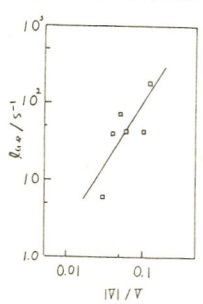


図3 l_{ce} -V プロット

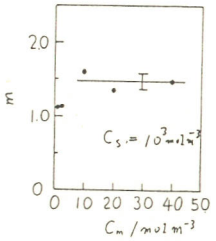


図4 Vのべき数－銀イオン濃度プロット

孔食における非平衡ゆらぎ成長機構の検討

2I31

職業訓練大学校　化学系　○青柿良一、山本英治

Mechanisum of Non-Equilibrium Fluctuation Growth in Pitting Corrosion

R. Aogaki, E. Yamamoto (The Inst. of Vocat. Train.)

1．目的　耐食性金属のもとで発生する孔食は電気化学的に見た場合、臨界孔食電位という確定した電位を有し、この電位を越えてさらにアノード方向に電位を加えると急激に反応が進行することが知られている。　従ってこの現象も核生成同様に臨界電位を境に非平衡ゆらぎの不安定化がおこるとすることで容易に理解することができる。　既に溶解金属イオン濃度の非平衡ゆらぎ成分の解析により、ニッケルの不働態皮膜は溶液中のハロゲンイオンによって決定される量だけ破壊されていることがわかっている。

従って、その際に露出した下地金属界面上で生じる非平衡ゆらぎが孔食を進行させていることになる。　この非平衡ゆらぎの挙動は同時に生み出される電解電流の時間変化を調べることによって知ることができる。　特に臨界電位を越えて過電圧が加えられた場合には、図1に示される様にゆらぎの不安定成長に伴って電解電流が時間とともに急速に増大する。　この場合の不安定化も核生成と同様に二重層内での静電エネルギーの蓄積によって引き起こされる。　そこで最も簡単な場合には核生成と同様、成長電流は

$$J \propto \exp(p_{max}\, t) \qquad (1)$$

と書ける。　ここで p_{max} は定数で

$$p_{max} \propto C_m\, C_s^{0.75}\, |V|^{1.5} \qquad (2)$$

が成り立つ。　ここでは求まった関係式の妥当性を食塩を含んだニッケルイオン溶液中でのニッケルの溶解に対して検証したので報告する。

2．結果　図1に示される成長電流部分を時間に対して片対数プロットしたのが図2である。　この時求まる直線の傾き l_a は p_{max} に比例するので、今度は l_a を過電圧に対して両対数プロットすると図3の様に再度直線が求まる。この傾きが過電圧Vのべき数を表す。　そこで塩素イオン濃度を変えた溶液中でVのべき数を求めたのが図4である。

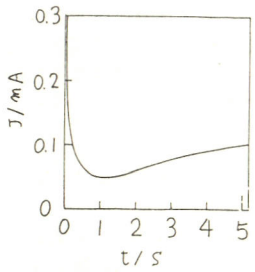


図1 電流時間曲線

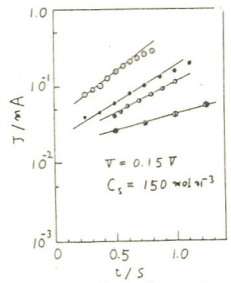


図2 成長電流時間プロット

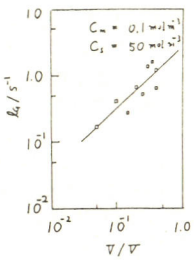


図3 l_a -V プロット

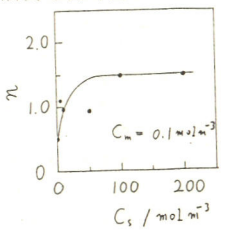
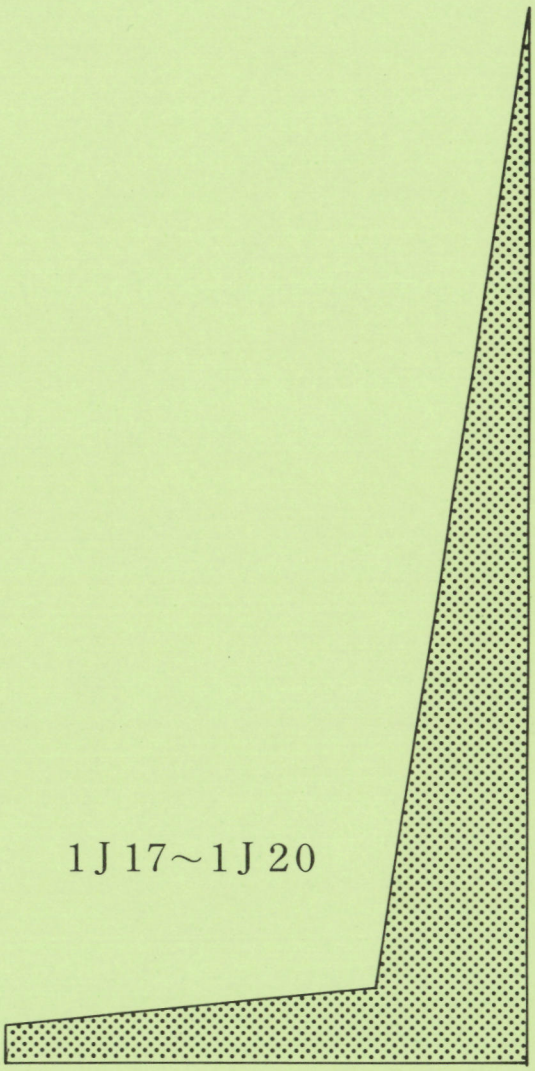


図4 Vのべき数－支持塩濃度プロット

J 会 場



1J17～1J20

特1J17

死者からのメッセージ

千葉大学　医学部　　木村　康

Message from the Deceased

Y.Kimura (School of Medicine,Chiba Univ.)

検屍や解剖に際して、死体はいろいろなことを語りかけてくる。これをわれわれは死者からのメッセージと呼んでいる。しかしこれは推理小説にでてくる Dying Message ではない。死体そのものに残されている痕跡や死後の変化の異常さ、死体の表面に付着している微物(微細な付着物)などの存在が死者の生前の生活環境や死に到る過程を語ってくれるのである。

例えば左胸部を刃物で刺されていた死体でも表面に現れている死後変化によって死亡の原因は3っに分かれてくる。死体には死後変化として死斑という現象が現れてくるが、この現象の発現の程度と損傷の程度から死亡の原因は心臓損傷による心機能障害か失血か心タンポナーデに分かれてくる。心タンポナーデは心臓を包んでいる心嚢内に血液が貯溜して心臓を圧迫し、心機能障害を招来することであり、失血は血液が体外や体腔内に流出して循環する血液が短時間内に減少して心機能障害を招来することである。

しかしながら死体の所見から死者の生前の状態を判断することは必ずしも容易なことではない。死体の病的変化や消化管内の食べ物の消化状況、種類あるいは死体の表面の付着物や周囲の日用品など入手出来る資料の検査成績を総合して判断するのである。

今回は成田新東京国際空港用地の強制収容執行時に発生した不幸な事件について、死者の頭部の骨折の成因と拳銃による射創について説明する。

宇　宙　か　ら　の　地　球　診　断

特1J20

千葉大学映像隔測研究センター　土屋　清

Diagnostic Observation of the Earth from Space

Kiyoshi TSUCHIYA, Remote Sensing & Image Res. Center, Chiba University

1．まえがき

広域を瞬時に同じセンサで観測できる人工衛星の出現は地球上の諸現象の把握に一大転機をもたらし、衛星への期待はますます高まっている。ここでは衛星や観測用センサ等について簡単な解説と観測例などの紹介をする。

2．現在活動している衛星

気象衛星と地球観測衛星がある。気象衛星も地球観測衛であるが、日本では地球の資源や環境観測用センサ等を搭載した衛星を地球観測衛星と定義して気象衛星と区別している。

2.1 気象衛星　静止気象衛星と短時間に地球を一周する太陽同期極軌道気象衛星がある。前者は赤道上空 35786kmの上空にあり、後者は低い南北方向の軌道を飛行している。　静止気象衛星は、日本のひまわりを含めて５個が活動している。　ひまわりには可視域（0.5-0.75um，空間分解能1.25km）と赤外域（10.5-12.5um，空間分解能5km）に感度を持つ VISSR（可視赤外回転走査放射計）が搭載されていて、雲分布、雲頂や地表面温度情報、雲の移動から推定された上層風速等が得られる。

太陽同期極軌道気象衛星としては、アメリカのNOAAシリーズの現業用気象衛星（高度約850km，周期102分）と実験用気象衛星NIMBUS-7（高度約950km、周期104分）がある。静止気象衛星が、赤道上空にあるために極地方の観測には不適であるのに対してこちらは極地方の観測も可能である。

NOAAにはAVHRR（超高分解能放射計）という５チャンネル（.58-.68，.72-1.1，3.5-3.9，10.3-11.3，10.5-12.5 um）の放射計と27チャンネルからなる鉛直気温分布観測用センサTOVSが搭載されている。AVHRR のデータからは、正確な海面水温や地上の植生分布等が1.1kmの精度で得られる。 NIMBUS-7号は実験用の衛星で1978年10月に打ち上げられ多くのセンサの実験が行われた。殆どのセンサの機能は停止してしまったがオゾン観測用のセンサTOMS（Total Ozone Mapping Spectrometer）は、現在も作動している。

2.2　地球観測衛星　Landsat（米）、SPOT（仏）、MOS（海洋観測衛星、日本）等がある。これらの衛星の軌道は、準回帰太陽同期極軌道で、回帰日数は16，26，17日である。各衛星のセンサを表１に示す。

3．観測例

3.1　TOMSで観測された南半球のオゾン分布

図１はTOMS（312.5，317.5，331.2，339.8，360，380nm，波長幅 1nm）のデータから得た南半球の1979、1987年10月の平均オゾン量分布で、単位はDBU（ドブソンユニット）である。１DBU=0.001cm（0 C，1気圧）。 図中の同心円点線は３０度毎の緯度線。この図から南極上空のオゾン量が８年間に半減してしまったことが分かる。この現象は、南極大陸のオゾンホールと言われ、大きな反響をよんでいる。

表1 地 球 観 測 衛 星 セ ン サ

	Landsat		SPOT	MOS		
	TM	MSS		MESSR	VTIR	MSR
波長 (um)	.45- .52 .52- .60 .63- .69 .76- .90 1.55-1.75 10.4-12.5 2.08-2.35	.5- .6 .6- .7 .7- .8 .8-1.1	.50-.59 .61-.68 .79-.73 .51-.73 (ﾊﾟﾝｸﾛ)	.5- .6 .6- .7 .7- .8 .8-1.1	.5 - .7 6 - 7 10.5-11.5 11.5-12.5	(GHz) 23.8 31.4
分解能	30 m 120m (熱赤外)	80 m	20 m 10 m (ﾊﾟﾝｸﾛ)	50 m	.9km(可視) 2.7km(他)	32km 23km
観測幅	185km		60km	100km	1500km	317km

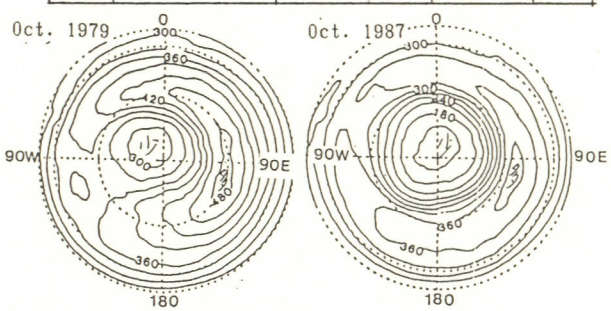


図１ 南半球10月の平均オゾン量.単位:DBU（TOMSデータによる）

3.2　瀬戸内海の汚れ

図２は、Landsatに搭載されているMSS （Multi Spectral Scanner）による観測デ-タと数箇所での観測データから推定した冬期の瀬戸内海全域の汚れの分布である。現場での実測のような詳細な値は得られないが面的な汚れの分布の模様が分かる。

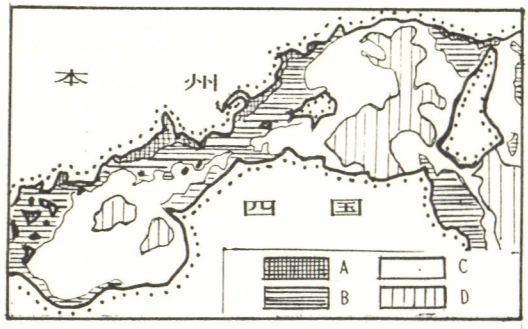


図２ Landsat MSS による観測データから推定した冬期瀬戸内海の水面汚濁の程度、A: 大、B:中、C:小、D:最小.

