講演要旨集

電気化学協会

1991年 電気化学秋季大会

1991. 名古屋

1991年電気化学秋季大会

講　演　要　旨　集

平成３年10月12日(土)・13日(日)

名古屋工業大学

名古屋市昭和区御器所町

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

'９１年　電気化学秋季大会プログラム

1991年10月12日（土），13日（日）　名古屋工業大学（名古屋市昭和区御器所町）

	第1日・10月12日（土）	第2日・10月13日（日）
A 会 場	「電気化学基礎一般」 1A06〜1A20 (10:15〜14:00) 「電気化学測定法，応用一般」 1A21〜1A28 (14:00〜16:00) 「電子デバイス・材料一般」 1A29〜1A32 (16:00〜17:00)	「光電気化学」 2A05〜2A27 (10:00〜15:45)
B 会 場	「溶液化学，溶融塩」 1B06〜1B12 (10:15〜12:00) 「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」 1B17〜1B34 (13:00〜17:30)	「有機電気化学」 2B01〜2B12 (9:00〜12:00) 「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」 2B17〜2B33 (13:00〜17:15)
C 会 場	「シンポジウム・分子機能電極に関する新しい展開」 1C08〜1C31 (10:45〜16:45)	「シンポジウム・分子機能電極に関する新しい展開」 2C03〜2C31 (9:30〜16:45)
D 会 場	「シンポジウム・導電性セラミックの基礎と応用」 1D07〜1D31 (10:30〜16:45)	「シンポジウム・固体化学の新しい指針を探る」 2D01〜2D09 (9:00〜11:15) 「シンポジウム・固体酸化物中の水素の形態と挙動」 2D10〜2D33 (11:15〜17:15)
E 会 場	「CVD，MOCVD」 1E09〜1E12 (11:00〜12:00) 「シンポジウム・機能表面創製プロセスとその評価」 1E17〜1E32 (13:00〜17:00)	「シンポジウム・表示材料の開発と電気化学」 2E01〜2E12 (9:00〜12:00) 「シンポジウム・原子，分子レベルで制御された電極表面のダイナミクス」 2E17〜2E25 (13:00〜15:30)
F 会 場	「シンポジウム・電池と電気自動車の新しい流れ」 1F07〜1F29 (10:30〜17:15)	「シンポジウム・2次電池とキャパシタ」 2F01〜2F33 (9:00〜17:15)
G 会 場	「電　池」 1G25〜1G31 (15:00〜16:45)	「電　池」 2G03〜2G31 (9:30〜16:45)
H 会 場	「電気化学反応」 1H01〜1H30 (10:00〜16:30)	「工業電解」 2H05〜2H12 (10:00〜12:00) 「腐食，防食，電析，表面処理」 2H17〜2H29 (13:00〜16:15)
I 会 場	「シンポジウム・地球環境，エネルギー問題と電気化学」 1I07〜1I32 (10:30〜17:00)	「シンポジウム・地球環境，エネルギー問題と電気化学」 2I01〜2I26 (9:00〜15:30)
J 会 場	「大会実行委員会・特別企画」 1J21〜1J29 (14:00〜17:00)	「おもしろ電気化学講座」 (共DG教室) (無機工業化学学生実験室) (10:00〜12:30)
K 会 場	「第13回化学センサ研究発表会」 1〜24 (9:30〜17:30)	「第13回化学センサ研究発表会」 25〜48 (9:00〜16:45)
懇 親 会	浩 養 園 (18:00〜20:00)	

A 会 場

第1日・10月12日（土）

【電気化学基礎一般】

（10:15〜11:00） 座長 金子 浩子

1A06 温度差電池内の自然対流に関する数値計算(2)（東北工試，バライーバ大）°池庄司民夫，フローラ・N．B．ナウイ

1A07 二次電流分布の汎用数値計算法（富士ゼロックス生産技研）川本広行

1A08 電解による電極形状変化シミュレーション（富士ゼロックス生産技研）川本広行

（11:00〜12:00） 座長 川本 広行

1A09 電解反応に及ぼす磁場の影響(II) 縦型電解セルにおける限界拡散電流への磁場の影響（都立大工，職訓大）°山中慎司，白崎義則，伊藤栄子，青柿良一

1A10 微小重力下，低電流密度条件での水の電気分解（電総研）°金子浩子，岩崎 晃，田中耕太郎，阿部宜之，神本正行

1A11 積層形微小ディスクアレイ電極(3)：高集積時のクロノアンペアメトリー（NTT基礎研）°堀内 勉，森田雅夫，田部井久男

1A12 2，3のヘテロポリアニオンのカーボン上への固定化とその電気化学的挙動（近畿大理工）°庄司易彦，計良善也

（13:00〜14:00） 座長 計良 善也

1A17 金属格子中における水素の挙動の電気化学的研究（東工大院，東工大工）°大井智積，沼田博雄，大野 淑

1A18 電解水素量に及ぼすPdの機械加工の効果（横浜国大工）° 山崎 修，吉武英昭，神谷信行，太田健一郎

1A19 コエンザイムQの電気化学（京大農）°松下文雄，池田篤治，千田 貢

1A20 酸塩基指示薬BTBを使ったH^+間の引力，OH^-間の引力，H^+とOH^-間の斥力の観察（埼玉県立北本高）横山重夫

【電気化学測定法，電気化学応用一般】

（14:00〜15:00） 座長 荻田 正巳

1A21 基準極を一体化した微小炭素電極（電総研，三菱鉛筆）°根岸 明，金子浩子，川窪隆昌，須田吉久

1A22 マイクロ電極を用いる高速電気化学測定法に関する基礎検討（京大理）°高橋俊幸，佐竹宗一，野村 聡，小山宗孝，岡崎 敏

1A23 カラム電極によるフロー電解法を用いた電解活性種の電気化学及び分光化学測定（京大理）°小山宗孝，岡田幹雄，野村 聡，岡崎 敏

1A24 イオン導電性セラミックの導電率測定（秋田大，TDK）°大野光一，浜田宗光，田口春男，吉村 昇

（15:00〜16:00） 座長 岡崎 敏

1A25 液体金属の液体・固体状態におけるホール効果測定の問題点（静岡大工短，静岡大工）°荻田正巳，安田俊一，以西雅章，田中郁雄，藤波達雄

1A26 微小くし形電極(10)：HPLCの電気化学検出器としての電流応答（NTT基礎研）°高橋雅也，森田雅夫，堀内 勉，田部井久男

1A27 固体型電解式除湿素子(3) －熱衝撃試験結果－（三菱電機伊丹）°山内四郎，福富幸雄，花田武明，犬塚敬彦

1A28 Dynamical Character of Physicochemical Processes Under High Pressure: Theory and Applications (pt.9) Materials Synthesis and Electrodics S. K. Bahador

【電子デバイス・材料一般】

（16:00〜17:00） 座長 山内 四郎

1A29 パワー MOS FET の耐量に関する考察（松下電子ディスクリート）°加藤裕司，椿 和彦，横沢真覩

1A30 導電性高分子を用いた高耐熱性コンデンサの開発（松下技研）°工藤康夫，小島利邦，福山正雄，七井識成

1A31 酸化亜鉛薄膜を用いた新しい金属化法の特性評価（東大工）°金 正埈，一柳純一，吉識 肇，橋本和仁，藤嶋昭

1A32 新しいメタライゼーションに用いるZnO薄膜の特性と反応機構（東大工）°吉識 肇，一柳純一，金 正埈，橋本和仁，藤嶋 昭

第2日・10月13日（日）

【光電気化学】

（10:00〜11:00） 座長 内田 裕之

2A05 MoO_3薄膜におけるフォトエレクトロクロミズムの特性（東大工）°小澤理樹，姚 建年，橋本和仁，藤嶋昭

2A06 p-Si 半導体電極上への光電気化学的金属析出過程のSTM研究（東大工）°大森 隆，橋本和仁，藤嶋 昭

2A07 走査型トンネル顕微鏡による半導体／溶液界面の評価（北大理）°魚崎浩平，鯉沼陸央

2A08 層状構造を有する光触媒 $K_4Nb_6O_{17}$ の光電的特性（大阪ガス基盤研，理研，東工大資源研）°田畑総一，一本松正道，中林誠一郎，堂免一成

（11:00〜12:00） 座長 橋本 和仁

2A09 溶液中の金属表面の電子状態と誘電応答 － 溶媒和電子からの電子注入に伴なう発光過程の検討（北大理）°村越 敬，魚崎浩平

2A10 硫黄化合物で表面修飾したp-GaAs電極の光電気化学特性（北大理）°魚崎浩平，牛崎潤一

2A11 光導波路を用いた半導体表面光誘起反応の観測（長岡技科大工）°松井 晋，藤井信行，野坂芳雄

2A12 光電気化学エッチングを利用したZnO焼結体の粒構造の検討（岐阜大工）杉浦 隆，°冨松浩之，箕浦秀樹，上野康定

（13:00〜14:00） 座長 魚崎 浩平

2A17 トリグライム中で合成したGaAs超微粒子の光化学特性（阪大工，NDRL，SERI）°内田浩之，P.V.Kamat，A.J. Nozik

2A18 ポリエチレンオキシドに取り込ませたCdS超微粒子の光化学特性（阪大工）米田 茂，°内田裕之，米山 宏

2A19 導電性高分子被覆CdS薄膜電極の光電気化学特性(岐阜大工）杉浦 隆，°山本康樹，箕浦秀樹，上野康定

2A20 CdS 電極における電流2倍効果の機構に関する一考察（岐阜大工）箕浦秀樹，°稲吉伸泰，杉浦 隆，上野康定

（14:00〜15:00） 座長 杉浦 隆

2A21 二酸化チタン粉末光触媒反応に及ぼす銅コロイドの

添加効果 RRDEによる検討（芝浦工大工）°舟木和久，井上公平，星野明夫，平野克比古

2A22　酸化チタン電極によるアンモニアの光酸化－生成物に与える白金電着効果（芝浦工大）°高橋康文，望月浩二，平野克比古

2A23　水銀増感光ＣＶＤ法による a-Si: H 薄膜作成時の光照射効果（東大工）°村木雄介，橋本和仁，藤嶋　昭

2A24　無修飾シリコン電極をアセトン－メタノール混合溶液に浸した湿式太陽電池と薄型セル（阪大基礎工）°小林光，松島久和，中戸義禮，坪村　宏

（15:00〜15:45）　座長　平野克比古

2A25　ＬＢ膜におけるアゾベンゼン誘導体の熱異性化反応の検討（東大工，三菱製紙筑波研）°榎本　正，劉　忠範，森垣憲一，橋本和仁，藤嶋　昭，山本京之介，兵頭建二，井村　健

2A26　TiO_2電極上で進行するアゾベンゼンからのインダゾール生成反応に関する機構の確認（岐阜大工）°箕浦秀樹，稲吉伸泰，田中久雄，杉浦　隆，上野康定，松居正樹，柴田勝喜

2A27　水溶液からの沈殿反応による $CuGaS_2$ の合成（岐阜大工）°服部洋平，上野康定，杉浦　隆，箕浦秀樹

Ｂ　会　場

第１日・10月12日（土）

【溶液化学，溶融塩】

（10:15〜11:00）　座長　野村　浩康

1B06　溶融（Li-Cs）Cl の移動度の実験と分子動力学シミュレーション（東工大総合理工）°岡田　勲，岡崎　進，宮本裕史

1B07　$AlCl_3$－BPC 系溶融塩浴の諸特性と浴中イオン種（東理大理工）小浦延幸，°上田耕一郎

1B08　$AlCl_3$ 含有低温塩化物溶融塩における各種塩化物の飽和溶解度（北大工）松谷輝之，佐々木健，近田昭一，°石川達雄

（11:00〜12:00）　座長　岡田　勲

1B09　強酸中の有機塩基化合物の電気化学的挙動（横浜国大工）°竹松直樹，橘川重郎，朝倉祝治

1B10　3－プロピルシドノン－非水混合溶媒の物性およびそのリチウム電池への応用（東京工芸大工）佐々木幸夫，°森貴一，後藤慎一

1B11　水－アセトン混合系における１価イオン及びアイオーネンの溶存状態（名大工，分子研）°野村浩康，川泉文男

1B12　溶媒の構造性パラメータ（分子研）大瀧仁志

【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】

（13:00〜13:45）　座長　松永　是

特1B17　ニューラルコンピュータ構築のための分子素子の研究（名大教養）吉川研一

（13:45〜14:30）　座長　池田　篤治

1B20　金属電極表面上でのｃ型チトクロムの吸着状態と電子授受反応のＥＲ法による解析（横浜国大工）°村上　光，相樂隆正，阿久津秀雄，佐藤寿邦，仁木克己

1B21　機能性電極上でのミオグロビンおよびフェレドキシンの直接電子移動反応（熊本大工）°谷口　功，渡辺健祐，林　邦昭，冨永昌人

1B22　耐熱性光合成細菌由来の反応中心とチトクロームにおける電子移動（東北大工）°野沢庸則，小林正幸，森下由美

（14:30〜15:15）　座長　谷口　功

1B23　カーボンペースト電極中のＰＥＧ修飾グルコースオキシダーゼの電子移動反応（繊高研）°矢吹聡一，水谷文雄，曽良達生

1B24　メディエイター型超微小グルコースセンサーの応答解析（東大先端研，埼玉工大工）°横山憲二，中島健治，鈴木正康，内山俊一，鈴木周一，民谷栄一，軽部征夫

1B25　ＰＭＳ吸着回転グラファイト電極によるＮＡＤ再生とバイオリアクター（東大農）°宮脇長人，矢野俊正

（15:15〜16:00）　座長　小畠　英理

1B26　ＦＮＲ酸素触媒反応の電気化学的測定（京大農）°池田篤治，小林大介，千田　貢

1B27　密着形アポ酵素センサを用いた銅(II)イオンのバイオセンシング（神奈川工科大）°佐藤生男，伊藤　肇

1B28　高スーパーオキシドジスムターゼ活性を持つ新規鉄錯体の合成およびそのISFET型スーパーオキシドセンサーへの応用（埼玉大工，分析センタ）°森　寛，中川宗憲，大橋一公，佐藤　勝，飯田武揚

（16:00〜16:45）　座長　能登谷玲子

1B29　微小バイオセンサーによるグルタミン酸神経トランスミッター放出の解析（東大先端研，テクノローグ，理研脳フロンティア）°民谷栄一，天羽優子，中島健治，安島綾子，伊藤正男，軽部征夫

1B30　スピロピラン膜へのタンパク質の特異吸着と光応答（東北大薬）°安斉順一，長谷部靖，坂村憲治，戸引陽子，長　哲郎

1B31　磁性細菌粒子を用いたバクテリアの検出（東京農工大工）中村徳幸，°柳生田薫，工藤聡子，早出広司，松永是

（16:45〜17:30）　座長　安斉　順一

1B32　各種フォスフォリパーゼＤによる油水界面リン脂質単分子膜加水分解反応の比較（京大農）°近藤徹弥，垣内隆，千田　貢

1B33　Alcaligenes faecalis 由来のブループロテインと NIR の EC 反応（東大先端研，東大農，埼玉工大工）°岩崎　弦，別府輝彦，門井秀夫，民谷栄一，内山俊一，鈴木周一，軽部征夫

1B34　生物学的窒素固定および電気化学のハイブリッドプロセス（北大触媒センター）°能登谷玲子，延与三知夫

第２日・10月13日（日）

【有機電気化学】

（9:00〜9:45）　座長　野中　勉

特2B01　細胞系電気化学の展開－細胞成長過程の計測と制御（東京農工大工）松岡英明

（9:45〜10:30）　座長　高野　信弘

2B04　ミラノール，ゲルマノール，シロキサン，ゲルモキサンの電気化学（学習院大理）°岡野光俊，持田邦夫

2B05　TEMPO をメディエーターに用いた SPE 電解法によるベンジルアルコールの酸化（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

2B06　α－フルオロビニルスルホキシドの電解還元反応（徳島大工，愛媛大機器分析セ）°森　信也，椚　　章，坂本克治，宇野英満

（10:30〜11:15）　　座長　岡野　光俊

2B07　電気刺激応答機能をもつ導電性高分子の作成と電気化学的挙動（室蘭工大）°高野信弘，今成裕子，菱沼貴志，武田新一，竹野　昇

2B08　フツ化物イオンによる陽極置換反応の促進効果(2)　有機硫黄およびセレン化合物の位置選択的陽極アルコキシ化（東工大総合理工）°淵上寿雄，矢野秀俊，Surowiec Kazimierz，昆野昭則，野中　勉

2B09　銅錯体を電極触媒とするCO_2の電解還元（東工大総合理工）°藤原弘貴，昆野昭則，淵上寿雄，野中　勉

（11:15〜12:00）　　座長　渕上　寿雄

特2B10　生物電気化学の新展開－マイクロ電極を用いた酵素・細胞反応の探索と応用（東北大工）末永智一

【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】

（13:00〜14:00）　　座長　佐藤　生男

2B17　耳からの音の放射発生における内耳外有毛細胞の役割（東京医歯大難研）°本間知夫，細川　浩，森山俊男，村田計一

2B18　アメフラシえら引き込み運動の光学計測と解析（三菱電機中研，北大薬）°塩野　悟，中島道夫，山田　訓，松本健司

2B19　神経細胞の線維出現挙動に対する同種細胞間相互作用と成長因子の効果（東京農工大工）°数野　康，堀江琢二，吉岡和晃，根本泰行，松岡英明

2B20　導電性ポリマーを用いたリン酸濃度制御法を用いるS. Cerevisiae PHO遺伝子系の発現（東工大生命理工）°春山哲也，碇山義人，小畠英理，相澤益男

（14:00〜14:45）　　座長　松岡　英明

特2B21　大腸菌化学感覚レセプターの構造と機能（名大理）今栄康雄

（14:45〜15:30）　　座長　民谷　栄一

2B24　合成DNA固定化磁性細菌粒子による成長ホルモンmRNAの回収，増幅（東京農工大工）°工藤聡子，阪口利文，中村徳幸，早出広司，松永　是

2B25　光励起されたTiO_2による細胞死のメカニズム（東大工，横浜市大医）°蔡　汝雄，橋本和仁，窪田吉信，藤嶋昭

2B26　マイクロ電極を用いる細胞の電気化学応答（東大工，横浜市大医）°酒井秀樹，蔡　汝雄，橋本和仁，藤嶋昭，窪田吉信

（15:30〜16:15）　　座長　末永　智一

2B27　電極によるアレルギー反応の過程の測定（東京農工大工）中園　聡，°熊澤志津子，中村徳幸，早出広司，松永　是

2B28　カーボン－クロロプレン樹脂電極を用いた海洋細菌の付着抑制（東京農工大工，大機ゴム工業）°中園　聡，村山智正，中村成興，中村徳幸，早出広司，松永　是

2B29　脂質二分子膜における膜電位分布の動的解析（東京農工大工）°松岡英明，安徳進一，斉藤美佳子，根本泰行

（16:15〜17:15）　　座長　橋本　和仁

2B30　マイクロリング・リング電極を用いた電気的細胞操作(II)不均一交流電界中での細胞の挙動（東北大工）°松本伯夫，小池伸二，末永智一，内田　勇

2B31　水耕栽培マメ科植物の成長に及ぼす印加電位の影響（II）（立教大理）°水口義之，池澤泰成，高村　勉

2B32　マメ科植物幼根内外の電位分布（立教大理）°竹内賢，池澤泰成，高村　勉

2B33　ツユクサ生葉CO_2応答のイオン選択性電極による解析（東京農工大工）°斉藤美佳子，根本泰行，松岡英明

C　会　場

第1日・10月12日（土）

【シンポジウム・分子機能電極に関する新しい展開】

（10:45〜12:00）　　座長　大坂　武男

1C08　ユウロピウム錯体のEu^{2+}／Eu^{3+}間の酸化還元に伴う発光特性（阪大工）°東山信幸，町田憲一，足立吟也

1C09　ポルフィリン誘導体高分子薄膜被覆電極の電気化学的挙動（東京農工大工，筑波大応生化系）°石垣憲一，向井宏一，池田　信，小山　昇，角　克宏

1C10　非水溶媒中のポリアニリンの脱プロトン化反応に対する溶媒の効果（阪大工）°紀平庸男，桑畑　進，米山宏

1C11　多量化した金属ポルフィリンの合成とその電気化学的特性（東理大理工）°福家正哉，湯浅　真，関根　功

1C12　各種金属ピケットポルフィリン錯体の電気化学的特性（東理大理工）°高尾　徹，湯浅　真，関根　功

（13:00〜14:00）　　座長　桑畑　　進

1C17　ニトロキシルラジカル修飾電極による酸化反応(2)（東工大総合理工，東北大薬）°大木俊介，北村房男，徳田耕一，大坂武男，長　哲郎

1C18　活性酸素の電気化学II. レドックス薄膜電極による酸素の触媒還元反応（東工大総合理工，東京農工大工）°渡辺隆史，大坂武男，岡島武義，北村房男，小山　昇，徳田耕一

1C19　プルシアンブルー薄膜のインピーダンス特性（徳島大工）松井　弘，°梶川哲志，椚　　章

1C20　有機薄膜のクロミック現象のダイナミクス(III)；電位変調分光法によるドーパントイオン種効果の検討（東大工）°雨宮　隆，橋本和仁，藤嶋　昭

（14:00〜14:45）　　座長　嶋津　克明

1C21　モンモリロナイト薄膜マトリックスに固定された$[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$のレドックス反応（東工大総合理工，東京農工大工）°岡島武義，大坂武男，小山　昇

1C22　モンモリロナイト薄膜の電荷移動〜in situ EQCM法による評価〜（東工大総合理工，東京農工大工）°岡島武義，桜井英孝，大坂武男，徳田耕一，小山　昇

1C23　非水系におけるポリアニリンの重合機構：QCM法による解析（東京農工大工）°直井勝彦，永富裕次朗，宮本浩久，蓮沼　毅，小山　昇

（14:45〜15:45）　　座長　末永　智一

1C24　感光性官能基を持った長鎖アルカンチオールの合成と金表面への単分子層の構築（北大理）°佐藤　緑，魚崎浩平

1C25　ＬＢ法を用いたレドックス単分子膜の酸化還元挙動

（長崎大工）°國武雅司，那須健司，永尾一也，中嶋直敏，真鍋　修

1C26　$[Ru(bpy)_3]^{2+}$ を含むポリイミドＬＢ膜の作製（日産自動車基礎研）青木克徳，熊沢金也，°大澤康彦

1C27　自己組織単分子膜の統計力学的モデル（福井大工）青木幸一

（15:45〜16:45）　座長　佐治　哲夫

1C28　ポリビニルフェロセン薄膜りレドックス反応（東工大総合理工，東京農工大工）°大坂武男，水沼昌也，宮本浩久，小山　昇

1C29　脂質膜被覆水晶振動子における電極反応に伴う共振抵抗，共振周波数変化の測定（セイコー電子）°村松　宏，木村一彦，須田正之，作原寿彦，安宅龍明

1C30　電気化学水晶振動子マイクロバランス法によるフェロセニルアルカンチオール単分子層修飾電極／溶液界面での物質移動の検討（北大理）°嶋津克明，佐藤　緑，八木一三，魚崎浩平

1C31　界面活性剤をドーパントとしたポリピロール膜の電解重合（東京農工大工）°直井勝彦，岡本康広，A.J.Kelly，小山　昇

第2日・10月13日（日）

（9:30〜10:15）　座長　青木　幸一

2C03　分子間相互作用を考慮した取り扱いによるビオロゲン吸着波のボルタモグラムの解析（東工大総合理工）°北村房男，大坂武男，徳田耕一

2C04　ポリビオロゲン修飾電極に固定化された化学種の in-situ 赤外分光測定（東北大工）°大澤雅俊，張　憲彰，末永智一，内田　勇

2C05　ミセル電解法により作製されたフタロシアニン薄膜中の界面活性剤の定量（東工大工）°多田光一，佐治哲夫

（10:15〜11:15）　座長　直井　勝彦

2C06　可溶性ポリフェニレン類の合成と性質（慶大理工，リコー中研，阪大工）°西原　寛，志村　正，舟木　宙，荒牧国次，大澤利幸，吉野勝美

2C07　ポリピロール電解析出形態の制御（東北大工）°西澤松彦，渋谷真志生，澤口隆博，末永智一，内田　勇

2C08　写真の発色現象を応用した電解による有機色素薄膜の作製（東工大工）°上原麗樹，佐治哲夫

2C09　金属ナフタロシアニン錯体の光電変換能の検討（関東学院大工，都立大工）嶋山奈津子，野川久美，宮原愛子，志村幸雄，° 志村美知子，奥村次徳

（11:15〜12:00）　座長　西原　寛

2C10　ポリアニリンの電気化学的ドーピング反応における熱電挙動（豊橋技科大）°前田康久，勝田　愛

2C11　電解重合法による絶縁性高分子薄膜の合成とその機能性（阪大工）°河合　壮，桑原孝夫，吉野勝美

2C12　ポリアニリン／ポリアニオン複合膜の酸化還元挙動（豊田中研）°朝岡賢彦，兵頭志明，河原和生，阿部勝司

（13:00〜14:00）　座長　西原千鶴子

2C17　in situ XRD 測定によるナフィオン膜中の金属析出過程の検討（東北大工）°渡辺恭一，仁科辰夫，大澤雅俊，末永智一，内田　勇

2C18　The underpotential deposition of Zn on Pt and Au（北大触セ）°Md.Quaiyyum，荒又明子，後口　隆，延与三知夫，W.Balais

2C19　金単結晶電極表面の in-situ STM（東北大工）°蜂谷敏徳，板谷謹悟

2C20　白金単結晶電極上での吸着原子構造解析（東北大工，山梨大工）°指方研二，君塚直彦，古屋長一，板谷謹悟

（14:00〜14:45）　座長　楠　　文代

2C21　Pt(111)，Pt(322)面でのヒドラジンの挙動（化技研）°西原千鶴子，Isabel A.Raspini，近藤　寛，新藤　斎，貝瀬正絃，野副尚一

2C22　走査型電気化学顕微鏡によるプルシアンブルー表面の観察（新技術事業団）°杉村博之，内田達也，下　紳郎，増原　宏

2C23　走査型電気化学顕微鏡による微細パターンの形成（新技術事業団，東北大工）°杉村博之，内田達也，下　紳郎，喜多村昇，増原　宏

（14:45〜15:45）　座長　谷口　　功

2C24　電解処理を施したカーボンファイバー電極の表面状態：応答特性に対する溶液イオン強度の効果（東工大総合理工）°徐　海濤，北村房男，大坂武男，徳田耕一

2C25　ポリピロール修飾電極を固定相として用いるイオン分離（北大理）°嶋津克明，喜多英明

2C26　アルコールデヒドロゲナーゼ吸着電極における直接バイオエレクトロカタリシス（京大農）°小林大介，松下文雄，池田篤治，千田　貢

2C27　陽イオン性および陰イオン性界面活性剤を含むオクタノール液膜系の電位自励発振パターンの比較（東京薬大）°荒井健介，楠　文代，高村喜代子

（15:45〜16:45）　座長　池田　篤治

2C28　ＧＯＤ－ポリ（Ｐ－キノン）膜修飾電極のグルコースセンサー特性（神奈川大工）°増田美和子，新井五郎，安盛岩雄

2C29　酵素重合法によるポリ（1，5－ナフタレンジオール）薄膜の作製とその電気化学特性（東工大生命理工）°王麗莉，篠原寛明，小畠英理，碇山義人，相澤益男

2C30　チオール系分子修飾電極表面の機能制御と特性評価（熊本大工）°谷口　功，下大田隆広，米村浩二，冨永昌人

2C31 Fabrication and Properties of Microelectrochemical Transistors for pH-sensing（新技術事業団）°パストール・カールマン，関口　敦，下　紳郎，喜多村昇，増原　宏

D　会　場

第1日・10月12日（土）

【シンポジウム・導電性セラミックの基礎と応用】

（10:30〜12:00）　座長　一ノ瀬　昇

特1D07　In_2O_3 系透明導電性薄膜の特性（東京工芸大工）澤田　豊

特1D10　ZnO 系透明導電性薄膜の製法（高純度化学研）小島穣

（13:00〜14:30）　座長　小浦　延幸

特1D17　レーザアブレーション法による酸化物超伝導薄膜の作製（筑波大物質工学）村上浩一

特1D20　スパッター法による酸化物超伝導薄膜の作製と磁化特性（ファインセラミックセンター）°石川由加里，道下和男，久保幸雄

（14:30〜15:15）　座長　安田　勇

1D23　安定化ジルコニア粒界部の等価回路解析(I)（豊田中研）松井　昇

1D24　安定化ジルコニア粒界部の等価回路解析(II)（豊田中研）松井　昇

1D25　Y-Nb系複合酸化物における酸素イオン伝導性（大分大工）°石原達己，佐藤敬二，水原由加子，滝田祐作

（15:15〜16:00）　座長　石原　達己

1D26　ゾルーゲル法による$Na_{3+3x-y}Y_{1-x}PySi_{3-y}O_9$組成をもつイオン導電体の合成とその特性（都立大工）°須田聖一，山下仁大，梅垣高士

1D27　(La, Ca)$CrO_{3-\delta}$の導電率と欠陥平衡（東京ガス）°安田　勇，疋田知士

1D28　(La, Ca)$CrO_{3-\delta}$における酸素の化学拡散と表面反応（東京ガス）°安田　勇，疋田知士

（16:00〜16:45）　座長　松井　昇

1D29　ドープしたLaCrO₃の各種雰囲気下での安定性（東京ガス）°安田　勇，疋田知士

1D30　OMCVDによる$Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$薄膜の合成（愛媛大工）°石原洋三，小林健吉郎，松嶋茂憲，岡田元次

1D31　ペロブスカイト型酸化物における非直線抵抗効果と吸着酸素(II)（早大理工）°一ノ瀬昇，高橋智春

第２日・10月13日（日）

【シンポジウム・固体化学の新しい指針を探る】

（9:00〜9:45）　座長　山口　周

2D01　Conductive Organic Thin Films and Membranes: Their Scientific Foundations and Industrial Applications (pt.29) S.K.Bahador

2D02　β－CD包接色素ドープアルミナ膜の耐光性と発振性（東北大工）°黒川洋一，小林芳男

2D03　セルロース－TiO_2複合ファイバーの作製とその利用（東北大工）°黒川洋一，佐野智己

（9:45〜10:30）　座長　内田　隆

2D04　パイロクロア型$Pb_{2-x}M_xRu_2O_{7-y}$(M＝Nd，Y)の合成，構造と電気的性質（神戸大理）小林弘典，菅野了次，河本洋二

2D05　SOFC用酸素極としての$Ln_{1-x}A_xMnO_3$(Ln＝La，Y，A＝Ca, Sr)（三重大工）°武田保雄，今西誠之，星野好昭，榊　嘉範，河原孝幸，山本　治

2D06　CS／AC-TG法の開発と超伝導酸化物への応用（名工大工）°山口　周，樹神和彦，浅野浩一，井口義章

（10:30〜11:15）　座長　武田　保雄

2D07　金属バナジウムのセレン化反応の速度（千葉大工）°小松崎隆志，佐々木義典

2D08　Mn-Cr-S系硫化物スピネルの合成と状態図（東工大工）°小田恭一，佐久間和章，内田　隆，脇原将孝

2D09　Na_2CO_3／／NASICON／／YSZ固体電解質CO_2ガスセンサ（日本たばこ，東工大）°渡部克彦，佐々木達也，稲田一繁，小野高弘，丸山俊夫

【シンポジウム・固体酸化物中の水素の形態と挙動】

（11:15〜12:15）　座長　岩原　弘育

特2D10　ガラス中のプロトンの形態と電気伝導（名工大）阿部良弘

特2D12　ペロブスカイト型酸化物中におけるプロトンの挙動（名工大）武津典彦

（13:00〜14:00）　座長　岡田　元次

特2D17　ジルコニア及び超伝導酸化物の特性に及ぼす水の効果（京大工）成田舘孝

2D19　バンドギャップから見たプロトン導電体(I)－軌道電気陰性度とバンドギャップ－（阪大溶研）巻野勇喜雄

2D20　バンドキャップから見たプロトン導電体(II)－プロトン導電体とOH結合－（阪大溶研）巻野勇喜雄

（14:00〜15:00）　座長　阿部　良弘

2D21　$H_2La_2Ti_3O_{10}$におけるプロトンの挙動（愛媛大工）°岡本卓郎，松嶋茂憲，小林健吉郎，岡田元次

2D22　アパタイトのプロトン－酸化物イオン同時伝導に対する格子水酸化物イオンの役割（都立大工）°山下仁大，北垣和久，小室智彦，梅垣高志，大和田仁

2D23　過酸化ポリ酸から調製したタンタル，ニオブ酸化物非晶質固体の構造と電気特性（東大生研，岡山大工）°岸本　昭，曽根理嗣，難波徳郎，工藤徹一

2D24　プロトニックβ－アルミ型化合物のイオン交換による組成変化（東工大工）井川博行

（15:00〜16:00）　座長　工藤　徹一

2D25　高温イットリウム中への水素，重水素の拡散と溶解（京大原エネ研）°前田丈志，山本雅博，内藤静雄，端野朝康

2D26　プロトン導電性ペロブスカイト型酸化物への水素イオン照射（名大工）°松波紀明，矢嶋　保，岩原弘育

2D27　プロトン導電体におけるプロトン伝導度とOH振動（東大物性研，東北大科研）°辛　埴，佐多教子，石亀希男

2D28　FT-IRによるプロトン導電性$SrZrO_3$系酸化物中の水素の検討（名大工）°水谷圭吾，日比野高士，矢嶋　保，岩原弘育

（16:00〜17:15）　座長　成田　舘孝

2D29　Ce系ペロブスカイト型酸化物におけるガス収脱着挙動と導電性（九大総合理工）°玉置　純，則松　勇，三浦則雄，山添　昇

2D30　$SrCeO_3$系酸化物への水蒸気の溶解挙動とプロトン導電性（名工大）°矢嶋　保，日比野高士，岩原弘育

2D31　$BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\alpha}$系酸化物のプロトンおよび酸化物イオン電導（松下電器，名大工）°谷口　昇，羽藤一仁，新倉順二，蒲生孝治，岩原弘育

2D32　$CaZrO_3$(＋In_2O_3)中の電子伝導（名工大）°川原哲也，武津典彦，大橋照男

2D33　プラズマ溶射により作製したプロトン伝導型固体電解質（小山高専）°奥山　優，兵頭健一，下野　晃，糸井康彦

E　会　場

第１日・10月12日（土）

【CVD，MOCVD】

（11:00〜12:00）　座長　高井　治

1E09　プラズマCVD法によるTiO_2薄膜の作製（石原産業中研）°神代善正，木下義樹，高岡陽一，村澤貞夫

1E10　パルスビームCVD法による酸化チタン薄膜の作製（東大工）H.Dö ring，°橋本和仁，藤嶋　昭

1E11　ＣＶＤ法によるバナジウムホウ化物皮膜の作成（室蘭工大工）°三上博史，佐藤忠夫，嶋影和宜

1E12　MOCVD法における窒化ホウ素膜析出機構（日大文理）中村勝光

【シンポジウム・機能表面創製プロセスとその評価】

（13:00〜14:00）　**座長　高橋　勝緒**

1E17　マイクロ波プラズマＣＶＤ法によるダイヤモンド合成とそのモルフォロジー（千葉工大，日本製鋼中研）高谷松文，°坂本幸弘，三浦　毅

1E18　プラズマＣＶＤにより作製した非晶質炭素膜の評価（関東学院大工，ニコン）°高井　治，高橋岳史，清水紘治，板垣　誠，杉村博之

1E19　フレーム法を用いたアモルファスカーボン膜の作成（名大院，名大工）°吉川博道，沖　猛雄

1E20　イオンプレーティング法によるZn-Mg合金薄膜の作成と評価（名大院，名大工）°加藤和照，沖　猛雄

（14:00〜14:45）　**座長　高谷　松文**

1E21　亜鉛めっき層およびその酸化クロム処理層へのイオン注入効果（理研，ブルガリア科学院物理化学研，東理大理工）°高橋勝緒，M.Nikolova，関口　敦，岩木正哉

1E22　ジルコニウムイオン注入した鉄表層の組成解析（千葉工大，東理大理工，理研）°高橋　淳，早川利治，湯浅　真，関根　功，高橋勝緒，岩木正哉

1E23　窒素イオン注入したクロムの耐食性と表面構造（千葉工大）寺島慶一，峯岸知也，°関根一夫

（14:45〜15:30）　**座長　沖　　猛雄**

特1E24　ゾルーゲル法による機能性薄膜（名大工）平野眞一

（15:30〜16:15）　**座長　伊藤　公紀**

1E27　1，5－ジアミノナフタレン電解重合膜の電気化学的特性（東京農工大工，東工大総合理工，日本女子大）°小山　昇，直井勝彦，大坂武男，斎藤美保，中村節子

1E28　水溶液内平衡反応を利用した薄膜形成（神戸大工）°出来成人，廣井　治，青井芳史，梶並昭彦，金治幸雄

1E29　パルス法によるイットリウムの電析（山口大工，石原薬品）°今橋健二，森田昌行，吉本信子，松田好晴，芳賀正記

（16:15〜17:00）　**座長　寺島　慶一**

1E30　構造転写法によるPtポーラス薄膜の作成(III)（都立大工）°西尾和之，益田秀樹，馬場宣良

1E31　水面上に展開した単分子膜上への無電解メッキ（第2報）（都立大工）°益田秀樹，張　甲丹，馬場宣良

1E32　ポリタングステン酸薄膜の光着色と，これを利用した位置選択性化学メタライジング（横浜国大環境研）伊藤公紀，新倉　宏，永園　充，山岸和則，°村林眞行

第2日・10月13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　山本　　寛**

2E01　電解析出法によるCuO薄膜のエレクトロクロミズム（都立大工）吉野隆子，砂山雅樹，小嶋　健，益田秀樹，馬場宣良

2E02　Ni系複合酸化物の電解合成（熊本大工）°松本泰道，佐々木毅，本坊寿吉

2E03　複合酸化物の電解合成におけるAg^+の添加効果（熊本大工）°佐々木毅，松本泰道，本坊寿吉

2E04　過酸化ポリ酸から得られるMo／W混合系ＥＣ薄膜の特性（東大生研，日東電工）°日隈弘一郎，小笠原慶，高野早苗，斉藤史代，岸本　昭，工藤徹一

（10:00〜11:15）　**座長　益田　秀樹**

2E05　ＥＣＤ大型文字表示器（徳山曹達）°篠原　仁，山本信幸，作田伸広，飯田喜哉

2E06　アンチモン化合物蒸着膜を電解質とする透過型ＥＣＤ（名大工）°桑原勝美，山田　材，杉山幸三

2E07　$ErHPc_2$／BaF_2／Au型ＥＣＤの特性に及ぼす水蒸気の影響（名大工）°布目　潤，桑原勝美，杉山幸三

2E08　フタロシアニン／有機絶縁体ヘテロＬＢ累積膜の形成(II)（日大理工）°鎌田義彦，加藤洋一，二戸康好，柴田昌行，山本　寛，田中正一

2E09　バソフェナントロリン誘導体錯体薄膜被覆電極の電気化学的挙動（東京農工大工）°川瀬一哉，小山　昇

（11:15〜12:00）　**座長　桑原　勝美**

特2E10　アドバンスト・グレージングの課題（旭硝子ニューガラス開発研）永井順一

【シンポジウム・原子，分子レベルで制御された電極表面のダイナミクス】

（13:00〜14:00）　**座長　板谷　謹悟**

特2E17　電極表面反応の振動分光学的解析（東北大工）大澤雅俊

特2E19　可視・紫外反射スペクトル法による電極表面反応の解析（横浜国大工）仁木克己

（14:00〜15:30）　**座長　仁木　克己**

特2E21　ＳＴＭによる配列制御分子性超薄膜の直接観察(理研）原　正彦

特2E23　機能素子を目指した導電性高分子の機能化（京大工）清水剛夫

特2E25　吸着種の分子間相互作用によってボルタモグラム波形はどのように変化するか（東工大総合理工）徳田耕一

Ｆ　会　場

第1日10月12日（土）

【シンポジウム・電池と電気自動車の新しい流れ】

（10:30〜11:15）　**座長　大川　正尋**

特1F07　環境行政からみた電気自動車（環境庁大気保全局）斉藤照夫

（11:15〜12:00）　**座長　内田　敬之**

特1F10　電力業界からみた電気自動車（中部電力電気利用技研）氏原悦雄

（13:00〜13:45）　**座長　岡崎　一郎**

特1F17　自動車業界からみた電気自動車（トヨタ自動車）大川正尋

（13:45〜14:30）　**座長　清水　　浩**

特1F20　ユーザーから見た電気自動車の新しい利用（コープ電動車両開発）内田敬之

（14:30〜15:15）　**座長　斉藤　照夫**

特1F23　電気自動車用電池の動向（日本電池）岡崎一郎

（15:15〜16:00）　**座長　氏原　悦雄**

特1F26　電気自動車の新技術（国立環境研）清水　浩

（16:00〜17:15）

パネルディスカッション《総合司会》（大工試）高橋祥夫

第2日・10月13日（日）

【シンポジウム・小型2次電池とキャパシタ】

（9:00〜9:45）　座長　高須　芳雄

特2F01　小型2次電池・電器開発の現状と課題（阪市大工）平井竹次

（9:45〜10:30）　座長　山本　治

特2F04　リチウム2次電池開発の動向（松下電池）太田　璋

（10:30〜11:15）　座長　岩倉　千秋

特2F07　ニッケル・水素電池開発の動向（三洋電機）古川修弘

（11:15〜12:00）　座長　増子　昇

特2F10　電気二重層型キャパシタ開発の動向（旭硝子）森本剛

（13:00〜14:00）　座長　小久見善八

2F17　電解重合ポリピロール／ポリスチレンスルフォネート複合膜のリチウム二次電池正極材料への応用（早大理工，日本女子大）逢坂哲彌，°門間聡之，西村　賢，近藤奈穂子，中村節子

2F18　ジスルフィド化合物を正極としたリチウム二次電池特性（松下電器生活システム研，東京農工大工）°上町裕史，外邨　正，竹山健一，大池弘典，塚本秀樹，直井勝彦，小山　昇

2F19　リチウム二次電池用正極材料としてのカーボンの特性（神奈川大工）°佐藤祐一，田中清久，小早川紘一

2F20　有機電解液中でのマンガン複合酸化物の充放電挙動（山口大工）°白神　昭，森田昌行，堤　宏守，松田好晴

（14:00〜15:00）　座長　森田　昌行

2F21　リン含有カーボンのリチウム二次電池負極特性（ソニー中研）°東　秀人，小丸篤雄，西　美緒

2F22　リチウム二次電池負極用リン含有カーボンのキャラクタリゼーション（ソニー中研）°小丸篤雄，東　秀人，西美緒，青木正裕

2F23　配位高分子錯体を正極とするリチウム電池（山形大工）°石川　力，菅原陸郎，松木健三

2F24　金属繊維不織布を電極とする二次電池（埼玉工大）°内山俊一，鈴木周一

（15:00〜15:45）　座長　小山　昇

2F25　$LaNi_5$系水素吸蔵合金電極の酸素吸収特性（日立日立研，新神戸電機埼玉研）°井川享子，堀場達雄，西村成興，菊岡孝雄，野村洋一

2F26　ボールミルを用いた水素吸蔵合金の表面修飾と電気化学的性質に対する効果（古河電池）澤　春夫

2F27　MmNiAl系水素吸蔵合金電極の充放電反応におよぼすCoの影響（福井大工）高島正之，°松村勇一，長谷川安男，鏡味秀幸

（15:45〜16:30）　座長　松木　健三

2F28　固体活性炭電極を用いた大容量電気二重層コンデンサ（日電基礎研）°田淵順次，斉藤貴之，吉備ゆかり，越智篤

2F29　活性炭厚膜電極の作製と電気二重層コンデンサ特性（日電基礎研）°吉備ゆかり，斉藤貴之，田淵順次，越智篤

2F30　電気二重層型コンデンサー用高分子固体電解質（山口大工）°森田昌行，林　一成，福政猛志，堤　宏守，松田好晴

（16:30〜17:15）　座長　佐藤　祐一

2F31　リチウム二次電池用電解液の検討（リコー中研，山口大工）°加幡利幸，木村興利，大澤利幸，松田好晴

2F32　新規ポリアニオンを用いた導電性高分子の合成と電気化学的性質（日本チバガイギー，CIBA-GEIGY, AG）W. Wernet, °山戸　斉，甲斐健一郎，大和真樹，B. Rotzinger

2F33　Transition Metal Chalcogenides and Lamellar Compounds: Science & Technology (pt. 27) Structure & Dynamics of Oxyhalides　S. K. Bahador

G 会 場

第1日・10月12日（土）

【電池】

（15:00〜16:00）　座長　江坂　享男

1G25　三フッ化ホウ素錯化合物を用いたリチウム電池の放電特性（長崎大工）°山口幸一，相川雄一，清水康博，江頭　誠

1G26　モリブデン複合酸化物へのリチウムの電気化学的挿入反応（慶大理工）°妹尾　直，藤田真哉，植野誠子，村主欣久，美浦　隆，岸　富也

1G27　ポリオルガノホスファゼン膜を使った空気亜鉛電池（松下電池）°小川昌彦，野矢重人，江田信夫，芳野公明，柳原伸行

1G28　プラズマグラフト重合膜と空気亜鉛電池の検討（松下電池）°野矢重人，小川昌彦，江田信夫，芳野公明，柳原伸行

（16:00〜16:45）　座長　美浦　隆

1G29　常温作動のAl／ポリアニリン(PAn)型二次電池のAl極の検討（東理大理工）小浦延幸，°矢沢千弦

1G30　アルカリ電池における$CaMnO_{3-\delta}$系焼結体の正極特性（鳥取大工）江坂享男，°森本英行

1G31　Semiconducting Metal Oxide Photoelectrodes: Their Probed Characteristics and Implications (pt.50) Structure and Dynamics of PbO_2 Electrodes　S. K. Bahador

第2日・10月13日（日）

（9:30〜10:15）　座長　太田健一郎

2G03　中空繊維芯による高分子電解質への直接加湿（山梨大工）渡辺政廣，志村千代香，°佐藤泰崇

2G04　リン酸型燃料電池における低温作動特性の検討（三洋電機）°松林孝昌，濱田　陽，田島　収，堤　勝，古瀬彰宏，伊藤　束

2G05　リン酸型燃料電池iR（オーム損）の測定法について（三菱電機中研，神戸製作所）°光田憲朗，光永達雄，谷口哲也，松本正昭

（10:15〜11:00）　座長　西村　成興

2G06　リン酸型燃料電池の空気極ガス拡散性の検討（富士電機総研）°伊藤幸二，原嶋孝一，杉山智弘

2G07　リン酸型燃料電池の反応挙動の検討（富士電機総研）°瀬谷彰利，大山敦智，原嶋孝一，鴨下友義

2G08　溶融炭酸塩燃料電池酸化ニッケルカソードの電解質層への溶解・析出（東芝総研）°小川　斗，大図秀行，宗内篤夫，村田謙二

（11:00〜12:00）　　座長　一本松正道

2G09　ＭＣＦＣ用Al拡散強化型Niアノードの検討－溶融塩型燃料電池の開発(26)（日立日立研）°岡田秀夫，岩瀬嘉男，光島重徳，黒江　聡，岩本一男，竹内将人，西村成興

2G10　溶融炭酸塩の関与するNiの高温腐食－塩組成の影響（横浜国大工）°金　白云，吉武英昭，神谷信行，太田健一郎

2G11　溶融炭酸塩中におけるNiの電気化学的腐食(I)－雰囲気の影響（横浜国大工）°浅野秀二，高井貴裕，吉武英昭，神谷信行，太田健一郎

2G12　溶融炭酸塩型燃料電池の開発(17)実セル内の金属部材の腐食に及ぼす電解質中のLi／K比の影響（三菱電機中研）°藤田洋司，漆畑広明，佐藤一直，村橋俊明，平井千賀

（13:00〜14:00）　　座長　神谷　信行

2G17　固体電解質型燃料電池の空気電極反応機構（ＮＫＫ）°渡辺裕一，中川大隆，樺沢真事

2G18　固体電解質型燃料電池の新しい電極形状（ファインセラミックスセンター，関西電力，中部電力）°福井武久，川崎真司，坊ケ内丈仁，久保幸雄，成田三友，竹内伸二，吉田　弘，江崎義美

2G19　通電処理によるSOFC－燃料極の特性変化（三井造船）°森本清幸，村田和俊，下津正輝

2G20　固体電解質燃料電池における燃料極反応と電極材料（九大総合理工）°瀬戸口稔彦，岡本幸太郎，江口浩一，荒井弘通

（14:00〜15:00）　　座長　奥山　良一

2G21 中　止

2G22　CVD－EVD法によるイットリア安定化ジルコニア薄膜の作製（東京ガス）°小山俊彦，疋田知士

2G23　電気泳動法によるYSZの薄膜化とそのSOFC発電特性（大分大工）°佐藤敬二，石原達己，水原由加子，滝田祐作

2G24　常圧溶射法のSOFCへの適用（九州電力，九大総合理工）°原田達朗，江頭真二，前田一郎，中島弘之，瀬戸口稔彦，江口浩一，荒井弘通

（15:00〜16:00）　　座長　加藤　昭夫

2G25　多層スラリーキャスト法によるSOFCの作製（湯浅電池）°奥山良一，野村栄一

2G26　EVD法を用いたイットリア安定化ジルコニア膜の成膜機構(I)（大阪ガス基盤研）°佐々木博一，大歳正司，鈴木　稔，梶村敦子，一本松正道

2G27　ＳＯＦＣ用高性能アノードの開発（大阪ガス基盤研）°鈴木　稔，佐々木博一，大歳正司，一本松正道

2G28　焼結性 $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$ の合成（大阪ガス基盤研）°梶村敦子，佐々木博一，大歳正司，鈴木　稔，一本松正道

（16:00〜16:45）　　座長　荒井　弘道

2G29　高出力密度円筒型SOFCセルの開発（大阪ガス基盤研）°一本松正道，佐々木博一，大歳正司，鈴木　稔，梶村敦子

2G30　アルカリ金属熱発電（AMTEC）に関する研究Ⅰ．電極と発電特性（九大工）柴田耕司，橋本　勉，中田英喜，°槌田　潔，加藤昭夫

2G31　アルカリ金属熱発電（AMTEC)に関する研究II. 電極反応の解析（九大工）° 橋本　勉，中田英喜，槌田　潔，加藤昭夫

Ｈ　会　場

第１日・10月12日（土）

【電気化学反応】

（10:00〜11:00）　　座長　松井　　弘

1H05　Pt単結晶電極における水素イオン化反応（北大理）°高云　智，葉　　深，喜多英明

1H06　白金単結晶電極表面上におけるリン酸吸着種のin-situ FTIR観測（北大理，北大触セ）°葉　　深，荒又明子，喜多英明

1H07　白金単結晶電極における吸着COの結晶面とpH依存性（北大理）°喜多英明，葉　　深，猶原秀夫

1H08　白金電極における吸着COボルタモグラムの速度論的解析（北大理）°喜多英明，鳴海英之，葉　深，猶原秀夫

（11:00〜12:00）　　座長　喜多　英明

1H09　Pt電極上に吸着したCOの赤外スペクトル（3）水素電位領域に於いて吸着したCOの酸化挙動（立教大理）°川島秀生，狩野英樹，池澤泰成，高村　勉

1H10　ギ酸酸化における吸着種の生成及び反応特性（横浜国大工）°西田伸道，吉武英昭，太田健一郎，神谷信行

1H11　ギ酸酸化の電位振動のパターンとギ酸濃度との関係（日立基礎研）°岡本博司，田中尚樹

1H12　白金極におけるギ酸の電解酸化機構(徳島大工）°松井弘，片桐伸基，　椚　　章

（13:00〜14:00）　　座長　伊藤　公紀

1H17　油水界面イオン移動における非線型電流－電圧特性（京大農）°垣内　隆，千田　貢

1H18　0.1M NaOH中における白金単結晶電極上のCu adatomの挙動（山梨大工）°岡田忠也，古屋長一

1H19　PEM接合ガス拡散電極による窒素酸化物の還元（山梨大工）°住友大輔，古屋長一

1H20　鉄フタロシアニンを修飾したガス拡散電極による窒素固定（山梨大工）°酒井富雄，古屋長一

（14:00〜15:00）　　座長　古屋　長一

1H21　Pd電極上での表面吸着種の挙動（北大触セ）°田口哲，荒又明子，延与三知夫

1H22　パラジウム陰極を用いた重水の電気分解とカロリメトリー（東京農工大工，東工大総合理工）°笠原誠司，石田英伸，直井勝彦，大坂武男，小山　昇

1H23　陰極にPdを用いた電解によるトリチウム濃縮とその温度効果（東大RIC，東大工，横浜国大環境研）°野川憲夫，野村貴美，伊藤公紀

1H24　Pdのパルス状電気化学的重水素吸放出反応におけるγ線発生に関する研究（東海大工）°浜田祐司，内田裕久，林　誠明，地　正孝

（15:00〜15:45）　　座長　青柿　良一

1H25　アルカリ水溶液中におけるパラジウム超微粒子担持電極の水素電極反応特性（信州大繊維）°立石直寿，西村勝憲，上野満夫，矢彦沢清允，高須芳雄

1H26　酸化白金電極の還元電流の測定による水素イオンの検出（理研計器，理研）°石地　徹，高橋勝緒

1H27　ITO電極における H_2O_2 の電気化学発光挙動　（TDK，東工大生命理工）°田中　俊，渋江　明，神谷晋司，賀屋雅詔，相澤益男

（15:45〜16:30）　　座長　高橋　勝緒

1H28　セラミック半導体の電極特性（秋田大鉱山，ＴＤＫ）°新井和彦，浜田宗光，田口春男，吉村　昇

1H29　核生成における非平衡ゆらぎ過程（職訓大）°只野敦史，青柿良一

1H30　非平衡ゆらぎ過程の計算機シュミレーション（職訓大）°浅沼美紀，青柿良一

第２日・10月13日（日）

【工業電解】

（10:00〜11:00）　　座長　飯田　貴也

2H05　溶射法で作成したマグネタイトコート電極（東大生研，東海カーボン）°虫明克彦，井上英雄，玉田興史

2H06　グラスライニング型不溶性電極の開発（東大生研）°虫明克彦，大野敏雄，増子　昇

2H07　RuO_2 電極の異種金属酸化物による複合化と電気化学特性（阪府大工，ペルメレック電極）°加藤良則，中松秀司，古川直治，岩倉千秋

2H08　積層被覆二酸化鉛陽極の硫酸酸性液での特性（化技研，ペルメレック電極）°植田　稔，松本幸英，渡邊昭雄，関本正生，亀山哲也

（11:00〜12:00）　　座長　虫明　克彦

2H09　ニッケル基体コバルトスピネル電極に関する研究（名工大工）°飯田貴也，栗本鋭司，日根文男

2H10　イオン交換膜の電解特性に於る電流密度．塩水濃度の影響（東ソー化研）°坂本健二，末柗徹也，毛利　隆

2H11　サイクリック電解による白金電極の劣化機構（横浜国大工）°相原　茂，神部幸昭，吉武英昭，太田健一郎，神谷信行

2H12　重水電解による熱測定と Pd 金属の処理（横浜国大工）°中村　仲，荻野　啓，安藤　柱，飯田嘉宏，吉武英昭，神谷信行，太田健一郎

【腐食，防食，電析，表面処理】

（13:00〜13:45）　　座長　関根　　功

2H17　アルカリ性溶液中での鉄の不動態化過程の酸素濃度変化に対する応答（横浜国大工）°吉川美雪，宮田義一，朝倉祝治

2H18　有機電解質溶液中におけるアルミニウムの陽極酸化（山形大工）°澤口彰廣，菅原陸郎，松木健三

2H19　銅表面における直鎖アルキルチオール類の自己集合膜の作製，評価と腐食抑止能（慶大理工）°山元裕一，西原寛，荒牧国次

（13:45〜14:30）　　座長　菅原　陸郎

2H20　電解重合被膜の合成とその被覆金属の腐食抑制（東理大理工）°杉山　卓，湯浅　真，関根　功

2H21　亜鉛金属葉の成長過程に及ぼす pH の影響（大工試）°藤枝卓也，樋口俊一，高橋祥夫

2H22　常温型溶融塩浴からのAlの電解精錬（東理大理工）小浦延幸，°長瀬孫則

（14:30〜15:15）　　座長　吉原佐知雄

2H23　常温型溶融塩浴を用いるNb-Al合金の電析（東理大理工）小浦延幸，°加藤俊雄

2H24　無電解ニッケルータングステンーリンめっきの析出機構（阪工大）°東　正志，栩野公士，田村英雄

2H25　等方性選択エッチングによるシリコンのマイクロマシーニング（日産自動車電子研）°岩崎靖和，内山　誠，野尻秀智

（15:15〜16:15）　　座長　湯浅　　真

2H26　シリコンウエハの電解エッチング過程（職訓大，国立リハビリ研）°渡部精一，青柿良一，矢尾板仁，山内　繁

2H27　微小白金電極の電解エッチング加工（職訓大，埼玉工大，国立リハビリ研）°青柿良一，久米　智，内山俊一，矢尾板仁，山内　繁

2H28　Ni-TiO_2 分散めっき皮膜の光電気化学的キャラクタリゼーション（宇都宮大工）°高橋忠昭，阿部一浩，吉原佐知雄，佐藤栄一

2H29　多層系における水素透過挙動の解析(京大原子エネ研）°尾形幸生，作花哲夫，岩崎又衛

Ｉ　会　場

第１日・10月12日（土）

【シンポジウム・地球環境，エネルギー問題と電気化学】

（10:30〜11:15）　　座長　野上　暁一

特1I07　化合物半導体を用いる湿式太陽電池（岐阜大工）上野康定

1I09　透明な導電性超微粒子を施した新型シリコン太陽電池の高効率化（阪大基礎工，有機光工学研究センター）°津田　亮，寺坂　丞，八重真治，中戸義禮，坪村　宏

（11:15〜12:00）　　座長　上野　康定

特1I10　湿式太陽電池と太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換（阪大基礎工）中戸義禮

（13:00〜14:00）　　座長　米山　　宏

特1I17　高効率太陽電池と光発電（名工大）梅野正義

（14:00〜14:45）　　座長　朝倉　祝治

1I21　薄層型レドックス温度差電池の高温動作（サンタマリア大，東北工試）レイナルド・Ｓ・ゴンサルベス，°池庄司民夫

1I22　光励起半導体を用いるポリビニルアルコール水溶液の分解（名工大，アラバマ大，東大工）°加藤民彦，佛願保男，B. H. Loo，藤嶋　昭

1I23　グラファイト担持，酸化物修飾白金電極によるアルカリ性溶液中のメタノール陽極酸化（北大触セ）°ビスワス，P. C.，延与三知夫

（14:45〜15:45）　　座長　藤嶋　　昭

特1I24　Photoelectrochemical Utilization of Solar Energy（Inst. fur Solarenergieforschung GmbH）　Rudiger Memming

（15:45〜17:00）　　座長　加藤　民彦

1I28　種々の金属を担持した ZnS 超微粒子を用いる CO_2 の光触媒還元（阪大工）°前田幸太郎，森脇　洋，井上博史，米山　宏

1I29　酸化錫透明導電膜を電極として用いた炭酸ガスの電気化学還元(II)（九工大）°白土竜一，本郷一隆，愛甲禎久，野上暁一

1I30　生物電気化学反応による CO_2 固定（熊本大工）°谷口功，広瀬安由利，冨永昌人

1I31　非水溶液中での CO_2 の接触電解還元に関するボルタンメトリックな検討（埼玉工大工）°手塚　還，岩崎政和，矢島龍彦

1I32　種々の Co(II) TPP－アミン錯体固定化電極の調製と CO_2 電解還元活性の検討（北大触セ，北大獣医）°後口　隆，荒又明子，数坂昭夫，延与三知夫

第2日・10月13日（日）

（9:00〜10:00）　　**座長　中林誠一郎**

2I01　ウルトラマイクロ電極を用いた細胞内ボルタンメトリー(5) CO_2 濃度，光照射が植物細胞内 O_2 濃度に与える影響（東北大工）°末永智一，小池伸二，松本伯夫，内田　勇

2I02　ジルコニア酸素ポンプ・ゲージを用いるＮＯの滴定（秋田大鉱山）°三神直人，金児紘征，泰松　斉

2I03　酸化チタン薄膜の光触媒作用を利用した環境浄化の試み（東大工）°飯田雅史，橋本和仁，藤嶋　昭

2I04　地下水中の硝酸イオンの電気化学的分解除去法に関する研究（横浜国大工）°岡崎慎司，朝倉祝治

（10:00〜10:45）　　**座長　内田　　勇**

特2I05　地球環境のためのガスセンサ開発（九大総合理工）山添　昇

（10:45〜12:00）　　**座長　古屋　長一**

2I08　TiB_2 上での CO_2 の電解還元（理研）°中林誠一郎，吉良爽

2I09　炭酸ガス還元用合金触媒の設計(15)－各種 Sn, Zn, Cd 合金について－（山梨大工）°加藤昭博，柴田正実，渡辺政廣

2I10　炭酸ガス還元用合金触媒の設計(16)－Ag-Sb, Ag-Cd 合金組成と生成物との関係－（山梨大工）加藤昭博，°柴田正実，渡辺政廣

2I11　同時電析法を用いた修飾 Cu 電極上での CO_2 の電気化学還元（千葉大工）°村田　暁，古賀　修，堀　善夫

2I12　二酸化炭素の電気化学還元における adatom 電極の生成物選択性（千葉大工）°古賀　修，分部秀鋭，堀　善夫

（13:00〜13:30）　　**座長　渡辺　政廣**

特2I17　二酸化炭素の化学的固定（千葉大工）堀　善夫

（13:30〜14:30）　　**座長　村田　　暁**

2I19　パラジウムおよびルテニウム電極を用いた二酸化炭素の電解還元（阪大基礎工，有機光工学研究センター）°森知広，白川友之，中戸義禮，坪村　宏

2I20　Pd 電極における CO_2 還元触媒作用（東京農工大工，ペルメレック電極）°寺嶋　隆，加藤昌明，直井勝彦，小山昇

2I21　Pd 水素透過電極による CO_2 の電気化学還元（横浜国大工）°尾形英俊，吉武英昭，太田健一郎，神谷信行

2I22　Cu 修飾 Pd を用いた炭酸ガスの電気化学還元に及ぼす吸蔵水素の影響（東大工，電源開発）°大川きよみ，橋本和仁，藤嶋　昭，野口嘉一，中山寿美枝

（14:30〜15:30）　　**座長　太田健一郎**

2I23　表面修飾電極による炭酸ガスの電解還元(2)（東大工，電源開発）°佐伯智則，橋本和仁，藤嶋　昭，野口嘉一，中山寿美枝

2I24　CO_2 の電気化学還元における Zn 電極触媒活性について（名工大）°服部篤史，池田章一郎，前田益伸，永長久彦，伊藤　要

2I25　ガス拡散電極を用いた CO_2 の電気化学還元　その2（名工大，中部電力）°伊藤徹也，服部篤史，吉田　弘，池田章一郎，前田益伸，伊藤　要

2I26　各種触媒を担持したガス拡散電極での炭酸ガス還元（山梨大工）古屋長一

Ｊ　会　場

第１日・10月12日（土）

【大会実行委員会・特別企画】

（14:00〜15:00）　　**座長　吉田　　仰**

特1J21　ＣＶＩについて－ＣＶＤによる複合材料製造法（名大工）杉山幸三

（15:00〜16:00）　　**座長　小久見善八**

特1J25　高分子電解質ゲルの電気応答性－人工筋肉を目指して（豊田中研）倉内紀雄

（16:00〜17:00）　　**座長　山本　　治**

特1J29　圧電セラミックスコンポジットについて－複合化による材料設計（日本特殊陶業）坂野久夫

第２日・10月13日（日）

【第３回おもしろ電気化学講座】

（10:00〜12:30）

主題：生活の中の電気化学測定－携帯用 pH メータを用いた雨水，飲み物など液体の酸性度(pHの値）の測定

講師：小沢昭弥（中部大工）
伊藤　要（名工大工）
岩井　昭（名古屋市野外教育協会）
佐藤　厚（中部大工）
前田益伸（名工大）

第13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，日本セラミック協会協賛

と　き　10月12日（土）～13日（日）

ところ　名古屋工業大学（名古屋市昭和区御器所町）

K　会　場

第1日・10月12日（土）

（9:30～10:45）　　座長　渡辺　　正

1. グルコース脱水素酵素，補酵素，メディエーター固定化ポリピロール膜のグルコースセンサ作用（阪大工）°梶谷芳男，松本　一，米山　宏
2. An Amperometric Sensor with Fructose Dehydrogenase-Entrapped Polypyrrole Interface（Dept. of Bioengineering, Tokyo Inst. Tech.）°G. F. Khan, E. Kobatake, H.Shinohara, Y.Ikariyama, M. Aizawa
3. 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（2）（徳島大工）安澤幹人，°松下伸幸，佐竹　弘，金品昌志，椚　章
4. NADPH酸化酵素とG-6-P脱水酵素とを利用した酵素電極（繊高研，北海道工試）°水谷文雄，奥田　篤，矢吹聡一，曽良達生
5. 金コロイドを用いる集積型バイオセンサの開発（テクノローグ，東大先端研）°中島健治，鈴木正康，民谷栄一，軽部征夫

（10:45～12:00）　　座長　民谷　栄一

6. EEEセンサの非定常応答（国立リハ研，東工大生命理工）山内　繁，°松本　太，横山崇裕，矢尾板仁，碇山義人
7. 酵素単分子層•二分子層修飾電極の定常応答解析（東大生研）°立間　徹，渡辺　正
8. 酵素固定化TCNQ錯体薄膜を用いたグルコースセンサ（住友金属ハイクオリティライフ研）°岸本芳久，横田佳子，高野哲雄
9. ヌクレオシドオキシダーゼ電極．ヌクレオシド酸化による還元電流応答（京大農，大塚食品）°池田篤治，磯野義頁，千田　貢
10. プロトン導電性固体電解質を用いた電流検出型グルコースセンサ（九大総合理工）°又吉直子，三浦則雄，山添　昇

（13:00～14:00）　　座長　山内　　繁

特別講演1．プロトン導電性セラミックスを用いた水素および水蒸気センサ（名大工）岩原弘育

（14:00～15:00）　　座長　碇山　義人

11. ISFET型アセチルコリンセンサによる酵素活性阻害物質の測定（室蘭工大）°坂井宏光，金木則明，原　　弘
12. ISFET型グルコースセンサによる血清サンプルの無希釈連続測定（日電中研）°齋藤　敦，塩野谷紀聖子，木村　純，栗山敏秀
13. メタンフェタミンの高感度検出用としての免疫反応利用型水晶振動式センサ（九大総合理工，宇部興産，広島県立大）三浦則雄，°肥後橋弘喜，武安　明，宇田泰三，山添　昇
14. 免疫反応を利用した爆発物検出器の開発（松下電器中研）°中山　浩，杉原宏和，高橋系子，竹谷　誠，光亦忠泰

（15:00～15:45）　　座長　栗山　敏秀

15. CCD素子を用いた培養肝細胞の観察（日電資源研環境研，神奈川技術アカデミー，東工大生命理工）°大橋昭王，宮本重幸，木村　純，戸部成四郎，赤井敏宏
16. 固定化酵素ー化学発光系を用いるリン酸の高感度測定（東大先端研，鶴見精機，日女大家政，創価大工）°鈴木正康，山本弘之，戸松千秋，大池高保，西田亮子，蟻川芳子，久保いずみ，軽部征夫
17. 半導体加工技術を利用した酵素フロー分析用化学発光検出器（セイコー電子，埼玉工大工，東大先端研）°須田正之，村松　宏，作原寿彦，中村秀明，村上裕二，鈴木正康，民谷栄一，内山俊一，鈴木周一，軽部征夫

（15:45～16:45）　　座長　水谷　文雄

18. 流速影響のない溶存酸素測定法(1)ミクロホール内でのパルス電解（桐陰学園横浜大，東レ基研）°斎藤幸司，清水義浩，森田健一
19. 流速影響のない溶存酸素測定法(2)隔膜センサへの応用（桐陰学園横浜大，東亜電波）°降谷悦雄，森田健一
20. マイクロマシン技術による小型ガラス電極の作製（富士通研）°鈴木博章，小嶋尚美，菅間明夫
21. ポリピロール被覆マイクロアレイ電極のpH感応素子への応用（東北大工）°西澤松彦，澤口隆博，末永智一，内田　勇

（16:45～17:30）　　座長　武内　　隆

22. Li系副電極とNa^+導電体を用いたCO_2センサ（九大総合理工，矢崎計器）°姚　勝，清水陽一，三浦則雄，二田穂積，山添　昇
23. $Na_5YSi_4O_{12}$セラミックスの導電性と炭酸ガスセンサへの応用（愛媛大工）°小松原一雄，松口正信，定岡芳彦，酒井義郎
24. 固体電解質を用いた単一らせん電極素子（SMED）のガスセンシング特性とその機構（名大工）°森　和代，矢嶋　保，岩原弘育

第2日・10月13日（日）

（9:00～10:00）　　座長　三浦　則雄

25. 固体電解質を用いたマイクロCOセンサ（II）（松下電工中研）°山鹿範行，藤岡　透，渡部祥文，土井謙之，井上孝啓，草薙繁量
26. NAFIONを用いた酸素センサ及び塗膜ガス透過性評価への応用（北大理，日産自動車）°高云　智，渡辺幸雄，島

謙一郎，喜多英明

27. 電気化学的手法を用いた限界電流式酸素センサ（徳山曹達藤沢研）°兼安一成，中原　毅，武内　隆

28. $CaZrO_3$系プロトン導電体を用いた溶融アルミニウム用起電力式水素センサ（名大工，TYK研）°矢嶋　保，風岡勇人，岩原弘育，小出邦博

（10:00〜11:00）　　座長　定岡　芳彦

29. パルス駆動方式半導体ガスセンサ（フィガロ技研）°天本太郎，山口　隆，天野正弘，梶山裕久

30. 酸化スズ薄膜ガスセンサの動作機構（大阪ガス基盤研）°大西久男，佐々木博一，松本　毅，一本松正道

31. 多孔質ニッケルフェライトのガスセンサ特性（埼玉大工）平塚信之，°村石賢介，原　正史，勝部昭明

32. 各種貴金属を担持したIn_2O_3－MgO素子のニオイ成分検出特性（長崎大工）°田崎博之，高尾雄二，清水康博，江頭誠

（11:00〜12:15）　　座長　勝部　昭明

33. WO_3を用いた高感度半導体NOxセンサ（九大総合理工）°秋山守人，玉置　純，三浦則雄，山添　昇

34. Pt／TiO_2粒状金属膜を用いたガスセンサ（電通大）小野　洋，°竹口圭吾，森崎　弘，矢澤一彦

35. ヘテロ接合をもったLn_2CuO_4／SnO_2（Ln: 希土類元素）素子のガスセンサ能（近畿大九州工）槇本　理，°荒川剛

36. CuO／ZnO薄膜開接合によるガス検知（ニコン，東大先端研）°潮嘉次郎，石崎豊暁，中村吉伸，宮山　勝，柳田博明

37. TiO_2-Nb_2O_5系半導体酸素センサに関する研究（九大総合理工）°彭　　軍，大瀧倫卓，江口浩一，荒井弘通

（13:00〜14:00）　　座長　相澤　益男

特別講演2．知能化センシングシステムにおける情報の統合と融合（東大工）山崎弘郎

（14:00〜15:15）　　座長　江頭　　誠

38. アルキルアミン系色素－高分子複合膜を用いた酢酸センサ（愛媛大工）°斎藤達巳，松口正信，定岡芳彦，酒井義郎

39. フタロシアニンNO_2センサの膜構造に関する検討（大阪ガス開発研）°守家浩二，榎本　量，中村裕司

40. 可燃性ガスによる金超微粒子担持NiO薄膜の可視吸光度変化特性（大工試）°安藤昌儀，小林哲彦，春田正毅

41. 吸着ルミネッセンス化学センサ（II）－発光の温度スペクトルによるガスの識別と定量－（岡山理大理，岡山理大工，岡山大理）°中川益生，宇都宮晃，近森真司，松浦保彰，冨山　毅，山本　勲，和田倶典，山下信彦，山下敬彦

42. 銀添加CuO－$BaTiO_3$系酸化物におけるCO_2センサ特性（大分大工）°米谷和浩，石原達己，水原由加子，滝田祐作

（15:15〜16:45）　　座長　荒川　　剛

43. 蒸着重合ポリイミド膜を用いたシリコンダイオードの感湿特性（石巻専修大理工）°中込真二，山本達夫

44. 三次元架橋構造をもつポリイミド樹脂を用いた容量型湿度センサ（愛媛大工，山武ハネウェル）°松口正信，定岡芳彦，酒井義郎，黒岩孝朗，伊藤昭彦

45. Y_2O_3-Pr_6O_{11}系酸化物を用いた湿度センサの特性（阪工大工）°吉田昭吾，芝　賢一，東　正志，田村英雄，川崎吉包

46. 塗布熱分解法によるTiO_2－V_2O_5系湿度センサの作成（東理大理工）小浦延幸，伊藤　滋，°友常茂宏

47. 色素－ナフィオン複合膜を用いたオプティカル湿度センサ（愛媛大工）°村田雄貴，松口正信，定岡芳彦，酒井義郎

48. 限界電流式平面型酸素センサを利用した高温水蒸気センサ（日本特殊陶業総研）八木秀明

講演座長

第1日　10月12日（土）

時刻	No.	A会場	B会場	C会場	D会場	E会場
9:00	01					
	02					
	03					
	04					
10:00	05					
	06	金子浩子	野村浩康			
	07	(10:15〜11:00)	(10:15〜11:00)			
	08			大坂武男	一ノ瀬昇	
11:00	09			(10:45〜12:00)	(10:30〜12:00)	高井治
	10	川本広行	岡田勲			(11:00〜12:00)
	11	(11:00〜12:00)	(11:00〜12:00)			
	12					
12:00	13					
	14					
	15					
	16					
13:00	17					
	18	計良善也	松永是	桑畑進	小浦延幸	高橋勝緒
	19	(13:00〜14:00)	(13:00〜13:45)	(13:00〜14:00)	(13:00〜14:30)	(13:00〜14:00)
	20					
14:00	21		池田篤治			
	22	荻田正巳	(13:45〜14:30)	嶋津克明		高谷松文
	23	(14:00〜15:00)	谷口功	(14:00〜14:45)	安田勇	(14:00〜14:45)
	24		(14:30〜15:15)		(14:30〜15:15)	
15:00	25			末永智一		沖猛雄
	26	岡崎敏	小畠英理	(14:45〜15:45)	石原達己	(14:45〜15:30)
	27	(15:00〜16:00)	(15:15〜16:00)		(15:15〜16:00)	
	28					伊藤公紀
16:00	29			佐治哲夫		(15:30〜16:15)
	30	山内四郎	能登谷玲子	(15:45〜16:45)	松井昇	
	31	(16:00〜17:00)	(16:00〜16:45)		(16:00〜16:45)	寺島慶一
	32					(16:15〜17:00)
17:00	33		安斉順一			
	34		(16:45〜17:30)			

第2日　10月13日（日）

時刻	No.	A会場	B会場	C会場	D会場	E会場
9:00	01					
	02		野中勉		山口周	
	03		(9:00〜9:45)	青木幸一	(9:00〜9:45)	山本寛
	04		高野信弘	(9:30〜10:15)		(9:00〜10:00)
10:00	05		(9:45〜10:30)		内田隆	
	06	内田裕之			(9:45〜10:30)	
	07	(10:00〜11:00)	岡野光俊	直井勝彦		益田秀樹
	08		(10:30〜11:15)	(10:15〜11:15)	武田保雄	(10:00〜11:15)
11:00	09				(10:30〜11:15)	
	10	橋本和仁	渕上寿雄	西原寛		
	11	(11:00〜12:00)	(11:15〜12:00)	(11:15〜12:00)	岩原弘育	桑原勝美
	12				(11:15〜12:15)	(11:15〜12:00)
12:00	13					
	14					
	15					
	16					
13:00	17					
	18	魚崎浩平	佐藤生男	西原千鶴子	岡田元次	板谷謹悟
	19	(13:00〜14:00)	(13:00〜14:00)	(13:00〜14:00)	(13:00〜14:00)	(13:00〜14:00)
	20					
14:00	21					
	22	杉浦隆	松岡英明	楠文代	阿部良弘	
	23	(14:00〜15:00)	(14:00〜14:45)	(14:00〜14:45)	(14:00〜15:00)	仁木克己
	24					(14:00〜15:30)
15:00	25		民谷栄一	谷口功		
	26	平野克比古	(14:45〜15:30)	(14:45〜15:45)	工藤徹一	
	27	(15:00〜15:45)			(15:00〜16:00)	
	28		末永智一			
16:00	29		(15:30〜16:15)	池田篤治		
	30			(15:45〜16:45)		
	31		橋本和仁		成田舘孝	
	32		(16:15〜17:15)		(16:00〜17:15)	
17:00	33					
	34					

講演座長

第1日　10月12日（土）

時刻	No.	F会場	G会場	H会場	I会場	J会場	K会場
9:00	01						
	02						
	03						
	04						
10:00	05			松井　弘 (10:00〜11:00)			渡辺　正 (9:30〜10:45)
	06						
	07	大川正尋 (10:30〜11:15)			野上暁一 (10:30〜11:15)		
	08						
11:00	09			喜多英明 (11:00〜12:00)			民谷栄一 (10:45〜12:00)
	10	内田敬之 (11:15〜12:00)			上野康定 (11:15〜12:00)		
	11						
	12						
12:00	13						
	14						
	15						
	16						
13:00	17	岡崎一郎 (13:00〜13:45)		伊藤公紀 (13:00〜14:00)	米山　宏 (13:00〜14:00)		山内　繁 (13:00〜14:00)
	18						
	19						
	20	清水　浩 (13:45〜14:30)					
14:00	21			古屋長一 (14:00〜15:00)	朝倉祝治 (14:00〜14:45)	吉田　仰 (14:00〜15:00)	碇山義人 (14:00〜15:00)
	22						
	23	斉藤照夫 (14:30〜15:15)					
	24				藤嶋　昭 (14:45〜15:45)		
15:00	25		江坂享男 (15:00〜16:00)	青柿良一 (15:00〜15:45)		小久見善八 (15:00〜16:00)	栗山敏秀 (15:00〜15:45)
	26	氏原悦雄 (15:15〜16:00)					
	27						
	28			高橋勝緒 (15:45〜16:30)			
16:00	29		美浦　隆 (16:00〜16:45)		加藤民彦 (15:45〜17:00)	山本　治 (16:00〜17:00)	水谷文雄 (15:45〜16:45)
	30						
	31	高橋祥夫 (16:00〜17:15)					
	32						武内　隆 (16:45〜17:30)
17:00	33						
	34						

第2日　10月13日（日）

時刻	No.	F会場	G会場	H会場	I会場	J会場	K会場
9:00	01						
	02	高須芳雄 (9:00〜9:45)			中林誠一郎 (9:00〜10:00)		三浦則雄 (9:00〜10:00)
	03		太田健一郎 (9:30〜10:15)				
	04						
10:00	05	山本　治 (9:45〜10:30)		飯田貴也 (10:00〜11:00)	内田　勇 (10:00〜10:45)		定岡芳彦 (10:00〜11:00)
	06		西村成興 (10:15〜11:00)				
	07	岩倉千秋 (10:30〜11:15)					
	08				古屋長一 (10:45〜12:00)		
11:00	09		一本松正道 (11:00〜12:00)	虫明克彦 (11:00〜12:00)			勝部昭明 (11:00〜12:15)
	10	増子　昇 (11:15〜12:00)					
	11						
	12						
12:00	13						
	14						
	15						
	16						
13:00	17	小久見善八 (13:00〜14:00)	神谷信行 (13:00〜14:00)	関根　功 (13:00〜13:45)	渡辺政廣 (13:00〜13:30)		相澤益男 (13:00〜14:00)
	18						
	19				村田　暁 (13:30〜14:30)		
	20			菅原陸郎 (13:45〜14:30)			
14:00	21	森田昌行 (14:00〜15:00)	奥山良一 (14:00〜15:00)				江頭　誠 (14:00〜15:15)
	22						
	23			吉原佐知雄 (14:30〜15:15)	太田健一郎 (14:30〜15:30)		
	24						
15:00	25	小山　昇 (15:00〜15:45)	加藤昭夫 (15:00〜16:00)				
	26			湯浅　真 (15:15〜16:15)			荒川　剛 (15:15〜16:45)
	27						
	28	松木健三 (15:45〜16:30)					
16:00	29		荒井弘通 (16:00〜16:45)				
	30						
	31	佐藤祐一 (16:30〜17:15)					
	32						
17:00	33						
	34						

'91 電気化学秋季大会実行委員会

○委員長	伊藤　要	（名古屋工業大学）
委員	青柿良一	（職業訓練大学校）
	池田章一郎	（名古屋工業大学）
	今井淳夫	（名古屋市工業研究所）
	岩原弘育	（名古屋大学）
	上野康定	（岐阜大学）
	大塚俊明	（名古屋工業大学）
	沖　猛雄	（名古屋大学）
	篠田健一	（富士電気化学（株））
	杉山幸三	（名古屋大学）
	高須芳雄	（信州大学）
	高橋勝弘	（松下電池工業（株））
	高橋知典	（日本碍子（株））
	永長久彦	（名古屋工業大学）
	武津典彦	（名古屋工業大学）
	前田益伸	（名古屋工業大学）
	松尾康史	（日本特殊陶業（株））
	松永　是	（東京農工大学）
	山本　治	（三重大学）
	吉田　仰	（(株) 豊田中央研究所）
	吉田　弘	（中部電力（株））

A 会 場

電気化学基礎一般

1A06～1A20

電気化学測定法，応用一般

1A21～1A28

電子デバイス・材料一般

1A29～1A32

光電気化学

2A05～2A27

1A06

温度差電池内の自然対流に関する数値計算（2）最適レドックス対濃度比の決定

（*1東北工業技術試験所，*2バライーバ大学（ブラジル））°池庄司民夫*1，フローラ・N・B・ナウィ*2，木村繁男*1，米谷道夫*1

Computer Analysis on Natural Convection in Thin-layer Thermocells with a Soluble Redox Couple (1) The optimum redox couple ratio

°T. Ikeshoji*1, F.N.B. Nahui*2, S. Kimura*1, M. Yoneya*1 (*1Government Industrial Research Institute, Tohoku,*2Baraiba Federal University)

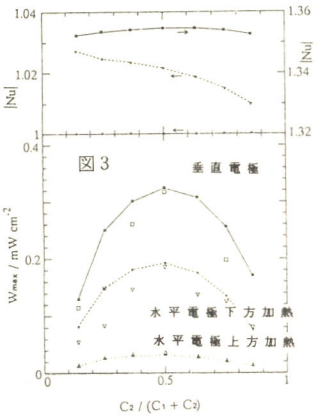
序　これまで、可溶性のレドックス対を用いた温度差電池について、その輸送方程式による基本的解析[1]、およびセル内部での自然対流のコンピューター解析[2]をしてきた。計算結果と実験結果は定常状態で非常に良く一致した。あるいは一致するようなパラメーターを見つけられた。そこでこのようなパラメーターを用いて、温度差電池で用いるレドックス対の濃度比をどのようにしたら最も大きな出力が得られるか検討した。[3]

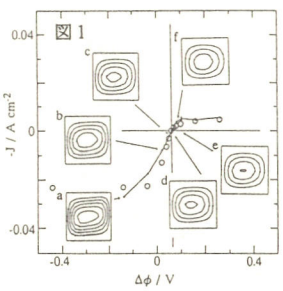
実験方法　$K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$を見かけのイオン強度が一定になるように種々濃度を変化させて、直径5 mm、電極間隔1 mmのセルに満たした。これを、5-55℃の間で動作させて最大の出力密度を求めた。セルは、水平（上加熱、下加熱）あるいは垂直に置いた。

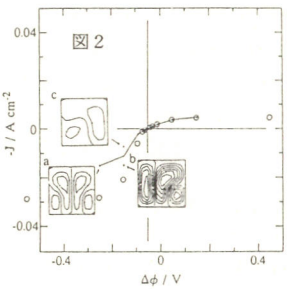
計算方法　温度差電池を1 mm x 1 mmの2次元の正方形に近似して、11x11に区切り差分法で電極上での物質移動・熱流束および自然対流を、工技院のCRAY-XMPで計算した。

結果・考察　濃度比が1：1の溶液を水平セルに満たして下方および上方加熱した場合の電流・電位曲線をそれぞれ図1、2に示す。下方加熱では、温度差による対流と負電流のため（上の電極が－となる）濃度差による対流が同じように重なるので、このような条件下では強い対流が起きて、大きな電流が流れる。上方加熱では、温度差では対流が起こらないが、濃度差では対流が起こりえるので、2つの原因は対抗的に重なる。それ故、図2にあるように対流パターンが複雑になり、電流も上方加熱の場合より小さい。いずれの場合も実験結果（黒点）と計算結果（白丸）はほぼ一致している。垂直電極の場合は、温度差による対流が支配的となり、常に水平電極より大きな電流が流れる。

図3に各種配置における出力密度と濃度比の関係を示した。実験結果も実験で示したが、計算結果と良く一致した。どの配置でも、濃度比1：1で最も大きな出力が得られた。このことは、レドックス対の拡散係数がほぼ等しいことの反映である。　電極配置は開放起電力に大きな影響は及ぼさないので、電流－電位曲線で大きな電流の流れた垂直配置で最も大きな出力密度3.2 W/m_2が得られた。これは、なるべく大きな全濃度とするため0℃で飽和している溶液0.85 M/0.13 Mを用いたセルを72 Kの温度差で動作させた場合より大きな出力である。







1) T.Ikeshoji et al., J.Electroanal.Chem. 296, 19 (1990).
2) ibid., 296,19 (1991). 3) ibid., in press.