1990年電気化学秋季大会
講 演 要 旨 集

平成2年9月 8日　印刷
平成2年9月15日　発行

編集　電気化学協会秋季大会実行委員会
発行　東京都千代田区有楽町1-12-1新有楽町ビル
社団法人 電 気 化 学 協 会
〒100　電 話 03−214−6001, 6002
郵便振替　東京7−55579番
印刷　研 友 社　東京都文京区湯島2−22−7
電 話 03−831−8833

本要旨集の内容の一部あるいは全部を無断で複製すると、著作権および出版権侵害となることがありますのでご注意ください。

展　示　会　場

ご出品をうけた各社は次の通りです。

（会社 五十音順）

イーグル商事株式会社

東京都新宿区西早稲田 3-6-4 矢口ビル
〒169
電話 03-203-9376

株式会社　テクノローグ

東京都調布市多摩川 1-26-2
〒182
電話 0424-88-3561

株式会社　三　　啓

東京都文京区湯島 2-25-7
〒113
電話 03-839-7355

日亜計測工業有限会社

東京都台東区下谷 2-13-10
ダイゴクビル 2F
〒110
電話 03-876-3847

セイコー・イージーアンドジー株式会社

東京都江東区亀戸 6-31-1
〒136
電話 03-638-1506

有限会社　日　厚　計　測

神奈川県厚木市緑ケ丘 2-10-4
〒243
電話 0462-24-3328

ビー・エー・エス株式会社

東京都墨田区押上 1-36-4
〒131
電話 03-624-0367

北斗電工株式会社

東京都目黒区碑文谷 4-22-13
〒152
電話 03-712-4157

株式会社 扶桑製作所

神奈川県川崎市高津区子母口 438
〒213
電話 044-755-3541

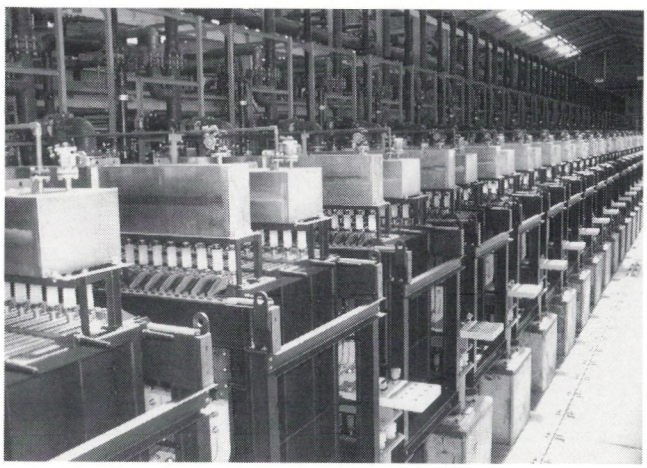
協賛広告

旭硝子株式会社
イーグル商事株式会社
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
大日本インキ化学工業株式会社
テクノロ工業株式会社
株式会社 テクノローグ
TDK株式会社
東芝電池株式会社
東京応化工業株式会社
株式会社 東方技研
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
富士通株式会社
ペルメレック電極株式会社
北斗電工株式会社
松下電池工業株式会社
湯浅電池株式会社

AGC
ASAHI GLASS COMPANY

多様化するニーズにお応えする旭硝子のイオン交換膜技術。

フッ素樹脂系陽イオン交換膜
フレミオン®



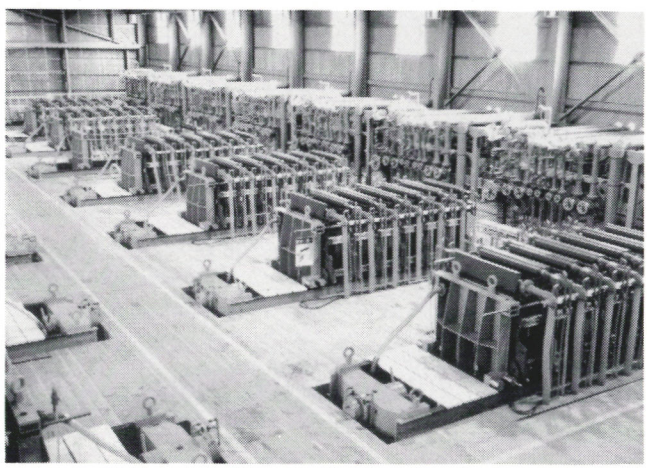
特徴

- 高効率電解性能を発現。
- 無公害、省エネルギー型生産を実現。

用途

- クロルアルカリ電解
- 水電解
- 燃料電池
- アルカリ金属電解

電気透析、拡散透析および電解用各種イオン交換膜
セレミオン®



特徴

- イオンの選択透過性が高い。
- 電気抵抗が低い。

用途

- 脱塩精製(電気透析法)
- 濃縮回収(電気透析法)
- 酸回収・脱酸(拡散透析法)
- アルカリ回収・脱アルカリ(拡散透析法)
- 電解酸化・電解還元(電解法)

旭硝子株式会社

本　　社　〒100 東京都千代田区丸の内2-1-2(千代田ビル)　電話03(218)5505(ケミカルエンジニアリング部)
札幌支店　〒060 札幌市中央区北二条西4-1(北海道ビル)　電話011(212)3880
仙台支店　〒980 仙台市青葉区一番町3-1-1(富士ビル)　電話0222(25)7301
東京支店　〒100 東京都千代田区有楽町1-12-1(新有楽町ビル)　電話 03(283)9519
名古屋支店　〒450 名古屋市中村区名駅4-11-27(第　豊田ビル東館)　電話052(583)2932
大阪支店　〒530 大阪市北区芝田1-1-4(阪急ターミナルビル)　電話 06(373)5931
福岡支店　〒812 福岡市博多区博多駅前2-2-1(福岡センタービル)　電話092(441)4121

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。

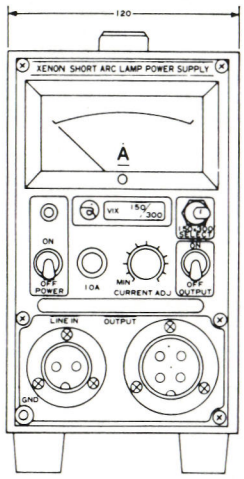
	LX-150シリーズ	LX-300シリーズ
定格入力	12V. 12.5A 150W	15V. 20A 300W
最大輝度	200,000. cd	300,000. cd
放射光束	1,750 ℓm	5,000 ℓm
放射角度	8°	10°
耐衝撃	最大1,000G 振動30～2,000Hzで50G	
寿命	1,000時間以上	
寸法重量	30mm×33mmφ 114g	40mm×33mmφ 285g

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

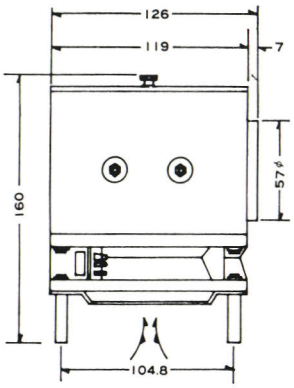
VIX150/300形 重量8kg



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

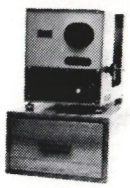
TEL.（203）9376（代表）

FAX.（232）3488

□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。

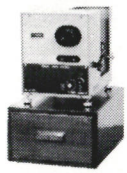
FACE 表面・界面現象●界面電気現象●機能膜現象●薄膜・ヘテロ膜作成●トライボロジ●高分子特性●粉体特性●レオロジー●静・帯電現象●高電圧現象●表面電位現象等の基礎・応用研究の精密測定器・考案開発試作装置●測程の解析計測系

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×400Hmm●装置重量 20kg，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



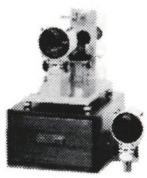
概要 広域液滴法の接触角の前進角／後退角を傾斜測程—写真対応法にて測定が容易にできます。**特色点は、**1)液滴法の諸機能と目的が充分果せます。2)濡れ角のヒステリシス程がよく分ります。3)前進角及び後退角は同時に求まります。4)臨界γ／濡れ評価法にも役立ちます。5)固体表面の汚染に対する評価法に十分に供せます。**仕様**●測定範囲 0～180°●測定読取 0.5°●測定精度 ±1°～2°●測定倍率 36倍・16倍（両用）・測定温度 0～190°C基本は常温式●測定特長 θa／θr測定の有益効果は大となる●装置寸法 220W×550D×400Hmm●装置重量 20kg，θa・θr 法はθ計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）ジスマンγc図表化可能形



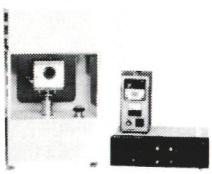
概要 高分子材・新素材・一般固／液種等の清浄度・濡れ角・接触角を画像処理法で自動計測をします。**特色点は、**1)全自動で多数測定を正確裡に迅速化します。2)測定誤差なくその観測疲れも出ません。3)再現測定反復と測系の平均値が決ります。4)ジスマンγCの図表化に対しよく供せます。5)高温液／液系の界面張力値（ＰＤ法）も測れます。**仕様**●測定範囲 0～180°●測定読取 0.1°●測定精度 ±0.5°●測定倍率 50倍●測定温度 0°C～380°C●測器特長 高温γの経時変化も画像計測式● 装置寸法 610W×480D×370Hmm●装置重量 80kg，測定の続行使用に対し実用度と機能性は、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2mm²・2mmφ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×400Hmm●併用カメラ35mm版形、6×7cm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



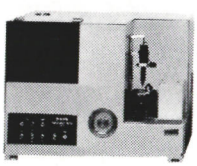
概要 はんだ類と対接の材料—電子部品間の濡れ角θと溶融金属などの表面張力γが測れる自動記録計です。**特色点は、**1)測程でメニスコグラフ化が精密に取れます。2)JIS・MIL規格にも適合しています。3)θの前進／後退角が詳細に求まります。4)試材固相は材質と形状で対応できます。5)高分子溶融質などのγも記録ができます。**仕様**●測定範囲0～1000dyne／cm●測定読取1dyne／cm●測定精度±2dyne／cm●測定方法ウイルヘルミ／ＣＢＶＰ法式●測定温度常温十点～450℃土域(基本)●測器特長 半田類のθ—γ値の解析寄与法●装置寸法1000W×500D×700Hmm●装置重量35kg

FACE 自動表面張力計 ＣＢＶＰ—Ａ３形（標準的法—汎用形）



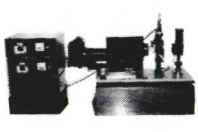
概要 広域液体の表面張力測定法で、その基本的性質／界面科学面／生産管理面等によく役立ちます。**特色点は、**1)γ値の計測は全自動にて正確にできます。2)測定上の誤差は一切介入となりません。3)高い粘度液体・少量液でも測れます。4)γ値の経時変化の詳細現象も測れます。5)液／液系の界面張力値も記録できます。**仕様**●測定範囲0～100dyne／cm●測定読取0.1dyne／cm●測定精度±0.2dyne／cm●測定方法ウイルヘルミー法（ＣＢＶＰ法式）●測定温度0～190℃●測器特長 最多使用と基本の活用式形●装置寸法300W×220D×560Hmm●装置重量20kg，本計は実用度と性能度と広対応性で寄与。

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）



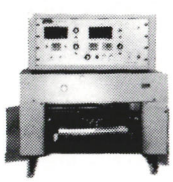
概要 ポリマー液・高分子質・研究諸液の表面／界面張力を画像解析法で自動計測（懸滴法）をします。**特色点は、**1)高粘度液液系／液気系とが測れます。2)連続的なγの検出は全自動方式です。3)コンピュータデータ法解析処理をします。4)データ値はプリンタで印字取扱します。5)接触角計としても諸目的と計測機能をします。**仕様**●測定範囲0～50dyne／cm●測定読取0.1dyne／cm●測定精度±0.5dyne／cm●測定方法ＰＤ法の自動計測処理法●測定温度約100～380℃（恒温化式）●装置特長 ＰＤ法γ値のプリント化法処理●装置寸法610W×480D×370Hmm●装置重量40kg

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



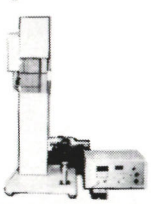
概要 ポリマー流体・高分子物質などの高温下の表面／界面張力を極厳密に且つ高精度の分解値にて測定します。**特色点は、**1) ＰＤ法の特に計測精度の期待ができます。2) ＰＤの本質現象をして極く細密計測します。3) ＰＤ像は写真法6×7cm版で撮ります。4)γ値はネガ自体にて正しく計測できます。5) 常温以下と以上両域の恒温下で測ります。**仕様**●測定方法 懸滴法・写真拡大記録法（厳正法）●測定範囲0～100dyne／cm●測定精度0.0l dyne／cm～以下域●測定環境液／液・N_2,Arガス置換式（両用）●測定温度 常温点以上～350℃土（基本）●測器特長 界面γ値の本質に対する期待条件法●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0.01mm以下，自然現象のＰＤ経変を決定測定式。

FACE 動的自動表面張力計（リサジュー形状記録法）DST・AD形（Δd/A法）



概要 塗布液種・塗料等の加工程—拡張・緩変化の表面現象—表面張力の経変—連続曲線を記録します。**特色点は、**1) 圧縮と拡張曲線ループ（γ値変化）が描けます。2)γ値ヒステリシス状態挙動が測れます。3)Δd／A対応が10%迄の可変ができます。4) 表面拡張速度比は250倍となります。5)γ値変化はSec以内での対応検出します。**仕様** 測定範囲0～100dyne／cm●測定読取0.1dyne／cm●測定精度±0.5dyne／cm●測定方法 プレート法／ΔＡ・γの可変対応値●測定温度 0～50℃●測定特長 液面の動的γ計測の一助寄与法●装置寸法 600W×300D×500Hmm●装置重量 50kg，生化学面の測定にも一助。

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6×7cm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／cm(土)●測定最小 0.1dyne／cm●測定精度 土 1 dyne／cm●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0.01mm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・膜紙抗・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／固界面拡散衝食現象、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。

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.