1A07

二次電流分布の汎用数値計算法

(富士ゼロックス株式会社・生産技術研究所)　川本広行

Numerical Calculation of Secondary Current Distribution

Hiroyuki Kawamoto (Manufacturing Engineering Research Lab., Fuji Xerox Co., Ltd.)

目　的　二次電流分布を、大きな制約なしに精度よく計算することは、電解槽や電解加工・電池・メッキ等の電気化学工学上重要である[1]。本報告では、境界要素法によって、任意の境界形状で、かつBulter-Volmer型の非線形な分極をする系についても、汎用的で簡便に二次電流分布を計算する手法について報告する。

解　析　イオンの濃度分布のない電解質内部と境界層を除く電極表面、および絶縁境界における電位分布は、数学的にはラプラス方程式の非線形境界値問題となる[2]。

電解質内部:　$\nabla^2\phi = 0$　(ラプラスの方程式)　(1)

電極表面:　$\mathbf{n}\cdot\nabla\phi = -(i_o/\sigma)[\exp(\alpha_a F\phi/RT) - \exp(-\alpha_c F\phi/RT)]$　(Bulter-Volmerの式)　(2)

絶縁境界:　$\mathbf{n}\cdot\nabla\phi = 0$　(3)

ただし、ϕ;電位, n; 単位外向き法線ベクトル, i_o;交換電流密度, σ;電解質の導電率, α_a, α_c;アノードおよびカソード透過係数, F;ファラデーの定数, R;ガス定数, T;絶対温度である。電極表面における境界条件が非線形であるため、電極表面を仮想的に固定境界として線形化した系について計算し、解を式(2)に代入して陰解法により表面過電圧を求め、これを再度新たな固定境界値とする計算を順次繰り返すアルゴリズムとした。また収束解を得るために、SOR法を用いた。なおラプラスの方程式の数値解法としては、汎用性と境界形状の入力の容易性、および3次元問題への適応性の点から境界要素法を用いた。また、節点間の固定境界の値は一次近似とした。

計　算　図1に矩形のカソードと平板状のアノードの間(空隙5cm)に1Vの電圧を印加した場合の電位分布の計算例を示す。図1(a)はWagner数(≡$RT\sigma/[i_o(\alpha_a+\alpha_c)FL]$, Lは最小電極間距離)が0、すなわち分極のない一次電流分布の場合であり、特異点(エッジ部)に電流が集中している(理論的には無限大)。これに対して、(b)(c)は順次分極が大きくなった場合であり、分極によって特異点が解消され、エッジ部の電流集中が緩和される様子が良くシミュレートされていることが分かる。なお、Wagner数0.5でエッジ部の過電圧の計算精度が0.1mV以下になる収束回数は15回であった。

1) G. A. Prentice and C. W. Tobias, *J.Electrochem.Soc.*, **129**, 72 (1982).
2) G. A. Prentice and C. W. Tobias, *ibid.*, **129**, 78 (1982).
3) M. Matlosz, C. Creton, C. Clerc and D. Landolt, *ibid.*, **134**, 3015 (1987).
4) F. A. Jagush, R. E. White and W. E. Ryan, *ibid*, **137**, 1848 (1990).

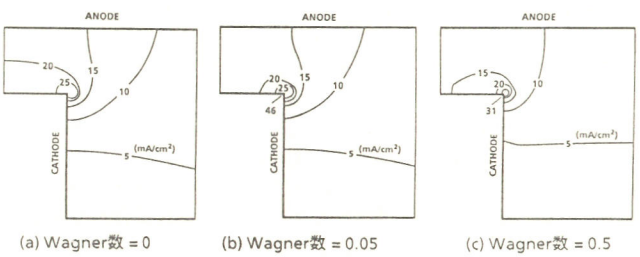


図1　二次電流分布の計算例
(節点数 = 45, σ = 0.1 mho/cm, $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$, T = 298 K)

1A08

電解による電極形状変化シミュレーション

(富士ゼロックス株式会社・生産技術研究所)　川本 広行

Numerical Calculation of Electrode Shape Change

Hiroyuki Kawamoto (Manufacturing Engineering Research Lab., Fuji Xerox Co., Ltd.)

目　的　先に、任意の境界形状で、かつBulter-Volmer型の非線形分極をする系にも適用可能な、二次電流分布の汎用数値計算法について報告した[1]。本報告では、これを金属の電析・溶解にともなう電極形状の変化をシミュレートする問題に適用する方法について報告する。

解　析　電極表面における二次電流密度を i_n とすれば、電極の電析・溶解量(厚さ)Hは、ファラデーの法則より[2,3]、

$$H = (M/nF\rho)\int_0^t i_n \, dt \qquad (1)$$

ただし、$i_n = -\mathbf{n}\cdot\sigma\nabla\phi$ (電極に直交して流入・流出する電流密度), n;単位外向き法線ベクトル, σ;電解質の導電率, φ;電位, M;金属の原子量, n;荷電数, F;ファラデーの定数, ρ;金属の密度, t;時間である。電位勾配 $\nabla\phi$ は前報の方法によって求まるので、適当な時間ステップ毎に境界形状を変化させながら、式(1)から電析(カソード側)・溶解(アノード側)量Hを計算してゆけばよい。境界要素法を用いる本方法の場合、境界における電位勾配が直接求まり、しかも境界形状の変化を容易に再入力できる点で、有限要素法[2]や差分法[3]による方法よりも優れていると考えられる。特に、$H/L \ll 1$ (Lは最小電極間距離)であれば、i_n は時間に対してほぼ一定であり、$H = (M/nF\rho)\, i_n t$ となる。すなわち、電析・溶解量は電極表面の二次電流密度と時間に比例する。しかしながら、Hが大きくなると、境界形状の変化が無視できなくなり、これに応じた時間ステップを選ぶ必要がある。

計　算　図1に前報と同じく、矩形のカソードと平板状のアノードの間(空隙5cm)に1Vの電圧を印加した場合の形状変化の計算例を示す。図から、Wagner数が大きいほど表面過電圧が大きくなり、全体的な電析・溶解量が少なくなること、エッジ部の電析が緩和されて比較的均一な電析厚さになること、などの知見が得られる。

1) 川本、本予稿集.
2) R. Alkire, T. Bergh and R. L. Sani, *J.Electrochem.Soc.*, **125**, 1981 (1978).
3) G. A. Prentice and C. W. Tobias, *ibid.*, **129**, 78 (1982).
4) J. Deconinck, G. Maggetto and J. Vereecken, *ibid.*, **132**, 2960 (1985).

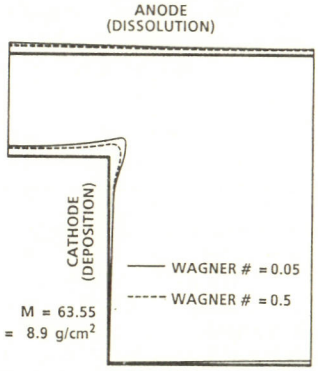


図1　電析・溶解による電極形状変化の計算例

(二次電流分布の計算条件は前報に同じ。電極材質は銅を想定して M = 63.55, ρ = 8.9 g/cm² とした。図示のカーブは1時間後の電極形状の変化を100倍に拡大したものである。)

1A09

電解反応に及ぼす磁場の影響　(II)縦型電解セルにおける限界拡散電流への磁場の影響

都立大　工、°山中慎司、白崎義則、伊藤栄子、　職訓大、青柿良一

Magnetic Field Effect on Electrochemical Reactions(2)　Magnetic Field Effect on Limiting Current in the Vertical Type Cell

S.Yamanaka, Y.Shirasaki, E.Ito, R.Aogaki*(Tokyo Metropolitan Univ., *The Institute of Vocational Training)

1　目的　電解反応に及ぼす磁場の影響の一つにＭＨＤ効果と呼ばれるものがある。これは電極反応を磁場中で行うと電解質溶液中を流れる電流と磁場の相互作用により生じるローレンツ力が引き起こす流動によって物質移動過程が影響を受ける効果のことである。すでに電極を水平に設定した電解セルについては詳細な報告がなされている。一方、電気化学操作でしばしば用いられる電極を垂直に設定した縦型電解セルでは電解反応による溶液の密度変化が引き起こす自然対流を無視することが出来ず、全体としてのＭＨＤ効果は水平型のものと比べて複雑になると思われる。前回(１)の報告では縦型電解セルにおける電解電流密度とＭＨＤ効果による流動の流速との関係について解説した。しかし、電解電流密度と流速との関係には自然対流の効果は見かけ上現れないことがわかった。これは測定した流速が電極からはなれたメインフローのものだったためである。そこで今回は電極近傍での自然対流とＭＨＤ効果による流動の相互作用について考察するために限界拡散電流の測定を行なったので、その結果を報告する。

2　実験　縦型電解セルは長さが９ｃｍ、径が１×１ｃｍの流路を持つもので、電解反応として銅の溶解析出反応を採用し、作用極と対極には１×６ｃｍの銅板を用い、参照極には銀／塩化銀電極を用いた。電解液には種々の濃度の硫酸酸性の硫酸銅水溶液を用いた。そして、電位を平衡電位からカソーディックにステップさせて電位ー電流曲線を求めた。

3　結果及び考察　図１に電位ー電流曲線を示す。磁場のある時とない時では明らかな違いがみられた。すなわちＭＨＤ効果による電解液の流れが上向きの時、限界拡散電流は増大し、流れが下向きの時は減少した。これは作用極近傍での自然対流か上向きであるのでＭＨＤ効果による電解液の流れが上向きの時は流れを強め合い拡散層が薄くなって電流値は増大し、下向きの時は打ち消し合って電流値は減少すると思われる。水平型のセルでは自然対流は無視出来るので限界拡散電流はＭＨＤ効果によって増大するが減少はしなかった。図２には限界拡散電流と電解液の濃度の関係を示す。

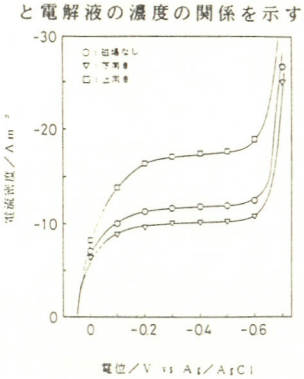


図１　電位ー電流曲線
[Cu²⁺] = 0.03 molm⁻³

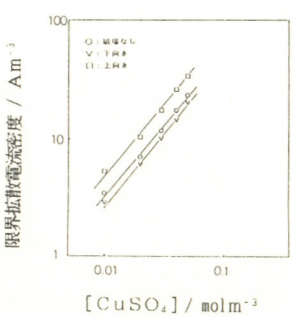


図２　電解液の濃度と限界拡散電流の関係

1A10

微小重力下、低電流密度条件での水の電気分解

（電子技術総合研究所）○金子浩子、岩崎晃、田中耕太郎、阿部宜之、神本正行

Water electrolysis under microgravity and the condition of low current density

(Electrotechnical Laboratory) H.Kaneko, A.Iwasaki, K.Tanaka, Y.Abe, and M.Kamimoto

(1) 将来、宇宙で電気化学を様々に利用するための基礎的知見を得るために、我々は、一昨年航空機による微小重力環境で水の電気分解を行い、ガス発生を観察した[1]。実験は、微小重力下、金電極（２電極、希硫酸中、対極は白金）上で、定電圧電源を用いて電圧を印加して行った。その結果、ガスは微小重力下では電極表面に滞留して、地上の気泡径に比べ、大きくなる様子が観察された。印加電圧 10V以上の電流密度の大きい場合（100mA/cm^2 程度以上）には、微小重力下で電流の低下が観察され、その低下は電流密度の増大とともに早く大きかった。しかし、加電圧が低く、電流密度が小さい（50mA/cm^{2}程度以下）領域では、電流密度の低下は観察されなかった。しかし、低電流密度の領域でも、気泡径は微小重力状態のスタートと同時に大きくなった。今回は、ポテンシオスタットを用いて、5 V vs SCE の低加電圧領域で、微小重力下（約20秒間）の電位-電流、電流-時間関係を測定した。 さらに、電極上の気泡の挙動について２方向からの観察を試みた結果を報告する。

(2) 微小重力下の実験は、一昨年と同じカラベル航空機の中で行った。航空機による微小重力は、約10^{-2}g 程度である。そのためか、電極面上で、残留重力によると考えられる気泡の運動が観察された。Fig.1 に本実験で用いたプリズム形の２方向観察可能な金薄膜電極の概念図を示す。金薄膜は、ガラスプリズムに光を透過する厚さの金を蒸着（透過率 8～11%, 550 nm）して作製した。これを作用極とし、対極に白金板を使用し、飽和カロメル電極を基準極とし、全アクリル樹脂製の電解槽を用い、発生したガスはベローズに貯蔵した。電解液には、0.3M硫酸ナトリウム（市販特級品）溶液を使用した。航空機の上昇時の過重力条件下で発生したガス気泡が、微小重力のスタート時に電解液中に流動を起こすなどの影響を避けるため、電解実験は微小重力が始まってから開始した。フリーフローティングは行わなかった。

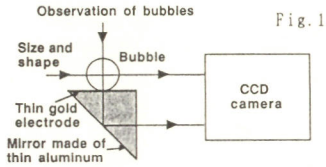


Fig.1 Thin Au electrode with Al mirror

(3) Fig.2 に金薄膜上で測定した電流電圧特性を示す。電圧が約 3V を越える付近から微小重力下と地上条件下での測定結果との間に電流値に差が見られたが、その差は僅かで、昨年の結果を裏付ける結果となった。

金薄膜電極上で発生するガスの観察を Fig.1で示した構成で、プリズムの側面と裏面から行った結果、側面から巨大化した気泡が電極面に盛りあがっているのが観察された。裏面からの観察は気泡の影のため、明瞭ではなかったが、まず、地上と大差ない大きさの気泡が発生しそれが合体して 500 μm 程度の大きさになり電極面上に押しあげられる様子がビデオに記録された。気泡は更に合体する様子は見られなかった。さらに良い微小重力下で実験したいと考えている。

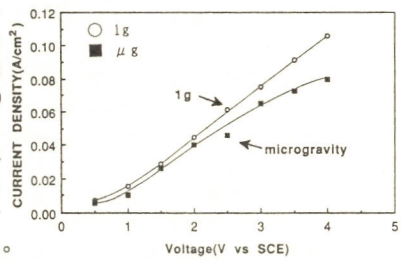


Fig.2 Current-voltage relationship on a thin gold electrode under 10^{-2}g

(1) 金子、田中、阿部、神本、電化秋季講演要旨集 p.175 (1990)

1A11

積層形微小ディスクアレイ電極（３）：高集積時におけるｸﾛﾉｱﾝﾍﾟｱﾒﾄﾘｰ

（ＮＴＴ基礎研究所） ○堀内 勉、森田 雅夫、田部井 久男

Microdisk array embedded electrodes(3) :Chronoamperometry of highly integrated array electrode

Tsutomu HORIUCHI, Masao MORITA and Hisao TABEI, (NTT Basic Research Laboratories)

（緒言）前回、微小ディスク電極の近傍に表面積の大きな導電体を配置し積層形に改良した電極は微小電極としての特徴を失わずに高密度に集積できることを明らかにした[1]。今回、高密度に集積化した微小ディスクアレイ電極での可逆なレドックス種のクロノアンペアメトリー（CA）測定を行ない、通常の微小ディスクアレイ電極と比較を行なった。微小ディスクアレイ電極では、はじめ個々の微小電極は球面拡散するが、時間の経過とともに互いの拡散層が重なり合い、ついには１枚の大きな電極として平面拡散するようになる。この球面拡散から平面拡散への転移時刻を比較した結果、積層型の方が通常の微小ディスクアレイ電極より２倍程度、遅いことが分かった。

（実験）電極の作製方法は前々報に準じた[2]。電極間隔および電極数を表１に示す。ディスク電極の半径はすべて５μmである。これらの電極を100μMの水溶性フェロセンを含むリン酸緩衝溶液中に浸漬し、ディスク電極の電位を0.4Vにしてca測定を行なった。CA 測定は通常のデュアルポテンシオスタットにデジタルマルチメーターを接続しGPIB制御でコンピュータ取り込みを行なった。

（結果と考察）通常の微小ディスクアレイ電極のCAは次式のように表すことができる[3]。

$$I = N\pi r nFDc\, f(D,r,2a,t) \qquad (1)$$

ここで、F,D,n,c は通常の電気化学的因子である。$r,N,2a$ はそれぞれディスク電極の半径、全個数、隣り合う電極の中心間距離である。f は電極形状、時間の関数であり、この関数から転移時刻（$t_{s\to p}$）を（２）式の様に定義できる。

$$t_{s>p} = \frac{r^2}{\pi D}\left(\sqrt{3}\left(\frac{2a}{r}\right)^2 - 1\right)^2 \qquad (2)$$

図１は最も集積した電極（A type）で得られたCAをコットレルプロットしたものである。グラフの縦軸は$N\pi r nFDc$で規格化してある。図には、理論値（１）、通常の微小ディスクアレイ電極（MDA）、ディスク電極だけを酸化電位に設定した積層形微小ディスクアレイ電極（MDAS-open）が示されている。MDAは理論値に比べ小さめに観測されたが、良く似た傾向を示している。特に球面拡散から平面拡散への転移時刻($t^{-1/2}$ = 4.8)はほぼ一致している。MDAS-openでは 初め上部表面電極上での酸化体の濃度差を駆動力とするレドックスサイクルのために拡散は球面的である。しかし時間が経過するにつれて、上部表面電極での酸化体の濃度が上昇していき濃淡電池効果が弱まりレドックスサイクルが起きにくくなる結果、拡散は平面状になり、電流値は低下し始める。この拡散形状の転移の時刻はMDAに比べて遅い。図２は各種電極の転移時刻を示す。MDA電極のType A,B,Cは理論値とよく一致した。Dでは対流と考えられる効果のために理論値からはずれはじめ、Eではこの効果が大きすぎて転移時刻を評価できなかった。MDAS-open でもMDAと同様な傾向を示したが、転移時刻は２倍程度大きかった。

表１：電極間隔、電極数

Type	a(μm)	N
A	8	241056
B	20	39000
C	34	13050
D	47	7150
E	60	4500

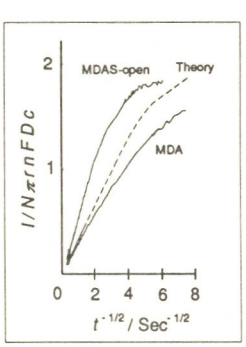


図１：微小ディスクアレイ電極のクロノアンペアメトリー

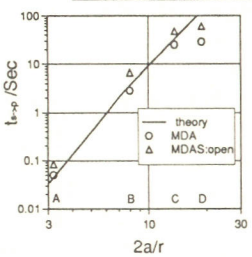


図２：各種電極の転移時刻

(1) 堀内、丹羽、森田、田部井、電化第５８大会予稿集、p３５（１９９１）
(2) 堀内、丹羽、森田、田部井、電化第５７大会予稿集、p５３（１９９０）
(3) B.R.Scharifker, *J.Electroanal. Chem.*, 240(1988)61

1A12

２，３のヘテロポリアニオンのカーボン上への固定化とその電気化学的挙動

（近畿大学）　庄司易彦，計良善也

Fixation of Heteropoly Anions on Carbon Powders and Their Electrochemical Properties

Y. Shoji and Y. Kera (Kinki Univ.)

１．目的　ヘテロポリ酸（ＨＰＡ）は、酸塩基及び酸化還元触媒として興味が持たれている。このＨＰＡを酸素極の活物質として適用することを目的とし、シラン剤を介して各種カーボン上に固定化することを試み、その電極挙動を比較した。

２．方法　使用したカーボンは、グラファイト，マイクロビーズ型グラファイト（ＭＡＰ－１７）及び導電性カーボンブラック（ＤＪ－６００）の３種で、以下に示す方法で酸化処理及びシラン処理を施し、ＨＰＡ（Ｐ－Ｗ，Ｃｅ－Ｗ及びＭｎ－Ｖ系ＨＰＡ）を担持させた。酸化処理は、８Ｎ－硝酸中、７０℃で4.5時間加熱して行った。シラン処理は、カップリング剤として、γ－アニリノプロピルトリメトキシシラン（ＡｎＰＳ）を用い、0.5～3.0ｗｔ％の酢酸溶液（２Ｍ）を調製し、試料を３０分間含浸後、７０℃、３０分間キュアリングして行った。未反応ＡｎＰＳを除くため、メタノール及び水洗を繰り返した。これらの各種処理カーボン上へのＨＰＡの担持は、0.００５Ｍ－ＨＰＡ溶液１０㎖に対してカーボン0.2５ｇの割合で加え５時間反応させて行った。表面修飾状態を調べるためにポテンショスタット（ＢＡＳ社製ＣＶ－１Ｂ）を用いてサイクリックボルタメトリーを行った。カーボンペースト電極に上記の試料をセットし、対極に白金棒、参照電極に飽和カロメル電極を用いた。スキャン速度は、すべて0.5Ｖ／ｓとした。撹拌下N_2ガスを電解液（0.1Ｍ．H_2SO_4）中に５分間通した後、測定した。

３．結果　シラン処理により、すべてＡｎＰＳ固有の酸化ピークが＋0.4～0.5Ｖに現れた。一方、還元ピークはＭＡＰでは－0.4Ｖ，グラファイトとＤＪでは＋0.3～0.4Ｖに現れカーボンの素性による違いがみられた。ＭＡＰの場合では、このＡｎＰＳ固有のピーク強度は処理濃度に対し、0.5ｗｔ％で最高となりそれ以上で減少した。未処理、酸化処理及びシラン処理ＭＡＰに担持したPW_{12}の酸化還元曲線は、PW_{12}溶液のものと大きく異なり、第一還元ピークは負方向に大きくシフトした。そのピーク強度はシラン処理濃度に対し、0.5ｗｔ％（ＡｎＰＳ）を最高にそれ以上で減少し、ＡｎＰＳの表面濃度と表面PW_{12}濃度とのよい相関関係がみられることがわかった。PW_{12}溶液のＣＶＭパターンはH_2O_2を添加すると、その濃度とともに大きく減少した。一方、カーボン上に担持したPW_{12}電極上では（0.1Ｍ．H_2SO_4電解液）H_2O_2添加により、本来の還元ピーク位置がシフトし、かつ、その電流強度はH_2O_2濃度とともに増大した。その電流値は酸化処理により大きく拡大され、また、ＡｎＰＳ処理試料では、酸化処理の値に対し減少する傾向が示された。以上ＭＡＰカーボンを例にとり、表面の酸化処理，シラン剤による表面改質のPW_{12}の担持に対する効果及び、H_2O_2分解に対する効果を示したが、他のカーボンについても同様な効果がみとめられた，ただし、ＤＪに関しては、ＡｎＰＳ固有ピーク，ＨＰＡ固有ピークとも明確に認められるが、全体的にその強度は弱かった。また、ＤＪでは未処理でPW_{12}を直接担持することにより、水溶液中と同一のＣＶＭパターンが得られた。

1A17

金属格子中における水素の挙動の電気化学的研究

○大井 智積，沼田 博雄*，大野 涼*（東工大院，*東工大工学部）

Electrochemical study of interaction of Hydrogen with Pd lattice.

○T. Ooi, H. Numata and I. Ohno (Tokyo Inst. Tech.)

１．目的　定電流電解法を用いて、Ｐｄ陰極内に水素を固溶させ、平衡電位と電極の膨張を測定し、金属格子－固溶水素原子間及び水素－水素間の相互作用について考察する事を目的とした。

２．実験　陰極として用いたＰｄ棒は、直径２ｍｍ、長さ５ｃｍである。格子欠陥の影響を避けるために、Ｐｄ電極は実験前に、Ａｒ雰囲気中８００℃で３時間焼鈍を行なった。水素固溶に伴う電極の膨張を電解と同時に測定するために、電解セルはＰｄ電極に膨張計の検出棒が接触している様な構造とした。電解液にはグリセリンとリン酸を２：１で混合したものを用いた。対極にはＰｔ黒化したＰｔ板電極（１×３ｃｍ）、参照極にはＳＣＥを用いた。

３．結果　－０．２ｍＡで５００ｓｅｃ電解した後、発生した水素原子が電極内に拡散し、電極内の水素濃度が一定となったところで電位と電極の膨張を測定した。この操作を１００回繰り返した。最終的な水素濃度はＨ／Ｐｄ≈６０００ａｔｐｐｍ程度でα相領域（<10000atppm）である。Ｆｉｇ．１は電解の電気量から計算した水素濃度に対する起電力のプロットである。プロットの勾配は－ＲＴ／Ｆでネルンストの式に従うことから、発生した水素は１００％の効率で電極内に固溶していることが分かる。Ｆｉｇ．２は水素濃度と膨張率のプロットである。伸びは水素濃度に対して直線的に変化している。プロットの勾配より得られたＰｄ中の水素のモル体積V_Hは１．６４ｃｍ^3／ｍｏｌＨである。この実験により、水素固溶に伴う電極の膨張を電解セル中で測定できることが分かった。

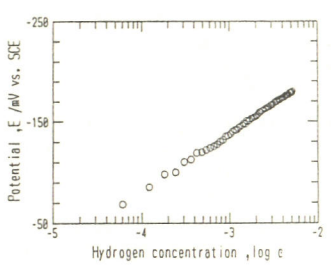


Fig.1

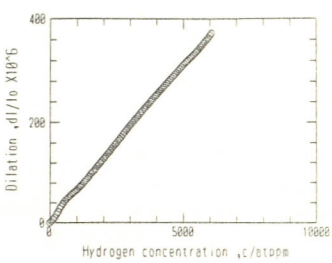


Fig.2

1A18

電解水素量に及ぼすＰｄの機械加工の効果

（横浜国大・工）　○山崎 修、吉武 英昭、神谷 信行、太田 健一郎

Influence of Mechanical Treatment on Hydrogen Absorption into Pd Cathode during Water Electrolysis

○O.Yamazaki,H.Yoshitake,N.Kamiya,K.Ota (Yokohama Nat. Univ.)

［目的］

常温核融合において多くの実験は、Ｐｄカソードを用いて重水電解で行われている。ここで、Ｐｄ中に吸蔵される重水素の量が反応に大きく影響していると言われている。本研究においては、Ｐｄに吸蔵される水素量を種々の電解条件下で求めることを目的としている。ここでは、用いるＰｄ金属の機械加工処理の影響について検討した。

［実験方法］

カソードには、パラジウム箔(０.１×１０×１０ｍｍ)を用いた。この箔をそのまま電解に用いた場合と、アニール処理を施し、機械加工の影響を小さくした場合で検討した。アニール処理は、２０℃から６００℃まで５℃／分で昇温、６００℃で１２時間保持し、再び２０℃まで０.５℃／分で降温した。　アノードには、直径０.３ｍｍの白金線を用いた。電解質は０.２ＭのＬｉＯＨを用いた。電解時間は、吸蔵水素量が飽和しているか確かめる意味で１０時間、２０時間、４０時間、８０時間の４種類で行った。吸蔵水素量は、電解を止めてから容易に発生する水素を容量法により、その後電極に残った水素量を重量法により求めた。

［実験結果及び考察］

アニール処理したＰｄと、処理していないＰｄ、それぞれにおける吸蔵量の電解時間依存をFig.1に示した。ここで未処理のＰｄでは、電解開始後２０時間でＨ／Ｐｄ値は、１.２で一定となった。一方アニール処理をすると、一定となるまで要した時間は４０時間となりこの値は１.１であった。この一定値に達するまでに要した時間はいずれも報告されている拡散係数より予想される値よりも大きなものである。さらにアニール処理をすると長時間を要したのは、アニール処理により、金属中の粒界等の欠陥数が減少し、拡散が起こりにくくなったためと考えられる。

また、定常になったＨ／Ｐｄ値を考えると、未処理のＰｄの方が若干大きな値を得た。これは、機械加工によって生ずる転移、粒界への水素の吸蔵によるものと思われるが，Ｆｅ等で言われるほどの顕著な差にはならなかった。

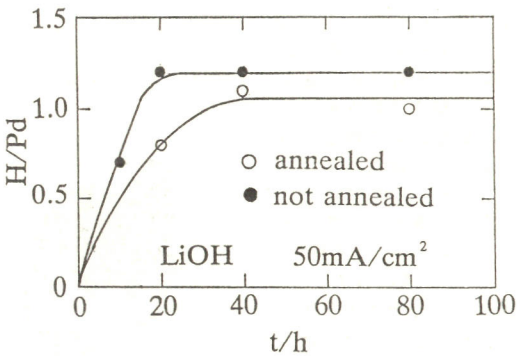


Fig.1 H/Pd ratio

1A19

コエンザイムＱの電気化学

京都大学農学部　○松下文雄、池田篤治、千田貢

Electrochemistry of Coenzyme Q

Fumio Matsushita, Tokuji Ikeda, Mitsugi Senda (Kyoto University)

１．目的　コエンザイムＱ（CoQ、またはユビキノン:UQ）は、細胞膜電子伝達系において電子受容体として重要な働きをしている。しかし、その電気化学的挙動については水溶液に対する難溶性等が妨げとなって十分な研究が行われていなかった。今回、適当な非水溶媒／水混合系でUQが水銀電極表面上に吸着し、吸着種による酸化還元波を与え、その解析が可能なことがわかった。その電気化学的挙動、および吸着状態について検討した。

２．実験　UQ_{10} は、鐘化（株）から提供いただいた。電極には、吊下げ水銀滴電極（HMDE、Metrohm E410）を用いた。電解質液には、90/10(W/W)メタノール／水を溶媒として10mMTris-$HClO_4$ 緩衝液を用い、$LiClO_4$でイオン強度0.1に調整した。一定濃度のUQ（２μM以下）をこの溶液に溶かした測定溶液にHMDEを浸漬し、新鮮な水銀滴(0.0187±0.0003cm^2)を生成させ、一定時間(t_{ads})おいてUQを吸着させた後に、即そのまま測定を行った。電気化学的測定はAg/AgClを参照電極とする三電極式で、温度25℃、除酸素下で行った。

３．結果　Fig.1にpH8.10、UQ濃度0.487μM、t_{ads}＝７minの条件で吸着させたUQのサイクリックボルタモグラムを示す。この条件下では、この図に見られるように、掃引速度が200mV/secまでの範囲で可逆な吸着波が得られた。UQ濃度、吸着時間を変えて電極反応について検討した。ボルタモグラムの面積から電気量を求め、最大吸着量を見積ったところ、5.98×10^{-11}mol/cm^2となり、UQ分子が重なり合うように隙間なく吸着していることがわかった。可逆な直流サイクリックボルタンメトリーの理論に基づきピーク電流(I_p)と電気量(Q)の関係からセミキノン生成定数Kを求めると、7.71×10^{-2}となった。吸着過程は、短い時間範囲（$t_{ads}\leq$３min）では拡散律速挙動、十分時間が経つと吸着平衡を示唆する挙動を示した。この吸着平衡については、Langmuir型の吸着等温式で説明できた。ピーク電位($E_p=E^{0'}$)のpH依存性について調べたところ、pH７から９の範囲で傾き－60mV/pHの直線関係が得られた。

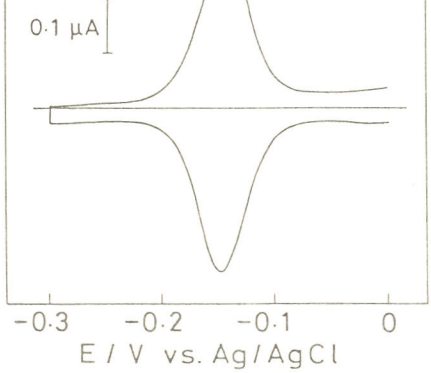


Fig.1 Cyclic d.c. voltammograms of 0.487×10^{-6}mol·dm^{-3} UQ_{10} in pH 8.15 Tris-$HClO_4$ buffer. The solvent is 90/10 (W/W) methanol-water. Voltage scan was started from 0 V after t_{ads}＝7min at the scan rate 100mV/sec.

酸塩基指示薬ＢＴＢを使用したH⁺間の引力：OH⁻間の引力、H⁺とOH⁻間の斥力の観察

1A20

埼玉県立北本高等学校　横山重夫

S．Yokoyama　(Kitamoto high school)

On the attractive force among H^+; among OH^- and the repulsive force between H^+ and OH^-

①．目的　正と負の電気間には引力、正と正の電気間には斥力、負と負の電気間には斥力があることは常識である。この常識では、大空に発生する雷雲の正と負の電気分布、陽イオンが定位置に存在する金属結合の結晶格子を説明することは困難である。正と正の電気間の引力、負と負の電気間の引力の存在を仮定すると説明が容易になる。この仮定を証明するために、イオン交換水に直流を流し、直流によって生じたH⁺とOH⁻の分布を、酸塩基指示薬ＢＴＢを滴下して調べた。

②．実験、容器は直径5cmのシャーレを使用した。電極は巾1cm、長さ4.5cmの白金板の長さ1cmの所で直角に曲げL字型を作った。白金板の正方形部分をシャーレの底に置き、この正方形部分をひたす程度の深さにイオン交換水を入れた。ＢＴＢは昭和化学の製品の粉末をイオン交換水とエタノールで溶かし、ＮａＯＨを微量加えて緑色溶液とした。

③．結果、Ｐｔ板電極に10Ｖの直流を15分間流した後にＢＴＢ溶液を滴下した写真が図１である。陽極附近は黄色でH⁺、陰極付近は青色でOH⁻が集まっている。長時間通電すると黄色水と青色水は接触するけれども、両液は混合しない。両液が混合しないことから、H⁺とOH⁻間に斥力の存在することがわかる。

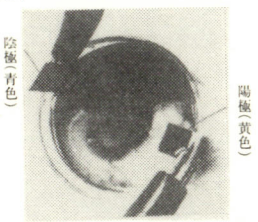


図１　ＢＴＢ溶液滴下による色変化

④．考察、陽極附近のＢＴＢの黄色水にはH⁺が、陰極附近のＢＴＢの青色水にはOH⁻が集まっており、H⁺が陽極の正電気に引かれ、OH⁻が陰極の負電気に引かれたことを示す。正と正電気間に引力、負と負の電気間に引力がある。この引力は磁気力であると筆者は考える。H⁺、H⁻と電極間の関係であるが、単純化するため陽子と電子の関係で考察する。陽子と電子は１個の粒子の中にＮ極とＳ極をもつ磁気双極子である。これは正電気のみをもつ陽子と負電気のみをもつ電子の静電気的性質と磁気的性質の大きな相違点である。電気力では陽子は電子引き込み型、電子は陽子飛び込み型であるので、電子から陽子に向かう引力を電子力線と命名する（物理学の電気力線とは方向が反対）。磁力線はＮ極からＳ極に向かう線である。電子力線と磁力線について、次の二つのことを仮定する。

仮定１．陽子の電子力線の引込み点は磁力線のＮ極である。

仮定２．電子の電子力線の出発点は磁力線のＮ極である。

上の仮定より陽子間の引力、電子間の引力、陽子と電子間の斥力を下図で説明できる。

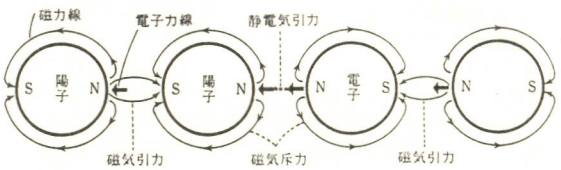


図２　陽子間引力　陽子―電子間斥力　電子間引力

基準極を一体化した微小炭素電極

1A21

（電子技術総合研究所，*三菱鉛筆株式会社）根岸　明，金子浩子，川窪隆昌*，須田吉久*

Akira NEGISHI, Hiroko KANEKO, Takamasa KAWAKUBO*, Yoshihisa SUDA*

(Electrotechnical Lab., *Mitsubishi Pencil Co. Ltd.)

Micro carbon electrode with reference electrode

〔緒言〕計測目的成分が極微量で、多数の化合物が共存する臨床生体試料や環境試料などの分析、生体系などの局所の微小領域での電気化学的計測を目的とし、基準電極を一体化した微小複合電極を開発した。作用電極としては、ボルタンメトリー用電極として用いられ始めているシャープペンシル芯などのＰＦＣ（Plastic Formed Carbon）を用いた。本報告では複合電極の作成法およびこれら複合電極を使用した測定結果について述べる。

〔実験〕本複合電極は作用電極の表面を絶縁し、その上に基準電極を作成した構造となっている。作用電極は白金などの電極材料でも問題はないが、使い捨てを考慮してＰＦＣ炭素電極を使用した。ＰＦＣ炭素電極はこれまでの報告[1]によれば、ボルタンメトリー用電極などに要求される特性を満足しており、この一体化により、より使いやすい電極となる。基準電極としては、電極の作成や取扱い易さから銀－塩化銀電極を採用した。作用極にはUNI HB 0.5mmφＧＲＣと0.1mmφＰＦＣの細棒、絶縁にはシリコンラダーポリマー、シリコーンゴムを用い、基準極の銀は高周波スパッタ法により作成し、塩酸溶液中のアノード分極下で電解することにより銀の表面に塩化銀を析出させた。作成した複合電極の構成例を図１に示す。図中（Ⅰ）は作用極が円盤型、（Ⅱ）は円柱型の例である。

基準電極の電位の確認は飽和塩化カリウム溶液中で行い、複合電極の試験は柳本ポーラログラフィックアナライザー（P-1100）を用い、試料を1M塩化カリウム、5×10^{-3}Mフェロシアンイオン溶液中で-0.5V～1.0V（V vs SCE）の範囲で走査（500mV/s）し、ブランク電流の大きさやフェロシアンイオンとの反応を調べた。

〔結果および考察〕上記のように作成した銀－塩化銀基準電極は塩化銀を飽和した飽和塩化カリウム溶液中、室温（23～25℃）でSCE電極との電位差を測定した。塩化銀の作成条件や温度にもよるが、測定値はいずれも42mV～50mVの範囲内にあった。複合電極（0.1mmφＰＦＣ、円柱型作用極）を用いて測定したフェロシアンイオンの電流電位曲線を図２に示す。上記の溶液中で測定したフェロシアンイオンの酸化還元電位は0.225Vであり、SCE基準電極の場合の0.245Vと比較して20mVの電位差を示した。この電位差は1M塩化カリウム溶液中で妥当な電位差と考えられる。

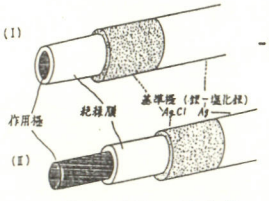


図１　複合電極の構成例

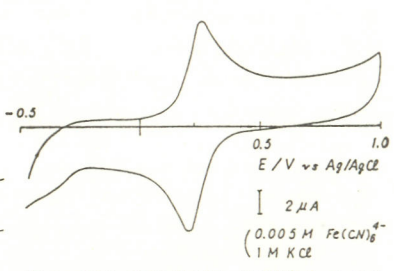


図２　複合電極を用いて測定したフェロシアンイオンの電流電位曲線

〔文献〕

1)金子，根岸，電気化学協会第56回大会予稿集，(1989) F126

マイクロ電極を用いる高速電気化学測定法に関する基礎検討

1A22 ○高橋俊幸、佐竹宗一、野村聡、小山宗孝、岡崎敏（京大理）

Fundamental Studies on Rapid-Response Electrochemical Measurements using Ultramicro Electrode.

T.Takahashi, M.Satake, S.Nomura, M.Oyama and S.Okazaki. (Kyoto Univ.)

高速電気化学測定法は、より速い電極反応過程の解析が可能であるなど多くの利点を有す。我々は測定装置の高速応答化を行うと共に、高速測定においても電流応答の歪を大幅に抑制できる高速応答のシールド型微小電極を製作し、マイクロ秒領域での高速サイクリックボルタンメトリー測定を行ってきた。

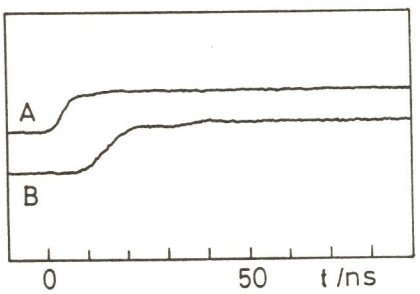
今回は、さらに短い時間領域での測定を目的として、より高速応答の電圧パルス発生器及び電流－電圧変換器を試作し、サブマイクロ秒領域でのクロノアンペロメトリー測定について検討を行った。

【装置の構成】

電圧パルス発生器及び電流－電圧変換器は高速応答のオペアンプを用いて製作した。これらの装置は高周波用シールドボックスに収め、電解セルを直結させた。電圧パルス発生器からの電圧パルスによって得られたセル応答は、電流－電圧変換器で電圧応答に変換した後、ストレージオシロスコープ(横河電機, DL1200)を用いて取り込み記憶した。溶液中での測定には、高速応答のシールド型微小電極を用いた。

【結果】

図にパルス発生器の出力と、出力電圧パルスに対する電流－電圧変換器の応答特性を示す。電圧パルスは10 nsec以内に立ち上がっており、それに対する電流－電圧変換器の応答も10 nsec以内に得られた。また1 kΩの抵抗及び5 pFコンデンサーからなるダミーセルに電圧パルスを加えた場合の電流応答の時定数は10 nsec以下であった。以上のことから試作した測定装置がサブマイクロ秒領域での測定に充分な時間分解能を有することが確かめられた。試作測定装置についての基礎検討及び、高速クロノアンペロメトリー測定の電流応答に対する電極や支持塩濃度の影響について報告する。



図：パルス発生器出力（A）および 電流－電圧変換器の応答（B）

カラム電極によるフロー電解法を用いた電解活性種の電気化及び分光化学測定

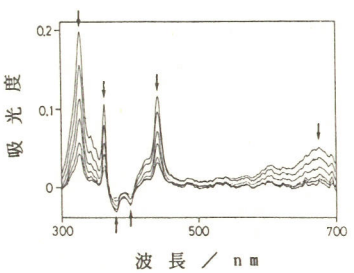
1A23 （京大理）○小山宗孝・岡田幹雄・野村　聡・岡崎　敏

Spectroelectrochemical Studies on Electrogenerated Species Using Column-Electrolysis Flow Method.

M.Oyama, M.Okada, S.Nomura, S.Okazaki (Kyoto Univ.)

有機電極反応の研究は、ボルタンメトリーなどの電気化学的基礎研究のみならず、多くの有機電解プロセスを理解し制御していくうえでも重要である。しかし、電極反応過程は後続電子移動反応などの影響を受けるため、複雑になる場合が多く、その過程を統一的に理解するためには、生成する電解活性種の反応や構造などに関する多面的な情報の獲得と解析が必要である。このような観点から、演者らは、炭素繊維カラム電極によるフロー電解法を利用した電解活性種の分光化学的測定法について検討を行ってきた。分光測定法には可視吸収スペクトル法および共鳴ラマン分光法を用い、フロー電解法としては、高速フロー電解法とパルス電解ストップトフロー法を用いることで、短寿命電解活性種の構造や反応性に関する分光化学的測定について検討した。今回は、おもに短寿命電解活性種に関する測定について発表する。

1．アセトニトリル中で数秒の寿命で減衰するジクロロアントラセンカチオンラジカルのメタノールとの反応について、パルス電解ストップトフロー法を用いて解析した。種々の反応試薬濃度で実験を行った結果、いずれの場合も半減期は 20 ミリ秒以下の高速反応であったが、反応機構はカチオンラジカルに対してもメタノールに対しても２次で依存する複雑な反応機構であることが判明した。また、その反応速度定数をカチオンラジカルに対する擬２次反応速度として 6.1 (±0.5)×$10^6 M^{-1}s^{-1}$と算出した。さらに、本法の再現性が良いという特長をいかして、フラッシュランプを光源として使用し測定を繰り返すことで、ミリ秒間隔での時間分解吸収スペクトルの測定が可能であることがわかった。



ジクロロアントラセンカチオンラジカルとメタノールの反応における時間分解吸収スペクトル（測定時間間隔：2 ms）

2．トリフェニルアミン(TPA) の酸化反応過程で生成する短寿命カチオンラジカルを対象として、その共鳴ラマンスペクトル測定法について検討した。TPA^+ は 1.8 $10^3 M^{-1}s^{-1}$の２次反応速度で２量体のテトラフェニルベンジジン(TPB)を生成する。TPBは TPA に比べ酸化され易く、定電位電解では TPB^+ や TPB^{2+}が生成するので、従来の方法では、TPA^+ の分光化学的測定を行うことは困難であった。しかし、50ミリ秒のパルス電解と同期して溶液を高速で光学セルに送るパルス電解ストップトフロー法を用いることで、短寿命 TPA^+ の時間分解吸収スペクトル測定および共鳴ラマンスペクトル測定が可能になった。

M.Oyama, K.Nozaki, S.Okazaki, Anal.Chem. 63 (1991) 1378.
M.Oyama et al., Vibr.Spectrosc. 1 (1991) 329.

1A24

イオン導電性セラミックの導電率測定

大野光一*，浜田宗光**，田口春男**，吉村　昇*（＊秋田大学，＊＊ＴＤＫ（株））

Measurement of Conductivity for Ion Conducting Ceramic

K.Ohno*,M.Hamada**,H.Taguchi**,N.Yoshimura* (*Akita Univ.,**TDK(Co.ltd.))

１．はじめに

導電性の固体でその電荷担体がイオンである物質を一般に固体電解質(Solid electrolyte)と呼び、これを用いた固体電解質電池は、漏液の危険性は無く、作動温度範囲も広く、薄層化が可能という優れた特徴を有する[1]。現在報告されている固体電解質には、セラミックス系、高分子系、ガラス系の３種類があるが、化学的に安定で、かつ、作動温度範囲が常温であるものは数少なく、常温で高イオン導電率を示す物質の開発が望まれている。

本研究では、この固体電解質をセラミックスを用いて作製し、焼成温度、添加物の添加物量によるイオン導電率の変化に注目した。イオン導電性の評価方法として、ｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽ法によるCole-Cole ﾌﾟﾛｯﾄを作製した。また、走査型電子顕微鏡(SEM)による試料の性状を観察した。

２．実験方法

作製した試料は表１に示す。試料の作製条件として、焼成温度、添加物量を変化させ、イオン導電性の違いを測定した。試料の作製方法は、ﾎﾞｰﾙﾐﾙによる湿式混合を行った原料粉末を、加圧成形法により直径16.5(mm)のﾍﾟﾚｯﾄを作製し、大気中で2時間焼結した。試料は、ﾄﾘｸﾛﾛｴﾁﾚﾝで表面を洗浄後、両面に電極として、CuOはAuをｽﾊﾟｯﾀ、$BaTiO_3$はInGaを塗布し、ｵｰﾐｯｸ接合を得た。

ｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽおよび位相角の測定はYHP4192A ｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽｱﾅﾗｲｻﾞを用い、室温（25℃、ｼｰﾙﾄﾞﾎﾞｯｸｽ中）で行った。なお、測定周波数は5Hz～13MHzで周波数を掃引し、データはGP-IBを介してﾊﾟｿｺﾝで記録、Cole-Cole ﾌﾟﾛｯﾄ表示を行った。

表１　本研究で用いたセラミック試料

母体	添加物	添加量（mol%）	焼成温度（℃）
CuO	Li_2O	0,0.1,5.0,10.0	850,900,950,1000
$BaTiO_3$	Nb_2O_5	0,0.5,0.6	1350,1400

３．結果

図1,2にCuO（添加物無し）の Cole-Cole ﾌﾟﾛｯﾄを示す。A→B、C→Dの曲線の変化から、焼成温度の上昇にともなってｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽが上昇し、曲線の円弧が１つから２つに変化していることが分かる。これらの原因は検討中である。また、発表では添加物量の違いによるCole-Cole ﾌﾟﾛｯﾄの変化についても明らかにする。

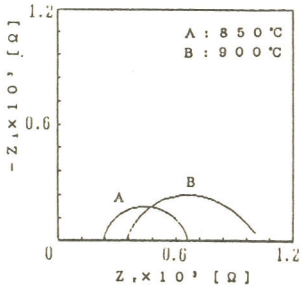


図１．CuO（850,900℃）のCole-Coleプロット

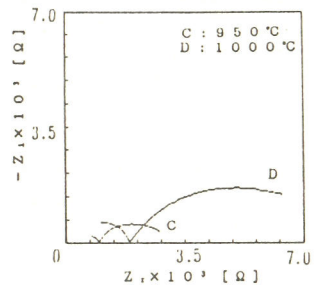


図２．CuO(950,1000℃)のCole-Coleプロット

※参考文献：最新電池技術（リアライズ社）

1A25　液体金属の液体・固体状態におけるホール効果測定の問題点

静大工短、静大工*　荻田正巳、安田俊一、以西雅章、田中都雄、藤波達雄*

Some Difficulties of Hall Measurement in the Liquid and Solid State of Liquid Metals

M.Ogita, S,Yasuda, M.Isai, I.Tanaka and T.Fujinami*, College of Eng. and Faculty of Eng.*, Shizuoka Univ.

目的：　液体状態のホール効果の検出に当たって、液体状態の測定では通常二周波交流法が用いられ、非線形性以外、電極反応などの問題を避ける事ができ、DC-DC 法より感度が良く、一般的である。私達は非線形性の影響を受けない AC-DC 法を提案してきた。I-V 非線形は避ける事ができたが、また別の問題として外部磁界に対応した溶液試料中の抵抗変化による擬似信号のある事が分かった。これが液体状態と固体状態では異なった影響を出し、液体状態の測定ではローレンツ力による液体試料への振動や揺らぎから、変形歪が抵抗変化を生じさせ、その結果ホール電圧相当の擬似信号を生じさせる。固体状態ではこの様な事は見受けられない。今回、固体状態と液体状態で発生するホール電圧発生の相違について、電荷符号は計算機シミュレーションを行い、また実験的に位相とスペクトラムの面からも検討を行った。

実験方法：　電極上の非線形要素を除いて、液体状態と固体状態でのホール電圧の発生状態を観測するために接触抵抗の小さい液体金属 Ga と Hg とが主通路 $20\times2\times0.2\ mm^3$ のガラスセルに封入された。電極は Pt である。磁界による抵抗変化の位相測定は AC-DC 法によりダブルブリッジのバランスをとり、131Hz で行った。二周波交流法に対しては 60Hz の交流磁界を与えるが、試料電流は AC-DC 法とも周波数を 10 KHz まで、掃引させ、周波数依存性を追った。この信号分析は HP 3585A で行った。

実験結果：　AC-DC 法では不用信号 V_R が大きく生ずる。周波数依存性を 1 KHz 以上に上げてこの不用信号 V_R を最小にすれば液体状態でもホール電圧を得る事ができた。固体状態ではこの V_R は発生せず、ホール電圧は N, S の符号を表示しながら測定できる。またブリッジ法でバランス時に、固体状態では外部磁界の影響は受けないが、液体状態では位相変化を生ずる (Fig.2)。二周波交流法の場合、固体状態では f_1 の試料電流をキャリア周波数として、磁界の周波数を f_B とするときホール電圧は $f_1\pm f_B$ の周波数として検出されるが、液体状態では Fig.3 のように $f_1\pm 2f_B$ が加わり、固体状態の場合ホール信号電圧のスペクトラムとは異なり、擬似信号の要素を含んでいる。またホール信号電圧は固体状態の場合に比べて小さい。

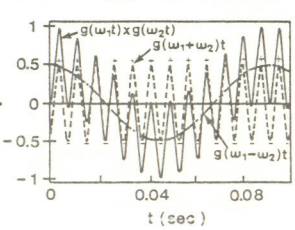


Fig.1 Simulation of Sign

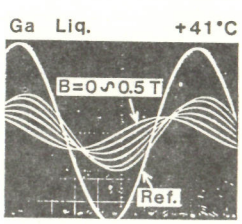


Fig.2 Phase shift in liq.Ga

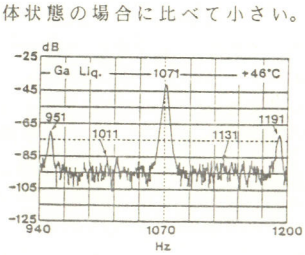


Fig.3 Spectrum in liq.Ga

1A26

微小くし形電極（１０）：ＨＰＬＣの電気化学検出器としての電流応答

（ＮＴＴ基礎研究所）　○高橋　雅也、森田　雅夫、堀内　勉、田部井　久男

Interdigitated Array Electrode(10): Current Characteristics as the Electrochemical Detectors of HPLC.

M. Takahashi, M. Morita, T. Horiuchi and H. Tabei (NTT Basic Research Laboratories)

1．目的　かみ合ったくし形電極（ＩＤＡ電極）の一方を酸化電位に、他方を還元電位にすると、２つの電極間でレドックス種が酸化還元を繰り返すレドックスサイクルにより限界電流が大幅に増加する事が静止系では知られている(1)。このＩＤＡ電極を高速液体クロマトグラフィ（ＨＰＬＣ）の電気化学検出器に組み込むことで、レドックス種の高感度な検出が可能になると予想される。今回、ＩＤＡ電極をフローセルに組み込み、定常状態での電極反応の挙動とＨＰＬＣによりカテコールアミンの微量分析を行なった結果について報告する。

2．方法　ＩＤＡ電極はシリコンウエハ上に金をスパッタリングして作製した。電極は幅2μm、長さ2 mm、隣接した電極間距離が2μmの帯状電極 750組からなる。この電極を厚さ 25μmの薄層セルに組み込み、 BAS社製 LC-4Bディテクターにより酸化側電極の電位を 0.6V vs Ag/AgCl、還元側の電位を 0.05Vに設定し、PH 5.2の緩衝液を移動相として測定を行なった。

3．結果　図１は 1μmの水溶性フェロセンを含むキャリアー溶液をフローセルに流したときの、定常状態電流の流速依存性を示す。（Ａ）は酸化側、還元側両方の電位を規制したＩＤＡ電極、（Ｂ）は酸化側のみの電位を規制したＩＤＡ電極、（Ｃ）は通常のＧＣ円盤電極により測定した。（Ｂ）に対して（Ａ）の電流値は測定した流速の範囲で常に４倍近く高い値を示しており、フローセル中でもレドックスサイクルによる電流の増幅が起こっている事を示している。また、ＩＤＡ電極を用いた測定（Ａ）、（Ｂ）では電流値は流速の３乗根に比例して増加するが、流速をゼロに外挿した電流値は原点を通過せず、流速の３乗根に比例した電流の他に、半円柱状拡散による流速に依存しない電流が流れていると考えられる。

図２は、ＩＤＡ電極を組み込んだＨＰＬＣにより測定した 1nMのドーパミンについてのクロマトグラムを示す。ＩＤＡ電極で測定されたクロマトグラムは、ＧＣ電極に比べてピークの電流密度が高く、なおかつ電極面積が小さいことを反映してノイズレベルが低い。このためＩＤＡ電極では 100pMオーダーのドーパミンの検出が可能であった。また試料濃度と応答電流との間には、 100pMから 10μMまでの５桁の濃度範囲で良好な直線関係が得られた。これらの結果はＩＤＡ電極がＨＰＬＣ用検出器として、従来の電極に勝る高い感度を持つことを示している。

1)O. Niwa, M. Morita, H. Tabei, Anal. Chem., 62, 447(1990)

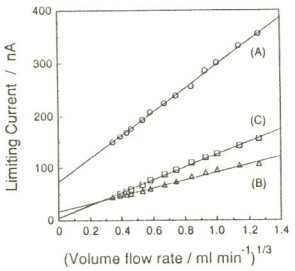


図１　限界電流の流速依存性

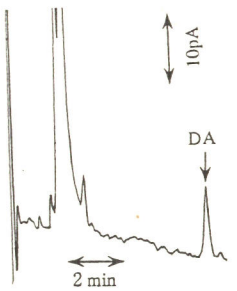


図２　ドーパミンのクロマトグラム（１ｎＭ）

1A27

固体型電解式除湿素子(3) －熱衝撃試験結果－

三菱電機伊丹　山内四郎　福富幸雄　花田武明　犬塚敬彦

Solid State Electrolytic Water Remover Device (3) Heat shock experiment.

S.Yamauchi, Y.Fukutomi, T.Hanada, T.Inuzuka　Mitsubishi Electric Corp.

１．目的　除湿素子のＳＰＥ膜は急激な温度変化と含有水分量の変化により変形を生じ、ＳＰＥ膜およびＰｔの触媒電極は機械的な応力を受ける。これは除湿素子の寿命に影響を与える因子の一つと考えられる。本報告では除湿素子に繰り返し熱衝撃を与え、その除湿性能に与える影響を評価した。

２．方法　前処理を施したＳＰＥ膜（ナフィオン１１７、デュポン社製）の両面に無電解Ｐｔめっきを施し、それぞれの面にリング状給電体を接合した除湿素子[1]を恒温槽に入れ、下記に示す条件で熱衝撃を与えた。

表１　熱衝撃条件

		0～550サイクル	551～700サイクル	701～1000サイクル
0.5Hr（高温） 0.5Hr（低温） 1.75Hr（1サイクル）	高温	８５℃	１００℃	１４０℃
	低温	－２５℃	－２５℃	－４０℃

除湿素子の性能評価はインピーダンス法によるＡＣ抵抗値と３Ｖ印加時の除湿効果を測定することにより行なった。

３．結果　除湿素子に与える熱衝撃の影響を調べ下記の結果を得た。

１）初期品に比較し、各段階の熱衝撃サイクル後のＡＣ抵抗値の顕著な増大はなく、その値は高々２．５Ω（ａｔ１ＫＨｚ）であった。

２）インピーダンスプロット図は初期品も熱衝撃サイクル後品も図１のようなパターンを示し反応機構の変化は無かった。

３）熱衝撃試験後３５℃、８０％ＲＨの環境条件のもとで容器（内容積１７０ｍｌ）内の湿度を初期品と同程度の２０％ＲＨ前後に低下させることができ、概ね良好な除湿速度を得た。

文献１）電気化学協会第５８大会予稿集 p193（1991）

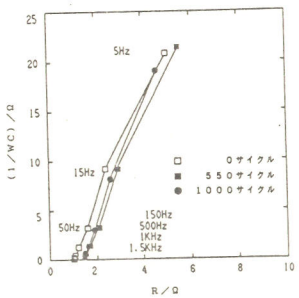


図１　インピーダンスプロット

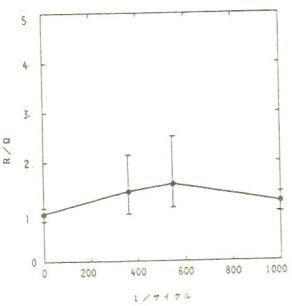


図２　抵抗値の経時変化

1A28 高圧力下Kおける物理的化学的変化過程の力学的特性に関する理論及実際(pt.11)電極反応及材料物性

(熊野寮B/C棟バハドル研究室・リサーチ・オフィス B-311号) S.K.バハドル

DYNAMICAL CHARACTER OF PHYSICOCHEMICAL PROCESSES UNDER HIGH PRESSURE: THEORY AND APPLICATIONS (pt 11) ELECTRODICS & MATERIALS CHARACTERIZATION.

S.K. BAHADOR; *B&A research scheme for advanced energy materials and systems, Bahador research room at Kumano-dorm, Blocks B/C, R.O. B-311, P.O. Box 51, Sakyo-ku, Kyoto, 606 Japan.*

1) INTRODUCTION: The extension of the work on electron transfer reactions in sol ution, employing potassiumhexacyanoferrate redox couple and triple Pt microelectrodes, which begun in 1977, is studies with respect to energy materials and the materials science of semi- & superconducting org. & inorganic compounds on the basis of electrochemistry and photochemistry as well as ceramics The effects of pressure on electrical conduction, phase transformation and synthesis of solids has attracted keen interest. The author & the work is extremely suffering from the consequences of the racistic & antinational operations in the nearmost environment since 1979. My findings regarding both will be reported.

2) EXPERIMENTAL: In all studies performed so far, standard electrochemical, optical, spectroscopic, and high pressure instrumentations were employed including some home-built ones. All reagetns were employed as received or purified further whenever required. The electrochemical reactors and high pressure vessels were designed and fabricated according to the requirement conditions. Computer simulations performed in certain cases.

3) RESULTS AND DISCUSSION: Determining the pressure dependent behaviors of the organic and inorganic materials provide insight into their underlying electronic structures and conduction mechanism. In this case, the rate of chemical reactions in gaseous & condensed phases is a function of pressure on the bases of: (i) the concentration of the reacting molecules increases under pressure, primarily in the range 0-1000 bar, called concentration effect. (ii) The rate of inetrmolecular diffusion varies under pressure. (iii) What is known as the kinetic effect means that the molecules compresses and resulting in deformation of the e⁻ clouds thus affecting finally the collision rate. Snice pressure varies the nature of the reaction medium, thus phase separation occurs. Figs. 1-3 shows theoretical and experimental results, regarding hexacyanoferrates, alkali metal chlorides and the e⁻ transfer reactions via a transition state. The theory of Marcus, Hush, Dogonadze as well as the Mulliken, Acrivos and Gerischer with respect to electron transfer reactions in various interfaces and processes will be considered as a whole. Discussions will be made in this regard using both liquid & solid state materilas. The author himself is 100 % responsible for all financio-scientific* of the work since 1979.

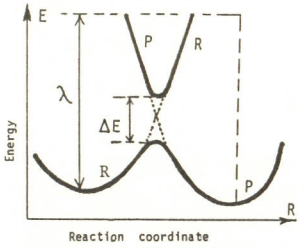


Fig. 1, Profile of nearly intersecting surfaces for an electron transfer reaction. Curve R denotes (D+A); curve P denotes ($D^{\oplus}$ + $A^{\ominus}$).

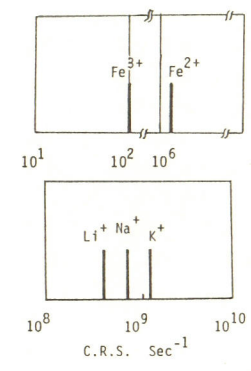


Fig. 2, Characteristic rate constants for H_2O substitution in the inner coordination sphere of M ions.

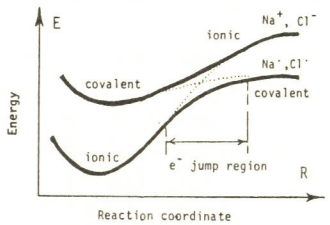


Fig. 3, Potential energy curves for sodium chloride

4) REF.: For short biography see IUPAC Chem. Int. 10, 85,170 (1988).

(i) S.K. Bahador, in Book Abst., 32nd high pressure symp. Japan, Yokkaichi, Mie, 1991 Japan. (* Aspects)

1A29 パワー MOS FET の耐量に関する考察

加藤 裕司、椿 和彦、横沢 真靚 (松下電子工業(株) ディスクリート(事))

Consideration of Rugged Power MOS FET

Y.Kato, K.Tsubaki, M.Yokozawa (Matsushita Electoronics Corp. Discrete Division)

【目的】 近年、パワー MOS FET は、寄生バイポーラトランジスタ(Bip.Tr.)に起因する破壊が問題となり、デバイスの高破壊耐量化が望まれている。そこで、内蔵ダイオードの逆回復di/dt耐量と寄生Bip.Tr.のベース抵抗、特にコンタクト抵抗とAl電極抵抗の関係に着目し考察する。

【実験方法】 2種類のパワー MOS FET(V_{DSS} 250V/I_D 8A：ｻﾝﾌﾟﾙA, V_{DSS} 450V/I_D 5A：ｻﾝﾌﾟﾙB)からSD間の順電圧V_F(I_{SD}=8A)レベルが0.9～1.8Vのものを選び出し、di/dt 耐量レベル(L=230μH, I_F=10A, V_{DD}=100V)を測定し、V_Fとdi/dt 耐量レベルとの関係を調査した。

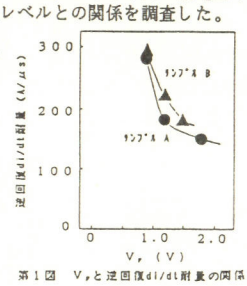
【結果】 第1図にV_Fとdi/dt 耐量の関係を示した。この結果より、V_F 値の小さいものほど di/dt 耐量が高いことがわかる。また、Al電極－Si基板間の合金化の状態を観察すると、di/dt 耐量が高いデバイスほどAl電極－Si基板間の合金層は良好でありコンタクト抵抗(R_C)が小さい。このことから、R_Cの小さいものほどV_F値は小さく、di/dt 耐量も高い事がわかった。また、第2図に、Al電極の膜厚とdi/dt耐量レベルの関係を示す。この図より、Al電極の膜厚が厚いものほどdi/dt耐量も高い事がわかった。

【考察】 パワー MOS FETの逆回復電流で破壊するメカニズムは、第3図に示すように寄生Bip.Tr.に起因するものである。それは内蔵ダイオードに逆回復電流が流れる際、逆回復電流の一部の電流(I)が、ソース領域直下の拡散層抵抗(R_D)、コンタクト抵抗(R_C)及び セル部のAl電極の抵抗(R_H')を合わせたベース抵抗(R_B)に流れ込む結果、ベース電位(V_{BE})が上昇し、ついには寄生Bip.Tr.がターンオン(V_{BE}>0.7Vのとき)して素子の破壊を招くものである。それを式で表すと

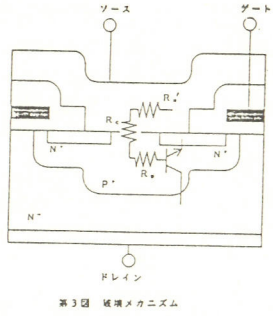
$$V_{BE}=R_B\times I>0.7V, \qquad R_B=R_D+R_C+R_H'$$

となる。このためR_D、R_C、R_H'を小さくする事が重要である。R_Dについては、設計要因に起因し[1]、デバイスの生産時においてその値は安定している。しかしながら、R_C、R_H'は生産時に変動する要因であるため、それらの値の安定性はデバイスの耐量のばらつきを低減させるといえる。第4図にコンタクト抵抗/拡散層抵抗比(R_C/R_D)とdi/dt 耐量レベルの関係を示す。この図から明らかなように、実用上問題のない高耐量レベルを得るには、R_C/R_Dを 1/20 以下にすることが重要である。またR_H'は、Al電極の膜厚に依存し、Al電極の膜厚を2μm以上とすることでデバイスの高耐量化が可能となる。この場合、トータルAl電極抵抗(R_H)の低減は、逆回復時の電流集中を緩和する効果もある。

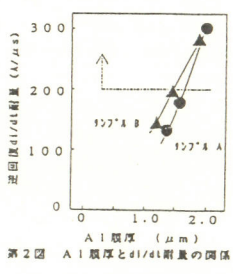
【結論】 パワー MOS FETの高耐量化において、従来のソース領域直下の拡散抵抗値の低減に加え、耐量レベルの安定性は、Al電極－Si基板間のコンタクト抵抗 及び Al電極の抵抗を安定させる事が重要である。また、実用上問題のない高耐量レベル(>200A/μs)を得るにはコンタクト抵抗／拡散層抵抗比を1/20以下にし、Al電極の膜厚を2μm以上にする必要がある。



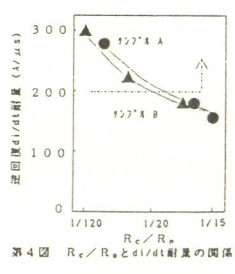
第1図 V_Fと逆回復di/dt耐量の関係



第3図 破壊メカニズム



第2図 Al膜厚とdi/dt耐量の関係



第4図 R_C/R_Dとdi/dt耐量の関係

参考文献 1) 北村一芳；4V駆動低オン抵抗／高耐量化，電子技術1989-6, P63-67

導電性高分子を用いた高耐熱性コンデンサの開発

1A30

（松下技研）　○工藤康夫　小島利邦　福山正雄　七井識成

A High-Thermostable Aluminum Capacitor with an Electroconducting-Polymer Electrolyte

Y.Kudoh, T.Kojima, M.Fukuyama, N.Nanai (Matsushita Research Institute Tokyo, Inc.)

1．目　的

電子機器の小型化・高性能化に伴い、電解コンデンサにも高機能化・高信頼性化が望まれている。我々はアルキルナフタレンスルフォネート(ANS)がドープされた電解重合ポリピロール(PPy)が優れた熱安定性を示すことを見出した。さらにこのPPyを陰極として用いることにより、極めて高い耐熱性を有するアルミニウム固体電解コンデンサを開発できたので報告する。

2．方　法

2-1 PPyの作製・評価　支持電解質を変えて、それぞれのアニオンがドープされたPPyを作製した。重合は0.3mol/l濃度のピロールモノマ、0.1mol/l濃度の支持電解質を含む溶液(100ml)中にニッケル板陽極(2cm×2cm)と白金板陰極を設け、4mA／cm²の定電流法（20分間）により行った。耐熱性評価はPPyを150℃の窒素雰囲気中に保存し、電気伝導度(σ)の変化を追跡して行った。なおσの測定には4端子法を用いた。

2-2 コンデンサの作製・評価　最初に、陽極化成により誘電体皮膜が形成されたエッチドアルミニウム箔上に、上述と同組成の重合液中で2.5Vの定電圧電解重合によってPPy層を形成した。次に、PPy層上にコロイダルグラファイトと銀ペイントを順次塗布後、陽・陰極リードを取付けて素子を得た。さらにこの素子をトランジスタヘッダ(TO-8)に実装し、キャップを溶接封止してコンデンサを完成させた。耐熱性評価はコンデンサに定格電圧を印加し、150℃に保存した場合の容量(C)、損失係数(tanδ)等を追跡して行った。

3．結果・考察

図1に支持電解質を変化させて得られたPPyのσの経時変化の比較を示す。支持電解質の種類に依存した大きな差が見られ、ANSの場合σの劣化が最も小さいPPyが得られることが分かる。図2にANSがドープされたPPyを電解質として形成したコンデンサの150℃における負荷寿命試験結果を示す。Cおよびtanδの経時変化が極めて小さく、このコンデンサは150℃でも連続使用が可能な高い耐熱性を有している。さらにこのコンデンサは、理想的なインピーダンス周波数特性と、広い温度範囲でC、tanδ等の変化の小さい優れた温度特性とを併せ有することも見出された。

この新規なアルミニウム固体電解コンデンサは量産化により、上述の特長を活かして、電子機器の高信頼性化・高機能化等のための幅広い用途が期待される。

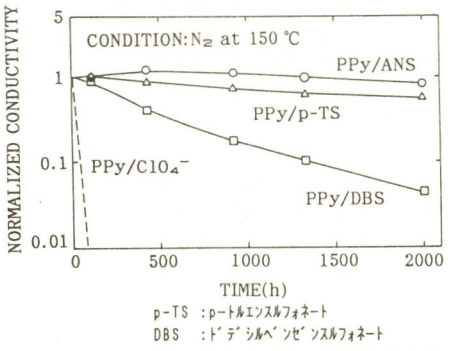


図1　ＰＰｙの電気伝導度の経時変化の比較

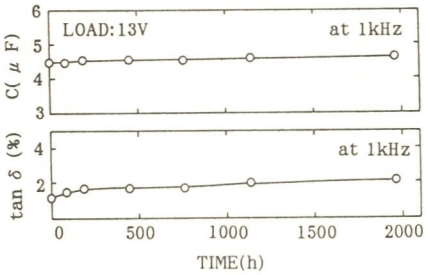


図2　コンデンサの１５０℃負荷寿命特性

酸化亜鉛薄膜を用いた新しい金属化法の特性評価

1A31

東京大学工学部　°金　正竣，一柳　純一，吉識　肇，橋本　和仁，藤嶋　昭

Physical aspects of new electroless metal deposit on ZnO thin film.

J.J.Kim,J.Ichiyanagi,H.Yoshiki, K.Hashimoto,A.Fujishima (The Univ. of Tokyo)

Ⅰ．序

我々は酸化亜鉛(ZnO)薄膜の、酸性パラジウム($PbCl_2$/HCl)水溶液中での溶解反応を利用しＺｎＯ表面を触媒化することにより、非常に密着性のよい無電解メッキ金属薄膜ができる事を報告してきた。今回はこの新無電解メッキ法により種々の基板にCu薄膜を作製した時の特性、特に密着力について報告する。

Ⅱ．実験

基板材料は種々のものを用いているが、ここでは特にアルミナ（Al_2O_3）、窒化アルミ(AlN)、無蛍光ガラスの場合について報告する。これらの基板の上にスプレーパイロリシス法で酸化亜鉛薄膜を成膜し、$PdCl_2$ 溶液中で触媒化処理した後、銅の無電解メッキ液の浴中に入れた。無電解Ｃｕメッキ液は荏原ユージライト製PB-503、同PB-542を使用した。

Ⅲ．結果と考察

我々の開発した無電解メッキ法の特徴は、表面の平坦な基板上に密着性良くメッキ層を形成できる点にある。即ち従来の無電解メッキ法ではアンカー効果を出すために、基板表面をエッチングするなどして粗くする必要があった。ところが、我々の方法では表面をラップして平坦にした基板をそのまま用いても強い密着力が得られる。図1にRa0.05μmに表面をラップしたAl_2O_3 上に形成したCu膜のＳＥＭ断面図を示す。

密着強度はZnO 成膜時の温度や、後の$PdCl_2$ 溶液中での触媒化処理時間の変化によって大きく変化した－例を図2に示す。

これらの条件を最適化することにより表面をエッチングしない状態で２㎜角あたり10kg以上の引張強度を得ることができた。図3にガラス、Al_2O_3(Ra=0.05μm)、AlN(Ra=0.5μm) 表面に３μm程度のCu膜を形成したときの密着強度を図示した。この程度の強度では基板が割れたりFe-Ni リード線が切れたりすることが多く、実際の強度はこれよりかなり大きいと予想される。

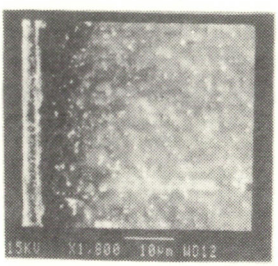


図1　Al_2O_3 上に形成したCu膜のＳＥＭ断面図

今回得られた密着強度は、従来法で報告されてきた表面エッチングした場合の密着強度よりもさらに大きく、充分に実用強度に耐え得るものである。平滑な表面の金属化は超微細パターン形成に必須のものであり本方法の活用が期待される。

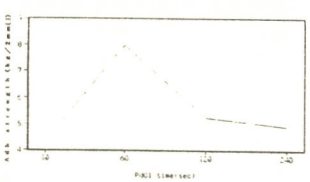


図2　$PdCl_2$ 処理時間による密着強度の変化

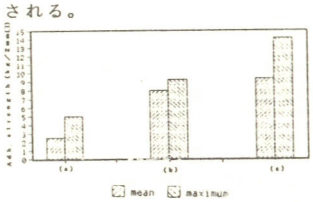


図3

(a) slide glass

(b) alumina

(c) AlN

1A32

新しいメタライゼーションに用いるＺｎＯ薄膜の特性と反応機構

東京大学工学部　○吉識　肇・一柳純一・金　正埈・橋本和仁・藤嶋　昭

Characteristics and mechanism of ZnO thin film using new metal deposition method

H.Yoshiki,J.Ichiyanagi,J.J.Kim,K.Hashimoto.A.Fujishima (The Univ. of Tokyo)

1．目的　無電解めっきを行うための重要な要因は、試料表面のエッチングおよびPdを触媒核として形成させることにある。我々はこれまでにスプレーパイロリシス法で作成したｎ型半導体である酸化亜鉛の薄膜を利用して膜表面の触媒化を行い、密着性の高い無電解めっき膜が得られたことを報告してきた。本研究では、この酸化亜鉛薄膜の特性および$PdCl_2$ 酸性溶液で触媒化した際の表面状態を各種分光法を用いて測定し、無電解めっき膜の密着性との関連を検討した。

2．実験方法　0.05M の酢酸亜鉛エタノール溶液を窒素をキャリアーガスとして霧状にし、40cm離れたホットプレート上に置いた各種基板に吹き付けることにより酸化亜鉛の薄膜を作成した。触媒化には、pH2.45に調整した0.05M$PdCl_2$溶液中に浸漬することにより行った。無電解銅めっき液にはPB-503およびPB-542（エバラユージライト製）を使用し、PB-503により薄付けした後、PB-542により厚付けを行った。

3．結果と考察　スプレーパイロリシス法により作成した酸化亜鉛の薄膜はスプレー量に比例して膜厚が増加し、100ml のスプレー量に対しておよそ200nm の膜厚であった。基板として無蛍光ガラス板を用いた時、膜生成における基板温度が300 ℃以上では膜の状態は、Ｘ線回折の結果よりＣ軸が基板面に強く配向した多結晶から出来ていることが確認された（Fig.1)。しかし、基板温度が200 ℃の時にはＣ軸方向のピークはほとんど現れず、酸化亜鉛の結晶成長が行われていないことが示唆された。

触媒化するために$PdCl_2$ 酸性溶液中に成膜後の基板を入れると、酸性下では酸化亜鉛が溶解するために膜厚が$PdCl_2$ 溶液に入れる時間に比例して減少することが紫外可視吸収スペクトルから認められた。また、Ｘ線回折より（002)のピーク強度のみが選択的に$PdCl_2$ 溶液に入れる時間に比例して減少した。これはＣ軸に配向した酸化亜鉛の多結晶の溶解が選択的に起こり、同時にPdが酸化亜鉛薄膜に無秩序に分散されたと考えられる。

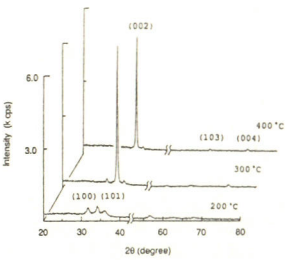
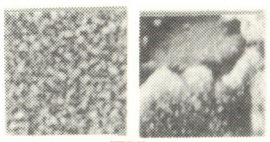


Fig.1　XRD profiles of thin ZnO films by spraypyrolysis of Zn(Ac)2/EtOH solution at various substrate temperature



(a) glass　(b) Al_2O_3

Fig.2　SEM images of surface morphology of thin ZnO films on (a) glass and (b) Al_2O_3 substrate

基板温度が400 ℃で成膜した時の酸化亜鉛薄膜の表面ＳＥＭ写真(Fig.2）では、ガラス基板およびアルミナ基板上における酸化亜鉛薄膜の結晶配向が異なっている。従って、$PdCl_2$ 溶液に浸漬した時のPd化の度合が基板により異なると予想される。そのため基板の種類により無電解銅めっき皮膜の密着強度が大きく異なると考えられ現在検討を行っている。

以上より、酸化亜鉛の薄膜は$PdCl_2$ 酸性溶液により従来法のエッチングおよび触媒化を同時に行い、かつ有効にその作用が働いていることが示唆される。

2A05

MoO_3薄膜におけるフォトエレクトロクロミズムの特性

° 小澤　理樹、　姚　建年、　橋本　和仁、藤嶋　昭（東大工）

Photo-electrochromism of MoO3 Thin Film

° M. Ozawa, J.N. Yao, K. Hashimoto, A. Fujishima (The Univ. of Tokyo)

［目的］　我々はこれまでMoO_3薄膜のエレクトロクロミズム反応とフォトクロミズム反応を組み合わせることにより、電解増幅効果、可視光着色効果などの新しい現象を見いだし報告してきた。これらの研究の中で、エレクトロクロミズムとフォトクロミズム反応それぞれで着色した膜は、異なった性質を持つことが示唆された。今回はこの違いについて、主に光学顕微鏡観察を連続的に行った結果を用いて考察する。

［方法］　導電性ガラス（SnO_2）上に真空蒸着によってMoO_3薄膜を作成した。このサンプルを用い、エレクトロクロミズム反応、フォトクロミズム反応でブロンズを生成し、その着消色過程の光学顕微鏡観察像を、ビデオモニターで連続観察した。

［結果］　真空蒸着膜をフォトクロミズム反応で着色させると膜は均一に着色した。実際着消色を光学顕微鏡観察を行っても、フォトクロミズム着色では１００倍から４００倍のレベルでは全く均一に着色しており、変化の判別が困難であった。一方エレクトロクロミズム反応で着色させた時はモリブデンブロンズが極在した斑点状の着色となった。しかし、着消色を、着色電流を小さくすると均一に近い着色となった。エレクトロクロミズム反応での斑点状になる機構として、MoO_3よりもブロンズの方が導電性が良いために最初に着色部位でより電流が流れ、そこを核として反応が起こり斑点が生成するといった予想できる。実際顕微鏡で観察をしてみると、photo 1からphoto 2に変化したように最初に反応した一点を中心に着色がほぼ円形に広がっていき、その周りは均一に着色していくが、着色中心と比べると僅かにしか着色がみられない。一方、サンプルを電解質につけたとき、膜にphoto 3,4の様に亀裂が生じたものがあった。この膜を電解着色させると、亀裂によって出来た各区画に対しちょうど１個ずつの割合で核が出来、斑点状になった。photo 3は１番初めの着色の状態で、photo 4は長時間電解を続けてこれ以上青色に着色しなくなった状態であり、この後、膜は黄色に変色した。この斑点は区画が出来たためと考えられるが、photo 2の様に大きくならなかった。また、核の成長は完全に円形ではなく、亀裂のある方向への成長が大きい様である。



photo 1

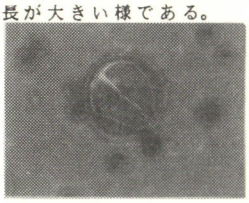


photo 2



photo 3

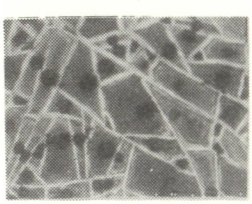


photo 4

2A06 p－Si半導体電極上への光電気化学的金属析出過程のSTM研究

（東大工）○大森　隆、橋本　和仁、藤嶋　昭

STM Study on the Process of Photoelectrochemical Deposition of Metal on p-Si Semiconductor Electrode

T.Ohmori, K.Hashimoto, A.Fujishima (Univ. of Tokyo)

1．電気化学ＳＴＭを用いた半導体電極に関する研究は、金属電極に比べ広範に行われてはいない。我々は前会においてすでに、ｐ－Ｓｉ半導体の電極表面構造のｉｎ ｓｉｔｕ ＳＴＭによる観察結果を報告した。今回は、太陽電池への応用面からも重要なプロセスである、半導体電極上への金属析出過程を、同じｐ－Ｓｉを試料として調べた。

2．ｐ－Ｓｉ（００１）単結晶を試料に用いた。まずＨＦにより自然酸化膜を除去した。次に０．０５Ｍ H_2SO_4 ＋１ｍＭ $CuSO_4$を電解液とし、試料表面に白色光を照射しながら、電極電位をスイープさせることにより、Ｃｕ電析を行った。この後ｉｎ ｓｉｔｕ ＳＴＭにより電極表面構造を観察した。また０．０５Ｍ H_2SO_4のみを電解液とし、同様の方法により水素発生反応をさせた後の電極表面についても調べた。

3．Ｆｉｇ．１は、０．０５Ｍ H_2SO_4中で観察されたＳｉ表面のＳＴＭ像であり、Ｆｉｇ．２は、０．０５Ｍ H_2SO_4中で、水素発生反応（電流量 約 5×10^{-3} Ｃ）をさせた後のＳｉ表面のＳＴＭ像である。Ｓｉ上でカソード反応により生成した水素が、Ｓｉ表面領域に浸入することが報告された。[1] しかし、Ｆｉｇ．１及びＦｉｇ．２を比較すると明かなように、水素発生反応は、Ｓｉ表面構造に顕著な変化をもたらさないことがわかった。Ｆｉｇ．３は、０．０５Ｍ H_2SO_4＋１ｍＭ $CuSO_4$中で、Ｃｕ電析（電流量 約 5×10^{-3} Ｃ）をさせた後のＳｉ表面のＳＴＭ像である。Ｓｉ上に高さ５－１０Ａ、径 ５００－１０００ ＡのＣｕの島が成長した様子が観察された。以上に示したように、ｐ－Ｓｉ電極上でのＣｕの電析過程をＳＴＭによりｉｎ ｓｉｔｕ に観察することができた。

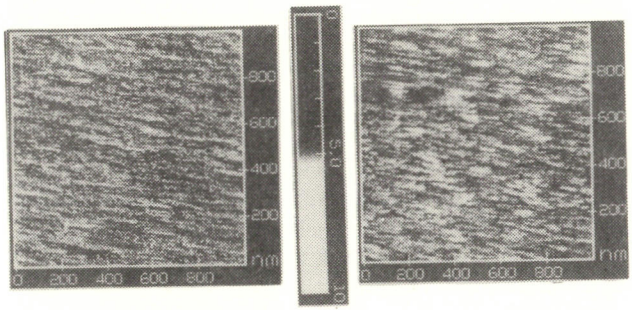


Fig. 1　　Fig. 2

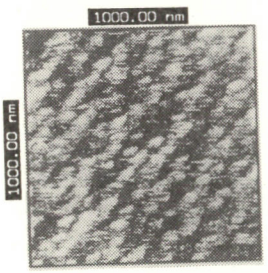


Fig. 3

参考文献 1) H.Gerischer, Advances in Electrochem. and Electrochem. Engineering 1, 139(1961).