本　　社 〒113 東京都文京区本郷3-4-7　TEL03-815-5800㈹ FAX03-815-5740
技 術 部 〒351 埼玉県朝霞市浜崎3-17-10　TEL0484-73-2588㈹ FAX0484-76-3714
営 業 部 〒113 東京都文京区本郷3-4-3（ヒルズ884）　TEL03-815-1751㈹ FAX03-813-3799

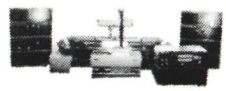
FACE 表面・界面現象●界面電気現象●機能膜現象●薄膜・ヘテロ膜作成●トライボロジ●高分子特性●粉体特性●レオロジー●静・帯電現象●高電圧現象●表面電位現象等の基礎・応用研究の精密測定器・考案開発試作装置●測程の解析計測系

FACE ウェハー・マスク自動表面洗浄度計　ＳＴＡ形



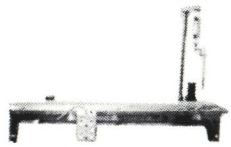
概要 製品板と接液の動的θを連続的に測り、板面の清浄度を全自動解析処理し、製品管理上にも好適で評価計測に供せます。**特色点は、**1）各固／液組み系で上記が測れます。2）表面清浄―γ・θa/θrの検出現象をX―Y記録し、表面評価（一助方式として）が可能です。3）コンピュータ法の解析処理を併用します。4）動的の接触角値のグラフ化も可能です。**仕様**●θ測定範囲 0～180.0°●θ測定精度 ±0.2～1.2°●γ測定範囲 0～200.0mN/m●γ測定精度±0.1mN/m●測定温度域10～70℃恒温化式●測器の特長 界面化学的効果の計測能で寄与法●測器の応用 洗浄液の浄化効果法の測定●装置の寸法 1000W×500D×700Hmm

FACE ヘテロ膜・ＬＢ膜作製装置（全自動処理式）ＨＢＭ―Ｈ形



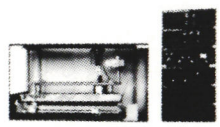
概要 有機薄膜―ＬＢ膜類・機能性新素子―新膜種の製膜研究・その取扱測定によく寄与ができます。**特色点は、**1）膜採取過程の全域制御は全自動式です。2）製膜操作程はコンピュータ処理法式です。3）水槽の洗浄化法は確実度によく優れます。4）支持板の水没下の移送効果は安定です。5）中間槽で膜の漏れ等は全く生じません。**仕様**●表面膜圧 0～100mN/m×2●水槽面積 600cm²×2●移動速度 0～1000.0cm²/min×2●採取速度 0～20.00cm/min●採取温度10～30℃（恒温化式）●装置特長 ヘテロ膜作成法の要望に対応と機能化法●装置寸法 1500W×600D×700Hmm●装置重量 160kg

FACE 水平付着方式薄膜作製装置　ＨＢＭ―ＰＳ形（ＬＢ膜法）



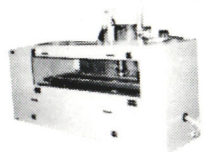
概要ＬＢ膜採取の累積比1の理想的なＸ成膜化、やや低圧下にての薄膜採取可能な理想的な装置です。**特色点は、**1）水平法は短時限の膜採取に有効です。2）稍静的状態下での膜採取が可能です。3）水槽容積が小さく洗浄法も容易です。4）水槽表面温度が短時間で恒温化ができます。5）膜表面圧力の定圧機能の併用法も可能です。**仕様**●表面膜圧 0～30m N/m●水槽面積 600cm²●移動速度 ピストン油作用（）基本法）●採取速度 0～5.0cm/min●採取温度 10～30℃●装置特長 膜水平採取の条件と効果の期待法●装置寸法 1200W×300D×700Hmm●装置重量 30kg

FACE ＬＢ膜・単分子膜・製膜―測定装置(全自動処理式) ＨＢＭ・ＡＰ形



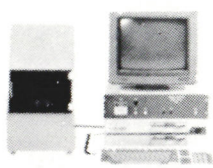
概要ＬＢ膜・単分子膜の表面圧／膜採取／膜物性―多面的有効使用の自動測定装置です。**特色点は、**1）必需機能部品は豊富で選定が自由です。2）膜展開水槽は幅間が設定可変できます。3）計測／規制／操作等は全自動方式です。4）測程の各量はコンピュータ処理法式です。5）安価の形成／仕様は広域／実績が最多です。**仕様**●表面膜圧 0～100m N/m●水槽面積 1000cm²●移動速度 0～500.0cm²/min●累積採取速度0～20.00cm/min●採取温度 10～30℃●測器特長 薄膜採取法のよく効果寄与に対応法形●装置寸法 1000W×600D×700Hmm●装置重量 100kg

FACE 薄膜・単分子膜・固体面表面電位計（接触電位差法）ＳＰ・ＳＥＰ形



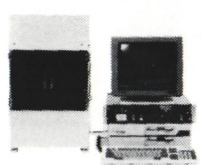
概要有機薄膜・単分子膜の配向解析、界面化学・固体面の表面電位精密測定(ΔVの)に供せます。**特色点は、**1）気／液界面の接触電位差が忠実に測れます。2）ΔVが信用度高い下で測れる方式です。3）膜面の全域と膜の穴目を細かく検出します。4）表面圧／ΔV関係曲線も精密に描けます。5）固体面性状・電荷現象・汚染度の測定も可能です。**仕様**●測定範囲 ±1～2000mV●測定読取 ±1●測定精度 約2％（諸因子依存値）●測定方法 薄膜表面圧／表面電位値●測定温度 10～30°C±（恒温化式）●装置特長 測定外乱の防除と信頼値の測定に寄与法●装置寸法 1500W×600D×600Hmm●装置重量 95kg，●接触電位差―仕事関数差法の表面電位値の特別測系は別製作となる。

FACE 薄膜自動表面粘性・弾性計（解析処理・記録式）ＳＶＲ―Ａ形



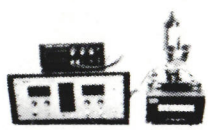
概要エマルジョン・泡沫・単分子膜等の表面・界面粘弾性現象の高度級測定―記録計です。**特色点は、**1）全自動法解析と多機能対応の期待式です。2）微小微妙な表面Ｖ・Ｅのプロット化をします。3）表面降伏値／流動挙動―詳細 が測れます。4）コンピュータ解析とＸ―Ｙ算出処理をします。5）必須条件―特別検出の防除振効法で測れます。**仕様**●測定範囲 1～199.0g/s●測定読取 0.1g/s●測定精度 ±1%●測定温度 10～40°C 剪断速度1×10⁻²～100 S⁻¹●測器特長 ＳＶ／ＳＥ計測の本格法―資格測法●装置寸法 300W×220D×400Hmm●装置重量 20kg，カナル法―層流軌道式が別に有。

FACE 粉体動的浸透速度・接触角計（全自動・解析式）ＰＨＷ形



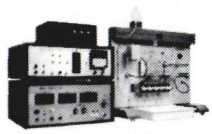
概要諸粉体・繊維・布地と接液との動的濡れ特性挙動、分散性対応の液浸透率が速度と接触角値より求まります。**特色は、**1）充填積層の浸透量―対時測定をします。2）浸透率と接触角値の相関関係が解ります。3）測程解析はコンピュータ処理式です。4）全自動法で関連現象・濡れ挙動について計測します。5）データはＸ―Ｙプロッタ法の算出作描式です。**仕様**●浸透速度 0～9×10⁻²m²S⁻¹●浸透精度 ±2％●接触角度 0～90°●θ値精度 ±2°●測定温度 10°～80°C（基本は常温式）●繊維対応 特別処置法で計測が可能―活用法●装置寸法 1200W×500D×650Hmm●装置重量 60kg

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）



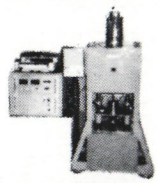
概要エマルジョン／サスペンション／諸分散系種液―非水溶液系を含むＺＰ値信用測定の最適計です。**特色点は、**1）効果暗視野で粒子個々を検出し測ります。2）ＵＰ法の測視の疲労は全くありません。3）0.1μm以下近域の測定でも可能です。4）試液の高抵抗液系の高電圧法も適応が可能です。5）ＴＶカメラ法を併用した使用測定も可能です。**仕様**●測定範囲 ±0～200mV●測定読取 ±1mV●測定精度 ±5%（諸関係による因子値）●範域粒径 0.1μm以下近域～20μm●電場電圧 0～500V・デジタル表示●ＥＭ計測 100μm目間のＵ値のみの検出●測定定基 各条件を固定化厳守法式―絶対条件の法●装置寸法 500W×500D×800Hmm●装置重量 65kg，本計は全能的対応化が長所。

FACE 電気浸透流式ゼーター電位計（自動計量式）ＥＯＺＰ形



概要形大の粒子／比重大粒子／繊維／セラミックス／布等のＺＰ値測定の特別信頼解析法のＺ電位計です。**特色点は、**1）粒子固定法での最も進歩的条件の測式です。2）光学測法の適用外にて最適の唯一な測法です。3）電気浸透流速度は自動計量表示式をします。4）電解試液の抵抗値／温度は直読方式です。5）測定充填法における不明確とさせる因子は消去できます。**仕様**●測定範囲 ±0～200mV●測定読取 ±0.1mV●測定精度 ±5%（諸関係の因子依存）●範囲粒径 0.5～100μm相当大試料●電場電圧 0～500V（任意設定）●測器特長 充填層ＺＰ値の期待解説測法●装置寸法 1000W×600D×700Hmm●装置重量 80kg，本計は期待測定可能な高度理論解析法でＥＯ法ＺＰ値は信頼評価される。

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

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・膜紙抗・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／固界面拡散衝食現象、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、表面濃度・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。

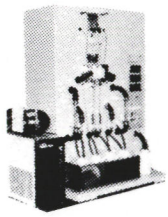
FACEの表面・界面科学●コロイド科学●物理化学●電気化学測定器、物質特性／物性／現象／物理量の精密測定器、創意考案試作の特殊自動測定器・装置、測程の解析計測・記録システム系統

FACE 協和界面科学株式会社 KYOWA KAIMENKAGAKU CO.,LTD.

本　社 〒113 東京都文京区本郷3-4-7　TEL03-815-5800㈹ FAX03-815-5740
技術部 〒351 埼玉県朝霞市浜崎3-17-10　TEL0484-73-2588㈹ FAX0484-76-3714
営業部 〒113 東京都文京区本郷3-4-3（ヒルズ884）　TEL03-815-1751㈹ FAX03-813-3799

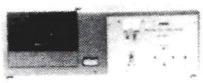
FACE 表面・界面現象●界面電気現象●機能膜現象●薄膜・ヘテロ膜作成●トライボロジ●高分子特性●粉体特性●レオロジー●静・帯電現象●高電圧現象●表面電位現象等の基礎・応用研究の精密測定器・考案開発試作装置●測程の解析計測系

FACE 膜電位・静的輸率計（記録式）ＭＰ・Ｓ形



概要 各種機能膜・非荷電膜等の膜電位・静的輸率での信用測定　記録をする膜電位計です。**特色点は、** 1）両極電位差を除汚染法の検出します。 2）両セル機構は自動組立と分離化の方式です。 3）検電極は時限式の自動計測化をします。 4）膜面は常に強制液代謝の効果が作用されます。 5）酸・アルカリ液他使用も可能な材質です。**仕様**●測定方法 両液濃淡差電位差の記録法●測定面積 有効20㎜φ●採取Ｄ60㎜(基本)●試膜厚ミ 0.01～1.0㎜(基本Ｔは)●セル構成 10㎖・材質ＰＣＴＦＥ材　接液系●新液代謝 定速量　交換時限は20分による●電極性能 Agcl／Ag－飽和KCl●電位表示 デジタル４桁感度±10μＶ内●温度条件 10°～80°Ｃ、安定度±1％以内，真の輸率　動的輸率測定方式は別にあり。

FACE 静・動摩擦係数計　ＤＦＰＭ―Ｐ形



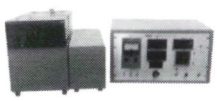
概要 静動摩擦現象と係数は検査や研究に必須で、面接触法によりその寄与と測定を全うします。**特色点は、** 1）試材板は名刺大以下の面積内が測れます。2）摩擦係数μ値と現象　曲線と波形の記録します。 3）固固体／固液固体の諸系で測れます。 4）取扱容易で面測定法のよく機能有効形です。 5）低温～高温恒温下での測定も可能です。**仕様**●測定範囲 0～2.00(係数域)●測定荷重 100，200gf●測定方法 面接触式・指定板材使用式●測定速度 0.25，0.5mms⁻¹●測定温度 10～80°Ｃ●測定対応表面汚染・静電気・潤滑・材料面性など●装置寸法 1000Ｗ×500Ｄ×200Ｈ㎜●装置特長 面／面のμ値の測定法では最適式でよく機能する　実際測定で精密性の期待と活用度が十分にある。

FACE 自動静・動摩擦係数計（解析処理・精密形）ＤＦＰＭ―ＳＳ形



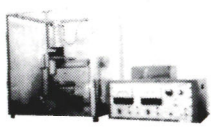
概要 摩擦諸現象・摩耗度を含む関連する課題の精密測法でコンピュータ解析処理と記録化をします。**特色点は、** 1）摩擦起生は水平法変速移動方式です。 2）試材は名刺大内の任意の寸法で測ります。 3）摺動速度は500倍内で無段可変の式です。4）荷重は任意で10倍内の４段階可変式です。 5）測程のμ値解析はコンピュータ処理です。**仕様**●測定範囲 0～2.000（係数域）●測定荷重 50～500gf●測定精度 ±0.2%●測定方式 面・線・点接触式　自由使用法●測定速度 0.01～0.5mms⁻¹●測定温度 10～190°Ｃ(基本は常温式)●測定特長μ値／摩耗量の分解記録が可能●装置寸法 1200Ｗ×650Ｄ×700Ｈ㎜，本計は摩擦現象　表面工学的目的の実態でよく分析的解明でき有意義である。

FACE ディスク動摩擦係数計（水平回転法）ＤＦＰＭ―ＲＤ形



概要 ディスク製品・コート材等の水平回転動の摩擦係数の高速下の精密な測定に最適μ計です。**特色点は、** 1）円板材は130φ㎜迄の測定ができます。 2）低～高速度エンドレス法で測れます。 3）低荷重式での対接法の条件がよく保てます。4）測程の温度／μ値関係がよく分ります。5）周速度／半径位置との可変操作が自動式です。**仕様**●測定範囲0～2.00一精度±1％●測定荷重 5～50gf●測定方式 面／線／点式●供試体類の諸材●測定速度 0.1～2ms⁻¹，高速式別有り●測定温度 10～60°Ｃ●測器特長 回転μ値の最有効的な測定法・高速対応形●装置寸法 1000Ｗ×600Ｄ×550Ｈ㎜●装置重量 65㎏，本計の高速度測定式（～1000rPm）広範囲恒温化式（-10°～＋60°Ｃ間）形は別にあり。

FACE 小面積一耐摩耗実験装置（定量的法式）ＣＦＷ形



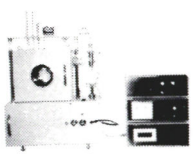
概要 コート材・磁気テープ・高分子材・セラミック等の耐摩耗性・耐久度の試験法に有効機能をします。**特色点は、** 1）試材のＸ－Ｙ方向に回転摩耗させます。2）摺動摩耗は自転と移動度が可変です。3）試材面は名刺大～任意なサイズです。4）試材／摩擦材の加熱一恒温が可能です。5）定格外での仕様条件の変更も可能です。**仕様**●摩耗方法 面／面材の水平摺動法の式●試材寸法 15 ㎠の以下／自由小寸法●試材固定 押圧接方式・特別バンド式●試材温度 定盤面を恒温化一使用可能●摺動駆動 電動式30～300rpm自転移動●摺動加熱 電熱恒温化／常温下が任意●摺動材種 金属・任意材・棒状／任意方式●摩耗荷重 ～1.5，又は2㎏・垂直荷重法，本機は小試材　アルミ１円貨幣大も容易に試験に供せる。

FACE 熱線膨張率・係数記録計（信頼測法）ＰＤＡＭ形



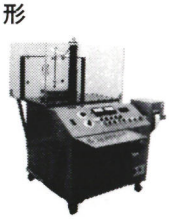
概要 高分子材・新素材等の熱線膨張率　係数の記録が信用と精度高く得られます。**特色点は、** 1)微変位検出は絶対的な法とします。 2）測定管と検出部は自身検定します。 3）計測で外乱の介入防止をさせます。 4）昇温率はプログラム法で自由です。 5）特別電気炉で常温化には約20分です。**仕様**●測定特長 計測上の全不信を除去式●測定方法 精密測程をＸ－Ｙ値曲線作描●測定範囲 0～500μｍ・1000μｍ●計測精度 ±0.1％●試材種別 角状／棒状各15Ｌ50㎜他●測程条件 試材の設定法は本器の責任の方式●昇温範囲 ～400°Ｃ・炉体は均熱式●使用対応 試材形状の各サイズで可能化とさせる。

FACE 引張剪断・接着剝離・粘着力・クリープ測定 記録計　ＰＡＣ形



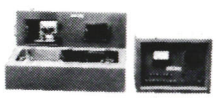
概要 フイルム材・接着固体材・粘着物等の引張剪断力／伸縮率／剝離力／クリープ挙動／粘着力／応力緩和現象などの測定を小規模取扱いでＸ－Ｙ検出・応力／変位各量の高分解記録し、対応の温度／湿度関係の下で連続測定ができます。**特色点は、** 1）対象の多目的測定によく供せます。 2）小域のgf／㎜値を精密計測しＸ－Ｙ法記録します。**仕様**●試材寸法 引張・剝離測程有効長０～200㎜±●測定応力 0～20・30㎏f、精度FS±0.5%●測定変位 0～20・40㎜、精度FS±1％●測定温度 10°～60°Ｃ(測定全域恒温化式)●対応湿度 総体RH・外部供給法による●引張測法 強制法式・設定荷重法式(両用)●記録方法 2成分の曲線・精度FS±0.25%●測定内槽 SUS材・180φ 500Ｈ㎜開閉式，多機能形。

FACE 電気絶縁破壊・耐電圧自動実測装置〔ＡＣ法〕ＳＬＢ―50ＫＶ形，100ＫＶ形



概要 電気絶縁材質・セラミックス・コート材等の絶縁耐力等のJIS法実測によく供せます。**特色点は、** 1）高電圧印加測程は記録と表示します。2）安全度と周波数電圧条件を保証します。3）試材のサイズは任意で着脱が容易です。4）電圧の昇圧率は自動可変式と手動式です。5）実測は油中法／気中法で高温化の方式も可能です。**仕様**●印加電圧 50ＫＶＡＣ（50.0ＫＶ）●出力容量 3ＫＶＡ（DC法は別形あり）●電流範囲 60，20，10mA（切替）●入力電圧 100Ｖ・200ＶAC両用式●出力計測 デジタル式最小検出100Ｖ●通電記録 プリンタ式・最小検出100Ｖ●昇圧速度 0～1.0～2.0～3ＫＶ／ｓ●電極規格JIS法・ASTM法 各組合せ一全所要を具備，多点試験／各電極対設／同時印加通電／高温下油浸式あり

FACE 耐アーク性一高電圧放電実測（評価）装置　ＡＲＳＴ形



概要 絶縁材質のアーク劣化・表面素材的特性等を苛酷な高電圧印加条件法で信頼実測ができる自動装置です。**特色点は、** 1）JIS・ASTM・電気学会規定は厳守されます。2）電圧印加法の自動可変は忠実にできます。3）電極／試材の接触圧は可変天秤機能法です。4）規格実操作法の他任意法が自由にできます。5）高電圧／電流法の安全保護の条件は完璧です。**仕様**●電極電圧値 計測精度ＦＳ±1.0%入力100Ｖ・1KWA ●電圧計測法 実効値ＶのＰＴ計測系方式●電極着接力 1～200gf,～適宜域・任意可変●各電気計測 実測程一ＦＳ±1.0%●電極諸条件 規格設定式゛W／SUS両材●印加電圧域 50・60Hz／12500v／10～40mA●短絡電気量 40mA／耐圧は30000V・70mA・法規条件●破壊時限計 デジタル表示・0.1s報知式

FACE 自動回転粘度計（レオロメータ・Ｘ―Ｙ記録法）ＲＴＶ―Ａ4形



概要 諸流体類の非ニュートン性流動を精密測定一流動曲線を記録する自動粘度計です。**特色点は、** 1）取扱易すく容器の交換は自由です。2）始動ずり応力一降伏値が測れます。3）粘度と応力現象が同時に図示されます。4）履歴現象ループの作描が可能です。5）各様の流動挙動をＸ－Ｙ図化します。**仕様**●測定範囲 0.1～50.0Pa・s ●測定範囲 10～5000.0Pa・s ●測定読取 0.01・0.1Pa・s ●測定精度 ±1.0%以下 ●測定温度 5～180℃(恒温式)●回転速度 1.0～150rpm（基本形）●測定容量 45㎖（以下もありご指定自由）●装置寸法 400Ｗ×530Ｄ×350Ｈ㎜，本計は実用上と機能性と価格で寄与となる。

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

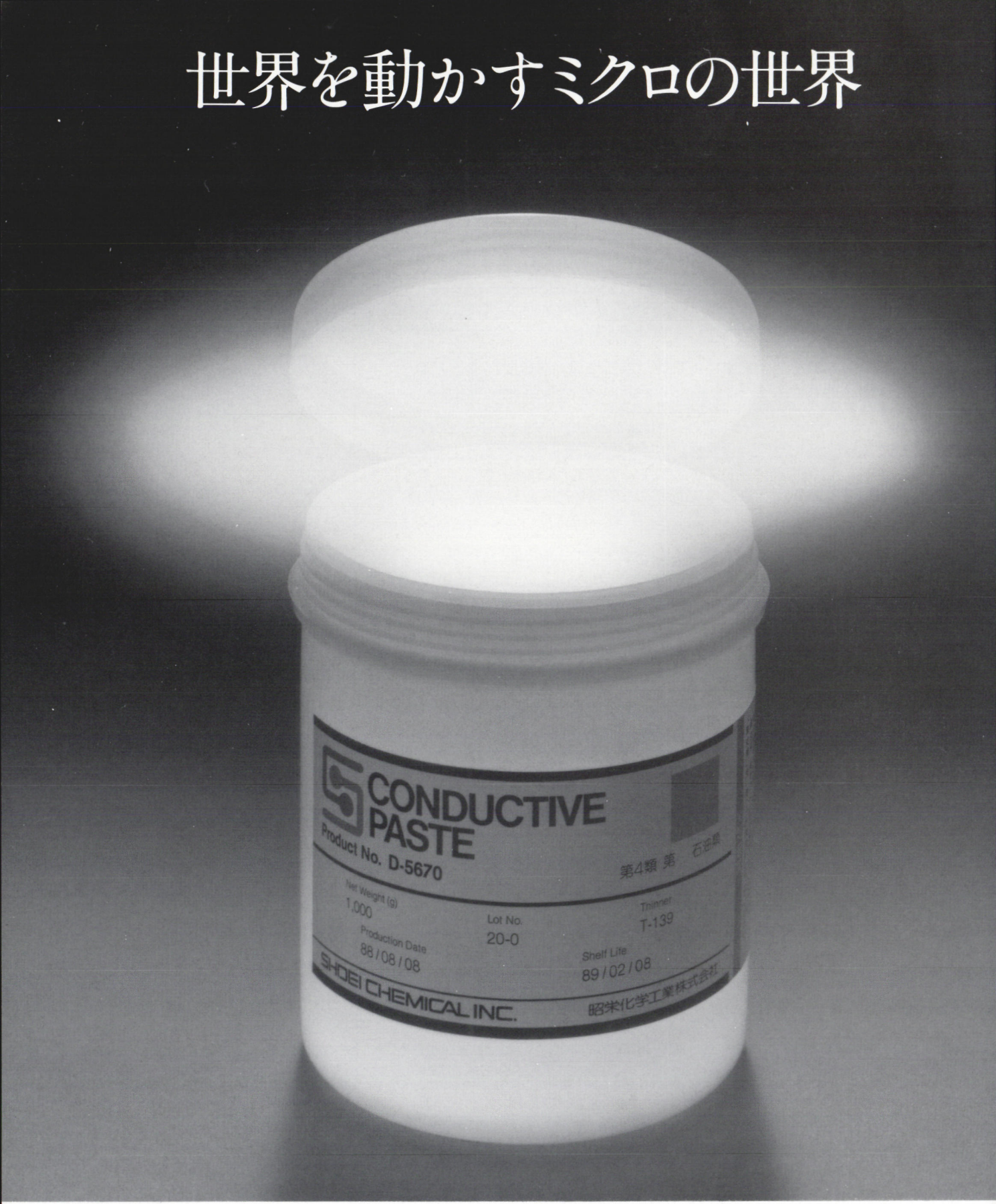
FACE 協和界面科学株式会社 KYOWA KAIMENKAGAKU CO.,LTD.

本　　社 〒113 東京都文京区本郷3-4-7　TEL03-815-5800㈹ FAX03-815-5740
技 術 部 〒351 埼玉県朝霞市浜崎3-17-10　TEL0484-73-2588㈹ FAX0484-76-3714
営 業 部 〒113 東京都文京区本郷3-4-3（ヒルズ884）　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・漫透圧・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、静・帯電気現象、固／固界面拡散徴食現象、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・徴光現象・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／膜界面現象一応力、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——

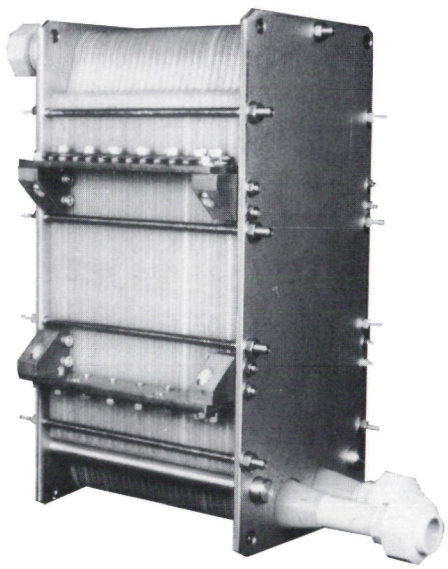
多目的有機電解反応槽

《Electro Syn Cell, Electro MP-Cell & Micro Flow Cell》

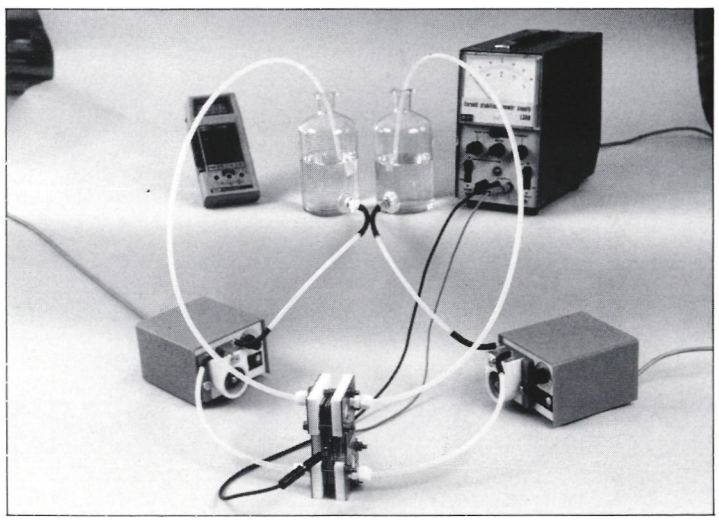
Electro Syn Cell Systemは，スウェーデン・エレクトロセル社(旧SU社)がLund大学と共同で開発した**研究および工業生産**を目的とする新らしい電解反応槽です。

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
電極面積(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)	——
流　量(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

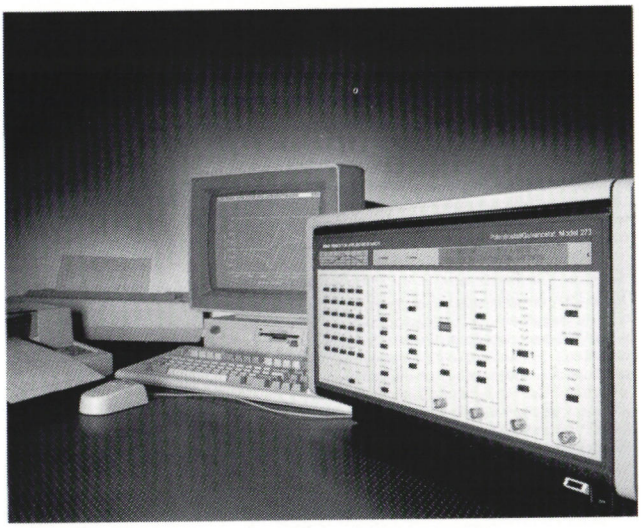
いま電気化学は

EG&G

PRINCETON APPLIED RESEARCH

なしでは 語れない

★ボルタンメトリ，ポーラログラフィ用測定システム Model 270

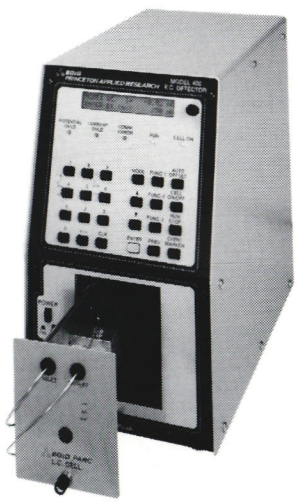


このシステムは，EG&G PARCの自信作である273型ポテンショスタット／ガルバノスタットを中心に，すべてコンピュータコントロールによりサイクリックボルタンメトリやクーロメトリなど11種類の電気化学的手法を分解能2pA, 1mVで行うことができます。