2A07 走査型トンネル顕微鏡による半導体／溶液界面の評価

（北大理）○魚崎浩平、鯉沼陸央

Characterization of Semiconductor/Electrolyte Interfaces by Scanning Tunneling Microscope

K. Uosaki, M. Koinuma (Hokkaido Univ.)

［目的］走査型トンネル顕微鏡（STM）を電気化学へ応用しようとする試みは過去数年間に大きく進展し、金属電極については表面の金属原子１個１個を観察可能な状況になっている。これに対して半導体電極については、散発的な報告は見られるものの系統的研究はない。われわれはこれまでに電気化学測定用STMシステムを用いて、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(1)。本研究ではSi、GaP、GaAsなどの半導体単結晶電極について、主として表面修飾による電子状態変化を本法により評価することを試みた。

［方法］STM本体は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)。探針にはガラスコートしたPt-Irを用いた。

［結果］図１はn-GaAs電極（Si:1.5～5.7X10^{18}：(100)面）についてエッチング処理（HCl－HNO_3(1:1 v/v)中つづいてH_2SO_4－H_2O_2－H_2O(4:1:1 v/v) 50℃中）およびRu処理（$RuCl_3$溶液に30分浸漬）した各場合に、2 mM $HClO_4$水溶液中で電極電位を正方向に走査（25 mV/s）した時に探針（電位＝0 V）に流れる電流を記録したものである。エッチング処理した電極では、すでに報告したように、電極電位がある値より正になると、空間電荷層の存在のためにトンネル電流が流れず、探針が電極に衝突したが、電位がさらに正となると再び設定電流が流れ始めた。しかし、電流は安定なものではない。一方、Ru処理した電極においても探針に設定電流が流れない電位領域は存在するがその幅は非常に狭い。特に、正電位側では比較的小さいバイアスで設定トンネル電流が安定に流れた。これらの結果はRu処理によってGaAs表面に高密度の表面準位が導入され、その準位を介する電子移行が起こっていることを示唆する。勿論、表面準位導入に伴うバンド端移動の効果も考えられる。現在種々探針電位の測定により、この影響を検討中である。

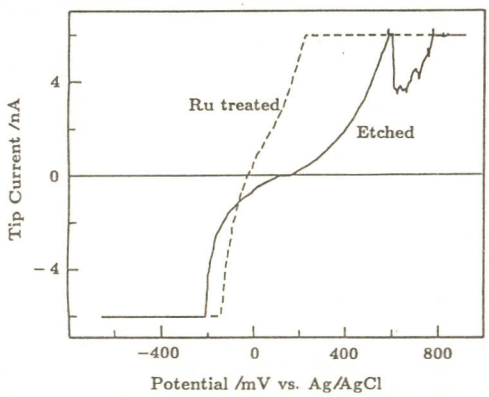


図１．探針電流の電極(n-GaAs)電位依存性

(1) P. Carlsson, B. Holmström, H. Kita and K. Uosaki, J.E.A.C., 283, 425 (1990):Surf. Sci., 237, 280 (1990).
(2) K. Uosaki and H. Kita, J.E.A.C., 259, 301 (1989).

2A08

層状構造を有する光触媒$K_4Nb_6O_{17}$の光電的特性

(大阪ガス基盤研 、理研[1]、東工大資源研[2]) ○田畑 総一、一本松 正道、中林 誠一郎[1]、堂免 一成[2]

Photoelectric Characteristics of $K_4Nb_6O_{17}$ Photocatalyst

S.TABATA M.IPPOMMATSU S.NAKABAYASHI[1] K.DOMEN[2]
(Osaka Gas Co., Ltd, <RIKEN>[1], Tokyo Inst. Tech.[2])

1．目的　水の完全分解反応を起こす光触媒材料として最近$K_4Nb_6O_{17}$に代表されるような層状構造を有する化合物が注目されている。また光触媒反応では材料自体の持つ光電的な物性が非常に重要である。しかしこの$K_4Nb_6O_{17}$系の層状化合物材料ではこの基礎的な光電物性はほとんど明らかにされていない。そこで今回、私たちは$K_4Nb_6O_{17}$層状化合物について単結晶を育成しその基礎的な光電物性について調べることにした。その結果導電性が層の面内方向と積層方向とで大きく異なること、バンドギャップ以上の光の照射により導電率の増加が起こること、またこの光照射による抵抗の減少は分オーダーの時間をかけてゆっくりと進こと等の結果を得たので報告する。

2．方法　$K_4Nb_6O_{17}$単結晶は炭酸カリウムと酸化ニオブを９：１０のモル比で混ぜたものを空気雰囲気下の白金るつぼ中で１５２３Kで完全に溶かしたのち１０K／時間の割合で徐冷することにより育成し、最大で１ｃｍ角、厚さ１ｍｍ程度の層構造の面内方向に平たい透明な単結晶を得た。この単結晶について光透過の波長依存性を取ると同時に、白金電極を表裏あるいは櫛形にスパッタリング法で蒸着し電気抵抗およびキャパシタンスの測定を行った。また分光光源を用いてバンドギャップ近辺の単色光を照射することにより電気抵抗の変化を測定した。

3．結果　$K_4Nb_6O_{17}$単結晶の光吸収の測定結果は３５０ｎｍ付近からの鋭い基礎吸収を示し、これよりバンドギャップは約３．５ｅＶと見積もられた。つぎに層構造の積層方向の導電率を測定した結果$10^{-16}S\cdot cm^{-1}$程度の非常に低い値を示した。これに対して層構造の面内方向に導電率を測定した結果は$10^{-13}\Omega\cdot cm$以上となり、導電率に大きな異方性があることを確認した。このことから$K_4Nb_6O_{17}$の場合キャリアが酸化ニオブの層内に比べ別の層へは非常に動きにくくなっていることを示している。図１にバンドギャップ近辺の単色光を照射したときの積層方向の導電率の変化を示す。３７０ｎｍから導電率が増加しはじめている。光吸収より見積もられたバンドギャップ光よりも長波長の光でも変化が生じていることからバンド端がテーリングしていることが考えられる。図２は３００ｎｍ光を照射したときの導電率の時間変化を示したものである。数ミリ秒から数分のオーダーでの変化がみられることから光キャリアによる化学反応が深く関わっている可能性が高い。

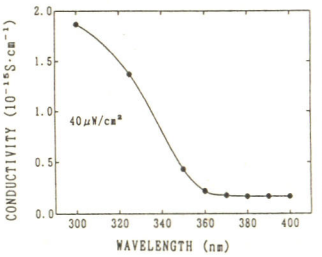


図１　光照射による導電率変化

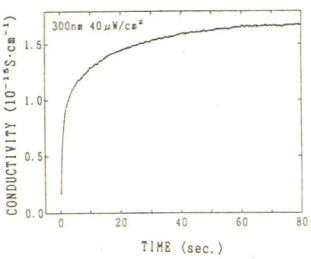


図２　導電率の光過渡応答

2A09

溶液中の金属表面の電子状態と誘電応答－溶媒和電子からの電子注入に伴う発光過程の検討

（北大理）　○村越　敬、魚崎浩平

Photon Emission at Metal/Electrolyte Interface Induced by Electron Injection from Solvated Electrons

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

【目的】溶液中での界面反応と固体表面の電子構造との相関は、in-situ 測定の困難さと系の理論的取扱の複雑さなどの理由によりこれまで殆ど検討されていない。我々はこれまでに溶液内金属の表面電子状態の決定を目的に、電気化学反応により電子が金属電極に注入された際に観測される金属内での緩和発光の解析を行ってきた[1,2]。本研究では、電子注入種として溶媒和電子を用いてスペクトル測定を行い、同発光過程に反映される電子の緩和過程と界面の電子状態の情報について検討した。

【方法】スライドガラス上に真空蒸着した金属を作用電極とし、溶媒にHexamethlyphosphoric triamide (HMPA)、支持電解質には0.2MNaClO₄を用いた。溶媒和電子は、金属ナトリウムを電解液に溶解させて生成した。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。発光測定にはフローセルを用い、電位制御下にて作用電極室へ溶媒和電子を含む溶液を供給した。測光は、PMT 及びフォトンカウンターまたはマルチチャンネル光検出器によって行った。参照電極には、Ag/Ag⁺電極を用いた。

【結果】溶媒和電子を含む電解質溶液を電極に供給しながら電位を-1.0Vから0V の間に保持すると、溶媒和電子の酸化に伴う電流と発光が観測された。発光スペクトルの半値幅、強度および高エネルギー端の位置は、電極電位(U_w)に依存し変化する。図1 には、金、白金電極において観測された発光スペクトルの高エネルギー端(E_{th}) 及びピークエネルギー(E_p)の電位依存性を示した。この E_{th}と電極電位から電子の注入最高準位が決定される[3]。E_pは、白金電極の方が高エネルギー側にみられた。図2 には、発光スペクトルの立ち上がり部分を拡大して示した。低エネルギー側の広がりは、いずれの電位領域においても金の方が白金に比べ大きい。以上のスペクトル金属依存性は、注入電子の散乱過程の相違を反映し、白金において電子が金より強く金属内で非輻射散乱される事を示している。つまり発光スペクトルには、d,spバンドの電子状態密度、電子の平均自由行程、光学吸収などが反映されていると考えられる。さらに溶液内化学種と金属表面の相互作用および、電子注入過程における非弾性散乱の寄与を考慮した電子移動過程のエネルギー依存性についても検討を試みた。

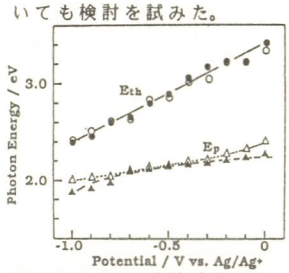


図1 Eth,Epの電位依存性
(Au;●▲, Pt;○△)

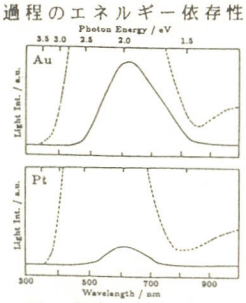


図2 発光スペクトル
(——;U_w=-0.8 V,----; 0 V)

1)K.Uosaki,K.Murakoshi,H.Kita, Chem.Lett.,1159(1990)
2)K.Uosaki,K.Murakoshi,H.Kita, J.Phys.Chem.,95,779(1991)
3)K.Murakoshi,K.Uosaki,J.Electroanal.Chem.,308,351(1991)

硫黄化合物で表面修飾した p-GaAs電極の光電気化学特性

2A10

（北大理）○魚崎浩平、牛崎潤一

Electrochemical Characteristics of p-GaAs Electrode modified with Sulfur Compounds

K. Uosaki, J. Ushizaki (Hokkaido Univ.)

［目的］半導体電極の表面を修飾して、光電気化学反応の効率を向上させようとする試みはこれまでにも広く行われている。特に、p型半導体上での光電気化学的水素発生反応については貴金属処理による特性向上が報告されている。しかし、p-GaAsについては白金やルテニウム処理により再結合中心が導入され効率が低下する(1)。一方、最近になってGaAs表面を$(NH_4)_2S$-SやNa$_2$Sなどの硫黄化合物で処理することにより、表面準位（再結合中心）密度を低下させられることが大気中でのルミネッセンス測定などから明らかとなってきた(2,3)。本研究ではこのような処理によって半導体電極上での光電気化学反応の効率も向上することを示した。

［方法］p-GaAs単結晶ウェーハー（Znドープ：2X10^{18}）を電極として用いた。エッチングはHCl-HNO_3(1:1 v/v)で行ない、硫黄化合物としては$(NH_4)_2S$-Sやアルカンチオールを用いた。光電気化学測定には500 Wキセノンランプを使用した。周波数応答分析器（NF、S-5720B）によりフラットバンドポテンシャルを決定した。

［結果］図1はエッチング処理および硫黄化合物処理（H_2SO_4－H_2O_2－H_2O(4:1:1)中でエッチング後市販の$(NH_4)_2S_X$に一昼夜浸漬あるいはC_2H_5SHのヘキサン溶液に30分浸漬）したp-GaAs電極についての光電流－電位関係である。明らかに硫黄化合物処理によって光電流は正の電位より見られるようになり、光電気化学的水素発生反応の効率が向上することが確かめられた。しかも大気中でのルミネッセンス測定より表面準位密度を下げることが知られている$(NH_4)_2S_X$のみならず、アルカンチオールでも小さいながら効果が見られたことは興味深い。しかし、炭素鎖の長いアルカンチオール（例えば$C_8H_{17}SH$）では効果はほとんどなかった。この場合は吸着量が少ないか、炭素鎖が反応を阻害しているものと考えられる。硫黄化合物の処理による特性向上の原因としてはフラットバンド電位の移動も考えられるが、実験的には硫黄処理によるそれ程大きな移動は見られなかった。現在詳細なインピーダンス測定により表面準位密度の決定を試みている。

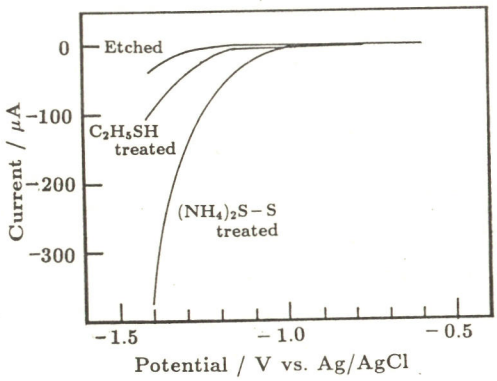


図1 0.5M Na_2SO_4中でのn-GaAs電極の光電流－電位関係

(1) K.Uosaki et al., JACS, 108, 4294(1986); JPC. 93, 6521(1989).
(2) C.J.Sandroff et al., APL, 51, 33(1987).
(3) J.Fan et al., JJAP, 27, L1331(1989).

光導波路を用いた半導体表面光誘起反応の観測

2A11

（長岡技術科学大・工）○松井 晋、藤井信行、野坂芳雄

Observation of Photoinduced Reaction at Semiconductor Surface Using Optical Waveguides.

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

1.目的　光導波路は光ファイバーと同様に導波層に光を閉じ込めて伝播させる目的で使われる。しかし光導波路の表面にしみだしたエバネッセント波を利用することにより光導波路の表面付近を選択的に高感度で観測することが可能であり、分光電気化学測定やフラッシュフォトリシス、バイオケミカルセンサーなどへの応用が最近盛んに行われている[1]。我々の研究室では以前から半導体溶液界面における電荷移動の観測を行って来たが、今回これらの光導波路の技術を固体表面での光誘起電荷移動の観測に利用することを試みた。

2.実験　光導波路は370℃で溶融したKNO_3中に市販のスライドグラスを一定時間浸し表面付近にK^+イオンをドープする事により作製した。次に、これを450℃に加熱したところに$CdCl_2$とチオ尿素を含む水溶液をスプレーすることにより光導波路の表面にCdS薄膜を作製した。シリコンゴムで溶液溜を作り試料溶液が導波路の表面に接するようにした。試料溶液としてメチレンブルー水溶液を使用し、これに接した光導波路表面のCdSに紫外光を照射した際に生じるCdSからの光誘起電荷移動の観察を行った。モニター光としてHe-Neレーザーを使用し、導波路より高屈折率のLaSF-08ガラスプリズムを2個用いて導波路へのモニター光のカップリングを行った。またCdSの励起をガラスフィルターを通した250W高圧水銀灯の紫外光で行い、この時の光導波路から出るモニター光の強度変化を測定した。

3.結果　スライドガラスへのK^+イオンのドープ時間により1つまたは2つのモードが伝播可能な光導波路ができた。光導波路の表面に付けた薄膜はX線回折及び吸収スペクトルからCdSであることを確認した。メチレンブルー水溶液に接した導波路表面のCdSに紫外光を照射した際の導波光の強度変化をFig.に示す。メチレンブルーは還元されると無色になるので、励起されたCdSからの電荷移動によりメチレンブルーが還元され導波光は強くなることが予想される。しかし今回の実験では予想とは逆にCdSへの紫外光の照射により導波光は弱くなった。CdS薄膜の代わりにTiO_2粒子を吸着させた光導波路でも同じ現象が見られたが、半導体が無い場合にはこのような変化は見られなかった。この理由については現在検討中である。

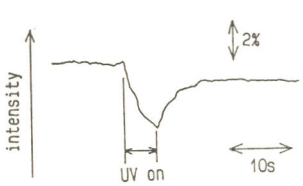


Fig. Intensity change of the guided light induced by UV irradiation.

[1]伊藤公紀, 光化学, 14, 69 (1990)

2A12

光電気化学エッチング法を利用したZnO焼結体の粒構造の検討

（岐阜大学・工学部）　杉浦　隆，○冨松浩之，箕浦秀樹，上野康定

Study of grain structure for sintered ZnO by photoelectrochemical etching

T. Sugiura, H. Tomimatu, H. Minoura and Y. Ueno (Gifu University)

1．目的　私たちはこれまで、CdSeやCdS焼結体電極の光電気化学エッチングサイトの選択性について検討した結果、電極の粒構造に依存した特徴的なエッチングパターンが得られることを報告してきた。[1] したがって、そのエッチングサイトの選択性を調べることにより結晶粒構造に関する情報が得られると考えられる。本研究では、バリスター材料などに用いられているZnO焼結体の粒界などの粒構造について、光電気化学エッチング法を用いて検討を行った。

2．方法　ZnO焼結体電極は、ZnO粉末を加圧成形したペレットを1200 ℃で熱処理して作成した。また、バリスタ特性を示すBi_2O_3添加ZnO電極は原料粉末に1.5 mol% Bi_2O_3を加えて同様に作成した。光電気化学エッチングは、通常の3電極形式のセルを用い、KNO_3, Na_2SO_4等の電解液中で、高圧水銀ランプで光照射して行った。その後、電極表面の走査電子顕微鏡(SEM)観察及び、得られた粒界の透過電子顕微鏡(TEM)観察を行った。

3．結果　CdSeの場合、弱いアノード分極下で光電気化学エッチングすると粒界部が選択的に溶け残ることがわかっているが、これは、粒界部に存在する電子捕獲準位(粒界準位)を通した電子－正孔の再結合を考えることにより説明できる。しかし、ZnO電極において同様な弱いアノード分極下で光電気化学エッチングを行った場合、CdSeの場合とは異なり粒界の残存は起こらなかった。これは、ZnOの場合、CdSeの場合ほど粒界準位密度が高くないことを示唆している。これに対し、バリスター特性を示すBi_2O_3を添加したZnO電極において光電気化学エッチングを行った場合、Fig.1のSEM像に示すようにCdSeの場合と同様に粒界部が選択的に溶け残った。これは、Bi_2O_3の添加により粒界部にBi_2O_3が偏析し、粒界準位を形成したためと考えられる。このような電極表面から得られた粒界のTEM像をFig.2に示す。また、同時に行ったEDX元素分析の結果、溶け残った粒界には添加量の十数倍のBiが検出され、粒界部にBiが偏析していることが確かめられた。

CdSeの場合、通常のアノード分極下で光電気化学エッチングをすると、粒界部の選択的溶解がみられるが、Bi_2O_3を添加したZnO電極においても強いアノード分極下で光電気化学エッチングを行った場合には、同様に粒界部の溶解がみられた。

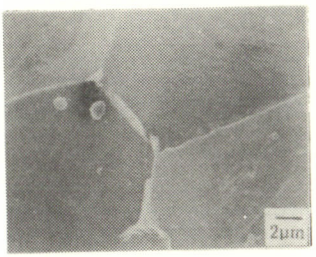


Fig.1 SEM photograph of Bi_2O_3 doped ZnO after photoelectrochemical etching

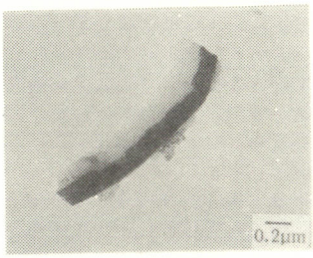


Fig.2 TEM photograph of grain boundary of Bi_2O_3 doped ZnO

1) T.Sugiura *et al.*, Appl. Phys. Lett., **56**, 1954(1990).

2A17

トリグライム中で合成したGaAs超微粒子の光化学特性

（阪大工，ＮＤＲＬ，ＳＥＲＩ）　○内田裕之，P.V.Kamat，A.J.Nozik

Photochemical Properties of Gallium Arsenide Nanocrystals Prepared in Triglyme

H.Uchida*, P.V.Kamat**, A.J.Nozik*** (* Osaka Univ., ** NDRL, *** SERI)

1．最近、半導体超微粒子のユニークな光化学特性が注目されているが、GaAsやInPなどのⅢ-Ⅴ化合物超微粒子は調製が困難であったため研究が遅れていた。Alivasatosらは湿式法によりキノリン中で安定なGaAs超微粒子の合成に成功した[1]が、その光学特性は共存する分子状化学種によりマスクされていた[2]。本研究ではそのような化学種を含まないGaAs超微粒子(Q-GaAs)コロイドを調製し、その光化学特性について検討した。

2．0.5 mmol $As[Si(CH_4)_3]_3$と0.5 mmol Ga(III)アセチルアセトナート $Ga(acac)_3$を、窒素雰囲気下トリグライム還流中(216 °C)で70時間反応させてQ-GaAsコロイドを調製した。

3．粒子の透過型電子顕微鏡観察により、明確な格子縞をもつ粒径が20～80ÅのGaAs超微粒子(閃亜鉛鉱型)の生成が確認できた。種々の平均孔径をもつ限外フィルターで濾過したQ-GaAsコロイドの吸収スペクトルをFig. 1に示す。700および100Åフィルターの濾液のスペクトルは600 nm付近から吸収が立ち上がり440nmにピークが見られた。一方、15Åフィルターで濾過するとほとんどの粒子が取り除かれるためスペクトルが変化し、Ga(acac)$_3$のみを同じ条件で加熱したブランク試料と同じ形になった。有効質量近似により吸収端(600 nm)からQ-GaAsの粒径を見積ると約60Åとなり、TEM観察結果とよく対応していた。これらのことから、粒径が20～80Åの量子化されたGaAs超微粒子の生成が確認され、可視域ではQ-GaAsの光学特性を妨害するような分子状化学種は存在しないことがわかった。

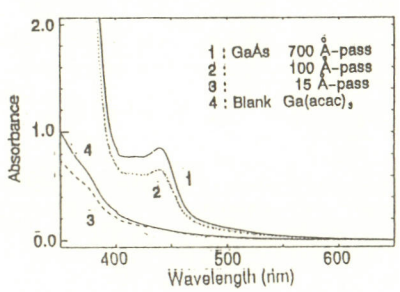


Fig. 1 GaAsコロイドの吸収スペクトル

次に、ピコ秒レーザーpump-probe実験によりQ-GaAsコロイドのPhotobleaching特性を調べた。Nd:YAGレーザーパルス(532 nm, 18ps)で励起すると、Fig. 2に示すように、Q-GaAsコロイドでは励起光強度に依存した過渡的な吸光度の減少(Photobleaching)が観測され、非線形光学材料としての応用への可能性が示唆された。

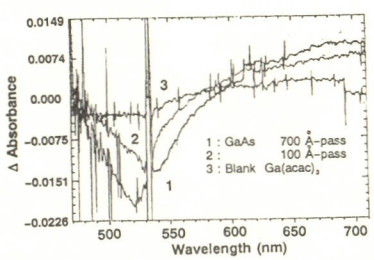


Fig. 2 GaAsコロイドのPhotobleaching (100 ps後)，励起光：532nm，18 ps

1) M.A.Olshavsky, A.N.Goldstein and A.P.Alivasatos, J. Am. Chem. Soc., 112, 9438 (1990).
2) H.Uchida, C.J.Curtis and A.J.Nozik, J. Phys. Chem., 95, 5383 (1991).

2A18

ポリエチレンオキシドに取り込ませたCdS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 Microcrystalline Cadmium Sulfide Prepared in Poly(ethyleneoxide)

S.Komeda, H.Uchida, H.Yoneyama (Osaka University)

1．半導体超微粒子は量子サイズ効果により特異な光化学特性を示す。さらに、超微粒子ではバルク粉末に比べて粒子内部に対する表面の寄与が非常に大きいため、たとえば表面近傍の非化学量論性が関与する蛍光が強く現れ、蛍光強度が超微粒子の置かれている雰囲気に強く影響されやすい。本研究ではポリエチレンオキシドを固体担体としてCdS 超微粒子を調製し、蛍光特性について検討した。

2．ポリエチレンオキシド(MW=5,000,000，以下 PEOと略す)のアセトニトリル溶液(5 μM)にCdBr$_2$エタノール溶液を種々の割合([Cd^{2+}]/[CH$_2$CH$_2$O]=0.01～0.1)で加え、石英ガラス上に塗布乾燥後、H$_2$Sガスと反応させてCdS超微粒子(CdS/PEO)を調製した。

3．Fig. 1にCdS/PEOの吸収スペクトルを示す。膜中へのCd^{2+} の取り込み量が少ないほどスペクトルのブルーシフトが大きく、より微粒子化したことを示している。Tight-binding 近似[1]によりスペクトルの吸収端からCdSの粒径を見積ると、[Cd^{2+}]/[CH$_2$CH$_2$O]=1/100では34Å、1/10では50Åと求められた。

CdS/PEOを光励起(350nm)すると、560nm付近にピークを持つ欠陥準位からの強い橙色蛍光を示した。一方、CdS/PEOを水に分散させると、それに加えて460 nm付近に強いバンドギャップ蛍光が現れた。これはCdS 超微粒子のバンドギャップ蛍光を無輻射的に消光していた PEOの作用が水によって弱められたためと考えられる。蛍光特性に及ぼすイオン種の影響を調べたところ、Br$^-$ イオンを添加すると560 nm付近の蛍光強度が低下し、Cd^{2+}, Ni^{2+}イオンの添加は強度を増加させた。すなわち、この欠陥準位はアニオン(S^{2-}) 空孔によるものであり、これらのイオンの吸着により蛍光中心の有効濃度が増減して強度が変化すると考えられた。

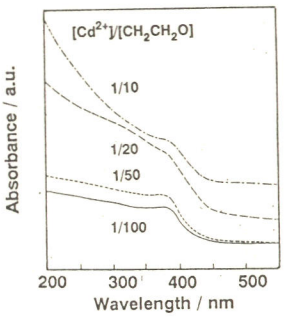


Fig. 1 CdS/PEOの吸収スペクトル

次に、PEOのイオン導電性を利用して、固体中にNi^{2+}イオンを出入りさせるセル Ni | CdS/PEO | AgBr | Ag を構成し、通電しながら蛍光強度の変化を測定した。Ni^{2+}イオン量と蛍光強度の関係をFig. 2に示す。水溶液中での添加効果よりは増加率が低いものの固体状態でも定性的には同様な変化挙動でS^{2-}欠陥による蛍光の強度が増加することがわかった。

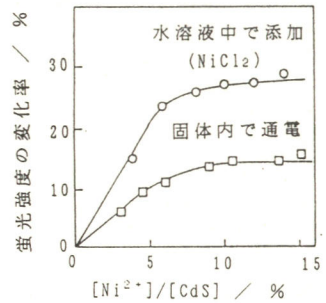


Fig. 2 Ni^{2+}イオンの添加による蛍光強度(560 nm)の増加
励起波長 = 350 nm

1)P.E.Lippens and M.Lannoo, Phys. Rev.B. 39, 10935(1989)

2A19

導電性高分子被覆 CdS 薄膜電極の光電気化学特性

（岐阜大学・工学部）　杉浦　隆，○山本康樹，箕浦秀樹，上野康定

Photoelectorochemical properties of conducting polymer-coated CdS film electrode

T. Sugiura, K. Yamamoto, H. Minoura and Y. Ueno (Gifu University)

1．目的　CdSは、可視光に応答する光電変換材料として広く応用されているが、これを電気化学光電池の光アノードとして用いた場合、電解液中で光照射するとポリ硫化物等の特定の電解液中での場合を除き、CdS自身の光溶解が優先し特性の劣化が起こる。この問題を改善するため本研究では、スプレーCdS薄膜上に導電性高分子であるポリビチオフェン(PBT)及びポリピロール(PPY)の電解重合を行い、さらに疎水性高分子ポリ塩化ビニル(PVC)による被覆を行った。このような高分子被覆CdS電極の光電気化学的特性及びその電極の安定化効果について検討を行った。

2．方法　用いた薄膜CdSは、350℃に加熱したネサガラス上に0.01M 塩化カドミウム＋0.01M チオ尿素水溶液をスプレーすることにより作成した。このCdS 電極を0.1M ビチオフェン／アセトニトリル溶液中に浸し光照射することによりCdSを光励起し、CdS 上にPBT 膜を電解重合析出した。同様にして0.15M ピロール／アセトニトリル溶液を用いてPPYをCdS 上に電解重合析出した。さらにPVCあるいは酸化還元色素を加えたPVCのジメチルアセトアミド溶液を電極上に滴下し溶媒を蒸発させ、高分子膜を作成した。光電気化学特性の測定は、通常の三電極式セルを用い、光照射は被覆高分子による吸収を防ぐためネサガラス基板側より行った。

3．結果　Figure 1に未被覆のCdS及びPVCあるいはPBT＋PPY＋PVCを被覆したCdS電極のフェロシアン－フェリシアン電解液中、+0.2 V vs. SCEにおける光電流の経時変化を示す。未被覆のCdS電極(○)では光電流は急激に減少し1時間以内にほとんど0となってしまう。これはCdS自身の光溶解が起こったことを示している。次にCdS+PVC電極(□)の場合、初期の光電流は未被覆のものに比べ小さいが徐々に増加し、その後、急に減少して100 分をこえるとほとんど0となり、やはり電極の光溶解が起こっていることがわかる。これに対して、CdS／PBT+PPY／PVC電極(△)では、初期の光電流の増加とその後の減少は見られるが、長時間にわたって約10 uA/cm^{2}の光電流値を維持している。このことから、光生成した正孔は被覆した導電性高分子を酸化し、CdSの光溶解がかなり抑制され、電極が安定化されたと考えられる。

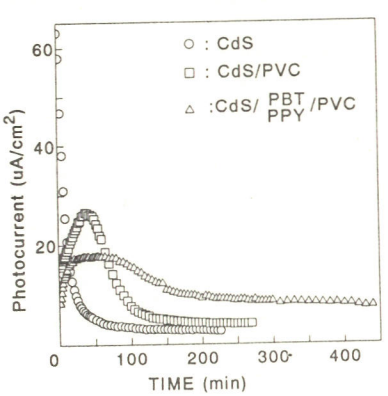


Fig.1　Time dependence of photocurrent for polymer-coated CdS electrodes.

2A20

CdS 電極における電流 2 倍効果の機構に関する一考察

（岐阜大学・工学部）　箕浦秀樹，○稲吉伸泰，杉浦　隆，上野康定

A Consideration on the Mechanism of Current-Doubling Effect at CdS Electrode

H. Minoura, N. Inayoshi, T. Sugiura and Y. Ueno (Gifu University)

1．目的　光照射された ZnO 電極上で進行するアルコール類の電流 2 倍効果の機構については、pH 依存性等の実験結果から、当初提案されたようなアルコール分子の正孔による直接酸化ではなく、正孔による酸化によってまず生成される OH·がアルコールを酸化することから始まることが確認された。本研究では OH 基の吸着は起こりにくいとされている CdS の場合について、エタノール添加時の電流 2 倍効果の機構を検討した。

2．方法　電極にはスプレーパイロリシスにより作成した約 3,000A の膜厚の薄膜を用い、Pt を対極、Ag/Ag^+ または SCE を参照極とした。水溶液、非水溶媒共に支持電解質には 0.5M$LiClO_4$を用いた。

3．結果　種々の pH の水溶液にエタノールを添加したことによる光電流の増倍率を図 1 に示す。この結果から、電流 2 倍効果が出現するためには高 pH でなければならないことがわかる。一方、エタノール溶媒を用いたときには、電流 2 倍効果は見られなかったのに対して、それに NaOH を添加すると、光電流の立ち上がり電位の卑方向へのシフトと共に、光電流が約 2 倍になることがわかった。しかし、+0.5V(vs.Ag/Ag^+)における光電流の経時減衰を比較すると、NaOH を添加した場合の方が大きく、実験後にはその表面上に $Cd(OH)_2$ の形成が認められた。以上のことから、電流 2 倍効果には OH^- イオンが必要と結論されるが、OH^- イオンはエタノールとの酸-塩基反応によりエトキシドイオンを与えることに寄与し、それが電流 2 倍効果に直接関与しているものと仮定する方が合理的と思われる。そこで次に、エタノール中に金属ナトリウムを加えてエトキシドを得、それをアルコール溶液中に添加したところ、図 2 のように、光電流の立ち上がり電位は著しく卑方向にシフトし、光電流も 2 倍近くになった。

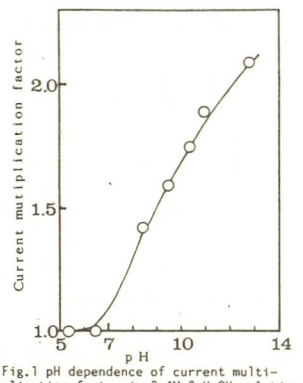


Fig.1 pH dependence of current multiplication factor in 3.4M C_2H_5OH solution at +0.5 V(vs.SCE)

以上のことから、CdS 電極上でのエタノールによる電流 2 倍効果の反応機構は次のようであると推測した。

$$CH_3CH_2OH + OH^- \rightleftharpoons CH_3CH_2O^- + H_2O$$

$$CH_3CH_2O^- + p^+ \rightarrow CH_3\dot{C}H_2O\cdot$$

$$CH_3\dot{C}H_2O\cdot \rightarrow CH_3\dot{C}HOH$$

$$CH_3\dot{C}HOH + OH^- \rightarrow CH_3CHO + H_2O + e^-$$

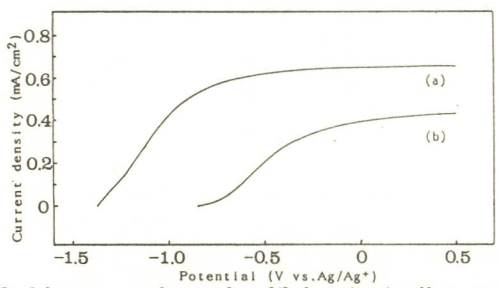


Fig.2 Current-potential curves for a CdS electrode under illumination (a)with and (b)without C_2H_5ONa (0.17M) in ethanolic solution

2A21

二酸化チタン粉末光触媒反応に及ぼす銅コロイドの添加効果　RRDEによる検討

（芝浦工業大学工学部）　○舟木和久、井上公平、星野明夫、平野克比古

RRDE study for the effect of Copper colloid mixing on the photocatalytic reaction in TiO_2 suspended solution

K.Funaki, K.Inoue, A.Hoshino, K.Hirano (Shibaura Institute of Technology)

1．緒言

二酸化チタン(TiO_2)のような半導体粉末光触媒は、バンドギャップ以上の光エネルギーを照射すると電子とホール（h^+）が生成する。この電子とホールの再結合を防ぎ、触媒反応の収率を向上させるために、一般にTiO_2粉末に金属を担持させているが、金属粉末やコロイドを単に添加することによっても電荷分離が促進され、触媒としての機能が向上することを前に報告した。これは、光励起した電子が金属粉末やコロイド上にプールされ、そこで還元反応が起きるためであると考えられる。光励起した電子は集電電極を用いて光電流として電気化学的な手法で測定されるが、我々は二酸化チタン粉末に銅粉末やコロイドを添加することにより光電流が増加することを確かめた。

本研究では、銅コロイドや銅粉末を添加した二酸化チタン粉末光触媒系を次のような回転リングディスク電極系にモデル化し、銅にプールされた電子を直接捕捉しようと試みた。

Disk Electrode(TiO_2)

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow e^- + h^+ \quad (1)$$

$$(Cu)_n + e^- \longrightarrow (Cu)_n^- \quad (2)$$

$$H_2O + h^+ \longrightarrow \tfrac{1}{4}O_2 \quad (3)$$

$$\tfrac{1}{2}Cu + h^+ \longrightarrow \tfrac{1}{2}Cu^{++} \quad (4)$$

Ring Electrode(Pt)

$$(Cu)_n^- \longrightarrow (Cu)_n + e^- \quad (5)$$

2．実験方法

0.2M-Na_2SO_4 と銅コロイドまたは銅粉末をセルに入れ、N_2バブリングで溶存酸素を除去した後、窒素雰囲気下で実験を行った。デュアルポテンショスタットでリング電位を自然電位に保ち、ディスク電極は開回路状態にして、リング電流の光応答性を調べた。光源には500W水銀ランプを使用した。

3．実験結果

Fig.1aに銅コロイド(5×10^{-4}M)を添加した場合の結果を示す。光照射直後に鋭いカソード電流のピークがみられ、その後、銅コロイド上にプールされた電子によるものとみられる定常的なアノード電流が観測された。

銅粉末での実験(0.5 mg/ml)でも光電流が観測され、銅コロイドと同様の挙動を示した(Fig.1b)。また銅が不在の系ではほとんど光電流は観測されなかった。

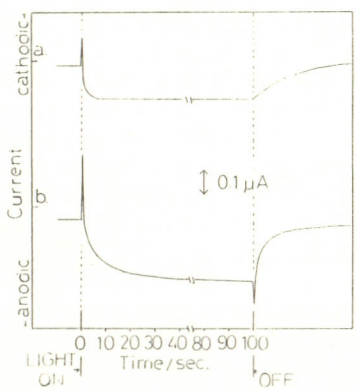


Figure.1 Photocurrent response in 0.2M Na_2SO_4 at Pt ring electrode. (a)Cu colloid,(b)Cu powder.