■仕様

最大出力電圧	±100V
最大出力電流	±1A
設定電圧	±10V
スキャンレート	0.1mV/s～160V/s
電流レンジ	1nA～1A（フルスケール・オートレンジ）
分解能	2pA, 1mV

★高速液体クロマトグラフィ用電気化学検出器 Model 400



アンペロメトリ，サイクリックボルタンメトリやデュアル電極などの機能を持つこの検出器はピコグラムオーダー検出のために低ノイズ設計され，フルスケールで100pA～100μAの電流レンジで高感度検出が可能です。

■仕様

出力電圧	±10V
作用電極	金・白金・銀・GC（シングル，デュアル）
電流範囲	0.1nA～100nA, 0.1μA～100μA
DCモード	
設定電圧	±2000mV
パルスモード	
設定電圧	±2000mV（1mVステップ）
波形タイミング設定	3パルス幅
スキャンモード	
設定電圧	±2000mV
スキャンレート	1mV/s～100mV/s

●新製品登場●

低価格高性能ポテンショスタット
253型 Versastat
279型 デジタルクーロメータ
微小電極（金・白金・GC）
マイクロセル
バイ（デュアル）ポテンショスタット
回転リング―ディスク電極

その他，ポテンショスタット／ガルバノスタット，ボルタンメトリアナライザ，インピーダンス測定システム(378, 388)，腐食測定システム(342)，アクセサリ(セル，電極）など電気化学全般にわたる機器を取り扱っております。

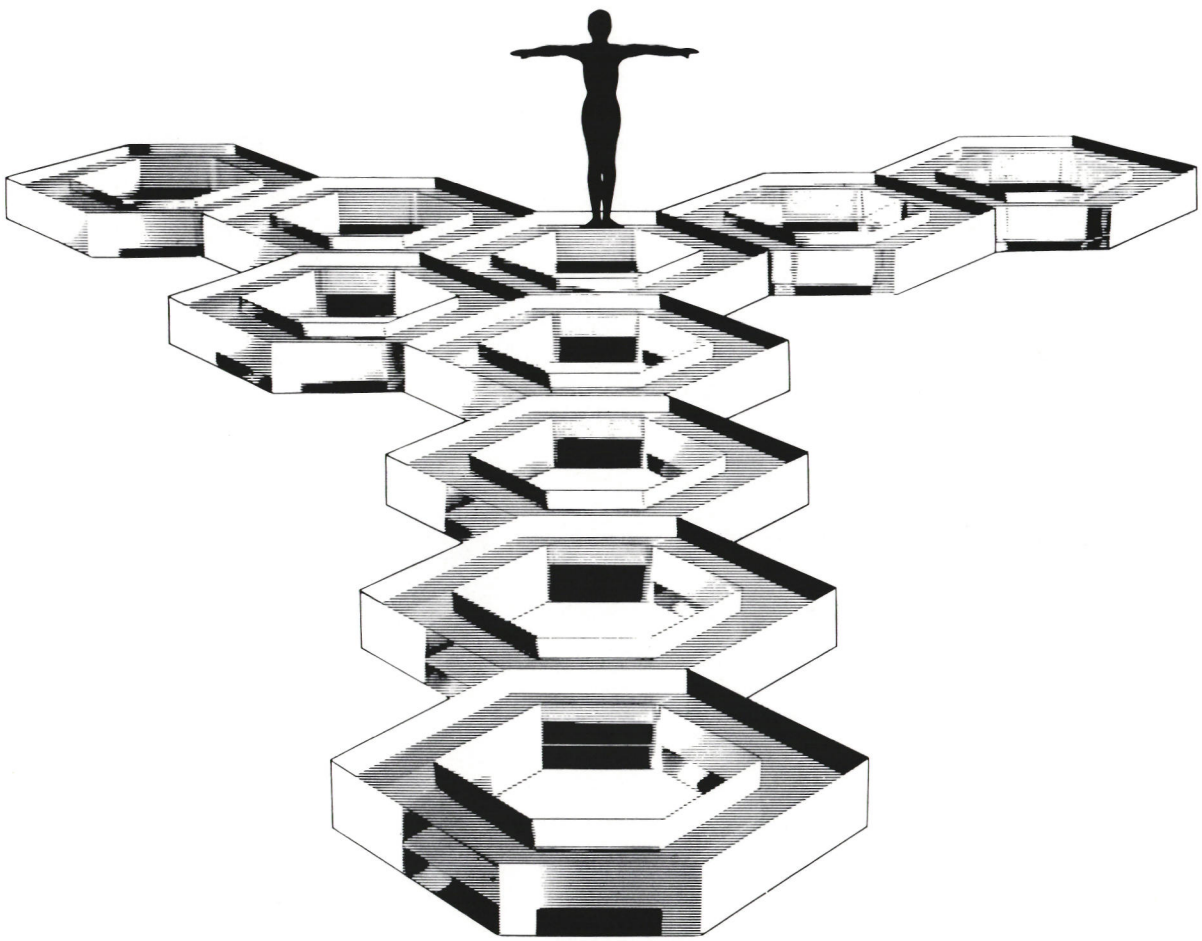
詳しい資料については下記までお問い合せ下さい。

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

どうすれば化学が人間に役立つか。
これがすべての研究テーマの基本です。



印刷インキの品質の追究から合成樹脂、プラスチック、ＦＲＰ……を創り出し、ディックはいま、さらに総合化学会社として、人間と生命そして未来を考える生化学と取組んでいます。化学から科学へ内蔵する巾広い分野に進出しつづけてきた基本姿勢には、人間にとっての化学の役割りを認識して、ミクロやマクロの化学分野の人間化を考える、という徹底した思想があります。人間を無視して化学の進歩はありえない、これがディックの信念です。

■事業部■

インキ機材事業部
化成品事業部
金属インキ事業部
機械事業部
記録材料事業部
バイオ事業部
石油化学事業部
塗料樹脂事業部
工業樹脂事業部
成形樹脂事業部
包材事業部
機能材料事業部
応顔事業部
プラスチック事業部
建材事業部
タック事業部
貿易事業部

DIC
大日本インキ化学

大日本インキ化学工業株式会社　本社／〒103 東京都中央区日本橋3-7-20　TEL(03)272-4511

TECHNOLO

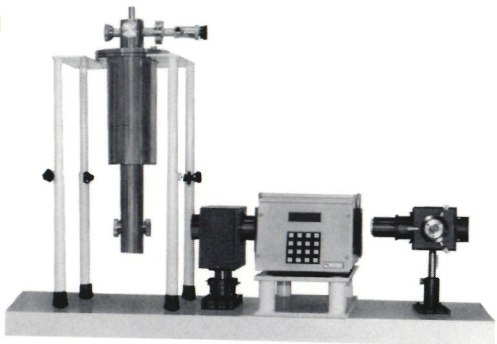
ACTON MONOCHROMATOR

アクトン社は、米国最大の真空分光器メーカーで、下記に御紹介するのは、代表的なモデルです。テクノロ工業と輸入元㈱エフ・アイ・ティーは、お客様のあらゆるニーズにお応えする為、販売提携を行っております。



Spectra Pro™－275
焦点距離：275m
波長範囲：185nm to the Infrared

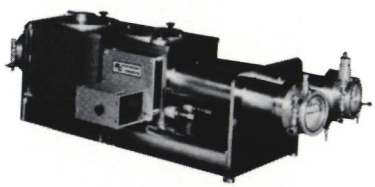
光伝導分光低温装置



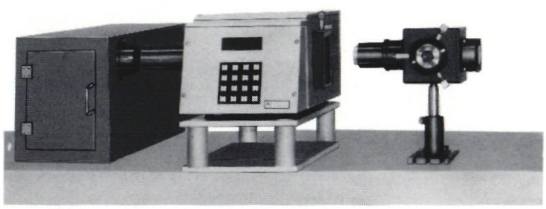


AM－506
焦点距離：660nm
波長範囲：185nm to 72μm

光伝導一定光量分光装置



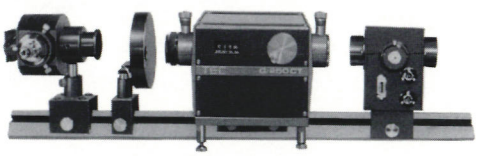
真空分光器
VM－521
焦点距離：1,000mm
波長範囲：＜30nm to 1.3μ

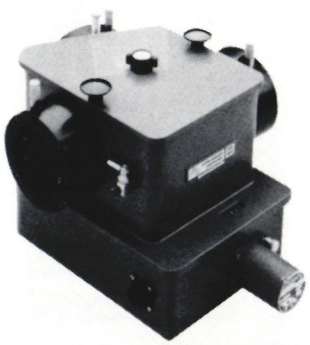


光伝導一定光量分光装置



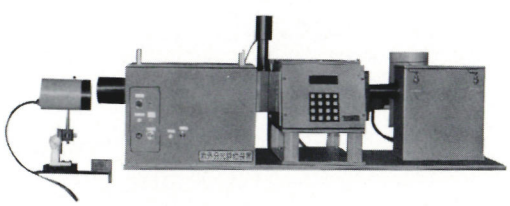
真空分光器
AM－503
焦点距離：300nm
波長範囲：185nm to 72μm





真空分光器
VM502
焦点距離：200nm
波長範囲：＜30nm to 2.2μ

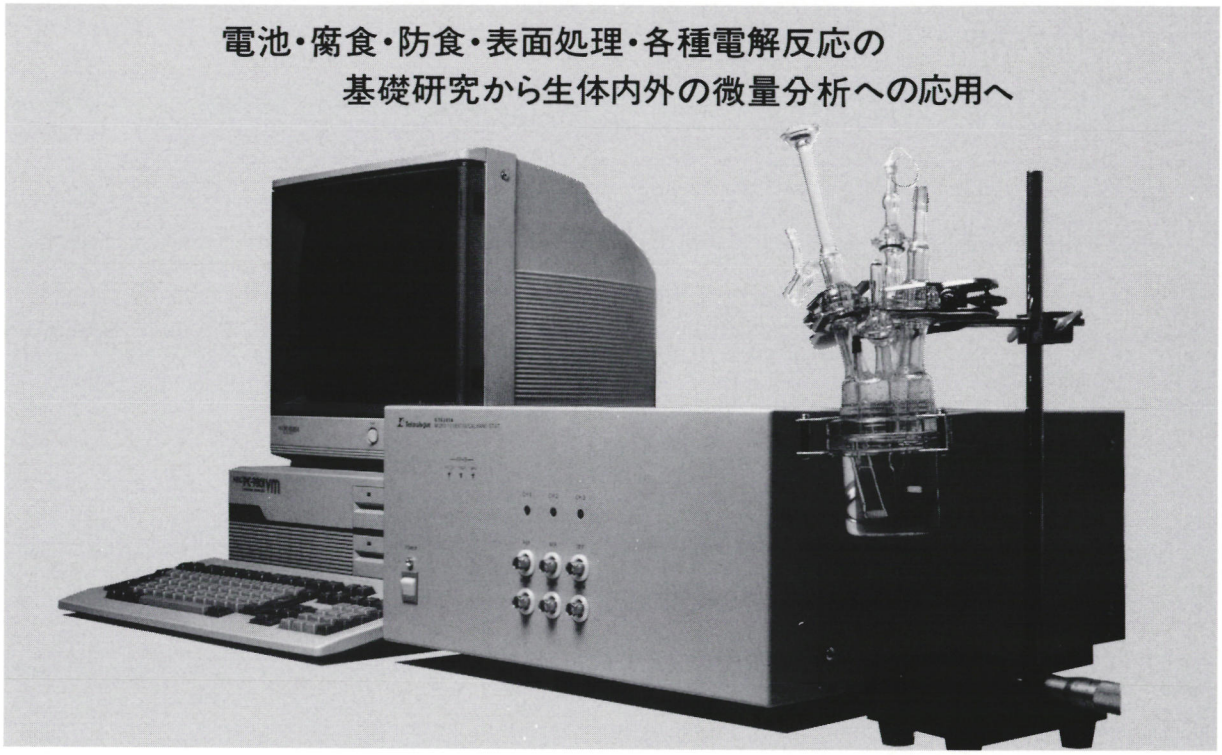
赤外分光装置



テクノロ工業株式会社
〒113 東京都文京区本郷1－10－13
TEL 03 (816) 7779 (代)
FAX 03 (816) 7789

GT5201A
μ-PS/GS ポテンショ/ガルバノスタット

21世紀をリードするコンピュータ制御による高感度定電位・定電流電解装置



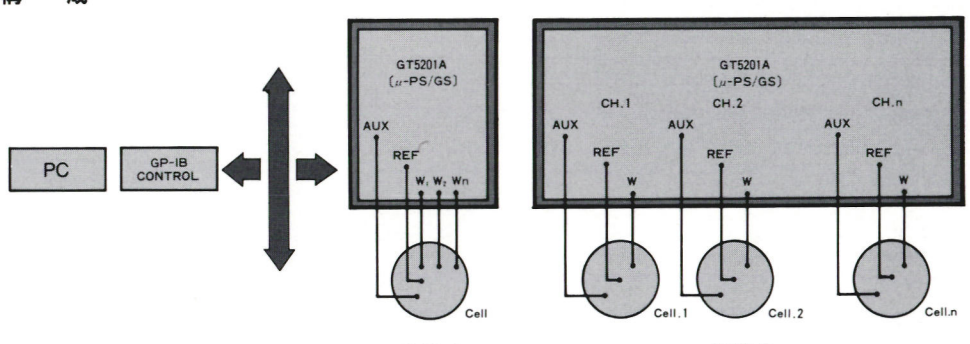
■ 特　長

1. 複数のPS/GSの機能を有しています。
2. PS/GSの切り換が容易です。
3. 微小電流の測定・制御が可能です。
4. 豊富なチャイルド装置の接続・制御が可能です。
5. μ-PS/GSのコントロール
6. 安定性、再現性に優れた炭素繊維電極があります。
7. PS/GSの基礎から応用まで学べる優れた解説書があります。

■ 仕　様

1. 入力インピーダンス　：　$10^{12}\Omega$以上
2. 制御電圧　：　10V
3. 電解電圧　：　10V
4. 最小電流　：　0.1nA／0.1pA
5. 最大電流　：　1A／10mA

■ 構　成



構成〔A〕　　構成〔B〕

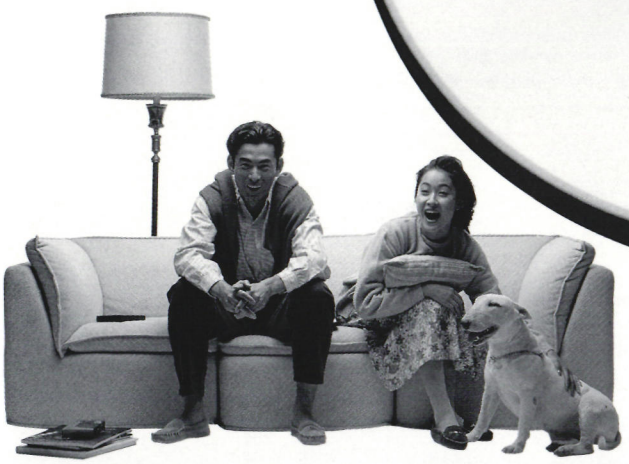
技術との対話——
株式会社テクノローグ
〒182 東京都調布市多摩川1-26-2
TEL. 0424-88-3561㈹　FAX. 0424-88-9962

TDK!