2A22

酸化チタン電極によるアンモニアの光酸化－生成物に与える白金電着効果－

（芝浦工業大学工学部）　○高橋康文、望月浩二、平野克比古

Photooxidation of ammonia on the platinum deposited TiO2 Electrode,
Effect of platinum deposition on the composition of products.
Y.TAKAHASHI,K.MOCHIZUKI,K.HIRANO(Shibaura Institute of Technology)

1．緒言　アンモニアは、白金電極を用いて電解すると、塩基性溶液中でアノード酸化され、窒素と水に分解される。[1]酸化チタン電極を用いて塩基性アンモニア溶液を光酸化すると、亜硝酸イオン、硝酸イオンに分解される。この電極表面に白金を担持すると、窒素が生成するようになる。亜硝酸イオン、硝酸イオンの生成を抑え、アンモニアを窒素ガスに分解出来れば、太陽光を用いた排水処理に応用できる。本研究は、酸化チタン電極上の白金担持による生成物分布の影響について検討した。

2．実験方法　〔白金電着〕約4mmol·dm^{-3}塩化白金酸水溶液中で、酸化チタン電極を-0.38V(vs.SCE)で数十秒間電解することにより白金電着を行った。

〔定電位電解〕作用極にTiO_2単結晶(ルチル)を使用し、In-Ga合金によりオーミック接触をとった後、銀ペーストでリード線につなげた。対極に白金板、参照電極には酸化水銀電極(MOE)を使用した。照射面付きパイレックスH型セル中に支持電解質として0.5N-KOHを用いた0.3N-NH_3を入れ、ヘリウムガスを30分間通じて脱気した後、100W水銀ランプで光照射を行いながら+1.5V(vs.MOE)の定電位で光酸化させた。

〔分析〕気相生成物はガスクロマトグラフ、液相の亜硝酸イオン、硝酸イオンは各々スルファニル酸法、ブルシン法により発色させ、吸光光度計により測定を行った。

3．結果　白金担持を行っていないものを電極A、-0.38V(vs.SCE)の電位で30秒間保ち、電着させたものを電極B、始めに-5.0V(vs.SCE)の大きな負のパルス電位を1ミリ秒間かけた後、-0.38V(vs.SCE)で電位を30秒間保ち、電着させたものを電極Cとした。電着させた白金は島状となり、電極Bよりも電極Cの方が電着させた白金粒子の数密度が大きいことが電顕により確認できた。[2]Fig.1に電位－電流曲線を示す。アノード光電流については三つの電極とも同じ挙動を示すが、カソード電流は白金担持した電位の場合、プロトン還元の鋭いピークが観測された。Fig.2に三電極について電解生成物の収率を示す。電極C，B，Aの順に窒素の割合が増加しているのがわかる。

4．参考文献

1)高木、勝田、松本、小林、浅見、平野，電気化学，58，68(1990)
2)三由、八重、中戸、坪村，電気化学秋季大会要旨集，1H32(1990)

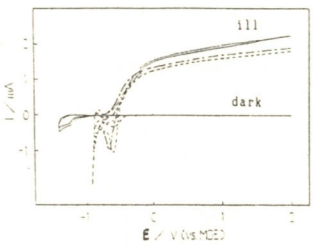


Fig.1 Photocurrent-potential curves in 0.5N-KOH
Electrode A
Electrode B
Electrode C

Table 1 Current efficiency of products

products	efficiency / % Electrode		
	A	B	C
NO_2^-	25.46	21.81	15.66
NO_3^-	26.76	28.02	20.83
N_2	0	3.53	10.98

2A23

水銀増感光ＣＶＤ法によるａ-Ｓｉ：Ｈ薄膜作成時の光照射効果（２）

東京大学工学部　°村木　雄介、橋本　和仁、藤嶋　昭

Preparation of a-Si:H Thin Films by Photo-CVD : substrate irradiation effect(2)
°Y.Muraki, K.Hashimoto, A.Fujishima (The Univ. of Tokyo)

1．目的　水銀増感光ＣＶＤ法によるアモルファスあるいは微結晶Ｓｉ薄膜の作成時に、励起光である低圧水銀灯以外に、気相中での原料ガスの分解過程には関与しないより長波長の第二の光を同時に照射すると、表面成膜過程に影響して膜の物性に変化が生じることを我々は以前に報告した。今回はその照射効果がより大きく現れる条件を求めて、基板温度や光源と基板との距離などを変化させてみた。また、ＨＯＰＧ上に成膜した試料についてＳＴＭによる表面の観察を行った。

2．方法　原料ガスにはSi_2H_6を水素で希釈して用いた。励起光として低圧水銀灯を用い、第二の光としてはＸｅ-Ｈｇ灯を集光して基板表面に径が１０ｍｍ程度になるように照射した。基板としてはガラス（ corning #7059 ）を用いた。まず基板温度を200℃～３６０℃の間で変化させ、次に基板と光源との距離を変化させてみた。また、ＨＯＰＧ上にＳｉ薄膜を成膜し、大気中常温下でＳＴＭ（ Digital Instruments.Inc. Nanoscope Ⅱ ）により観察した。

3．結果　我々の以前の結果では、光量等をほぼ一定にしても第二の光の照射効果は試料によって非常に強く現れるものから弱いものまでさまざまであった。照射効果がより強く現れる試料を再現性よく作成することを目標とし、いろいろな条件を試す数多くの試料を得るため、一回一回の成膜時間を短くし、主に目視と可視紫外吸収によって判断することにした。

基板温度を変化させると、まず成膜速度に温度依存性がみられた。温度が高くなるほど成膜速度は大きくなり、一方で第二の光の照射効果は２６０℃近辺で最も強く現れた。次に温度は２６０℃で固定し光源と基板との距離を変化させると、微妙な変化（２ｍｍずつ）にも鋭敏に対応して成膜速度は大きくなった。また、石英窓の下端からの距離が１９ｍｍの時に最も照射効果が強く現れた。このように、特定の温度や特定の距離で効果がはっきり現れる傾向が存在した。さらに２６０℃、１９ｍｍの条件で０．５μｍ程度の厚い膜を成膜したところ、Ｘ線回折によって微結晶状態であることが判明した。　また、やはり２６０℃、１９ｍｍの条件でＨＯＰＧ上に数十ｎｍほど成膜した。（ただし第二の光は照射していない。その他の条件は同じ。）これをＳＴＭによって観察すると、大気中で常温であるにもかかわらず表面像を明確に見ることができた。規則性があることから微結晶部分が見えているとも思われるが、このことは更に観察を続けていく予定である。

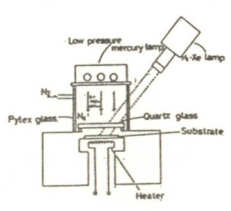


図１　実験装置図

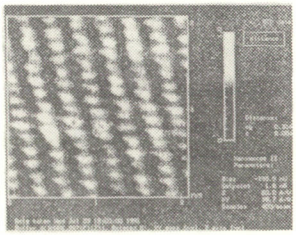


図２　ＳＴＭ像

2A24 無修飾シリコン電極をアセトン－メタノール混合溶液に浸した湿式太陽電池と薄型セル

大阪大学　有機光工学研究センター及び基礎工学部　小林　光，松島久和，中戸義雄，坪村　宏

Photoelectrochemical cells using unmodified Si electrodes in acetone-methanol mixed solution and their application to thin-type solar cells.
H. Kobayashi, H. Matsushima, Y. Nakato and H. Tsubomura, Research Center for Photoenergitics of Organic Materials and Faculty of Engineering Science, Osaka University

1．緒言　半導体－溶液接合太陽電池は，半導体を酸化還元対を含む電解質溶液に浸すだけで作製でき，低コスト化の一方法と考えられる。最近，我々はアセトンにメタノールを少量含む溶液に無修飾シリコン電極を浸した構造の太陽電池では，解放光起電力，V_{oc}，短絡光電流，J_{sc}，が共に大きくなることを見いだした。本研究では，その原因を解明すると共に，フィルファクターを高める試みを行った。

2．実験　比抵抗が約１Ω cmのｎ型シリコン電極を化学的に洗浄し，裏面でIn-Ga合金を用いオーミック接触をとり，エポキシ樹脂で表面以外を覆い電極構造とした。フッ酸でエッチングした後，アセトン，またはメタノールを少量含むアセトン溶液に浸し，白金を対極とする二極系で電流－電圧（I-V）曲線を観測した。ジメチルフェロセン，及びその酸化体を酸化還元対として，過塩素酸リチウムを電解質として用いた。薄型セルでは，白金を５Å蒸着したＩＴＯ製の透明導電極とシリコン電極を約10μmのスペーサーで分離し，その中に酸化還元溶液が入る構造とした。仕事関数の測定は，自作のケルビンプローブを用いて行った。測定前に，メタノールやアセトン－メタノール混合溶液にシリコンを浸し，空気中に取り出して測定を行った。

3．結果及び考察　図１に，無修飾シリコンをアセトン溶液に浸した半導体－溶液接合太陽電池のＩ－Ｖ曲線を示す。アセトン溶液にメタノールが含まれていない場合，V_{oc}は500mV以下であった（曲線ａ）。メタノールを少量（1~10vol%）加えることによりV_{oc}は570mVに増加した（曲線ｂ）。シリコンの仕事関数は溶液中に１％のメタノールを含む場合130mV，20%のメタノールを含む場合は400mV減少した。したがって，V_{oc}の増加は，シリコン表面にメタノールが選択的に吸着することにより，エネルギー障壁の高さが増加したためであることと結論した。V_{oc}は光照射時間と共にさらに増加し，最終的に630mVになった（曲線ｃ）。一方，溶液にメタノールを含まない場合は，このようなV_{oc}の増加は観測されなかった。光照射により，メタノールの吸着が促進されたためであると結論した。薄型セルの構造にした場合，フィルファクターが著しく向上した（曲線ｄ）。これは，溶液抵抗が減少したこと，及び半導体表面と対極表面との間での酸化還元対の拡散がスムーズに行われるようになったためである。

半導体の比抵抗，酸化還元対の濃度，シリコン電極と対極との距離，対極の構造などを最適化すれば，さらに特性の良い太陽電池が作製できるものと思われる。

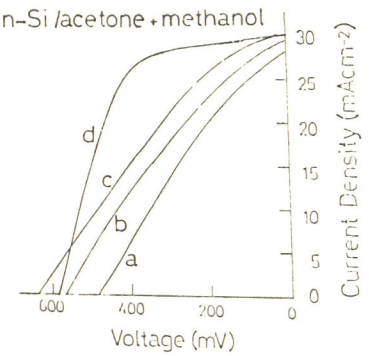


図１　無修飾シリコン電極のＩ－Ｖ曲線

2A25 単分子膜におけるアゾベンゼン誘導体の熱異性化反応の検討

（東大工）○榎本　正・森垣憲一・劉　忠範・橋本和仁・藤嶋　昭
（三菱製紙㈱）兵藤建二・山本京之介・井村　健・鈴木重芳

Kinetic Studies on the Thermal Cis-Trans Isomarization of Azo Compound in the Assembled Monolayer Film

T.Enomoto,K.Morigaki,Z.F.Liu,K.Hasimoto,A.Fujisima(The Univ. of Tokyo)
K.Hyodo,K.Yamamoto,K.Imura,S.Suzuki(Mitsubisi Paper Mills)

〔緒言〕我々は、アゾベンゼン誘導体（ABD）単分子膜におけるcis体のtrans体に対する選択的な電気化学挙動を見出し、それに基づく様々な応用を提唱してきた[1]。またこの現象は、基礎的な反応機構の解析においても新しい有力な手段を与えるものと期待される。本研究では、ABD単分子膜のcis-trans熱異性化反応について検討した。

〔実験〕ABDとして、trans-4-octyl-4'-(5-carboxy-pentamethylene-oxy)-azobenzeneを用い、単分子膜は従来のＬＢ法により作製した。熱異性化反応速度の解析は、電気化学的手法（湿式）と分光学的手法（乾式）により行った。電気化学的手法では、pH7.0に調製した0.2M $NaClO_4$水溶液中において、単分子膜を作用極とし、紫外光（356±30nm）を照射しcis体を生成させた後、各時間におけるcis体の電気化学反応量を測定し反応を追跡した（Fig.1）。分光学的手法では、紫外光照射後の340nmの波長における吸光度の時間変化をモニターした。また参照として、$CHCl_3$溶液中におけるABDの熱異性化反応速度も測定した。

〔結果と考察〕アゾベンゼンの熱異性化反応は、１次反応である。反応速度定数kから、Arrhenius式、遷移状態方程式を用いて得られた活性化定数をTable 1に示す。乾式膜よりも湿式膜の値の誤差が小さいのは、単分子膜において分光的測定が困難なのに対して、電気化学的手法が高感度に測定可能であるためである。単分子膜系の活性化定数は、結晶系のものと大きく異なり、むしろ溶液系に近い値が得られた。この結果は、単分子膜が固体膜であるにもかかわらず、結晶とは異なる構造特異性を持ち、基板や相境界面との相互作用の影響を受けていることを示唆している。また、活性化定数を従来の理論的計算と比較することで遷移状態のメカニズムについても新たな知見を得られることが予想され、現在検討中である。

Fig.1 Schematic diagram of experimental procedure

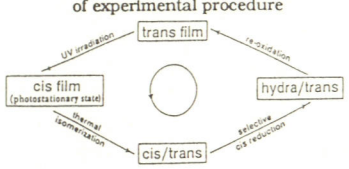


Table I　Activation Parameters for the Thermal Isomerization of Cis-ABD at Different Reaction Environments

	Ea(kcal mol^{-1})	A(s^{-1})	$\Delta H^{\neq}$(kcal mol^{-1})	$\Delta S^{\neq}$(eu)
wet film	16.5±1.0	$10^{8.5\pm1.5}$	15.9±1.0	-21.7±6.8
dry film	20.4±4.0	$10^{10\pm3.0}$	19.8±4.0	-14.3±13.7
in $CHCl_3$	21.2±0.5	$10^{10\pm0.8}$	20.6±0.5	-12.4±3.6
crystal[a]	53.3±4.5	$10^{31\pm3.0}$	52.7±4.5	81.5±13.7

[a] Reference 2 for azobenzene

参考文献：
1)Z.F.Liu,et.al.,Nature,347 (1990) 658-660
2)E.Wolf,et.al.,Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge,Bd.107 (1977) 21-38

TiO_2電極上で進行するアゾベンゼンからのインダゾール生成反応に関する機構の確認

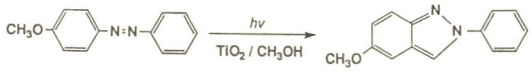
2A26

（岐阜大学・工学部） ○箕浦秀樹，稲吉伸泰，田中久雄，杉浦 隆，上野康定，松居正樹，柴田勝喜

Confirmation of the Mechanism of Indazole from Azobenzene on TiO_2 Electrode

H. Minoura, N. Inayoshi,H. Tanaka, T. Sugiura, Y. Ueno, M. Matsui and K. Shibata (Gifu University)

1．目的　粉末光触媒を利用した有機合成反応においては、正孔及び電子を同時に関与させる酸化還元複合プロセスの利用が有効であろう。演者らはアルコール溶媒中に懸濁されたTiO_2粉末上で進行する4-メトキシアゾベンゼンからの2-フェニルインダゾール生成反応[1)]



について、TiO_2薄膜電極を用いる光電解実験の結果から、それがその典型的な例であることを推測した。[2)] 今回は引き続きTiO_2薄膜電極を用いて、その機構を確認するためのいくつかの実験を行うと共に、理論的な解析も行った。

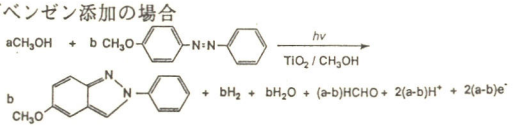
2．方法　TiO_2電極には、透明導電性ガラス上に真空蒸着により析出させたアナターゼ薄膜を主として用いた。電解液には0.5M $LiClO_4$メタノール溶液30mlに反応基質として0.05mmolの4-メトキシアゾベンゼンを加えたものを用い、電解にはPtを対極、Ag/Ag^+を参照極とする3電極方式による定電位電解法を採用した。還元反応に関する知見を得るために、金属を担持したTiO_2薄膜をも用いたが、これは金属塩を含む溶液中での光触媒反応を利用して作成した。

3．結果　反応基質を添加すると、光電流の立ち上がり電位と飽和電位との間で、アノード光電流が減少するが、これは酸化還元プロセスのうちの酸化プロセスすなわちメタノールの酸化反応（電流2倍効果）によるアノード光電流の一部が、アゾベンゼンの還元によるカソード電流に打ち消されて起こるものと考え、その電位領域における光照射TiO_2電極上で進行するアノード反応として次を仮定した。

アゾベンゼン無添加の場合



アゾベンゼン添加の場合



ここでaは光電流量子効率であり、bは2-フェニルインダゾール生成の量子収率に相当するものと考えられる。したがって、反応基質を添加しない場合と添加した場合の光電流の比はa/(a-b)となり、様々な電解電位において得られた光電流の比を代入してbを算出したところ、ガスクロより得た生成物収率の電位依存性の傾向とよい一致を示した。これは、仮定した反応スキームの正しさを裏付けるものである。なおbの値は高々2～3%であった。

また、飽和光電流領域で電解しても2-フェニルインダゾール生成が見られなかったが、交流を重畳して電解を行うと、生成が認められた。さらに、Ptを担持したTiO_2を用いて光電解を行うと、無担持の場合に比べて、よりアノーディックな電位においても2-フェニルインダゾールの生成が見られた。この場合も、上記の解析により求められるbの電位依存性の傾向とよく符合した。以上のことも、この反応が酸化還元複合プロセスで進行していることを裏付けるものである。

1)K.Shibata *et al.*, *J.Chem.Soc.Chem.Commun.*, **1988**,1318.
2)H.Minoura *et al.*, *J.Chem.Phys.Lett.*, **173**,221(1990).

水溶液からの沈澱反応による$CuGaS_2$の合成

2A27

（岐阜大学・工学部） 上野康定，○服部洋平，杉浦 隆，箕浦秀樹

Synthesis of $CuGaS_2$ by means of homogeneous precipitation

Y. Ueno, Y. Hattori, 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(Ag)-In-S(Se)系化合物半導体を水溶液からの均一沈澱反応などにより合成し、その顕著な光応答性について報告した。今回はInをGaに置きかえることにより、同様の手法を用いて発光素子用のバルク材としても興味がある$CuGaS_2$の合成を試み、得られた沈澱物の生成条件、および光反射スペクトルよりその焼結体の禁制帯幅を求めた。

2．方法　0.5M $Na_2S_2O_3$溶液150ml中に所定量の0.1M $CuCl_2$溶液(10～50ml)、0.05M $Ga_2(SO_4)_3$溶液50ml、及び氷酢酸を加え80℃で1h反応させて生じた沈澱をろ別し乾燥後、加圧成形して窒素気流中で800℃で1h熱処理し、$CuGaS_2$多結晶体を得た。

3．結果　Ga^{3+}と$S_2O_3^{2-}$のみを含むを溶液からの沈澱反応と、その後の焼結では硫化物は得られず酸化ガリウムとなる。しかし、Cu^{2+}とGa^{3+}及び$S_2O_3^{2-}$を含む系では主としてCu-Ga-S系化合物の前駆体が共沈することを認めた。Fig.1にこの前駆体沈澱物の制限視野回折像(SAD)を示す。結晶化している部分よりの回折斑点はCuSに帰属できる。沈澱の他の部分には、Gaの硫化物もしくは酸化物を含む無定形の粒子が混入しており、CuS微結晶を核としてGaの硫化物がとりこまれる形で均一に分布しているものと考えられ、焼結過程においてほとんど$CuGaS_2$単一相に変化する。Fig.2に示す様に焼結体の組成は溶液中の金属成分比、反応時間、酢酸の添加量に依存し、80℃における反応ではCuとGaの濃度比が1、反応時間1時間で酢酸濃度が高いほど、比較的純粋な目的生成物が得やすいことがわかった。なおも微量のGa_2O_3が生成物中には含まれるが、10%KCN溶液で数分間処理することにより、純度の高い黄色の$CuGaS_2$多結晶体を得ることができた。反射スペクトルにより求めたこの物質の禁制帯幅は2.45eVでほぼ文献値に一致した。(Fig.3)

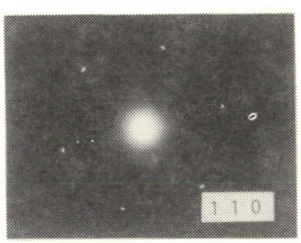


Fig.1 Selected-area diffraction pattern of as-precipitated particles

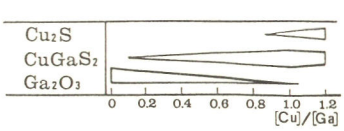


Fig.2 Crystal structure of Cu-Ga-S system after heat treatment

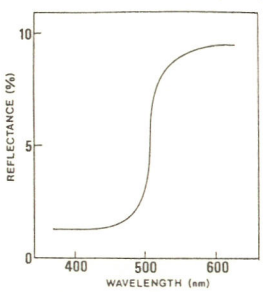


Fig.3 Optical reflectance obtained from an annealed $CuGaS_2$

B 会 場

溶液化学，溶融塩

1B06～1B12

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

1B17～1B34

2B17～2B33

有機電気化学

2B01～2B12

1B06 溶融（Li－Cs）Clの移動度の実験と分子動力学シミュレーション

東京工業大学総合理工学研究科　○岡田勲、岡崎進、宮本裕史

Mobilities in the Molten System (Li-Cs)Cl---the Experimental ones and the Calculated Ones by MD

I. Okada, S. Okazaki, Y. Miyamoto (Tokyo Inst. of Technol. at Nagatsuta)

目的　共通陰イオンを有する電荷対称型二元系混合溶融塩では、ある濃度領域で大きなイオン半径を有する陽イオンの移動度が小さなイオン半径のそれよりも大きくなる、いわゆるChemla効果が起こることが知られている。混合塩の移動度を線形応答理論に基づき分子動力学シミュレーション（以下MDと略記）により計算する方法がKlemm[1]により示されているが、膨大な計算時間を要するので今までこの方法は実際に用いられたことはなかった。本研究では、この方法を初めて（Li－Cs）Cl　（$x_{Li}=0.1$；xはモル分率）に適用し、各陽イオンの移動度を計算し、実験値と比較した。

方法　基本セルにそれぞれ26個、230個、256個のLi、Cs、Clイオンを配し、1ステップを2fsとして、MDを行った。また、比較のために、LiClのMDも行った。約5000ステップの平衡化の後に前者で240,000ステップ、後者で140,000ステップの内部エネルギー一定のMDを行った。ペアポテンシャルは、CsClにはDixonら[2]の、LiClにはTosiとFumi[3]の提出したいずれもrigid ion modelに基づいたものを用いた。計算時間はHITAC S820スーパーコンピューターで約25分／10,000ステップを要した。比較する混合塩の移動度の実験値は、従来我々の行ってきた向流電気泳動法により求めた。

結果　表1に計算結果を実験結果と比較して示す。表から分かるように、計算結果は実験値と良い一致が見られた。すなわちこの混合塩で計算によりChemla効果が再現された。ポテンシャルに分極を取り入れなくともChemla効果が再現できたことから一部で信じられていた陰イオンの分極がこの効果の主たる原因であるという説は明確に否定された。また、より短いステップで精度良く計算できるself-exchange velocity (SEV)[4]は、移動度の計算値と極めて良い相関があることが分かった。なお、SEVは隣接する陽－陰イオンの離れる速度で、移動度の実験値と良い相関があることを我々は経験的に見いだしていたが、このように、本研究により、移動度はSEVで十分良く近似できることが明かになった。

Table 1. Comparison of calculated and experimental values of internal mobilities. (10^{-7} $m^2V^{-1}s^{-1}$)

system	ion	cal.	exp.
pure LiCl	Li^+	1.83(956 K)	1.82(956 K)
(Li-Cs)Cl (x_{Li}=0.1)	Li^+	0.36(963 K)	0.46(973 K)
	Cs^+	0.67(963 K)	0.83(973 K)

(1) A. Klemm, Z. Naturforsch. 32a, 927 (1977). (2) M. Dixon and M. J. Gillan, Phil. Mag. B43, 1099 (1981). (3) M.P. Tosi and F.G. Fumi, J. Phys. Chem. Solids 25, 45 (1964). (4) I.Okada, R.Takagi and K.Kawamura, Z. Naturforsch. 35a, 493 (1980).

1B07 $AlCl_3$-BPC系溶融塩浴の諸特性と浴中イオン種

東京理科大学理工学部　小浦延幸，○上田耕一郎

Species in the $AlCl_3$-BPC Melt and the Properties

N.Koura and K.Ueda (Tokyo Univ. of Sci.)

1．緒言　我々は、常温で液体である$AlCl_3$-1-ﾌﾞﾁﾙﾋﾟﾘｼﾞﾆｳﾑｸﾛﾘﾄﾞ(BPC)系溶融塩を電解液とする電池の開発や、この溶融塩を電析浴として用いる種々の金属の電析を行っている。そこで、本研究では、この溶融塩浴の諸特性を検討するとともに、ｺﾝﾋﾟｭｰﾀｰｼﾐｭﾚｰｼｮﾝ、NMRを用い、この溶融塩浴のイオン種など、溶融塩の基礎的知見を得ようとした。

2．方法　溶融塩浴は、あらかじめ乾燥させた$AlCl_3$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混合した後、精製を行ったものを用いた。そして、各組成比において、導電率、自然電位、粘度などの測定(30～80℃)を行い、ｺﾝﾋﾟｭｰﾀｰｼﾐｭﾚｰｼｮﾝを用いて、浴中イオン種の活量を算出した。また、^1H、^{27}AlNMRにより、浴中イオン種の解析を行った。

3．結果　それぞれの組成比の浴で、温度変化に対する諸特性の変化を測定した。導電率については、温度による大きな変化は見られなかったが、粘度、自然電位においては、$AlCl_3$濃度の低い所で、60℃付近を境に大きな変化が認められた。また、$AlCl_3$濃度50mol%を境として、諸特性は大きく変化した。そこで、Al極の自然電位から次式の平衡定数を求め、その結果をもと

$$2AlCl_4^- \rightleftarrows Al_2Cl_7^- + Cl^-$$
$$AlCl_4^- + AlCl_3 \rightleftarrows Al_2Cl_7^-$$
$$2AlCl_3 \rightleftarrows Al_2Cl_6$$

に、ｺﾝﾋﾟｭｰﾀｰｼﾐｭﾚｰｼｮﾝにより浴中イオン種の活量を算出した(Fig.1)。各温度とも、$AlCl_3$濃度50mol%を境に、浴中イオン種の濃度が大きく変化しており、いくつかのイオン種は、60℃を境に濃度が大きく変化した。また、^{27}AlNMR(Fig.2)を用いて、浴中のAlのイオン種の存在状態の解析を行い、さらに、^1HNMR(Fig.3)を用いて、浴中イオン種の濃度比の推定を行った。この結果を用い、ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝ結果の考察を行った。

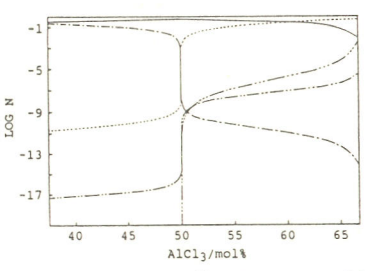


Fig.1 60℃におけるイオン種のシミュレーション結果
——:$AlCl_4^-$ -----:$Al_2Cl_7^-$ —·—:Cl^-
—·—:$AlCl_3$ ——:Al_2Cl_6

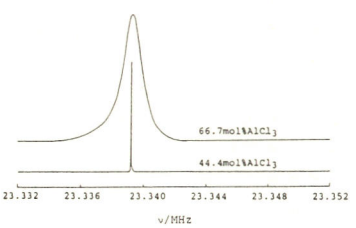


Fig.2 溶融塩浴の^{27}Al NMRチャート(60℃)

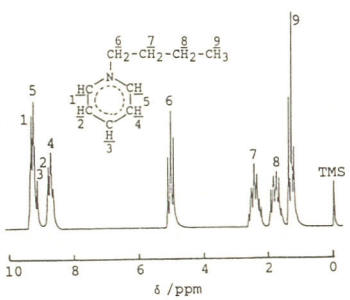


Fig.3 66.7mol%$AlCl_3$浴の^1H NMRチャート(60℃)

1B08

$AlCl_3$含有低温塩化物溶融塩における各種塩化物の飽和溶解度

（北大工） 松谷 輝之、佐々木 健、近田 昭一、°石川 達雄

Solubility of Various Chlorids in the Low Temperature Cloride Melts Containing $AlCl_3$.

(The Univ. of Hokkaido) T. Matsutani, T. Sasaki, S. Konda, T. Ishikawa

〔目　的〕

著者らは、従来、$AlCl_3$含有の低温塩化物溶融塩における銀照合電極の開発に関連して、この溶融塩に対するAgClの飽和溶解度を実験的に求め、その溶解度が$AlCl_3$のモル濃度に大きく依存して変化することを明らかにした。

本研究は、注目の塩化物AgClを各種塩化物に拡張して検討しようとしたものであり、$AlCl_3$を50mol%以上含む、$AlCl_3$～NaCl二元系溶融塩中への各種塩化物の飽和溶解度を調査し、第三塩化物の添加に伴う錯イオン形態の変化に関する知見を得ようとしたものである。

〔方　法〕

溶媒塩として用いた、$AlCl_3$～NaCl混合溶融塩中の$AlCl_3$濃度は、約50.5-60mol%までほぼ2mol%間隔の６種類とし、予め充分精製処理を施した。添加する第三塩化物は、１価および２価の各種金属塩化物であって、総計８種類を対象とした。これらは溶媒塩に加える前に、単一塩として予め溶融後、棒状に凝固させたものを用いた。

$AlCl_3$濃度の異なる６種類の溶媒塩、約15gを、各々パイレックスガラス製の枝付きアンプルに入れ、各種塩化物の過剰量を添加後減圧封入し、200℃のオーブン中で溶解実験を行った。アンプル内で溶融塩が充分に撹拌されるよう、アンプルホルダーは、約30度の傾斜角で上下運動を繰り返し行えるようになっている。20時間の溶解実験終了後、アンプルを直立にして静止させ、上澄み部分の約1gを枝部分にサンプリングする。このようにして得た分析試料は、ICPにより全分析し、$AlCl_3$濃度とともに飽和溶解度を確定した。

〔結　果〕

$AlCl_3$～NaCl混合溶融塩中の$AlCl_3$の溶存形態に関しては、50 mol%を越える濃度範囲において次のように進行する。

$$AlCl_3 + AlCl_4^- \rightarrow Al_2Cl_7^-$$

従って、例えば、１価の塩化物を添加した場合、この$Al_2Cl_7^-$が反応に関与しうるので、$Al_2Cl_7^- + MeCl \rightarrow Me^+ + 2AlCl_4^-$上記の平衡定数が無限大になる条件、すなわち、$Al_2Cl_7^-$の全てが$AlCl_4^-$になるために必要なMeCl量を、最大溶解量と考えることができる。

本実験に使用した１価の塩化物のうち、LiCl, AgClは、ほぼこの関係に従う飽和溶解度を示した。KClについては、55mol% $AlCl_3$程度まではほぼ一定値を示し、この濃度以上から最大溶解量の関係を満足する傾向を示した。

２価の塩化物についてみると、$PbCl_2$は、ほぼ最大溶解量の関係を満足するが、$MnCl_2$, $MgCl_2$, $CdCl_2$の三種類は、最大溶解量の2/3程度の溶解度となり、ほぼ同様の溶解挙動を示す。$CoCl_2$は、あまり溶解しなかった。

溶融塩中の各成分の溶解量をそのモル分率で整理し、上記反応の平衡定数を算出してみた結果、$AlCl_3$濃度の如何に関せず、それぞれの塩化物に固有の平衡定数を求めることができた。

1B09

強酸中の有機塩基化合物の電気化学的挙動

（横浜国大工）　○竹松　直樹、橘川　重郎、朝倉　祝治

Electrochemical of organic bases in concentrated acids

○ N. Takematsu, S. Kitsukawa, S. Asakura (Yokohama Nat. Univ)

１．目的

ある種の有機塩基化合物は強酸中で、その酸強度に応じて、プロトンを受け取ることが分光学的に知られている。本研究は、これらの有機塩基化合物のプロトンの授受に関連する反応を電気化学的に捉えることを目的とする。

２．実験方法

酸溶液中に還元剤としてハメット塩基等の有機塩基化合物を微少量混入し、サイクリックボルタンメトリーを行なった。作用極には白金を、参照電極には可逆水素電極を用いた。反応系は、25°Cに保ち、撹拌しながら窒素ガスで約30分間脱気した。酸として、硫酸、過塩素酸、リン酸を用いた。

３．実験結果及び考察

fig. 1に硫酸30wt%（酸度関数Ho＝－1.82）の溶液に４－クロル－２－ニトロアニリン（ハメット塩基）を溶かした時のボルタングラムを示す。アノード方向でのピークが1400mV付近で現れた。

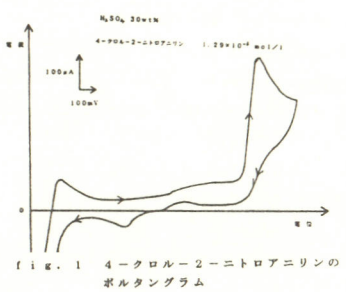


fig. 1　４－クロル－２－ニトロアニリンのボルタングラム

酸濃度及び酸の種類を変え、同様な実験を行った。酸の種類が変わっても同様な形状のボルタングラムが得られた。これにより、アノード反応は酸の種類に影響されないことが分かる。

酸濃度とピーク電流密度との関係を求めた。結果をfig. 2に示す。酸濃度のごく薄い領域では、ピークが現れなかった。酸濃度30wt%以上の領域ではピーク電流密度が、酸濃度に直線的に対し減少することが分かった。これは、酸の粘度に影響され、アノード反応が拡散律速であるためと考えられる。

fig. 2において、４－クロル－２－ニトロアニリンは、30wt%以下の濃度で酸濃度に対してピーク電流密度が直線的に増加した。このことは、プロトンを授受した４－クロル－２－ニトロアニリンが、増加していると考えられる。エタノールにおいても同様な結果が得られた。このことから、発色しない有機化合物でも、電気化学的手法を用いれば酸強度をはかれる可能性があると考えられる。

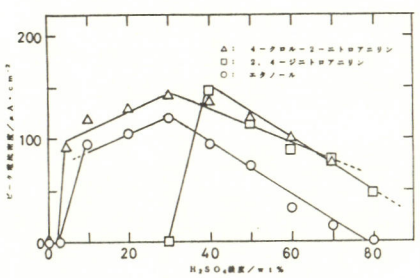


fig. 2　ピーク電流密度の硫酸濃度依存性

1B10

3－プロピルシドノン──炭酸プロピレン混合溶媒の物性およびそのリチウム電池への応用

東京工芸大学工学部　佐々木幸夫、○森貴一、後藤慎一

Physical Properties and Application to Lithium Batteries of 3-Propylsydnone-Propylene Carbonate Mixtures

Y. Sasaki, T. Mori, and S. Goto (Tokyo Institute of Polytechnics)

1．目的　3－プロピルシドノンは９０以上の誘電率をもつ極性の大きい溶媒であるが、粘性がかなり大きくリチウム電池等における有効な溶媒であるためには他の低粘性溶媒との混合溶媒として使用する必要がある。我々は既にエーテル系の溶媒であるテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）や1，2ジメトキシエタン（ＤＭＥ）と3－プロピルシドノンとの混合溶媒の物性やそれらを用いたリチウム電池の特性について報告した。[1]今回、代表的なエステル系の安定な溶媒である炭酸プロピレンと3－プロピルシドノンとの混合溶媒の物性を誘電率、屈折率、密度、粘性率から検討した。次にその混合溶媒を用いた各種電解液の伝導度の測定やそれらの電解液を用いたリチウム電池の評価をエネルギー密度や充放電効率から行ない、エーテル系混合溶媒の場合と比較した。

2．方法　3－プロピルシドノンの合成は文献[2]によったが、その生成の確認は元素分析および ^{1}H、^{13}C NMRにより行なった。炭酸プロピレン（ＰＣ）は市販のものにｐ－トルエンスルホン酸を少量加えて、1晩デシケータ中に放置したものを2回減圧蒸留して使用した。またＰＣおよび3－プロピルシドノンは精製されたモレキュラシーブ４Ａで脱水してから使用したが、いづれも水分含有量は５０ｐｐｍ以下であった。伝導度測定には東亜電波工業製ＣＭ－１５型伝導度計を用いた。また密度および粘性率の測定にはそれぞれ密度比重計（京都電子工業製ＤＡ－３００）、Ｏｓｔｗａｌｄ粘度計を使用した。電位測定にはｇｌａｓｓ　ｆｉｌｔｅｒ（ＧＡ１００）をセパレータとする円形セルを用いたが、負極にはリチウム箔、正極には４００℃で２４時間加熱処理されたγ－ＥＭＤ（８８％）と１２０℃で熱処理されたアセチレンブラック（６％）とをテフロン粉末（６％）で良く練りあわせてフィルム状にした後、室温で一夜減圧乾燥したものを使用した。一方、充放電効率の測定法はＫｏｃｈら[3]の方法によった。

3．結果　3－プロピルシドノン－ＰＣ混合溶媒の屈折率、密度および粘性率はいずれも温度増加とともに直線的に減少し、ＴＨＦやＤＭＥ混合溶媒系と同じような傾向を示した。一例として図1に各モル分率の混合溶媒の粘性率の温度変化を示す。図1において、比較的粘性率の小さいＰＣのモル分率が０．５以上の混合溶媒を用いて濃度が０．２５～１ｍｏｌ／ℓのＬｉＣｌＯ$_4$およびＬｉＢＦ$_4$溶液のモル導伝率を測定すると図2のようになり、ＴＨＦやＤＭＥ混合溶媒で見られた極大値を持つ曲線とはならなかった。次にＰＣのモル分率が０．８の混合溶媒を用いた１ｍｏｌ／ℓＬｉＣｌＯ$_4$およびＬｉＢＦ$_4$溶液についてエネルギー密度を求めると、例えば１．０ｍＡ／㎠の負荷電流密度において、それぞれ約２３０、２１０ｗｈ／ｋｇとなりＬｉＣｌＯ$_4$溶液の方がＬｉＢＦ$_4$溶液よりも大きいことが分かった。また充放電効率を上記溶液について求めるとＬｉＣｌＯ$_4$およびＬｉＢＦ$_4$溶液についてそれぞれ約５０、３０％となったが、これらの効率については再度検討中である。

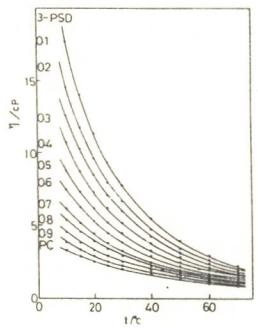


Fig.1 Temperature dependence of the viscosity(η) of 3-propylsydnone-PC mixtures. The numerical value attached to each curve indicates mole fraction of PC.

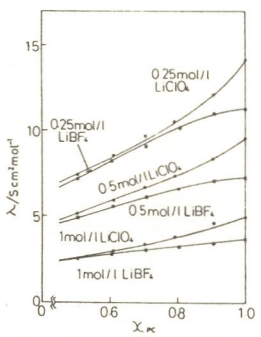


Fig.2 Variation of molar conductivity(Λ) of $LiClO_4$ and $LiBF_4$ solutions with mole fraction of PC.

1)佐々木、森、宮川、後、電気化学協会第58回大会要旨集 P.153(1991).
2)L.B.Kier and D.Dhawan, J.pharm.Sci., 51, 1058(1962).
3)V.R.Koch and S.B.Brummer, Electrochimica Acta, 23, 55(1978).

1B11

水－アセトン混合系における１価イオン及びアイオーネンの溶存状態

名古屋大学工学部　野村浩康，川泉文男

Dissolved State of Univalent Ions and Ionene Molecules in Water-Acetone System.

H. Nomura*, F. Kawaizumi** (*Nagoya University, **Institute for Molecular Science)

＜目的＞

溶液中でのイオン－溶媒間相互作用を考えるためにはある電解質 MX に対するある性質 Q(MX) をカチオンの寄与 Q(M^+) とアニオンの寄与 Q(X^-) とに分割することが不可欠である。このような考えそれ自体は多くの研究者に受け入れられているが，特に非水溶媒系では実験的困難さのため，不確かな根拠に基づいて Q(MX) を分割すると言った状況が続いている。

我々はこれまで[1-3]水－アセトン混合系におけるイオン－溶媒間相互作用について主として部分モル体積 V_2^0 と分モル断熱圧縮率 K_S^0 を中心に研究してきたが，この機会イオン分割を行うことにより何が明らかになってきたのかを述べる。

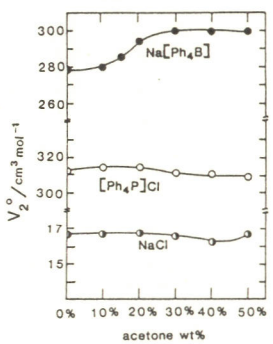
＜方法＞

NaCl，[Ph_4P]Cl，Na[BPh_4]などの1-1電解質，及び主鎖に＋電荷を持つ高分子電解質アイオーネンポリマーを溶質として、水－アセトン混合溶媒系におけるこれら試料溶液の密度と音波の伝播速度を測定した。得られたデータより溶質の部分モル体積と部分モル断熱圧縮率を算出した。部部分モル体積のイオン分割を行うため，イオンの大きさの違いから生ずる振動電位及び電気伝導度を測定した。

＜結果＞

V_2^0の結果の一部は右図のようである。[1] これに対し V_2^0のイオン分割の結果，V_2^0（Na+）として右の表の値が得られた。従って右図で見られる Na[BPh_4] の10から30 wt%領域における急激な増加は [BPh_4]$^-$イオンの挙動に起因するものであることがわかる。

またアイオーネンの V_2^0に関しては，主鎖のカチオンと対イオンCl^-，Br^- との間に完全な成性が認めらた。このことは通常の高分子電解質と著しい対比をなしていおり，アイオーネンではion-siteが独立して溶媒と相互作用していることが明かとなった。



acetone/wt%	0	10	20	30	40	50
V_2^0(Na+)/cm^{3}mol^{-1}	-3.9	-3.6	-3.6	-3.7	-4.3	-3.9

References

1) F. Kawaizumi, F. Nakao, and H. Nomura, J. Chem. Eng. Data, 33, 204 (1988).
2) F. Kawaizumi, H. Hirakawa, E. Kubota, and H. Nomura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 2607 (1991).
3) F. Kawaizumi, S. Koda, M. Kimura, and H. Nomura, J. Solution Chem., in press.

溶媒の構造性パラメーター

1B12

岡崎国立共同研究機構分子科学研究所研錯体化学実験施設　大瀧仁志

H. Ohtaki (Coordination Chem. Lab., Inst. for Molecular Science)

An Attempt for Parameterizing the Structuredness of Solvents

1. 目的。　溶液内反応を支配する溶媒の性質についてはいろいろな溶媒パラメーターが提案されてきている。これらの値は溶液内反応のエンタルピーを説明するのには適しているが、反応のエントロピーについてはあまりうまく説明することができない。ここでは、新たに溶媒の構造性をあらわすパラメーター値を提案し、それを用いて溶液内反応のエントロピーを説明しようと試みた。

2. 構造性パラメーターSp値。　溶媒分子間相互作用は水素結合を含むドナー･アクセプター相互作用（これをDAとあらわす）、ファン･デル･ワールス的相互作用(VDW)、さらに双極子ー双極子相互作用や水素結合などによる三次元的分子配列による構造性に基づく遠距離相互作用(STR)から成っていると考えられる。液体中の分子間相互作用の程度をあらわす量として蒸発のエンタルピーΔH_{vap}°をとれば、ΔH_{vap}°は次のように示されるであろう。

$$\Delta H_{vap}^{\circ} = \mathrm{DA} + \mathrm{VDW} + \mathrm{STR} \qquad (1)$$

DAについてGutmann は近似的に次の式で与えられることを提案している。

$$\mathrm{DA/kcal\ mol^{-1}} = 10^{-2} D_N A_N \qquad (2)$$

この式を用いるとしばしば分子間相互作用が大きく算定される傾向がある。そこでドナー-アクセプター的分子間相互作用を見積もるために、(2)式の修正式として因子f_{DA} = 0.5 - 1.0を含んだ(3)式を用いることとした。

$$\mathrm{DA/kJ\ mol^{-1}} = 4.184 \cdot 10^{-2} \cdot f_{DA} D_N A_N \qquad (3)$$

ファン･デル･ワールス的相互作用(VDW)はn-アルカンの蒸発のエンタルピー（ΔH_{vap}° (n-alkane)）から見積もった。ΔH_{vap}° (n-alkane)はn-アルカン分子のモル体積(V)とよい直線関係にある。

$$\Delta H_{vap}^{\circ}\ \mathrm{(n\text{-}alkane)/kJ\ mol^{-1}} = 0.222\, V/\mathrm{cm^{-3}} \qquad (4)$$

液体中の分子のファン･デル･ワールス的相互作用(VDW）は同じモル体積をもつ場合にはn-アルカンのΔH_{vap}° (n-alkane)と等しいと仮定した。その結果、液体の構造性に基づくSTRの項はΔH_{vap}°と(DA + VDW)の項の差として与えられる。この量を液体の構造性のパラメーターS_pとみなした。

$$S_p = \mathrm{STR/kJmol^{-1}} = (\Delta H_{vap}^{\circ} - \mathrm{DA} - \mathrm{VDW})/\mathrm{kJ\ mol^{-1}} \qquad (5)$$

いろいろな溶媒のΔH_{vap}°、DA、VDW、およびS_pの値を表１にまとめた。

3. 考察。　水及び非水溶液中で測定されたいろいろな二価金属イオンM^{2+}とハロゲン化物イオンあるいはチオシアン化物イオンとの錯形成反応のエントロピーはS_p値とかなりよい直線関係を示し、S_p値が反応のエントロピーを考察する上で有用なパラメーターであることが示された。

表１。溶媒の構造性パラメーターS_p値

溶媒	ΔH_{vap}°	DA	VDW	S_p	溶媒	ΔH_{vap}°	DA	VDW	S_p
水	43.99	20.7	4.0	19.3	DMSO	52.88	24.1	15.8	13.0
メタノール	37.43	19.7	9.0	8.7	TFE	43.97	13.5	16.1	14.4
エタノール	42.31	18.6	13.0	10.7	アセトン	29	7.0	16.4	5.6
FA	64.98	24.0	9.7	31.3	NB	47.3	2.3	22.8	22.2
DMF	47.51	14.4	19.0	10.7	NM	38.3	2.0	12.0	24.3
AN	32.9	9.0	11.7	12.2					

ニューラルコンピュータ構築のための分子素子の研究

特 1B17　　吉川研一（名古屋大教養）

Molecular Electronic Device Toward Neural Computer

Kenichi Yoshikawa (Nagoya Univ.)