3つ星生活。

★うちの電話はコードレス★うちのグラスはイタリー製★うちの車はツーリングワゴン★うちのペットはブルテリア★うちのテラスは南向き★うちのTVは衛星放送。で、窓のむこうに★TDKのBSアンテナ。





どうせ買うなら、いいもの・いい音・いい眺め。

私たちは、最近、いいものをちゃんと選んでつかうことにした。TDKのBSアンテナは、音も映像も群を抜いて楽しめる。雨が降っても、画面がきれい!ここが、画期的なポイントだ。小型なのに驚くほど高性能ってのが、ニクイ。室内にBSアンテナのある生活、それもいいんじゃない?と彼女。しかも、ムダのないスマートな正円形。高性能を追求したらカッコよくなって、あらゆるBSチューナーとベストマッチ。で、すべてのチャンネルを鋭く受信できるうえに、ハイビジョンもOK。いま衛星放送は2チャンネルだけど、もうすぐチャンネルがふえるはずだから、これまたポイント高い。映画もコンサートも、きれいな画面で山ほど録画できる。1990年のアイテムよねぇ、と彼女うっとり。結論、TDKなら、クオリティよし・スタイルよし・アミューズメントよし。

TDK衛星放送受信アンテナ・センターフィードシリーズ

BS-TA501
直径50cm
高感度AVタイプ。
メーカー希望小売価格(消費税抜き)
¥65,000

BS-TA381
直径38cm
超小型簡単タイプ。
メーカー希望小売価格(消費税抜き)
¥45,000

●TDK衛星放送受信アンテナは、東京工業大学工学部教授・後藤尚久先生、法政大学工学部教授・中野久松先生のご指導のもとに完成しました。●お問い合わせは、TDKサービスステーションへ――――Tel.03(278)5151〒103東京都中央区日本橋1-13-1 TDK株式会社 ㊙TDK

感度の鋭い2人が選んだ、TDK衛星放送受信アンテナ。

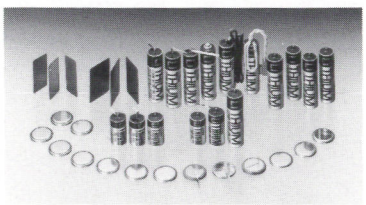
TOSHIBA

エネルギーとエレクトロニクス
E&Eの東芝

8万7千6百時間の不変エネルギー体

10年間(87,600時間)の月日にも風化しないリチウム電池のエネルギー。確かな信頼性で、パワーを黙々と伝えていきます。





東芝リチウム電池

●お問い合わせは……東芝電池株式会社 特販営業部
〒104 東京都中央区銀座7-10-13 TEL(03)542-9172

10年の長期信頼性を実現。

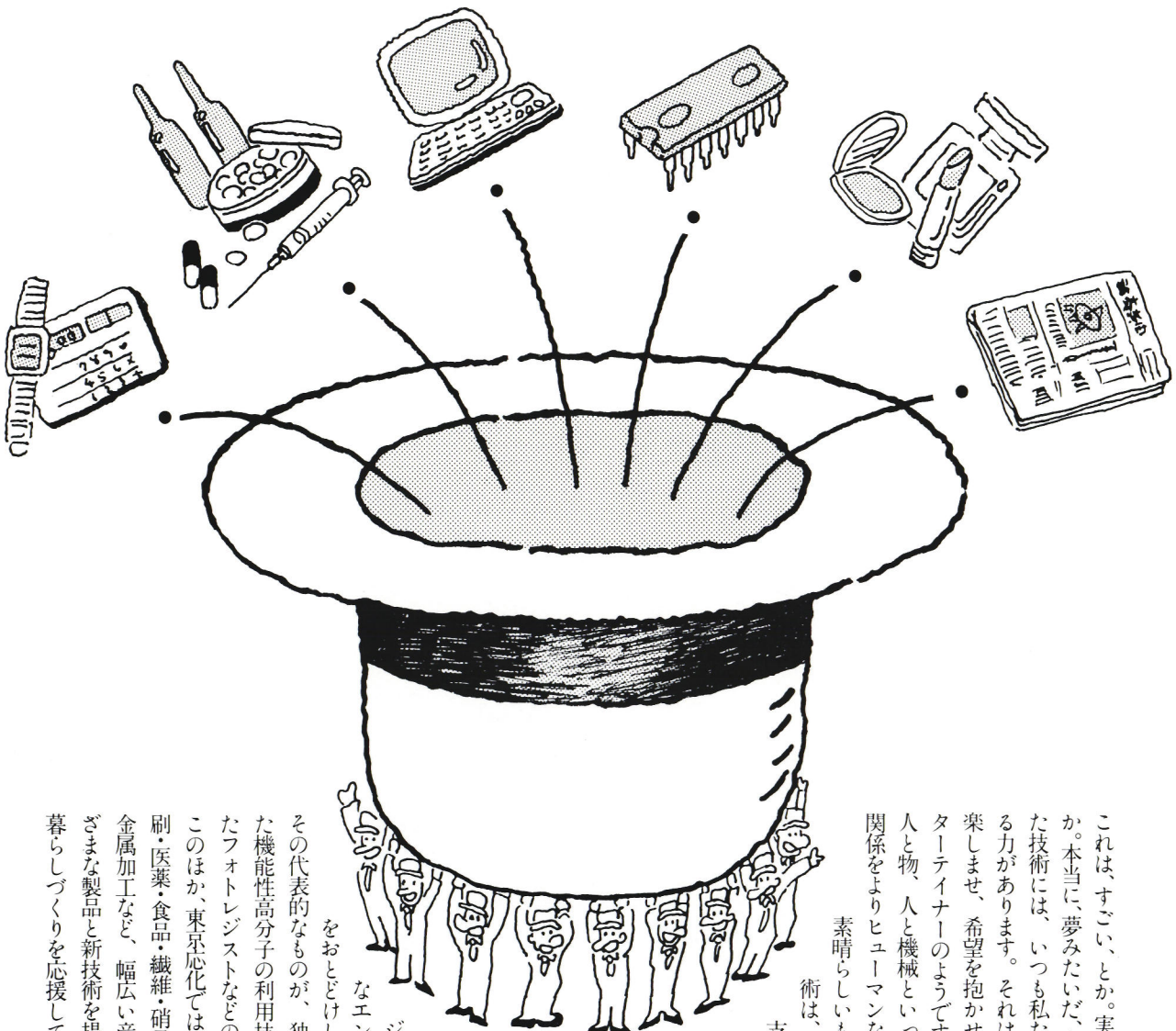
東芝塩化チオニルリチウム電池ERシリーズは3.6Vの高電圧、エネルギー密度も1,010mWh/cm³と高密度の実力派。作動温度範囲も+85℃～−55℃と極めて広く、従来の電池では追従できない過酷な条件下でも充分にパワーを発揮します。自己劣化率も極端に少なく約10年の長期使用が可能です。FAX、パソコン、PC、各種テレメーターシステムなど多彩な分野のメモリーバックアップ用、駆動用電源としてご利用いただけます。

電気容量
ER6…3.6V、2000mAh　ER4…3.6V、1200mAh　ER3…3.6V、1000mAh

新技術に生きる——東京応化

技術はエンターテイナー。

東京応化の技術は、さまざまな暮らしのステージで活躍しています。



これは、すごい、とか。実に、愉快だ、とか。本当に、夢みたいだ、とか……。優れた技術には、いつも私たちを感動させる力があります。それは、まるで人を楽しませ、希望を抱かせてくれるエンターテイナーのようです。

人と物、人と機械といったいろいろな関係をよりヒューマンなものに、より素晴らしいものに変える技術は、まさに『間を支える』というエンターテイナーの語源、そのものです。

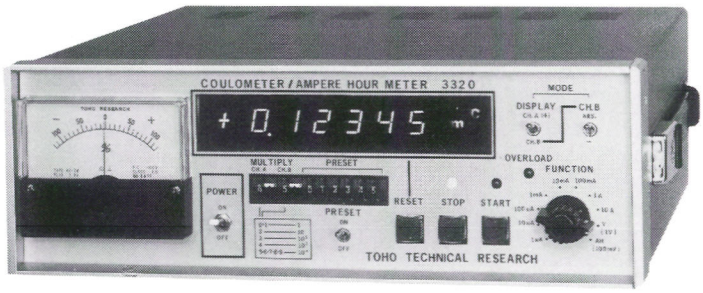
技術は、エンターテイナー。東京応化は、そう考え、さまざまな暮らしのステージに、さまざまなエンターテイナーをおとどけしています。

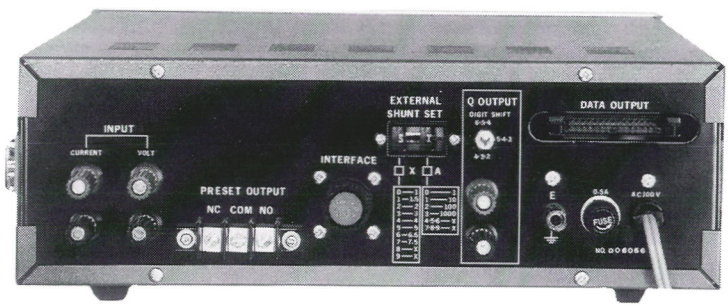
その代表的なものが、独自に培ってきた機能性高分子の利用技術から生まれたフォトレジストなどの電子材料です。このほか、東京応化では、電気・化学・印刷・医薬・食品・繊維・硝子・香料・塗料・金属加工など、幅広い産業分野にさまざまな製品と新技術を提供し、豊かな暮らしづくりを応援しています。

tok 東京応化工業株式会社

本社事務所　〒211 川崎市中原区小杉町1-403　TEL. 044(722)7181〈代〉

GPIB付 クーロメーター
MODEL 3320G





特　長

1．GPIB付

(1) GPIBでクーロメータのスタート，ストップ，リセット等制御ができます。

(2) 任意時刻のクーロン量をGPIBで割込収録できます。

2．正負両極性：積算器2台分内蔵。

(1) 正の電気量と負の電気量別々に積算します。

(2) 正の電気量と正負電気量の絶対値の和を別々に積算します。

3．高感度，高積算速度

1000digit/s.　応答速度25μs.