1．はじめに

半導体を演算素子とする従来のコンピューでは、連想・学習や総合的な判断力を創出することが原理的に困難である。このため近年、中枢系の情報処理方式を取り入れた、ニューロコンピュータの必要性が叫ばれている。しかし本来、演算素子そのものの検討から始めることが必要であるにもかかわらず、専らソフトウェア面から補っているのが、いわゆるニューラルネット研究の現状である。中枢系での演算素子は、神経細胞である。神経は、外部情報の受容、情報の伝達、さらには、中枢系での情報処理・認知・判断・指示の全ての過程を、担っており、極めて優れた生物素子であるといえる。膜を介しての Na^+やK^+ イオンの一過的な流れにより、電気的インパルスを発生し、これが神経の軸索方向へ伝播する。一度発生したインパルスは減衰することなく、神経末端まで伝わる。神経インパルスは一種の非線形波動であるいえる。本来の意味での、ニューラルネットを実現するための、基本的課題には、次のことが挙げられる。

（１）**再現性のよい興奮性人工膜の製作**　人工神経を目指した、人工膜での興奮・発振現象の研究は、数多く行われてきているが、それらの殆の実験系は、再現性に乏しい（図１参照）。再現性のよい興奮性膜を、いかにして実現するか。

（２）**興奮性膜の空間的ネットワークの構築**　多数の神経細胞のネットワーク、これが中枢神経系である。非線形振動子としての興奮性人工膜のネットワークから、どの様な情報処理・演算機能(Informational Processing)を引き出すのか。

Membrane	Oscillation	Driving Force	Researcher(year)
Glass Filter	1V, 30min	Hydrostatic Pressure Direct Current (25mA)	Teorell (1958)
Ion-Exchange Membrane	0.1V, 0.1sec; 0.1V, 20msec	Direct Current	Yamamoto (1961) Shashoua (1967)
Membrane from Dry-Oil	0.1V, 0.2sec	Direct Current	Monnier (1964)
Bilayer Lipid Membrane + Proteneous Compound	+20, 0, −20, 1sec	Direct Current	Mueller & Rudin (1967)
Porous Filter with a Lipid	20mV, 1min	Direct Current	Kobatake (1970)
Bilayer Lipid Membrane (BLM)	10mV, 1min	Chemical Reaction KI, pH10 & $Fe(CN)_6^{3-}$, pH5	Pant & Rosenberg (1971)
Membrane with Papain	pH 0.2, 1sec	Enzymic Chemical Reaction	Naparstek & Caplan (1973)
Oil-Water Interface	400, 300, 200, 100 mV, 5sec	Concentration Difference	Dupeyrat (1978) Yoshikawa (1983)
Porous Filter with a Lipid	25, 20 mV, 5sec	Na/K Ion Concentration Gradient	Yoshikawa & Ishii (1984)

図１　人工膜における発振現象

2．興奮性人工膜

私達は、興奮性人工膜について系統的な研究を行ってきている。具体的には、①再現性のよい自励発振現象を液体膜系で起こすことに成功した、②リン脂質二分子膜の発振現象を見い出した、③ ポリオレイルアクリレート等の合成高分子膜で、規則的な発振を生じさせることができた、④Na^+/K^+ イオンの化学ポテンシャル差によって駆動される、人工膜での発振現象を発見した（神経類似機能）、⑤膜の電気的興奮に伴って生じる、インパルスの周波数・振幅・波形等は、膜に接する溶液中の化学物質によって特異的に変化することを見い出した。

これからの課題として、次のことに重点をおいて、研究を進めている。（１）脂質二分子膜系で、安定でかつ再現性のよい興奮膜を作ること。（２）外部の回路を接続して、安定な発振系を作ること。

3．非線形振動子のネットワーク

非線形振動子の結合系で生じる、最も興味ある現象は、恐らく引き込み同調であろう。私達は、非線形振動子の、引き込み同調現象について、理論・実験両面より研究を進めてきている。

これは、モデル・ニューロン（興奮性人工膜）の間の相互作用の研究でもある。２つの非線形振動子が相互作用すると、同一位相（in-phase）とその反対の位相（out-phase）のモードが出現する。さらに、３つの振動子が相互作用をすると、三相モードが出現することが明かとなった。この三相モードは、本質的に双安定であるり、「動的記憶」の機能を有する。これらの事は、従来のニューロコンピュータの概念にはない、新しい演算機能であるといえる。

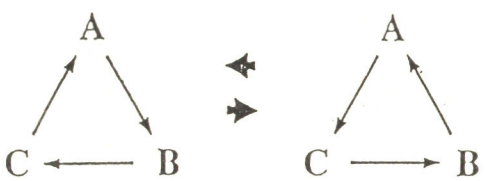


図２　３相引き込みモードの双安定性

[謝辞] 共同研究者の、石井淑夫（鶴見大）、川上博（徳島大）中田聡（奈良教大）はじめ研究室の大学院生諸氏に感謝の意を表します。

[参考文献]

1)吉川研一、”味覚センサー”、冬樹社（１９８９）.

2) K. Yoshikawa, in "Excitable Liquid Membranes", eds., Araki, et al., CRC Press(1990).

3) K.Yoshikawa, in "Far From Equilibrium Dynamics of Chemical Systems" eds. J. Popielawski,et al., World Sci. (1991).

1B20

金属電極表面上でのｃ型チトクロムの吸着状態と電子授受反応のＥＲ法による解析

横浜国大工学部　○村上　光、　相樂隆正、　阿久津秀雄、　佐藤寿邦、　仁木克己

Electrode Reactions of c-type Cytochromes at Metal Electrodes - Electroreflectance Study

H. Murakami, T. Sagara, H. Akutsu, H. Sato and K. Niki (Yokohama National University)

1．目的　チトクロムｃ$_3$（cyt.c$_3$）は水銀をはじめとする金属電極上でnativeな酸化還元電位で可逆に電子授受反応をする。一方、馬心筋チトクロムｃ（cyt.c ）は、水銀電極上では電気化学的に失活してしまい、また、金電極上ではnativeな酸化還元電位より440 mV マイナスの電位でのみ反応が観測される。両者の差異は、吸着したチトクロム分子の状態、特にヘム近傍の構造や分子配向によるものと考えられる。本研究では、金属電極上に吸着したｃ型チトクロムの構造および電子授受挙動を、電位変調紫外可視反射スペクトル法（ＥＲ法）を用いて検討した。特に、cyt.c$_3$の極めて速い電子移動速度定数（ 1.2 cms^{-1}）[1]が測定されている水銀電極上でのcyt.c$_3$の吸着状態と電子授受挙動を明らかにするために、水銀被覆白金電極上に吸着したcyt.c$_3$について、詳細なＥＲ測定を行なった。

2．方法　cyt.c$_3$は硫酸還元菌宮崎株より抽出し精製した。cyt.c はSigma 社、TypeVIを精製して用いた。トールシール、あるいはテフロンに埋め込んだディスク状の白金電極上に、研磨、ORC 処理の後、$HgNO_3$-0.1 M $HClO_4$溶液中で水銀を析出させた。電析後、0.1 M $HClO_4$ 溶液中で大きくカソード分極した後、チトクロムを吸着させた。参照極には銀／塩化銀電極、対極には白金線を用いた。用いたＥＲ測定装置は既に報告したものと同じである[2]。測定はすべて窒素雰囲気下、30 mM リン酸緩衝溶液(pH 7.0)中で行なった。

3．結果　図１～３にそれぞれ、金、銀、および水銀被覆白金電極上でのcyt.c$_3$のＥＲスペクトルを示す。直流電極電位はcyt.c$_3$の式量電位である -0.5 V に設定した。ＥＲスペクトルは、吸着種の還元体の吸収スペクトルから酸化体のそれを差し引いた差スペクトルに対応する。水銀被覆白金電極でのSoret 帯付近のスペクトル波形は金や銀でのスペクトル、および溶液中の差スペクトルとは異なり、406 nm 付近の下に凸のピークがない。また、金の場合、上に凸なピークの波長は、高波長側に6nm シフトしているが、水銀、銀ではほとんどシフトがない。金電極上におけるcyt.c$_3$のＥＲスペクトルの、溶液中の差スペクトルとの相違の様子は、cyt.c の場合[3]と類似している。現在、更に、ＥＲボルタンメトリーを用いた電子授受反応の解析を進めている。

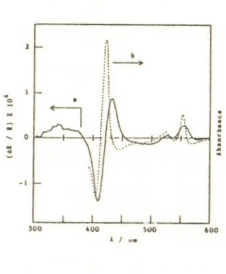


図１　a：金電極上のcyt.c$_3$のＥＲスペクトル
b：溶液中の差スペクトル

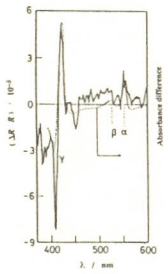


図２　銀電極上のcyt.c$_3$のＥＲスペクトル

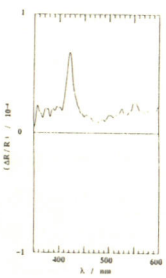


図３　水銀被覆白金電極上のcyt.c$_3$のＥＲスペクトル

1) T. Sagara, et.al., J. Electroanal. Chem., 297, 271 (1991).
2) 相樂他、電気化学第５７大会講演要旨集、2H-16(1990).
3) T. Sagara, et.al., Langmuir, in press.

1B21

機能性電極上でのミオグロビンおよびフェレドキシンの直接電子移動反応

（熊本大・工）○谷口　功、渡辺健祐、林　邦昭、冨永昌人

Direct electron-transfer reactions of myoglobin and ferredoxin at functional electrodes.

I. Taniguchi, K. Watanabe, K. Hayashi, M. Tominaga (Kumamoto Univ.)

１．近年、タンパク質の電気化学は益々興味を持たれ研究されるに至っている。しかし、チトクロムｃの様に電極上で直接電子移動が可能な数多くの機能性電極が知られているものは、むしろ少なく、多くのタンパク質は未だ、電極上での直接電子移動が達成されるに至っていない。本研究では、チトクロムｃと同じ電子伝達タンパク質であるが、分子表面の電荷状態が異なる非ヘム系タンパク質であるフェレドキシンおよび分子量17,800 程度の少し大きなミオグロビンの電極反応について検討した。

２．フェレドキシンはホウレン草より抽出し、精製して使用した。ミオグロビンは Sigma 社製 type Ⅲ (Horse Heart) をカラムクロマト法で精製して使用した。電気化学的測定にはサイクリックボルタンメトリー法を用いた。

３．フェレドキシンの電極反応：　フェレドキシンは In_2O_3 あるいは 6- メルカプトプリンで修飾した金電極を用い、さらに微量の ポリ-L-リジンやネオマイシンなどのポリカチオン存在下、良好な redox波（酸化還元電位 = -0.6 V vs. Ag/AgCl）を示した（Fig. 1）。特に、ポリ-L-リジン存在下では、これまでの報告例のどれよりも明確な redox波を示し、サイクリックボルタモグラムのピーク分離幅から評価した不均一電子移動反応速度定数（k_s）は $> 10^{-3}$ cm/s に達した。この redox 波は pH 6 ～ 10 の領域でほとんど変化せずフェレドキシンの変性および電極表面の変化が生じないこととよく一致している。フェレドキシンは、その redox電位から明らかなように電子供与性メディエイターとして働くことが期待されるので、その電極反応を対応する酵素反応と組み合わせることで種々の酵素反応系を構築できる。

ミオグロビンの電極反応：　ミオグロビンの電極反応についてはこれまでメチルビオローゲン修飾電極や In_2O_3電極を用いて測定が試みられてきたが、電子移動速度が小さく明確なボルタモグラムは得られていない。従って、これまで分光電気化学法を用いた研究が行われてきた。本研究では、ミオグロビンの精製を充分に行ったところ、pH 6.5 ～ 7.5 の溶液中、In_2O_3 電極上で明確な redox 波（$k_s \fallingdotseq 6 \times 10^{-5}$ cm/s, $E^{\circ\prime}$ = -0.14 V vs. Ag/AgCl）が得られた（Fig. 2）。

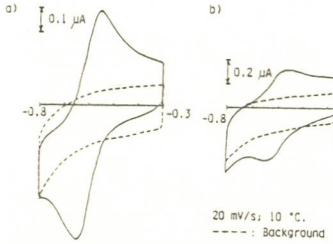


Fig. 1　Cyclic voltammograms of ca. 80 μM Fd at a) In_2O_3; b) PuSH-Au electrodes in the presence of 5 μM D-L-lys (mw. 3,600) in tris-HCl buffer solution (pH 7.5) with 0.33 M NaCl.

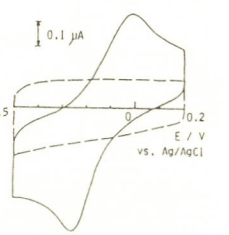


Fig. 2　Cyclic voltammograms of 96 μM myoglobin in a tris/cacodylic acid buffer (pH 6.5) solution at an In_2O_3 electrode (0.25 cm^2). Scan rate: 20 mV/s, ----: background.

1B22 耐熱性光合成細菌由来の反応中心とチトクロームにおける電子移動

東北大学工学部　野澤庸則・小林正幸・森下由美

Reaction Centers and Cytochromes in Thermophilic Photosynthetic Bacteria: Structuers and Electron Transfer.

T. Nozawa, M. Kobayashi, Y. Morishita (Tohoku Univ.)

1、目的　光合成反応中心は光エネルギーにより電子移動を誘起し、約５０Ａ隔てた光合成膜間に電荷分離を形成し、電気化学エネルギーを発生させる。反応中心での光誘起電子移動は強く相互作用している２分子のバクテリオクロロフィルからなるスペシャルペアー（Ｐ）からモノマー状態のバクテリオクロロフィル（Ｂ）、バクテリオフェオフィチン（Ｈ），キノン（Ｑ）へと起こる。このような電子移動を行う色素鎖は２系列存在するが、Ｌサブユニットと呼ばれるタンパク鎖と相互作用しているＬ系列だけが光誘起電子移動を行い、もう一つのＭ系列と呼ばれる色素系列は光誘起電子移動を行わないことが知られている。従って、光合成反応中心における光誘起電子移動は励起エネルギーを最初に受けるＰから電子が遊離するとそれはＢ、Ｈを経由してＬ系列のＱすなわちQ_Aへと移動する。さらに、電子はQ_AからＭ系列のキノンに位置づけられるQ_Bへと移動する。一方、カチオンとなったスペシャルペアーP^+はチトクロームｃ（Cytc)から電子をもらい還元される。反応中心には結合型Cytcを有するもの(+Cytc/RC)と持たないもの(-Cytc/RC)が存在する。我々は新しい耐熱性光合成細菌Chromatium tepidumから+Cytc/RCと-Cytc/RCの単離、精製を行い、それぞれのタンパク質・色素としての性質ならびに構造を明らかにした。そこで反応中心系における上記の光誘起電子移動反応とその逆反応である再結合反応、および結合型Cytcの関与する電子移動反応を検討することを目的として一連の研究を行った。

2、方法　耐熱性光合成細菌の培養、反応中心ならびにチトクロームの精製方法、電荷の再結合反応の測定法についてはすでに発表した。（T.Nozawa et al. Chem.Lett. 2125 (1990)）光誘起電子移動反応については東京大学理学部物理学教室の小林孝善教授との共同研究であり、その実験方法の詳細についてはすでに発表した。（T.Nozawa et al. Ultrafast Phenomena V1. 606 (1988)）磁気円偏光二色性の測定は東北大学反応研でＪＡＳＣＯＪ－５００Ｃ型に電磁石を装着して行った。

3、結果　耐熱性菌Chromatium tepidum由来の反応中心の光誘起電荷分離反応の時定数は　$PBHQ \longrightarrow P^+BHQ^-$　が２０ピコ秒以下，そして$P^+BHQ^- \longrightarrow PBHQ$が２００ピコ秒と求まった。後者は、今まで測定されている時定数とほぼ対応するものであるが、前者については今回使用した装置の分解能の制約によりはっきりとした値としては求められなかった。電荷分離の再結合反応の時定数は$P^+BHQ_A^- \longrightarrow PBHQ_A$　Q_Bが３５ミリ秒、$P^+BHQ_AQ_B^- \longrightarrow PBHQ_AQ_B$が１．８秒と測定された。耐熱性菌C. tepidum 反応中心に結合しているチトクロームcにはhigh potentialのc-556とlow potentialのc-553の少なくとも２種類の酸化還元電位を有するヘム単位が存在し、その還元型の磁気円偏光二色性スペクトルは低スピン型に属するヘムタンパク質に特異なスペクトルを与えた。室温における光酸化によってはc-556が酸化され、液体窒素温度(77K)ではc-553が光酸化された。また、アスコルビン酸存在下では$CytcP^+BHQ_A \longrightarrow CytcP^+BHQ_A$の電子移動反応が２マイクロ秒の時定数で起こることが測定された。

1B23 カーボンペースト電極中のＰＥＧ修飾グルコースオキシダーゼの電子移動反応

（繊維高分子材料研究所）　○矢吹聡一，水谷文雄，曽良達生

Electron Transfer Reaction of PEG-modified Glucose Oxidase in a Carbon Paste Electrode

S.Yabuki, F.Mizutani, T.Katsura (Research Institute for Polymers and Textiles)

1．近年，数多くの酵素固定化カーボンペースト（ＣＰ）電極の研究が行われている．既に我々は，ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）で修飾したグルコースオキシダーゼ（ＧＯＤ）は，未修飾ＧＯＤよりＣＰ中で大きな活性を示すことを明らかにした[1]．本報告では，ＰＥＧ－ＧＯＤとの間で電子メディエーター無しに電子移動が起こることを明らかにする．

2．ＰＥＧ－ＧＯＤの作製　28mgＧＯＤ（東洋紡製，100 U/mg）と280 mg 2-o-ﾒﾄｷｼﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙをホウ酸緩衝液（pH10）中，37℃で２時間反応させた．透析後この溶液を凍結乾燥した．

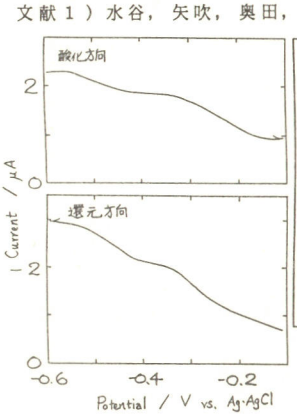
ＰＥＧ－ＧＯＤ固定化ＣＰ電極の作製　20mgＣＰ（ＢＡＳ製，CP-0）と2 mg PEG-GODを混合し，直径3.2 mm，深さ4 mmの孔に詰め電極として用いた．

3．上述の方法でＰＥＧ－ＧＯＤを作製し，その酵素活性とＧＯＤ含有量を測定した結果，この粉末中には10 %程ＧＯＤが含まれており，さらにＧＯＤ活性はもとの1/8 であることが明らかになった．また，この粉末は有機溶媒に可溶であることから，ＧＯＤはＰＥＧ－ＧＯＤとして存在していると考えた．

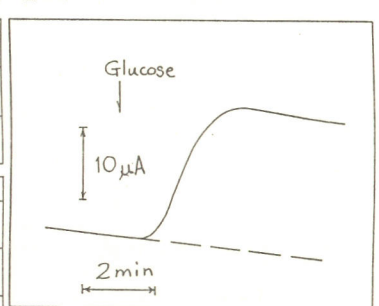
このＰＥＧ－ＧＯＤを用い，固定化ＣＰ電極を作製した．この電極を脱酸素した0.1Mクエン酸緩衝液（pH 5.5）中に浸漬し，微分パルスボルタンメトリー（ＤＰＶ）を行った（パルス高50 mV，走査速度2 mV/s）．その結果をFig. 1に示す．-0.35V vs. Ag/AgCl に酸化及び還元の電流ピークが存在する．これに対し，フラビンアデニンジヌクレオチド（ＦＡＤ）のＤＰＶは，-0.41Vと-0.36Vに酸化及び還元電流ピークを持つ．これより，ＰＥＧ－ＧＯＤ固定化ＣＰ電極のＤＰＶ中の電流ピークは，ＧＯＤ中のＦＡＤとの電子移動によると考えられる．

このＰＥＧ－ＧＯＤ固定化ＣＰ電極を脱酸素した0.1Mクエン酸緩衝液（pH 5.5）中に浸漬し，基板に0Vを印加した．30分後，溶液中に50mMブドウ糖を添加するとFig. 2のように酸化電流が増大した．この酸化電流は，ＧＯＤとＣＰの間の電子移動を示している．一方，未修飾のＧＯＤを固定化したＣＰ電極では，酸化電流増大は計測されなかった．したがって，ＰＥＧ－ＧＯＤは，カーボンペースト中で活性を保持し，さらに電子移動可能であることが明らかになった．

文献１）水谷，矢吹，奥田，曽良，Bull.Chem.Soc.Jpn.,印刷中.



← Fig. 1



↑ Fig. 2

1B24

メディエイター型超微小グルコースセンサーの応答解析

(東京大学先端科学技術研究センター，埼玉工業大学工学部*)・横山憲二，中島健治*，鈴木正康，内山俊一*，鈴木周一*，民谷栄一，軽部征夫

Response analysis of a mediated ultra micro glucose sensor

Kenji Yokoyama, Kenji Nakajima, Masayasu Suzuki, Shunichi Uchiyama, Shuichi Suzuki, Isao Karube (RCAST, SIT)

1．目的　超微小メディエイター型酵素センサーの電気化学的挙動を理論的に解析することは、超微小センサーの最適化を行う上で重要である。そこで本研究では、メディエイターを用いた円筒型酵素センサーの応答値の解析を行った。

2．方法　a)理論　定常状態の酵素反応を含む円筒型酵素電極の拡散方程式は以下のように表すことができる。

$$D_S\left(\frac{d^2[S]}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{d[S]}{dr}\right)-\frac{k_{cat}[E]}{K_{MS}/[S]+1}=0 \qquad (1)$$

次に[S]、rに関する無次元数をそれぞれ$C_S=[S]/K_{MS}$、$R=(r-a)/l$とし(a:電極半径)、$\sigma_S=(k_{cat}[E]l^2/K_{MS}D_S)^{1/2}$を定義すると(l:酵素膜厚)、(1)式は(2)式のようになる。

$$\frac{d^2C_S}{dR^2}+\frac{1}{R+a/l}\frac{dC_S}{dR}-\frac{\sigma_S^2C_S}{1+C_S}=0 \qquad (2)$$

そこで種々のσ_S値、a/l値のとき、以下の境界条件のもとでルンゲクッタ法により(2)式を解いた。

$$r=a:\left(\frac{d[S]}{dr}\right)_{r=a}=0 \qquad (3),\qquad r=a+l:[S]=\alpha[S]_\infty \qquad (4)$$

一方、電流値応答値は次式のように表され、ここで$C_{S(R=1)}$は$\alpha[S]_\infty/K_{MS}$、$C_{S(R=0)}$は電極表面の無次元基質濃度であり、これが微分方程式を解く際に得られる値である。

$$I=nFAk_{cat}[E]l\,\frac{C_{S(R=1)}-C_{S(R=0)}}{\sigma_S^2(a/l)\ln\{1+1/(a/l)\}} \qquad (5)$$

b)実験　直径2μmの円筒型超微小電極を用いたメディエイター型グルコースセンサーを作製し、その特性の検討を行った。すなわちグルコースオキシダーゼ(GOD)をPVA-SbQ光架橋性樹脂を用いて電極上に固定化し、メディエイターには1,4-ベンゾキノン(BQ)を用い、バッチ方式で測定を行った。

3．結果　数値解を求めることにより、σ_Sが大きいすなわち酵素活性が高いほど検量線の直線性は良いことがわかった。またa/l値の影響についても調べたところ、a/l値（電極）が大きいほど直線性が良いことがわかったが、a/l値はσ_S値ほど直線性に影響を与えないことがわかった。

GODを固定化した電極のグルコースに対する応答値のBQ濃度依存性について調べた。Fig.1に種々のBQ濃度におけるグルコースセンサーの応答値とグルコース濃度との関係を示す。この図からBQ濃度がおよそ20mMで最大の応答値が得られ、約40mMまで直線範囲が認められた。次にBQが20mMのときの応答値の逆数とグルコース濃度の逆数の関係をプロットし、最大応答値I_{max}を外挿により決定したところI_{max}=41.3nAが得られた。そこでこれまでに得られたK_{MS}'値である4.6mMを用い、I_{max}/Iを$K_{MS}'/[Glucose]_\infty$に対してプロットした(Fig.2)。またこの図中に、σ_S値が4、5、5.5でa/l値が無限大すなわち平板電極の時の計算結果を同時に示した。a/l値（電極半径）が小さいとき、図中の曲線の傾きは小さくなるので、このセンサーのσ_S値は5以上であることがわかった。

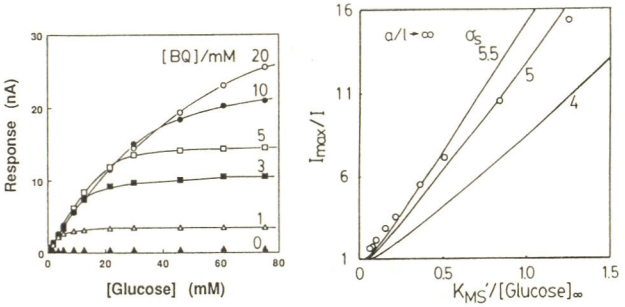


Fig.1 Calibration curves for glucose at various BQ concentrations.
Fig.2 Reciprocal plot of normalized current and normalized glucose concentration.

1B25

PMS吸着回転グラファイト電極によるNAD再生とバイオリアクター

東京大学農学部　○宮脇長人、矢野俊正

Bioreactor with NAD regeneration by rotating disc graphite electrode with PMS adsorbed

O. Miyawaki, T. Yano (Faculty of Agriculture, The University of Tokyo)

【目的】　電気化学的方法をNAD再生手段とする物質生産用バイオリアクター開発のための基礎的研究として、NADH電極酸化とグルコース-6-燐酸脱水素酵素（G6PDH）の共役反応系について、固定化酵素および固定化メディエーターを有する回転円盤グラファイトを用いて検討を加えた。

【方法】　電極反応は、棒状（6mmφ）または円盤状（50mmφ）のグラファイト（G151A、東海カーボン）を作用電極とする三電極方式によった。G6PDH（Leuconostoc mesenteroidesまたはBacillus stearothermophilus）の電極表面への固定化は、グラファイトを空気酸化（200℃、18hr）してカルボキシル基を導入し、これと酵素タンパクのアミノ基を水溶性カルボジイミドを用いて共有結合させる方法および牛血清アルブミン（BSA）と酵素との混合溶液を電極表面においてグルタルアルデヒド（GA）で架橋・ゲル形成させる方法を用いた。

【結果】　種々の酸化型メディエーターとNADHとの反応速度を測定した結果、フェナジンメトサルフェート（PMS）が最も反応速度が速くこれを用いることとした。PMS溶液にグラファイト電極を用いてサイクリックボルタンメトリを行ったところ、二つのピークa，bが観察された（図1A）。同じ系でPMS溶液を緩衝液のみに置換えて同様な測定を行ったところピークaは消え、ピークbのみが残ったことから（図1B）、ピークaは溶液中のPMS、ピークbは吸着PMSによるものと判断した。PMSは一般に光不安定であるが、吸着PMSは一週間以上安定でNADH酸化に対するメディエーター機能を保持し続けた。PMS吸着回転グラファイト電極を用いてNADHの電極酸化を行い、回転速度の影響を見た結果、異常に大きな回転円盤であるにもかかわらず、その挙動はLevichの式によく適合した。

次に、グラファイト電極へのG6PDHの固定化を試みた。その結果、単位面積当り固定化酵素活性はBSA－GA法が最も高く、以下この方法を採用した。PMSおよびG6PDHを固定化したグラファイト電極を用いて、NADおよびグルコース 6-燐酸（G6P）を含む溶液に対するサイクリックボルタンメトリを行ったところ、G6Pの存在により酸化電流が大きく増大し、また、定電位酸化（+0.2V vsAg/AgCl）においても、G6P添加に応じて酸化電流が大きく増大し、これらの事実は、酵素反応と電極反応との共役現象を示している。定電位酸化における定常電流値とG6P濃度のそれぞれの逆数プロットは良好な直線であり、これより求めたK_m値は2.63mMで、これはネイティブ酵素の値（0.053mM）よりはるかに高かった。最後に、固定化PMS-G6PDH回転グラファイト電極による定電位酸化により、G6Pの6-ホスホグルコン酸（6-PG）への変換反応を行った結果（図2）、NADサイクリング数8.6、電流効率～100%であった。

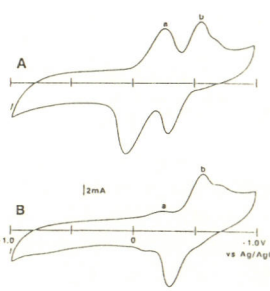


Fig.1 Cyclic voltammogram (20mV/s) with graphite disc electrode for 0.244mM PMS solution (A) and for the buffer after A (B).

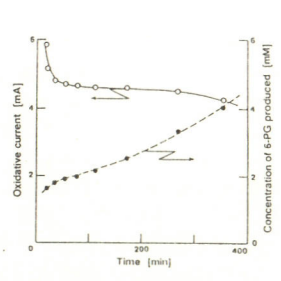


Fig.2 6-PG production by electrochemical bioreactor with rotating disc graphite electrods with immobilized G6PDH and PMS. ([NAD+]=0.465mM, [G6P]=9.30mM, +0.8V vsAg/AgCl, 200rpm)

1B26 FNR酵素触媒反応の電気化学的測定

（京大農）○ 池田篤治、 小林大介、 千田貢

Electrochemical Study of Kinetics of FNR-catalyzed Reactions

Tokuji Ikeda, Daisuke Kobayashi and Mitsugi Senda (Kyoto University)

1．目的 生物の光合成電子伝達系と電極反応との共役系の実現は生体電子移動反応研究の新しい方法を提供するのみならずセンサーやリアクターさらに生体機能デバイスなど応用面への展開が期待出来る。我々は光化学系IIと電極系との共役反応についてさきに報告した[1]。今回は光化学系I(PSI)を対象として取り上げた。まず PSI ⟶ Fd ⟶ FNR ⟶ $NADP^+$ の系を取り上げ、ここでは FNR 触媒反応と電極反応との共役系について基礎的な検討を行った。

2．実験 FNR は浅田先生（京大食研）より精製標品を供与頂いた。チトクロムC（Cyt c シグマ社 Type VI）、メチルビオローゲン、DCIP、ヘキサシアノ鉄(III)カリウム などは市販特級のものをそのまま使用した。フェレドキシン（Fd）はほうれん草葉より精製した。電気化学測定は三電極方式とし、対極に白金電極を参照電極には銀／塩化銀（飽和ＫＣｌ）電極を用いた。測定温度は２５°または１０°Ｃとした。

3．結果 FNR は通常 Fd による $NADP^+$ の還元反応を触媒するが DCIP のような化合物をアクセプターとする NADPH の酸化反応をも触媒する。このように FNR は正逆両方向の反応の有効な触媒として機能する点はエレクトロカタリシスの観点から大変興味深い。まず逆反応について、いくつかの化合物を電子受容体とした場合の検討を行った。図１に DCIP を電子受容体とした場合の結果を示す。 DCIP のサイクリックボルタンモグラムは大過剰の NADPH の存在下でごく小量の FNR を添加すると図に示すように酸化電流のみを与え、電位が正へ移行するとともに電流値が増加し一定の限界酸化電流値に達する。これは NADPH が FNR の触媒作用によって DCIP を メディエータとしてエレクトロカタリティックに酸化されることを示している。同様な挙動は DCIP の代わりに ベンゾキノン、$Fe(CN)_6^{3-}$ などをもちいた場合にも見られた。この逆方向の反応はまた Fd を介して Cyt c を電子受容体とする場合にも可能であった。正方向のカタリティック電流は MV をメディエータとした場合に可能であった。これらの結果をポーラログラフ接触電流の理論に基ずいて解析し考察を行う。

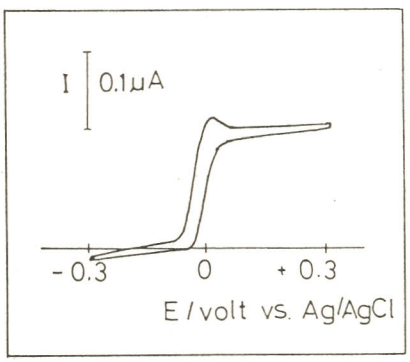


Fig.1 Cyclic voltammogram recorded with a glassy carbon electrode in a tris buffer solution containing 1ρ uM DCIP, 6×10^{-8} M FNR and 0.2 mM NADPH. Scan rate: 1 mV/s.

1)T.Ikeda, M.Senda, T.Shiraishi, M.Takahashi and K.Asada Chemistry Letters, 1989, 913.

1B27 密着形アポ酵素センサを用いた銅(Ⅱ)イオンのバイオセンシング

神奈川工科大学・工学部・工業化学工学科 ○佐藤生男・伊藤 肇

BIOSENSING OF COPPER(II) IONS USING A CONTACT-TYPE OF AN APOENZYME SENSOR

I. Satoh and H. Itoh (*Kanagawa Institute of Technology*)

1．目的

ここ数年来、補因子の再結合に伴うアポ酵素の活性化に着目した新規バイオセンシングを提唱してきた[1~3]。固定化アポ酵素を充填したカラムを重金属イオンのレセプター素子とするＦＩＡシステムの計測特性を検討してきた。ここでは密着形の酵素膜センサを用いた銅(Ⅱ) イオンの計測結果について報告する。

2．方法

部分アミノ化ポリアクリロニトリル膜[4]上にグルタルアルデヒドを架橋剤として、アスコルビン酸オキシダーゼ(ASOD: EC 1.10.3.3; 89.0U mg^{-1} キュウリ由来，東洋醸造販売) を固定化した。

この酵素固定化膜を酸素電極の感応部に密着させ、Fig. 1に示すフローシステムに装着した。50 mM(M≡mol dm^{-3}) リン酸塩緩衝液(pH 5.6)をキャリヤーに、ループ式バルブ(Rheodyne 社、5020型) を試料液の注入に用いた。酵素活性の検出には 10 mM L-アスコルビン酸液を通液し、酵素反応に伴う酸素消費量の変動を連続的に追跡した。

3．結果

キレート試薬としての 5 mM *N,N*-ジエチルジチオカルバミン酸液(pH 8.0)を0.5 mL注入するだけで、基質液を添加しても酸素還元電流の減少はほとんど認められなくなり、アポ化されたものとみなした。このアポ形酵素に銅(Ⅱ) イオンを賦与すると、濃度に依存した触媒活性の発現が観察され、約10～100 μMの範囲内で計測できることが示された。また一回当たりの計測時間は約２０分間で、従来法[3]に比べ50%程短縮できた。

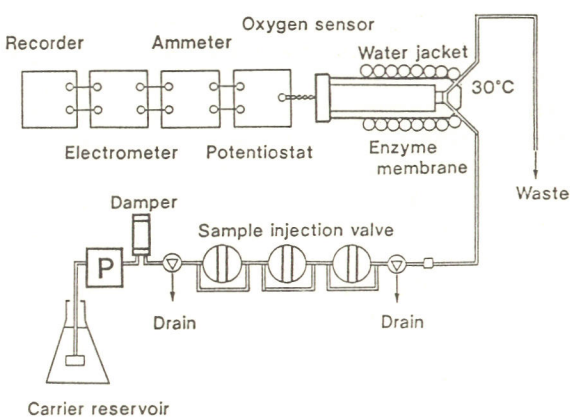


Fig.1 Schematic diagram of the FIA system using an apoenzyme-electrode

参考文献

1. 佐藤生男: 熱測定, 18(2), 89 (1991) .
2. I. Satoh, Y. Aoki: *Denki Kagaku*, 58(12), 1114 (1990).
3. I. Satoh, R. Abe, T. Nambu: *Denki Kagaku*, 56(12), 1045(1988).
4. K. Matsumoto, H. Seijo, I. Karube and S. Suzuki: *Biotechnol. Bioeng.*, 22, 1071(1980).

1B28

高スーパーオキシドジスムターゼ活性を持つ新規錯体の合成及びＩＳＦＥＴ型スーパーオキシドセンサーへの応用

（埼玉大工、埼玉大分析センタ　）○森　寛、中川宗憲、大橋一公、佐藤　勝　、飯田武揚

Synthesis of Novel Iron Complexes with High Superoxide Dismutase Activity and the Application to ISFET-Type Superoxide Sensor

Y.Mori, M.Nakagawa, K.Ohashi, M.Sato, T.Iida （ Saitama Univ. ）

1．目的　スーパーオキシドジスムターゼ（ＳＯＤ）は、生体における酸素障害や殺菌作用と深く関わるスーパーオキシド（O_2^-）を、（1）式のよ

$$2O_2^- + 2H^+ \xrightarrow{SOD} H_2O_2 + O_2 \qquad (1)$$

うに不均化して消去する酵素である。近年、好中球におけるスーパーオキシドの挙動や、その他の生体との関連を調べることを主な目的として、スーパーオキシドあるいはＳＯＤをセンシングする機運が高まってきている。演者らはすでに、高ＳＯＤ活性を有する錯体(TPEN[*1]鉄(Ⅱ)錯体)を固定したISFET[*2]型スーパーオキシドセンサーについて報告した[1]。本研究では、まず、新規に合成した数種の錯体のＳＯＤ活性を測定した。次に、ISFETを用いて均一測定系のバルク溶液の微小ｐＨ変化を調べることにより、ＳＯＤミックスや中等度好熱菌由来のＳＯＤを利用したISFET型のスーパーオキシドセンシングの可能性を検討した。

2．方法　2-アリールメチルクロリドとジアミンの脱HCl反応などにより配位子を合成し、メタノールと水の混合溶媒から過塩素酸塩として錯体を得た。配位子と金属イオンの組成を連続変化法で調べたところ、すべての錯体について１：１であった。ＳＯＤ活性はチトクロムｃ法[2]に従って測定しＩＣ$_{50}$[*3]値で表した。ISFETは新電元工業(株)より提供を

$$キサンチン + O_2 + H_2O \xrightarrow{XOD} 尿酸 + 2H^+ + O_2^- \qquad (2)$$

受けた。測定液のスーパーオキシドは(2)式に示すキサンチン－キサンチンオキシダーゼ（ＸＯＤ）系で発生させ、発生量はＸＯＤ濃度で調節した。ＳＯＤは Bacillus stearothermophilus 由来のＭｎ－ＳＯＤ(EC 1.15.1.1)を使用した。測定液はすべてリン酸緩衝液(pH7.8)で調製され、プレーナ型ISFETをキサンチン溶液0.9ｍｌに５分間浸せきし、各濃度のＸＯＤ溶液およびＳＯＤ溶液をそれぞれ50μｌづつ加えて全量を１ｍｌとして、２５℃における１分間当りのISFETの出力電位変化量を記録した。

3．結果　種々の錯体のＳＯＤ活性をTable.1に示す。鉄(Ⅱ)錯体は他の錯体に比べＩＣ$_{50}$値が小さく、高ＳＯＤ活性を示した。また、鉄(Ⅱ)錯体でFe(Ⅱ)-TPCN[*4]が最小のＩＣ$_{50}$値を示すのに対し、コバルト(Ⅲ)錯体では、Co(Ⅲ)-TPENが最小値を示した。Mn(Ⅱ)-TPENとNi(Ⅱ)-TPENはほとんどＳＯＤ活性を示さなかった。測定は、ＸＯＤの添加濃度を固定し、溶液のＳＯＤ濃度を変化させて行い、ＳＯＤの終濃度（Ｕ／ｍｌ）と一分間当りの出力電位変化量（ｍＶ／ｍｉｎ）の関係を調べた。出力電位変化量はＳＯＤを含まない系で最高となり、ＳＯＤ濃度の上昇にともなって低下した。これは、測定中スーパーオキシドの発生と平行して起こるpHの低下が、ＳＯＤの添加で起きる(1)の反応により、H^+が消費されたために抑制されたものと考えられる。以上のことから、ISFETを用いたスーパーオキシドのセンシングの可能性が示唆された。

Table.1 ＩＣ$_{50}$ Values for various complexes .