正負電気量積算感度を独立に1－10000倍変更設定可。

4．広いダイナミックレンジ（レンジ切替無しで測定できる範囲）：60dB

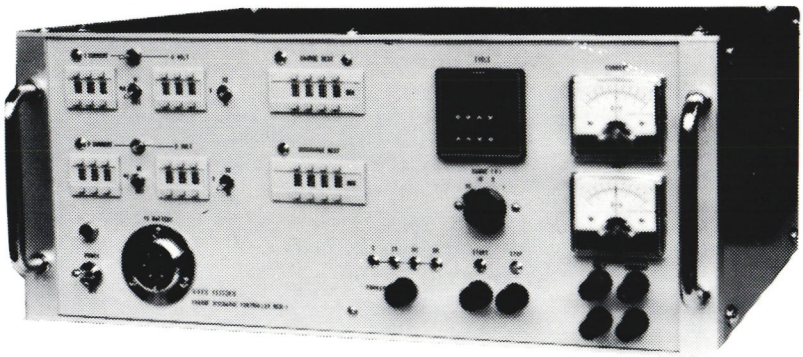
電圧入力換算：±1 mV－1200mV

5．高精度と広い測定範囲

表示は高精度6桁，積算範囲10^{-9}－10^{8}クーロンー，単位はμ(マイクロ) m(ミリ) K(キロ) C(クーロン) AH(アンペア．アワー) すべて直読。

株式会社 東方技研
東京都町田市成瀬４９４０
電話0427－28－0256
ＦＡＸ0427－23－5867

充放電装置 NCD－10



■規　格

1. a. モード放電，放電後休止，充電，充電後休止
   b. 制御，定電流放電（電流制御，電圧制御）
      制御，定電流充電（電流制御，電圧制御）
   c. 過電流保護回路付
2. （放　電）
   出　　力　0～5 V　0 A～10 A
   電流レンジ　10 A
   設定方式　3桁デジタルスイッチ
   設定精度　0.5%　F. S.
3. （充　電）
   出　　力　0 V～5 V　0 A～10 A
   電流レンジ　10 A
   設定方式　3桁デジタル設定
   設定精度　0.5%　F. S.
4. 放電後休止（タイマー）
   設定方式　5桁デジタル設定　1秒～99999秒
   設定精度　0.5%
5. 充電後休止（タイマ）
   設定方式　5桁デジタル設定　1秒～99999秒
   設定精度　0.5%
6. 切　換
   a. 放電－放電後休止（電圧／電流又はタイマーのどちらか早い方）
      電圧／電流検出　3桁デジタル設定
      タイマー　5桁デジタル設定　1秒～99999秒
   b. 放電後休止－充電　5桁デジタルタイマーによる
      設定時間　1秒～99999秒
   c. 充電－充電後休止（電圧／電流又はタイマーのどちらか早い方）
      電圧／電流検出　3桁デジタル設定
      タイマー　5桁デジタル設定　1秒～99999秒
   d. 充電後休止－放電　5桁デジタルタイマーによる
      設定時間　1秒～99999秒
7. 充放電繰返し回数設定
   4桁デジタル設定　1～9999回
8. 記　録
   a. 電池電圧記録用端子　1：1
      出力インピーダンス　510 Ω
   b. 充放電電流記録用端子　±1 V/10 A
      （充電を正にする）
      出力インピーダンス　510 Ω
      電　源　AC－100 V

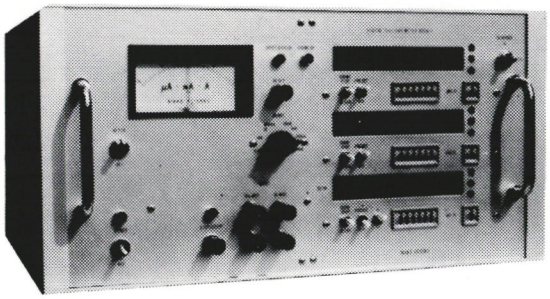
営業品目

回転リングディスク電極装置
ジュアルポテンショガルバノスタット
ポテンショガルバノスタット
エレクトロメーター
プログラマーブルパワーサプライ
ポテンショスタット
ファンクションゼネレーター内蔵型ポテンショガルバノスタット
自動分極装置
ポテンシャルスイパー
対数変換器
無抵抗電流計
水素透過速度測定装置
充放電装置

電気化学協会特別維持会員
有限会社 **日厚計測**
〒243 神奈川県厚木市緑ヶ丘2－10－4
TEL 0462（24）3328

NIKKO KEISOKU

デジタルクーロメーターNDCM-1



デジタルクーロメーター（NDCM-1）はアノード電流，カソード電流を各々独立に計数し表示します。

また両電流を可逆計数しその合計も独立に表示します。計数の桁数は各々10桁となっていて計数桁10桁の中6桁まで表示管に表示できます。

表示桁位置はスイッチにより各々任意に選択表示できます。パネル面の操作をせずに自動的に両極にわたる複雑な反応電流も容易に積分しクーロン値として得られます。

各入力電流レンジに保護回路を内蔵しましたので過電流による故障はなくなりました。

規　格

	NDCM－1	NDCM－2	NDCM－3
計　数	+，－，及び両極性の入力を各々独立に10桁計数	10桁（両極性，片極性，切換可能）	10桁
表　示	＋6桁 －6桁 ±6桁 +，－，±各独立表示 表示桁位置はスイッチにより各々任意に選択可能	6桁 表示桁位置はスイッチにより選択可能	
測定範囲	最大99999.9Kクーロン（10Aレンジ） 最小分解能0.01μクーロン（10μAレンジ）		最大9999.99Kクーロン(1Aレンジ) 最小分解能0.01μクーロン(10μAレンジ)
電流レンジ	Ⓐ10A　各レンジ保護回路付 Ⓑ1A，100mA，10mA，1mA，100μA，10μA		各レンジ保護回路付 1A，100mA，10mA，1mA， 100μA，10μA，
電圧レンジ	10V		
電圧降下	約1V		
最高計数速度	1000digit/sec		
測定誤差	0.05%＋ドリフトただし10A及び10μAレンジは0.2%＋ドリフト		0.3%＋ドリフト
ドリフト	10Aレンジ　0.01Q/min 1A　〃　1mQ/　〃 100mA　〃　100μQ/　〃 10mA　〃　10μQ/　〃 1mA　〃　1μQ/　〃 100μA　〃　0.1μQ/　〃 10μA　〃　0.01μQ/　〃		1A　1mQ/min 100mA　100μQ/　〃 10mA　10μQ/　〃 1mA　1μQ/　〃 100μA　0.1μQ/　〃 10μA　0.01μQ/　〃
プリセット	6桁+，－，±いずれも設定可，	6　桁	
自動停止装置	精度±1digit＋10ms ただし，10Aレンジは0.1sec		
記録端子	DA変換（上位4桁） 0～±10V（フルスケール） +，－，±スイッチにより選択		DA変換上位4桁 0～10V（フルスケール）
入力電源 寸法 重量	AC100V H220×W450×D350 約15kg		

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

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、化合物半導体用原料、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 （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）	セラミックコンデンサー，圧電材， PTC（セラミック発熱体）
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
高純度燐酸	電子材料
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）	導電材、装飾用フィラー
高純度酸化鉛	ＰＺＴ（圧電材）
高純度クロム酸鉛	圧電材，センサー
高純度金属クロム	ターゲット材

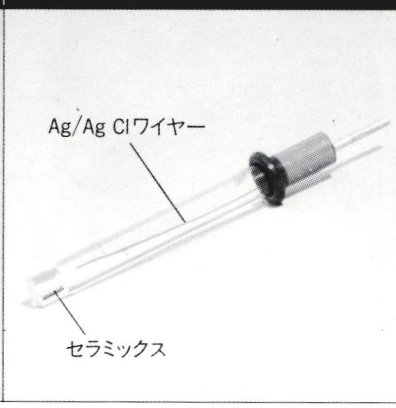
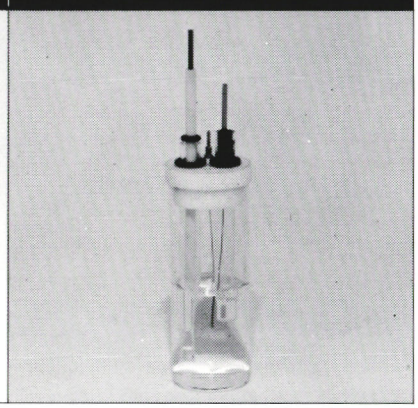
日本化学工業株式会社

本　社　東京都江東区亀戸９－15－１

研究開発本部商品開発グループ　TEL 03－636－８０４８

サイクリックボルタンメトリー用電極

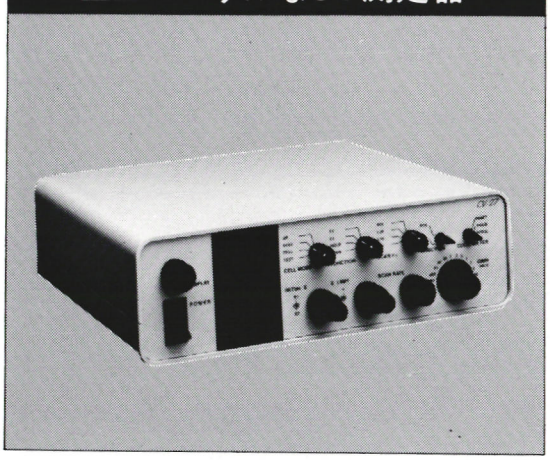
手軽にCV実験ができるようになりました。

作用電極	比較電極	MCAマイクロセル
		

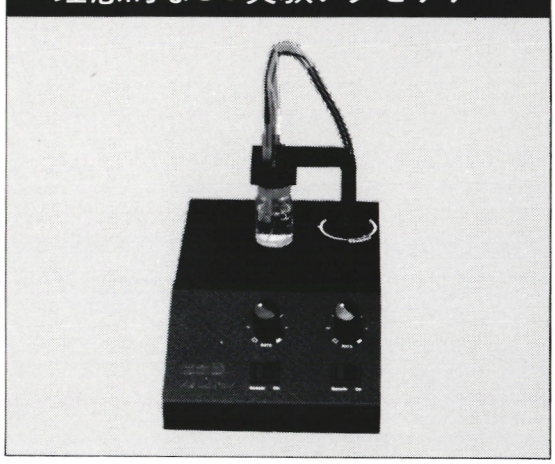
■CVに用いる電極の仕様

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50μℓで測定		

CV-27 コントロールユニット
ユニバーサルなCV測定器



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。

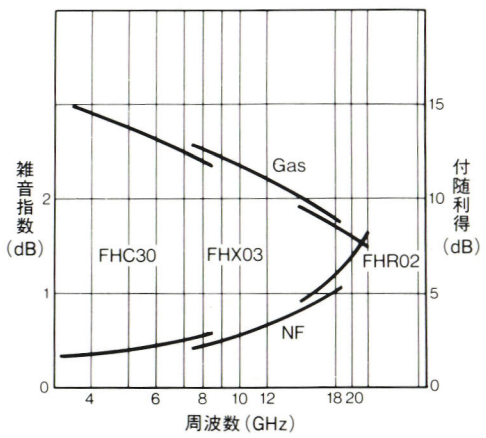
ビー・エー・エス株式会社

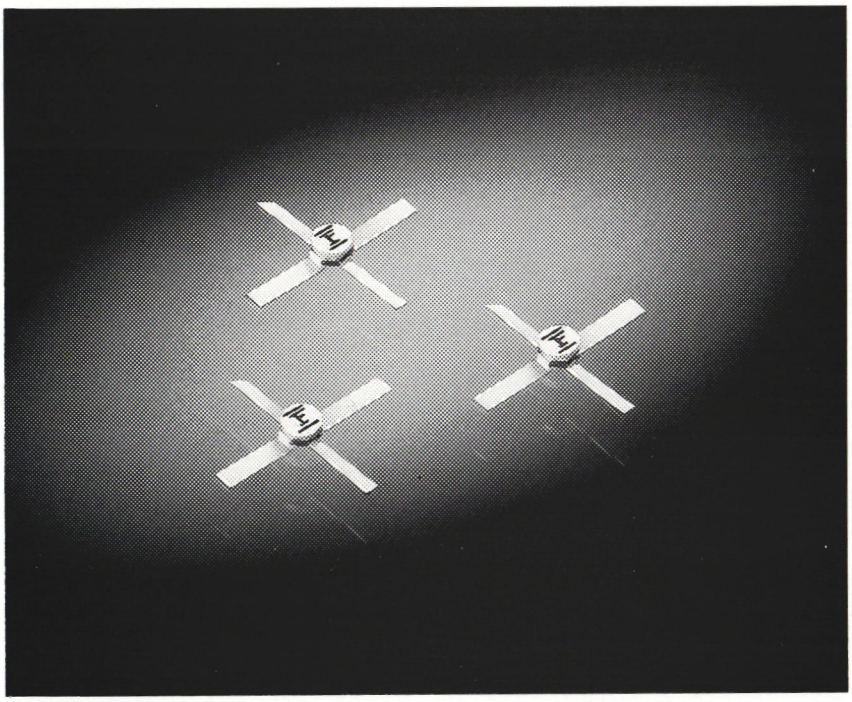
〒131 東京都墨田区押上1－36－4 TEL.(03)624-0367(代)
FAX.(03)624-0940
〒532 大阪市淀川区西中島5-7-14 TEL.(06)308-1867
FAX.(06)308-6890

夢をかたちに
信頼と創造の富士通

FUJITSU

雑音指数と付随利得の周波数特性





TVRO低雑音アンプ用と
4GHz帯「FHC30LG/FHC31LG」
超高周波・低雑音アンプ用がニューラインナップ。
12GHz帯「FHX35LG」

1980年富士通が世界に先駆けて開発したHEMTは、現在12GHz衛星放送受信用としてすでにFHX03, 04, 05, 06シリーズを製品化しています。さらに富士通では今回新たに12GHz帯「FHX35LG」、4GHz帯「FHC30LG/FHC31LG」を発売しました。「FHX35LG」は衛星放送受信用コンバータの2段、3段目増幅用に、また「FHC30LG/FHC31LG」はTVRO等の低雑音アンプ用に最適です。いずれもHEMT構造超高周波半導体デバイスの豊富な経験とノウハウを生かして、短ゲート長化、寄生抵抗の減少、高電子移動度化等を実現し、L～Kバンドの低雑音デバイスを製品化しました。

- ゲート長0.25μm、ゲート幅200～280μmの超微細加工技術
- 低抵抗で高信頼性の金ゲート電極構造
- 高電子移動度を実現するHEMT結晶構造

※TVRO：TV Receiver Only

●主な特性

シリーズ名	型 格	周波数 f (GHz)	雑音指数 NF(typ) (dB)	付随利得 Gas(typ) (dB)	ゲート長 Lg (μm)	ゲート幅 Wg (μm)
TVRO FHCシリーズ	FHC30LG	4	0.35	14.5	0.25	280
	FHC31LG		0.5			
DBS FHXシリーズ 初段用	FHX03LG	12	0.65	10.5		200
	FHX04LG		0.75			
	FHX05LG		0.9			
	FHX06LG		1.1			
2～3段目用	FHX35LG		1.2	10.0		280
Kバンド用 FHRシリーズ	FHR02FH	18		8.5		200

NF：Noise Figure　Gas：Associated Gain　Lg：Gate Length　Wg：Gate Width

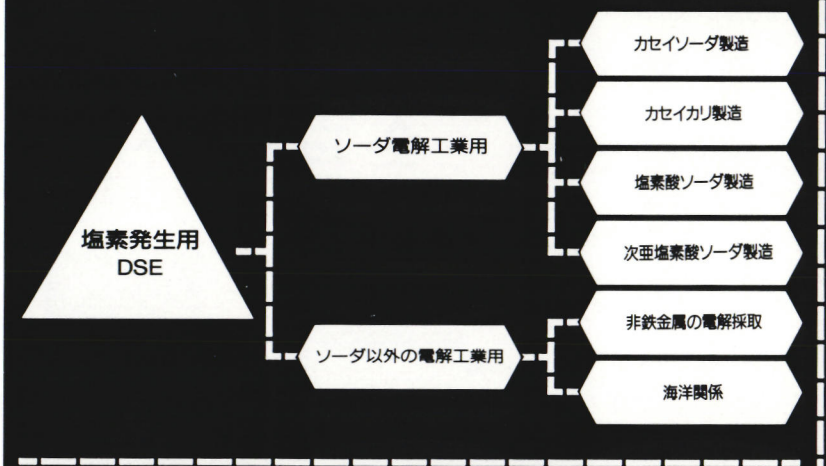
本広告に掲載の全商品は、ご購入の際、消費税が付加されます。

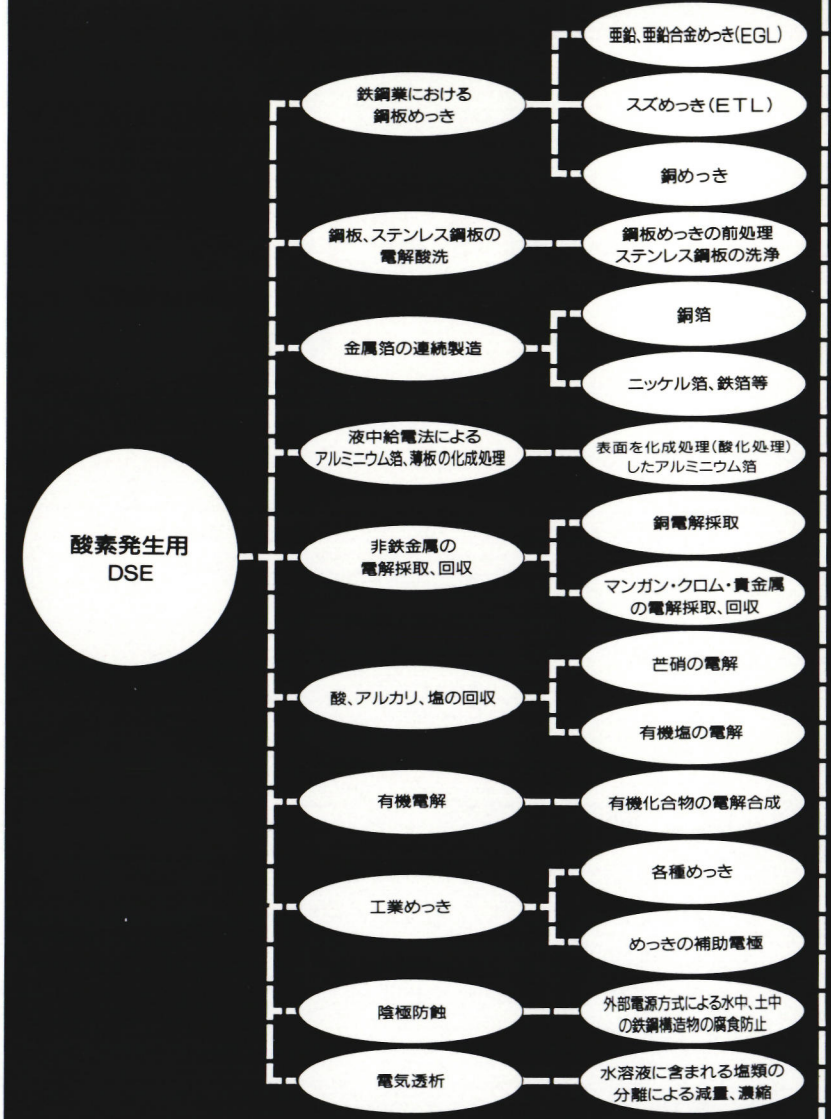
富士通 HEMT（低雑音衛星受信用）

富士通株式会社　電子デバイス第一統括営業部/電子デバイス第二統括営業部　〒100 東京都千代田区丸の内2-6-1（古河総合ビル）TEL(03)216-3211㈹
●東北〈仙台〉(022)264-2131 ●金沢(0762)63-7621 ●長野(0262)26-8222 ●松本(0263)36-7511 ●静岡(0542)54-9131 ●名古屋(052)201-8611
●京都(075)255-3211 ●大阪(06)344-1101 ●広島(082)221-2288 ●九州〈福岡〉(092)411-6311

電解工業を支える電極

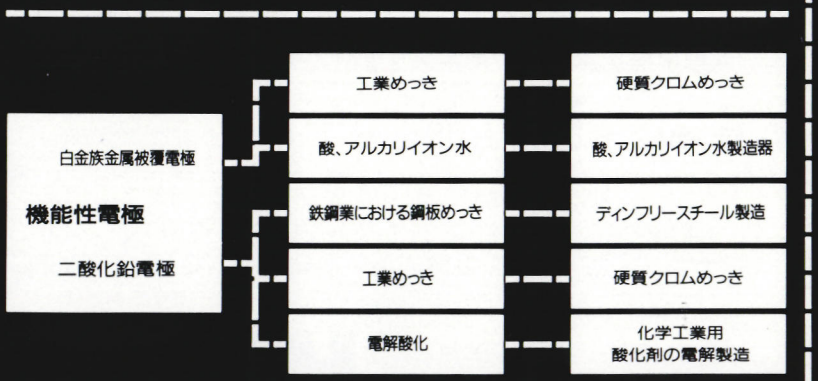
塩素発生用DSE・酸素発生用DSE・機能性電極
用途に応じて高品質なオーダーメイド製品をお使い下さい。





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。

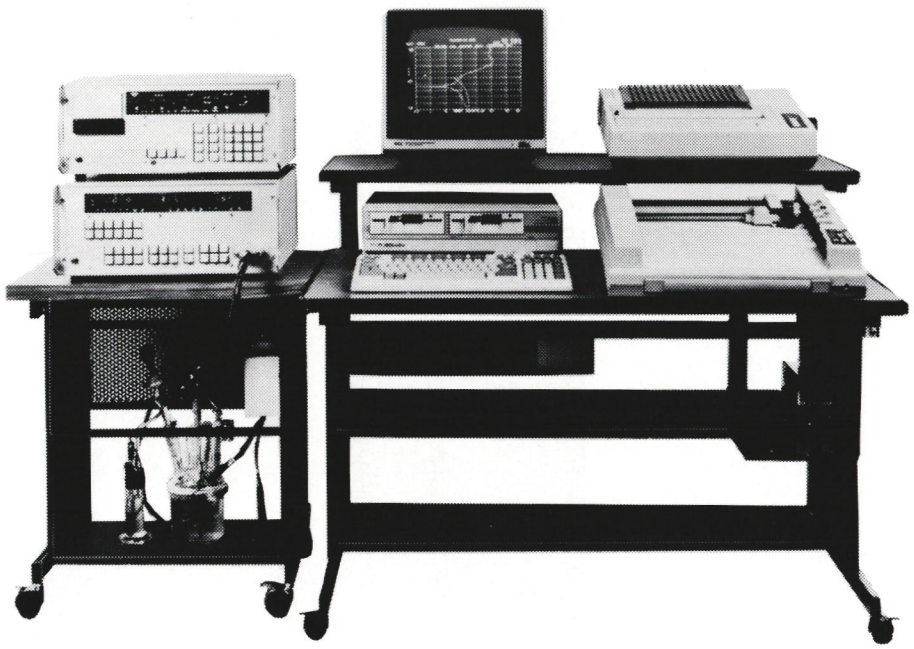


ペルメレック電極株式会社

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

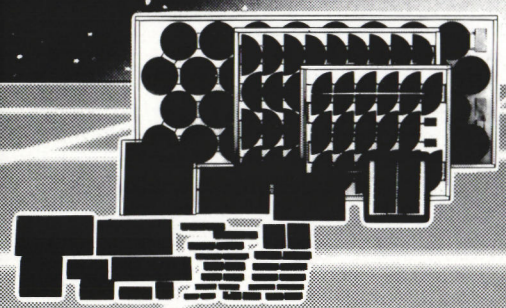
◎詳細は下記にお問合せ下さい

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

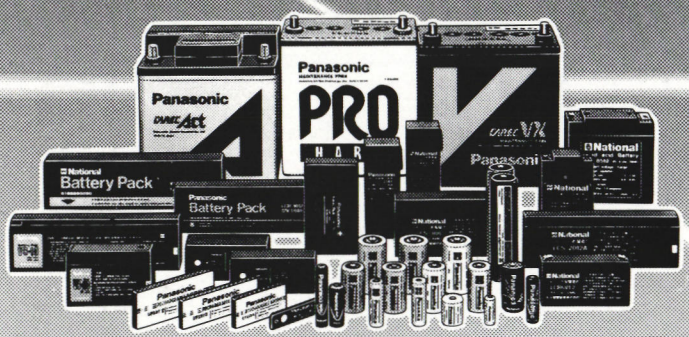
HD 北斗電工株式会社
（電気化学協会特別維持会員）

National/Panasonic





〈太陽電池〉独自の技術が生み出した「サンセラムII」など、21世紀のエネルギー開発に挑戦。



〈二次電池〉ひろがる用途に、幅ひろい商品陣容と柔軟なシステム設計で対応。



〈一次電池〉マンガン乾電池から話題のリチウム電池まで自慢は総合性能の高さ。

電池が創る、明日のテクノロジー。

先端の電池技術が、エレクトロニクスの明日を切り拓きます。
松下電池工業は世界唯一の総合電池メーカーであり、豊富な商品群と
新技術でさまざまな分野のニーズにお応えします。

21世紀の主役は貴方です!

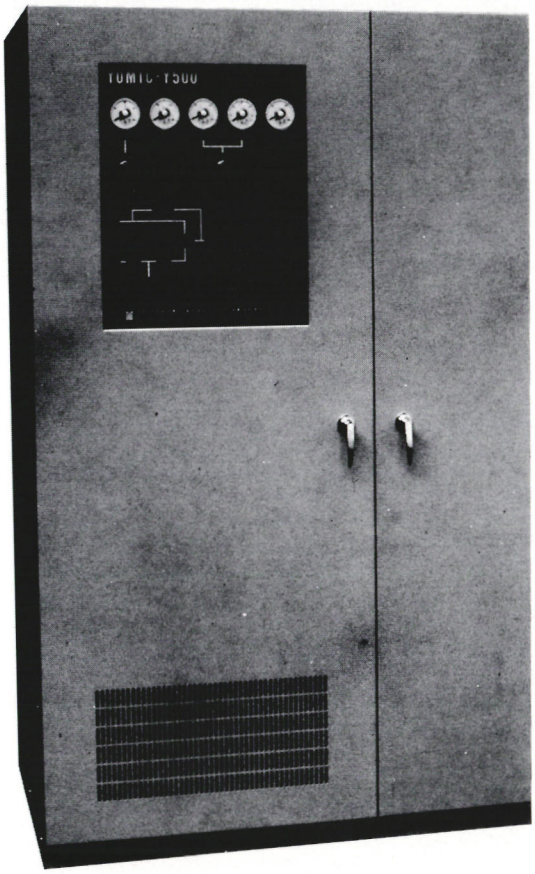
化学系
電気化学
電池
技術者募集

■業務内容　電池の研究・開発技術
■年　　令　30才位まで
■処　　遇　松下電器産業㈱社員として採用し、松下電池工業㈱配属となります。
■勤 務 地　神奈川県茅ケ崎市・大阪府守口市
■応　　募　履歴書(写真貼付)及び業務経歴書を人事部宛お送り下さい。

松下電池工業株式会社(人事部)
〒570 大阪府守口市松下町1　TEL 06(991)1141(代表)
06(994)4364(人事部直通)

『コンピュータ・システム』を《電源トラブル》から守る。

ユアサ トランジスタ式
交流無停電電源装置(UPS)
YUMIC-Y500シリーズ
(単相3~60KVA)



主 な 特 長

●整流負荷100%のフルパワー

コンピュータは、整流負荷。当社のUPSは、整流負荷100%でもフルパワーが接続可能です。従って、UPS容量の選択が簡単です。その上、波形は整流負荷100%接続時でも歪率8%以下です。

●優れた過渡特性

負荷急変時(0↔100%)で±8%以下、整定時間は、5サイクル以内です。

●小形・軽量化

高周波マルチPWM制御方式の採用で、従来(当社製品比)より容積で20~37%、重量で19~23%小形・軽量化されました。

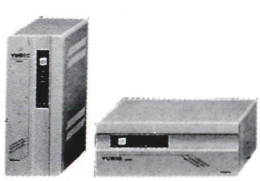
●グラフィック・パネルの採用

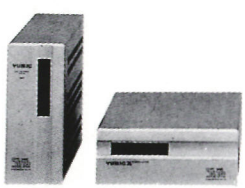
グラフィック・パネルの採用により、監視・操作が一段と容易になりました。

●高信頼性を確保

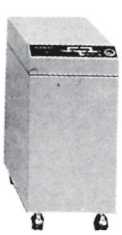
主回路単位でユニット化を行い、信頼性を高めました。

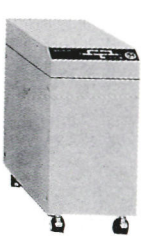
小容量・無停電電源装置(ミニAC・UPS)*YUMIC-S・SA*シリーズ


S650A/B
(650VA)


SA05A/B
(500VA)


SA10
(1KVA)


SA20
(2KVA)


SA30
(3KVA)

詳細「カタログ」の請求は電話かFAXで…。折り返しお送りします。
—受付は平日AM10時~PM5時まで—

UPS販売部☎東京03-437-2426 FAX東京03-437-2481

YUASA BATTERY
湯浅電池株式会社
産業電源事業部
〒105 東京都港区東新橋2-12-11

関 西☎06-358-8911~2 中 部☎052-211-3961 九 州☎092-411-0235 北海道☎011-241-9165 中 国☎082-247-1231
東 北☎022-225-8757 四 国☎0878-51-6464 新 潟☎0252-28-3187 茨 城☎0292-27-1744 神奈川☎045-312-2100


The Electrochemical Society of Japan