SOD mimics	ＩＣ$_{50}$ (μM)
Fe(Ⅱ)-TPEN	0.82
Fe(Ⅱ)-TPCN	0.41
Fe(Ⅱ)-TPDP[*5]	0.87
Co(Ⅲ)-TPEN	12
Co(Ⅲ)-TPCN	80
Co(Ⅲ)-TPPN[*6]	95
Mn(Ⅱ)-TPEN	>200
Ni(Ⅱ)-TPEN	>400

*1 TPEN:N,N,N',N'-tetrakis-(2-pyridylmethyl)ethylenediamine, *2 ISFET:Ion Sensitive Field Effect Transistor, *3 IC$_{50}$:50% Inhibition Concentration, *4 TPCN:N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)-(±)-trans-1',2'-diaminocyclohexane, *5 TPDP:N,N,N',N'-tetrakis-(2-pyridylmethyl)-1',2'-diamino-propane, *6 TPPN:N,N,N',N'-tetrakis-(2-pyridylmethyl)-1',3'-diamino-propane

参考文献

1)森ほか，電気化学協会第５８回大会講演要旨集，3E22(1991)

2)MacCord,J.M.,Fridovich,I.,J.Biol.Chem.,244,6049(1969)

1B29

微小バイオセンサーによるグルタミン酸神経トランスミッター放出の解析

（東大先端研*1、テクノローグ*2、理研国際フロンティア*3）民谷栄一*1、天羽優子*1、中島健治*2、安島綾子*3、伊藤正男*3、軽部征夫*1

Analysis of Release of Glutamic acid neural transmitter using Microbiosensor

(RCAST, Univ. of Tokyo*1, Teknolog*2, RIKEN, International frontier*3)E.Tamiya*1, Y.Amou*1, K.Nakajima*2, A.Ajima*3, M.Ito*3, I.Karube*1

1.グルタミン酸は、興奮性の神経伝達物質のひとつであり、シナプス可塑化現象において重要な役割を担っていると考えられている。特に、シナプスの可塑化は、記憶や学習メカニズムの基礎としてその機構の解明が注目されている。すでに演者らは、微小バイオセンサーを用いてアセチルコリン神経トランスミッターの測定に成功している[1]。今回は、シナプスから放出されるグルタミン酸を直接モニターする微小バイオセンサーについて検討し、とくに運動機能の記憶に関係ある小脳の長期抑制現象の機構の解明を目的として研究を行った。

2.グルタミン酸計測用微小バイオセンサーは、以下のようにして作製した。まず直径7umのカーボンファイバーの先端の断面に白金を電解法により被覆した。この白金被覆カーボンファイバーディスク電極(PCD)の先端部にグルタミン酸オキシダーゼをPVA-SbQ光架橋性樹脂を用いて、固定化した。本センサーでは、酵素反応で生ずる過酸化水素の酸化電流を指標としてグルタミン酸の測定を行う。設定電位としては、700mV vs. Ag/AgClを用い、測定後0mVに電位を下げることにより応答の安定化を図った。脳切片は、ラット小脳からマイクロスライサーを用いて厚さ400umの薄切片を作製した。この小脳切片をフローセルに固定し、所定の灌流液を移送した。センサーは、顕微鏡下でマイクロマニュプレータを用いて小脳皮質の各層に設置した。神経刺激としては高濃度のカリウムイオン溶液を灌流する方法と銀ワイヤー電極による電気刺激との２種類を用いた。

3.まず、作製したグルタミン酸センサーの特性を検討したところ、2uMから1.2mMまでのグルタミン酸が測定可能であることがわかった。次に各種神経伝達物質に対する応答を調べたところ、アセチルコリン、ホモシステイン酸、ＧＡＢＡ、アスパラギン酸には殆ど応答しなかった。ドーパミンやノルエピネフリンは、酵素を失活させた電極でも応答した。次に、このセンサーを小脳皮質の分子層に設置し、高濃度のカリウムイオン溶液で神経細胞を脱分極させた後、神経伝達物質の放出を測定したところ、センサー応答が確認された（図１）。酵素を失活させた電極ではこの応答は得られなかったことから、本応答はグルタミン酸の放出の基ずくものと考えられた。次に特定の神経細胞のみを興奮させるために小脳白質の所定の位置に電気刺激を加え、分子層でのグルタミン酸の放出をモニターした。その結果、カリウムイオン刺激に比べ、きわめて再現性の良い応答が得られた。また電気刺激の回数とセンサーの応答値との間には良い相関があった。

参考）(1)E.Tamiya et al., Anal.Chim.Acta, 251, 129,(1991)

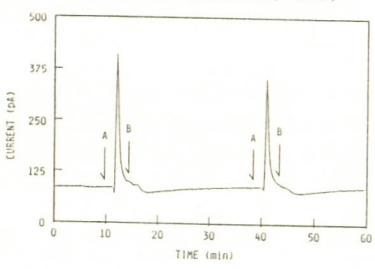


図1.
カリウムイオン刺激による小脳切片の応答
A:50mM KClを含むリンガー緩衝液
B:リンガー緩衝液

1B30

スピロピラン膜へのタンパク質の特異吸着と光応答

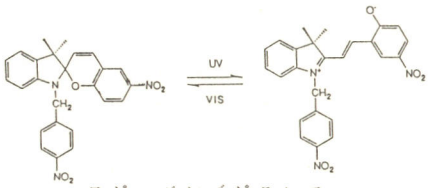
東北大学薬学部　○安斉順一、長谷部靖、坂村憲治、戸引陽子、長　哲郎

Protein Modulated Photoresponse of Spirobenzopyran Membranes

J. Anzai, Y. Hasebe, K. Sakamura, Y. Tobiki, T. Osa (Tohoku Univ.)

1．目的

我々はこれまでに、スピロベンゾピランを固定化した膜に光照射すると光誘起電位が発生し、この光応答が膜表面でのイオン吸着や酵素反応により変調されることを明らかにしてきた。[1,2] これは、主に膜表面の電荷密度の変化によるものである。今回、免疫反応等による膜表面へのタンパク質の吸着がどのように膜の光応答に影響を与えるかを検討した。



スピロベンゾピラン 1

2．方法

ポリ塩化ビニル、可塑剤（ジブチルセバケート）、スピロベンゾピラン 1、およびハプテン等をテトラヒドロフランに溶解し、この溶液をキャスト法によりカーボン電極に塗布した（膜厚：0.1 mm程度）。この電極の電位を紫外光または可視光照射下に測定し、溶液中に存在する抗体や結合タンパク質の影響を検討した。光照射はキセノンランプを光源として、光学フィルターを用いて紫外光および可視光を選択した。

3．結果

スピロベンゾピラン 1 含有膜を被覆した電極は、紫外光照射により＋70-80 mVの光誘起電位を発生する。これは膜中での 1 の光化学反応により、膜の固定電荷密度が変化したためである。膜にジニトロフェニル（DNP）誘導体を固定化して、抗-DNPまたは抗-DNPを含まないBSAを溶液中に添加した時の光誘起電位を図 1 に示した。光誘起電位の強度は抗-DNP濃度に依存した。一方、BSAを添加した場合には明確な依存性は見られなかった。これは、膜表面での免疫反応により抗-DNPが膜に特異吸着した結果であると考えられる。他のタンパク質の吸着についても検討した。

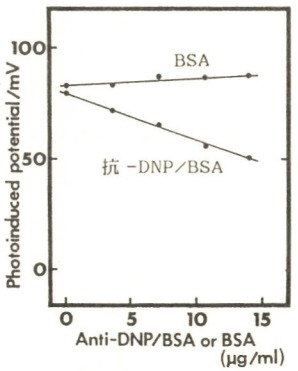


図 1．タンパク質共存下の光誘起電位

1) C.Chen, Y.Hasebe, J.Anzai, A.Ueno, T.Osa
Denki Kagaku, 56, 1040(1988).
2) Y.Hasebe, J.Anzai, T.Osa
Chem.Pharm.Bull., 37, 1307(1989).

1B31

磁性細菌粒子を用いたバクテリアの検出

（東京農工大工）　中村徳幸、○柳生田薫、工藤聰子、早出広司、松永　是

Detection of Bacteria Using Bacterial Magnetic Particles

N.Nakamura, K.Yagiuda, S.Kudo, K.Sode, T.Matsunaga (Tokyo Univ. of Agric. and Tech.)

1．目的　当研究室では、これまでに抗体を固定化した磁性細菌粒子を利用した微量抗原の蛍光検出システムについて報告してきた[1]。本研究では、この抗体固定化磁性細菌粒子を利用したバクテリアの検出を目的とし、磁性細菌粒子への抗体の固定化方法、ならびに高感度検出のための測定溶液の条件について検討した。

2．方法　磁性細菌をフレンチプレスで破砕し、サマリウム－コバルト(Sm-Co)磁石を用いることにより磁性細菌粒子を分離した。さらに、超音波破砕と磁気分離を繰り返して粒子を精製した。抗体(anti- E.coli)は、グルタルアルデヒド(GA)、あるいはN-スクシンイミジル 3-(2-ピリジルジチオ) プロピオネート(SPDP)を用いて磁性細菌粒子に固定化した。さらに、抗体固定化磁性細菌粒子をフルオレセインイソチオシアネート(FITC)で蛍光標識した。この粒子を大腸菌懸濁液に加え、抗原抗体反応を行わせ、これに基づく凝集による蛍光強度の変化から、菌体濃度を求めた。分光蛍光光度計を用いFITC由来の蛍光(512nm、励起波長:493nm)を測定した。磁性細菌粒子への抗体の固定化量はLowry 法により測定した。測定時の溶液のpH、およびイオン強度を変化させることにより蛍光標識抗体固定化粒子の分散性を評価し、高感度検出の条件についても検討を行った。

3．結果　まず、磁性細菌粒子への抗体の固定化法について検討した。架橋剤としてGAあるいはSPDPを用い、抗体を固定化後FITCで蛍光標識し、両者について一定の菌体濃度における相対蛍光強度の減少から評価した。GAよりもSPDPを用いた場合で著しい減少がみられた。このことから凝集反応に基づく抗原抗体反応の測定には、SPDPで抗体を固定化した粒子を用いた。測定時のpHについて検討したところ、pHの上昇とともに分散性が高くなったが、10以上では低下していった。これは、pHが10以上では、粒子に固定化された抗体が解離したためであると考察される。これより、測定時のpHは９付近が適していることが示された。また、塩化ナトリウムを加えることによりイオン強度を高くしていくと分散性が低くなった。これより低いイオン強度の溶液が適していることが示された。以上の条件で、緩衝液について検討したところ、Tris-HCl緩衝液(pH 9.0)を用いたときに粒子の分散性に優れており、以後の測定にはこの緩衝液を用いた。FITC標識抗体固定化磁性細菌粒子を用いて大腸菌と抗体固定化反応を行わせた。大腸菌懸濁液は０～10^5 cells/mlの濃度になるように調整し、50μgの粒子と50μlの試料を混合し、37℃で15分間インキュベートした。反応後、混合液を２mlの測定溶液中に加え、蛍光強度を測定した。蛍光強度は値が安定する15分後に測定した。菌体濃度が０のときに得られる蛍光強度を100%として、各濃度における相対蛍光強度を求めた。その結果、10^4 cells/mlでは75%、10^5 cells/mlでは67%と濃度を増加させるとともに相対蛍光強度も減少し、濃度と相対蛍光強度の減少値には相関関係が成り立つことが示された。以上のことから、FITC標識抗体固定化磁性細菌粒子を用いてバクテリアの検出が可能なことが示された。

1) N. Nakamura, et al.: Anal. Chem., 63, 268 (1991)

1B32

各種フォスフォリパーゼDによる油水界面リン脂質単分子膜加水分解反応の比較

京都大学農学部　○近藤徹弥　垣内隆　千田貢

Comparison of the Hydrolysis of Phospholipid Monolayer by Various Phospholipase D at the Oil/Water Interface

T.Kondo, T.Kakiuchi, and Mitsugi Senda (Kyoto Univ.)

1．目的　春の大会では、ニトロベンゼン（ＮＢ）／水界面に形成されたフォスファチジルコリン（ＰＣ）単分子膜のピーナッツ由来フォスフォリパーゼＤ（ＰＬＤ，EC.3.1.4.4）による加水分解反応を、(1)酵素の界面への拡散律速吸着と、(2)界面での酵素－基質複合体形成を仮定するミハエリス－メンテン型の反応機構を組合せた酵素反応モデル（モデル１）を用いて解析できることを報告した[1]。今回は、植物及び細菌由来各種ＰＬＤに対象を広げ、これら酵素のＮＢ／水界面単分子膜の加水分解反応を比較したので報告する。

2．方法　吸着法によりＮＢ／水界面にＰＣを吸着配向させて単分子膜を作成した。単分子膜作成後、水相をＰＬＤを含む水溶液（pH5.2）に交換した。ＰＣ単分子膜のＰＬＤによる加水分解反応を、界面電位差Δφ（界面にｌｉｐｉｄの無い系での零電荷点を基準、水相側を正）を規定した条件下で、電気二重層容量の変化を指標として追跡した[2]。

3．結果　モデル１に基づいた数値計算の結果は、加水分解の経時曲線の傾きの最大値Ｖが酵素の吸着過程よりも界面での酵素反応を反映することを示した。そこで、Ｖを用いてＰＬＤによる加水分解反応に及ぼす各種要因の影響を調べた。図１に各種ＰＬＤの電位依存性を示す。植物由来としてキャベツ（ＣＡ），ピーナッツ（ＰＥＡ）、細菌由来としてStreptomyces chromofuscus（ＳＴＣＨＲ）のＰＬＤを用いた。ＣＡはΔφ=-190mVから10mVの範囲にわたって活性は最大であった。ＰＥＡは-40から10mVで最大となり、ＳＴＣＨＲは、-90mVで鋭いピークを示した。至適電位における蛋白質モル当たりの加水分解活性は、ＰＥＡに対しＳＴＣＨＲは約20倍高かった。

Ca^{2+}のない系に比べ50mM Ca^{2+}存在下では、ＰＥＡ ＰＬＤのＶは約1.8倍に増大した。一方、ＳＴＣＨＲでは約3倍となり、ＳＴＣＨＲの方がより顕著なCa^{2+}依存性を示した。

ＰＥＡおよびＣＡ由来のＰＬＤの場合、単分子膜は約70％までしか加水分解されないのに対し、ＳＴＣＨＲ由来ＰＬＤでは90％以上加水分解が進行した。

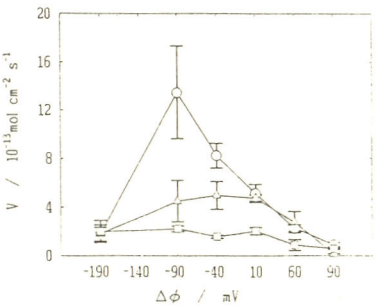


図1　各種ＰＬＤの電位依存性
○：ＳＴＣＨＲ，△：ＰＥＡ，□：ＣＡ

1)近藤徹弥、垣内隆、千田貢　1991年電気化学春季大会講演要旨集、P135

2)Tetsuya Kondo, Takashi Kakiuchi and Mitsugi Senda, Biochim Biophys. Acta, in press

1B33

Alcaligenes faecalis 由来のブループロテインとNIRのEC反応

（＊東大先端研、＊＊東大農、＊＊＊埼玉工大）○岩崎弦＊、門井秀夫＊＊＊、鈴木正康＊、民谷栄一＊、内山俊一＊＊＊、別府輝彦＊＊、鈴木周一＊＊＊、軽部征夫＊

Electrochemical Catalytic Behavior of Copper Containing Proteins from Alcaligenes faecalis

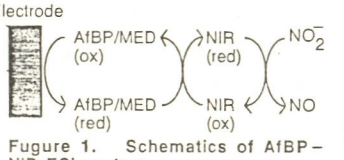
Y.Iwasaki*, H.Kadoi***, M.Suzuki*, E.Tamiya*, S.Uchiyama***, T.Beppu**, S.Suzuki***, I.Karube*,(*RCAST Univ. of Tokyo, **Dept. of Agric. Univ. of Tokyo, ***Saitama Inst. of Tech.)

目的：演者らは亜硝酸還元菌Alcaligenes faecalis strain S-6由来の銅タンパク質(AfBP)と呼吸鎖中でAfBPと電子授受を行う亜硝酸還元酵素(Nitrite Reductase (NIR)、NO_2^- → NO + e^-,Fig-1)に着目してタンパク質を機能素子として用いるための一連の研究を行っている。前回、NIR－メディエーター－基質系でカタリティックな電流が得られることを報告した。今回、この系(Fig. 1)の反応速度について検討した。

方法：NIR、AfBPは培養した菌体から精製した。電気化学測定はAg/AgCl電極を参照電極、塩橋で分離した白金線を対極とし３電極法で行った。作用極には多結晶金(φ1または2mm)、Pyrolytic Graphite Edge (PGE, φ2mm,日立化成工業)電極を用いた。作用極は酸化アルミニウムで研磨し表面を鏡面としたものを用いた。サンプル溶液の上方を窒素置換により酸素を除去し25° Ｃで行った。

結果：電極反応が速いメチレンブルーをメディエーターとして用い、基質濃度の逆数に対してスキャンレート5mV/secでカタリティック電流の定常値の逆数をプロットして求めた見かけのKm値は1.6mMであった(Fig. 2)。これは、均一系で得られた値(74μM)と異なる。

一方AfBPをメディエーターとして用いた場合、サイクリックボルタモグラムは、酸化方向のピーク電流は消失したが還元方向の（カタリティック）電流は定常値を示さなかった(Fig. 3)。基質濃度が飽和になる条件で、酵素濃度を高くしてもカタリティック電流は変化せずAfBPをメディエーターとして用いた場合にはNO_2^- とNIRの酵素反応よりも電極反応やAfBPとNIRの反応が律速になることが示唆された。



Fugure 1.　Schematics of AfBP–NIR EC' system

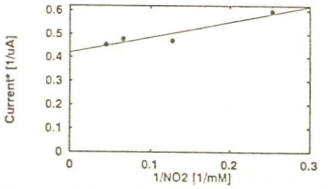


Figure 2. Double reciprocal plot of catalytic current vs. substrate concentration for NIR

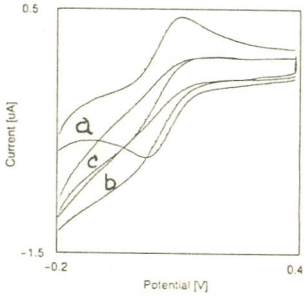


Figure 3. Cyclic voltammograms of AfBP in 10 mM MES buffer containing 1M KCl as supporting electrolyte. Solution conditions:(a) AfBP 676 μM, NIR 2.2 μM; (b) AfBP 554 μM, NIR 1.8 μM, NO_2^- 2.54 mM; (c) AfBP 495 μM, NIR 11.3 μM, NO_2^- 2.27 mM.

生物学的窒素固定および電気化学のハイブリッドプロセス

1B34

北海道大学　触媒化学研究センター・能登谷玲子、延与三知夫

Hybrid Process of Biological Nitrogen Fixation and Electrolysis

Reiko Notoya, Michio Enyo (Hokkaido Univ.)

1．目的。　窒素分子を固定することでよく知られている Azotobacter を用いて窒素分子を活性化し、電解によって得られる水素原子を作用させて、アンモニアを得ることの可能性をしらべた。

2．方法。　市販の Azotobacter Vinelandii を電解液中に分散した。電解液は、0.01 ～ 1.0 mol/l の塩化カリウム、過塩素酸、ホウ酸等の水溶液である。試験電極室の気相は１気圧の窒素であり、窒素の気泡で撹拌した。試験電極として白金黒付白金及び炭素素材の電極を用いた。一定時間、定電流電解を行い、電解液中に生成されるアンモニアの濃度をアンモニア電極およびネスラー試薬を用いた比色法により、観測した。

3．結果。 i　電解しない場合のアンモニアの発生

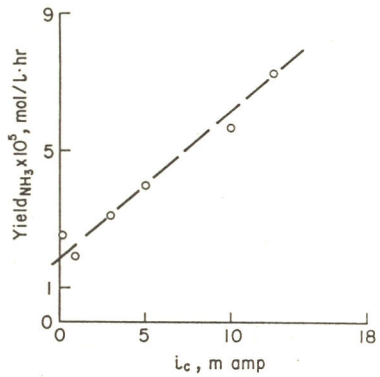
Azotobacterを 1 mol/l の KCl 溶液中に約 1gr/l の濃度で分散し、25±1℃に於て一定時間、空気中に放置した後、溶液中のアンモニアの濃度を測定した。Azotobacter の濃度、その他の実験条件は、下記のiiの実験においても同様である。$[NH_4^+]$は $8.3\pm0.8\times10^{-6}$ mol/l であり、この値は、放置時間の長さには、ほとんど無関係であることがわかった。また、同様の観測を 0 ～ -1℃において行った場合、$[NH_4^+]$は5 ～ 6×10^{-7} mol/lとなった。それ故、これらの条件下では、Azotobacter の作用は停止しているが、細胞中に既にふくまれているアンモニアが、溶液中に溶出しているとおもわれる。さらに、室温においては、一定時間（数十分から一時間）を過ぎると、ほぼ、全て、アンモニアは溶出し終わると考えられる。ただ、温度が零度付近においては、この溶出は、非常に遅くなる。

ii 電解によるアンモニアの発生

Pt/Pt 電極を用いて、1 mol/l KCl_{aq} 中で行った結果を図１に示す。図１は、定電流電解に用いた電流値に対する、電解液中のアンモニアの濃度の、電解時間、１時間当りに割り付けた値の関係を示す。この図から、アンモニアが、電流値に、ほぼ、比例して発生していることがわかる。　炭素素材の電極においても、アンモニアの発生かみとめられた。また、他の二つの電解液においても、同様の結果が得られている。

結論として、Azotobacter は気相の窒素を原子状に解離し、これと電解により電極に吸着した水素原子が反応し、アンモニアが発生することが、実験的に示された。

図1



特2B01

細胞系電気化学の展開 — 細胞成長過程の計測と制御

東京農工大学応用生物工学　松岡英明

Development of Electrochemistry in Cell System - Measurment and Control in Cell Growth Process

Hideaki Matsuoka (Dept. Biotechnology, Tokyo Univ. Agricul. Technol.)

1. 緒言

細胞レベルで計測や制御をする場合、通常は十の何乗個の細胞集団を対象とすることが多い。例えばバイオアッセイでは、細胞の生死を指標にする場合が多く、その際、細胞が十分観測し得る数にまで増殖するためには長時間を要することになる。しかし、細胞一個での生死の測定が十分高感度で出来るならば、結果を得るまでに要する時間は著しく短縮される。のみならず、細胞レベルでの動的挙動解析から、単なる生死の判別以上の多くの情報が得られる可能性がある。例えば、細胞の成長過程を考える場合、従来は細胞集団と一個の細胞とで本質的な差はないと考えられてきたが、最近細胞密度や細胞同士の影響が無視できないようだとの知見も得られるようになっており、このような観点からも細胞レベルでの計測と制御の重要性がクローズアップされてきている。ここでは、細胞電気化学の観点から特に細胞電位測定に関わる実験例を紹介する。

2. 神経細胞の成長過程

神経細胞は分化して神経線維を伸ばし、やがて他の細胞とシナプスを作る。この過程を制御しているものは何か。相手細胞から分泌される化学物質の濃度勾配、物質的な凹凸、下地（培養器や組成）に形成される高分子マトリックスや特定の認識分子の存在、電場などが考えられている。

神経細胞の成長過程を指標とした成長あるいは分化因子のスクリーニングシステムの確立の為にも、また、神経線維の伸長を自由に制御し神経細胞ネットワークを形成させるためにも、これらの制御因子を影響を明らかにする事が重要と考えられている。演者らは、培養神経細胞PC12h-AG8について実験を続けてきたが、細胞密度によって本質的な違いが現れてくることを見いだした。すなわち、孤立細胞実験用マルチウェルを試作し、多の細胞の影響を全く除外して解析できるようにした結果、神経線維を維持させる為には他細胞の存在が不可欠であることが明らかにされた。この理由について更に詳しく調べた結果、単に細胞から分泌された成分のみでは十分ではなく細胞が共存することが重要であるようである。いずれにしても、細胞の状態をリアルタイムで評価することが不可欠であり、その第一候補が細胞電位である。

3. カビ菌糸の成長過程

カビ菌糸の一本の成長価値をリアルタイムで追跡することによって、カビ活性の評価が迅速に行えることが原理的に示され、さらに、その自動システムの開発が進められている。顕微鏡下で、適当な菌糸一本に着目し、成長に伴う菌糸先端の移動をＴＶ画面上で自動的に追跡するもので、例えば抗カビ剤との接触や、それを除去した後のフラッシングなど一連の操作の過程で動的な成長挙動を計測する。これによって抗カビ剤の活性評価が数時間以内で出来るようになった（従来数日間）。同時に、細胞レベルの画像解析により作用機構を示唆する結果も得られるようになった。この他従来、集団として観察していたのでは見過ごされていたと思われる、カビの生理生態についての新しい知見も続々得られつつある。更に、迅速な動的解析を行うためには、細胞電位等が有用と考えられている。

4. 酵母細胞の出芽過程

細胞の成長方向を制御する実験の一例として酵母細胞出芽方向の電場制御を試みた。出芽のタイミングをそろえる為に温度感受性の変異株cdc35及びcdc28を用いた。各々高温では細胞周期のG1期中の一定の時期に固定され、温度を下げると同時に細胞周期がスタートし、Ｓ期に入りやがて出芽する。パルス電場下で調べた結果、出芽方向は電場の方向に偏ることが見い出された。更に細胞の形状（回転楕円体）を考慮して調べたところ、もともと曲率の大きい部位で出芽しやすく、この傾向と電場の影響とが競合していることが示された。

5. 細胞表面電位分布の計測

細胞の表面電位は、細胞の生死や活性と密接に関連していると考えられ、また、電場制御を試みる場合は実際どの程度の電場が細胞にかかっているかを見積る必要があり、これらのことから、細胞表面電位の測定技術の開発が望まれる。膜電位感受性色素と呼ばれる一群の蛍光色素は、その分子機構は不明な点が多いながら、興奮性の細胞や組織でしばしば用いられている。そこで、上述の神経細胞、カビ菌糸、酵母細胞などの計測及び制御に際して、これらの蛍光色素の利用を考えた。一例として酵母出芽過程に、カビ胞子の出芽過程に適用したとしよう、出芽、ないし発芽に伴って、その部分の蛍光強度が減少（膜電位としてはより負の方向へ変化）することが認められた。具体的な電位の値と対応させるためには、その測定原理に立ち帰って、適当な検量線を作製する必要がある。

6. 結言

以上述べてきた細胞電位計測は、直接電極との電子の授受を伴うものではないが、細胞の状態を評価する電気化学的指標としては最も基本的なものと考えられ、また細胞活性とも密接に関連した情報を与えてくれる可能性が高い。特に電場制御機構を解析するためには細胞表面に実際、どの程度の電場が生じているかを知ることが不可欠である。演者らは、こうした点に応える為に、膜電位の光学測定の見直しと、種々の細胞への適用法を検討している。

2B04

シラノール、ゲルマノール、シロキサン、ゲルモキサンの電気化学

（学習院大理）○岡野光俊、持田邦夫

Electrochemistry of silanols, germanols, siloxanes, and germoxanes

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

（目的）有機ケイ素化合物や有機ゲルマニウム化合物の電気化学は、ポリシラン合成等のごく一部に関しては新機能性材料としての重要性により研究されているが、他の多くの化合物に関してはほとんど研究されていない。学問としての重要性を鑑みるに、基本的な化合物に関する情報を早急に集める必要がある。そこで、今回はアルコールの類似体であるところのシラノールおよびゲルマノールを中心にその性質を調べた。

（方法）サイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）およびバルク電解を行なった。生成物の分析には、主にＧＣ－ＭＳおよびＨＰＬＣを用いた。支持電解質にはテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム、溶媒にアセトニトリル、電極には白金を用いた。

（結果）酸化電位の測定結果を表１に示す。炭素の系では、ベンゼン環のπ電子、酸素のｎ電子、それら以外の電子に分けて考え、$PhCH_2OH$ の酸化電位が$PhCH_3$ に近いことより、ベンゼン環から電子が奪われるとされている。ケイ素の化合物では、ベンゼン環がついたものでも2.11 Vである。もともとベンゼンは安定な分子でありほとんど酸化されない。ところがトルエンになると軌道準位が昇位して、酸化電位も1.94 Vになる。従って、ケイ素化合物では、この様な昇位が小さいと結論できる。このことは、ケイ素とフェニル基の間の結合距離が長く相互作用が小さいこととも対応している。また、表１に示した全てのケイ素化合物は、互いに非常に近い酸化電位を示す。このことより、$PhMe_2SiOH$ においてはHOMOやnext HOMO などがかなり接近していると考えられる。$PhMe_2SiOH$ では、ベンゼン環から電子が奪われるとは結論できない。

最も安定な化合物であるPh_3SiOH とPh_3GeOH についてバルク電解を行なったところ、生成物としてPh_3SiFとPh_3GeFが得られた。別の実験においてケイ素やゲルマニウムのラジカルは支持塩からフッ素を引抜かないことがわかっているので、電解酸化であることを考慮すると、反応中間体はケイ素やゲルマニウムのカチオンである可能性が高い。

アルコールの電解酸化では、ＣＶ上のピークとしてまたバルク電解の生成物として、置換基の一つとれたケトンが得られる。シラノールやゲルマノールの電解では、ケトンに相当するシラノンやゲルマノンは、これまでのところ得られていない。

Table 1 Oxidation potentials (V vs. Fc/Fc^+) of alcohols, silanols, and their related compounds

$PhCH_3$	$PhCH_2OH$	MeOH	
(1.94)	(1.82)	(>2.5)	
$PhMe_2CH$	$PhMe_2COH$	Me_3COH	
(1.89)	(1.87)	(2.51)	
$PhMe_2SiH$	$PhMe_2SiOH$		
(2.11)	(2.17)		
$PhEt_2SiH$	$PhEt_2SiOH$	Et_3SiOH	Et_3SiH
(2.11)	(2.16)	(2.14)	(2.33)

2B05

ＴＥＭＰＯをメディエーターに用いたＳＰＥ電解法によるベンジルアルコールの酸化

（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*

Electrooxidation of Benzyl Alcohol on SPE Electrode with TEMPO as Mediator

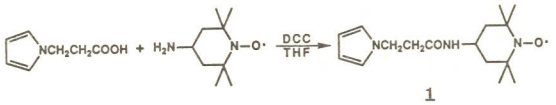
M. Yasuzawa*, K. Kan*, A. Kunugi*, Z. Ogumi**, Z. Takehara** (*Tokushima Univ., **Kyoto Univ.)

１．目的　イオン交換膜上に電子導電性物質を結合一体化させたＳＰＥ電極を用いる電解法では、支持電解質を加える必要がないという特徴をもっている。前回、Ｎ－オキシラジカルを持つ2,2,6,6-テトラメチルピペジニル-1- オキシ（ＴＥＭＰＯ）がベンジルアルコールのＳＰＥ電解酸化においてメディエーターとして有効であることを報告した。[1] 本研究では、ＴＥＭＰＯを末端に有するＮ－置換ピロール誘導体（１）を合成し、ＳＰＥ電極表面に電解重合により固定化したＴＥＭＰＯ修飾ＳＰＥ電極を用いて、ベンジルアルコールの酸化を行ったので報告する。

２．方法

１）ＴＥＭＰＯ修飾ＳＰＥ電極の作製

修飾材料、１、は下記に示す反応スキームに従い合成した。



1

ナフィオン３２４の片面に白金を無電解メッキさせることにより作製したＰｔ－ＳＰＥ電極をＳＰＥ電解用セルに挟み、対極室に化合物、１、及び支持電解質（$n\text{-}Bu_4NClO_4$, $n\text{-}Bu_4NBF_4$, Et_4NOTs）を溶媒アセトニトリルに溶解させた液を入れ、作用極室には硫酸水溶液を加え、10～100mV/sの走査速度で、0.2～1.2V (vs. Ag/0.1 M Ag^+)の電位範囲をサイクルさせることにより作製した。参照極(Ag/0.1 M $AgNO_3$ in MeCN)は対極室に差し込んだ。

２）ＴＥＭＰＯ修飾ＳＰＥ電極を用いた電解

ベンジルアルコールの酸化は、室温下、アセトニトリルを溶媒に定電流電解で行った。得られた電解生成物はガスクロマトグラフにより分析した。

３．結果　ＴＥＭＰＯ修飾ＳＰＥ電極作製時における支持電解質の影響を調べた結果、支持電解質に$n\text{-}Bu_4NClO_4$を用い、作製した電極はベンズアルデヒドの生成に対する電流効率、収率ともに最も高い値を得た。表１に今回のように１を固定した場合ＴＥＭＰＯを溶液に溶かした場合、ＴＥＭＰＯ無の場合の結果を示す。１を固定した電解では電流効率、収率ともにＴＥＭＰＯのみを溶液に溶かした場合よりも減少した。これは、膜内に固定された１が基質の拡散を妨げるためと思われる。

表１　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	２１	６２	３３
ＴＥＭＰＯ	４９	９３	５２
１	４０	８１	５０

a）電解電流密度：２０mA/cm^2，通電量：２Ｆ／ｍｏｌ

１）安澤他、電気化学秋期大会要旨集、p5 (1990)

2B06

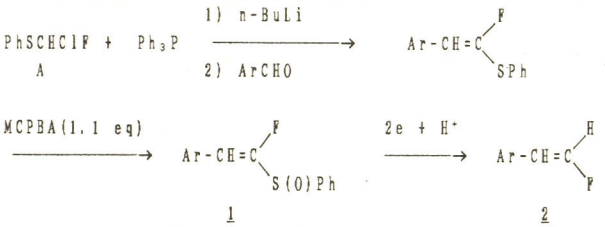
α－フルオロビニルスルホキシドの電解還元反応

徳島大学工学部・森　伸也，椚　章，愛媛大学機器分析センター・坂本克治，宇野英満

Cathodic Cleavage of 1-Fluoro-1-phenylsulfinyl-2-arylethenes

S. Mori*, A. Kunugi*, K. Sakamoto**, H. Uno** (*Tokushima Univ.,** Ehime Univ.)

目的　有機硫黄化合物の特性を利用した有機合成反応は機構および合成の観点から非常に興味がある。クロロフルオロメチルフェニルスルフィド（Ａ）はジクロロフルオロメタンから合成することができるので、それを用いて、フェニルフッ化ビニルスルホキシド類を合成し、脱硫すれば有用なフルオロオレフィンが得られる筈である。この様なフッ素を残した形で脱硫する有機合成に、電解還元法の適用が考えられる。本研究では、下記のようにＡから標題の化合物、１－フェニルスルフィニル－１－フルオロ－２－アリールエテン（1）を合成し、この含フッ素有機硫黄化合物の電解還元脱硫反応を調べた。



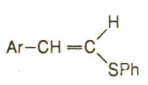
1　　2

方法　マクロ電解では基質約 0.5 mmolを精秤し、0.1 M Bu_4NBF_4を含む25cm³ のアセトニトリルに溶解し、作用極にHgプール電極を用い、第１波の還元電位で定電位電解を行った。電解生成物の分析はNMR、GC/MSで行った。

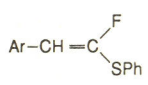
結果　アセトニトリル中における第一波の還元電位での定電位マクロ電解の結果は表に示すように、プロトンドナーとしてフェノール、酢酸、安息香酸の存在下では脱スルフィニル生成物、2はアリール基の種類に依存して２３～７０の収率で得られた。さらに、アリール基の種類によっては、2以外にスルフィニル基がスルフィド基に還元した4や4のフッ素が脱離した3が得られた。クーロメトリーによるｎ値はほぼ３であった。このことは脱離したフェニルスルフィニル基がさらに還元されていることを示唆している。実際にベンゼンチオールが得られた。この様に、末端にフッ素原子を有するオレフィンを得ることができた。

Table.　Macroelectrolysis of 1 at 1st. reduction potential on Hg pool cathode in MeCN / Bu_4NBF_4

Subst.	Proton donor	n-Value	Product(yield/%)		
1a	PhOH	3.1	2a(58)		
1b	"	3.0	2b(70)		
1c	"	3.0	2c(70)		
1d	"	3.1	2d(26)	3d(11)	
1e	"	3.0	2e(28)	3e(21)	
	AcOH	2.4	2e(23)		4e(50)
	PhCOOH	3.9	2e(27)		4e(28)
1f	PhOH	2.6	2f(47)	3f(7)	4f(23)



3



4

a : Ar = p-MeO-C_6H_4
b : Ar = p-Tol
c : Ar =
d : Ar = Ph
e : Ar = p-Ph-C_6H_4
f : Ar = p-Cl-C_6H_4

2B07

電気刺激応答機能をもつ導電性高分子の作成と電気化学的挙動

（室蘭工大）　○高野信弘・今成裕子・菱沼貴志・武田新一・竹野　昇

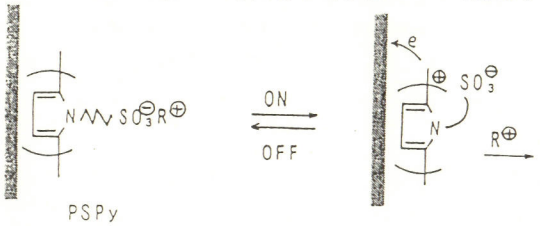
Electrochemical Behavior of Electrostimulus Response Conducting Polymer

N.Takano, Y.Imanari, T.Hisinuma, S.Takeda, N.Takeno (Muroran Inst.of Tech.)

1.　近年、導電性高分子は、単に電流を流す新素材として見るだけではなく、電子移動によって何らかの仕事をさせようとする機能性材料として注目されている。また、導電性高分子への機能の付与は、モノマーの分子レベルで自由に設計でき、技術的にも比較的容易に行なうことができる。

一方、バイオセンサなど、生体系への電気化学的手法の導入が盛んに行なわれており、電気化学的により有効な素材の開発が期待されている。

そこで本報では、電気信号の刺激による神経伝達物質の放出システムや生体局所における薬物の徐放システムへの適用を目的として、外部電気信号によって分子切断を行なう導電性高分子(PSPy)を分子設計し、電気化学的挙動について解析した。



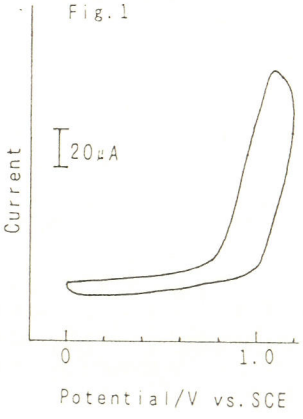
PSPy

2.　電解重合およびサイクリックボルタンメトリー(CV)はアルゴン脱気した後、 0.1M TBAFを含むアセトニトリル、含水アセトニトリル、さらに、0.1M NaCl水溶液中で行なった。 また、被覆基板電極は白金を、参照極はＳＣＥを使用した。

3.　合成されたモノマーは、無水の有機溶媒にはほとんど溶解しなかった。しかし、水が含まれる有機溶媒ならば溶解した。図１に示すように、0.1M NaCl水溶液中におけるCVからモノマーが1.1V付近で電解酸化されることが明らかになった。これはＮ位が置換されたピロール環の酸化電位と類似しており、ピロール環の電解重合を示唆するものである。

実際の電解重合において、水溶液中では電極表面上に高分子膜の形成が見出されなかった。また、２０％の水を含むアセトニトリル中では黒色の薄膜が形成されたが、強固なものではなかった。この挙動は、形成された高分子PSPyの分子量が小さいために溶液中に溶解することにより起こるものと考えられる。さらに、水に溶解したモノマーを白金電極上にキャストし、乾燥したものを非水系の 0.1M TBAFを含むアセトニトリル中で電解するならば、比較的強固な黒色の薄膜が電極上に形成された。

Fig.1



2B08

フッ化物イオンによる陽極置換反応の促進効果（２）
有機硫黄およびセレン化合物の位置選択的陽極アルコキシ化

（東工大・総合理工）○淵上寿雄・矢野秀俊・Surowiec Kazimierz・昆野昭則・野中　勉

Fluoride Ion Promoted Anodic Substitution (2)
Regioselective Anodic Alkoxylation of Organic Sulfur and Selenium Compounds

T. Fuchigami, H. Yano, S. Kazimierz, A. Konno, and T. Nonaka (Tokyo Institute of Tecgnology)

1。　目的：陽極置換反応は有機電極反応の特徴的な反応の１つであり、とくに有機窒素化合物の陽極メトキシ化は広く合成化学に利用されている。[1,2] これに対し、有機硫黄化合物ではスルホキシドや炭素－硫黄結合の開裂が先行するため陽極置換反応はほとんど知られていない。最近、演者らは式１に示すようにトリフルオロメチル基（R_f=CF_3）がスルフィドのα－メトキシ化を促進することを見出し報告した。[3]

(Scheme 1)

$$ArSCH_2R_f \xrightarrow{-e} ArSCH_2R_f^{+\cdot} \xrightarrow{-H^+} ArS\dot{C}HR_f \quad (\underset{\sim}{C})$$

$$\xrightarrow{-e} ArS\overset{+}{C}HR_f \xrightarrow[MeO^-]{} ArSCH(OMe)R_f$$

本反応はカチオンラジカル（$\underset{\sim}{C}$）からの脱プロトン化過程が律速でありR_f基がCF_3よりも電子吸引性の弱いCHF_2, CH_2F, CH_2CF_3基では反応がほとんど進行しなくなること、ベンゼン環上に電子供与性基を導入すると反応が抑制されることなど種々の制限があった。[4] これに対し、系内にフッ化物イオンを存在させると反応が著しく促進され、アルコキシ基を硫黄のα位に位置選択的に効率よく導入出来ることを見出した。[5] さらに本反応を有機セレン化合物に拡張したところ同様の置換反応が効率よく起こることが分かったので報告する。

2。　方法：スルフィド1またはセレニド2　1.5 mmolを0.34 mmol dm^{-3} Et_3N･3HF/ROH(R=Me,Et)中で無隔膜セルを用い白金電極で定電流電解した。反応はGCまたはTLCで追跡し原料がほぼ消失するまで通電した。

3。　結果：いずれもEt_4NOTsを支持塩とする従来法(A)にくらべF^-存在下(B)法では高い収率でアルコキシ体3が得られた。従来法では反応がほとんどあるいは全く進行しなかった1aや1cからアルコキシ体が良収率で得られたことは注目に値する。また、セレニドでもF^-存在下では炭素－セレン結合開裂や二量化などの副反応が抑制され、アルコキシ化が促進され主反応となることが分かった。セレニド類の陽極置換反応は全く知られておらず本反応が最初の例といえる。

Table 1.

$$PhXCH_2R_f \xrightarrow[MeOH]{-2e-H^+} PhXCH(OMe)R_f \ \underline{3} \quad (X=S,Se)$$

Substrate No.	X	R_f	Supporting electrolyte	Charge Passed (x96480C/mol)	Yield of 3 (%)
1a	S	CH_2F	A	3.5	0
			B	3.5	63
1b	S	CHF_2	A	10.0	19
			B	5.1	98
1c	S	CH_2CF_3	A	10.0	trace
			B	3.5	74
2a	Se	CF_3	A	7.0	3a)
			B	17.0	64

a) PhSeSePh and $PhSeC_6H_4SeCH_2CF_3$ were formed.

References

1) T. Shono et al., J. Am. Chem. Soc., 103, 1172 (1981).
2) T. Fuchigami et al., J. Org. Chem., 52, 5489 (1987).
3) T. Fuchigami et al., J. Org. Chem., 56, 137 (1991).
4) T. Fuchigami et al., Tetrahedron, 47, 625 (1991).
5) T. Fuchigami et al., J.C.S.Chem. Commun., 1991, 1027.

銅錯体を電極触媒とするCO_2の電解還元

2B09

（東工大・総理工）○藤原弘貴・昆野昭則・渕上寿雄・野中　勉

Electrochemical Reduction of CO_2 in the presence of Cu Complexes

H.Fujiwara,A.Konno,T.Fuchigami,T.Nonaka(Tokyo Institute of Technology)

1.目的　二酸化炭素の還元において、直接二酸化炭素を還元するための高い過電圧を克服するために、電極触媒として、Ru,Re,Rhなどの有機金属錯体が使用され、ギ酸、一酸化炭素を効率よく生成することが数多く報告されている。また一方、銅電極は二酸化炭素の直接電解還元において他の電極と異なり、炭化水素を選択的に生成する特異的な電極として知られている。そこで本研究では、銅の錯体を使った二酸化炭素の電解還元について報告する。

2.方法　本研究で使用した銅錯体のうち、$HOCO_2Cu(PPh_3)_2$, $PhOCu(PPh_3)_2$は文献[1]により合成、それ以外のものは塩化銅(Ⅱ)に直接配位子を加えて調製した。CV測定は、電解液としてﾃﾄﾗﾌﾞﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑﾌﾞﾛﾐﾄﾞ(TBAB)あるいはﾃﾄﾗﾌﾞﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑﾃﾄﾗﾌﾙｵﾛﾎﾞﾗｰﾄ(TBAF)のCH_3CN溶液あるいはDMF溶液、電極として0.1cm^2のPtを用い、掃引速度100mV/secで行った。電解は定電位(-2.0V vs.SCE)で行った。還元生成物の同定はGC,HPLCにより行った。

3.結果　$HOCO_2Cu(PPh_3)_2$のTBAB/CH_3CNにおけるCVの結果をFig.1に示す。Fig.1よりCO_2を吹き込むことによって、還元電流の増加が認められた。また、-0.5V付近に酸化ピークがみられるが、これは還元により電極上に析出したCuの溶出によるものと考えられる。この電極上への析出は過剰の配位子を加えることにより幾分抑制されることがわかった(Fig.2)。さらに、この抑制効果は配位子の種類により異なることもわかった。これらの結果を基にして、やや過剰（Cuに対して５倍当量）の配位子の存在下でマクロ電解を行った。その結果、CO_2の還元生成物としてギ酸、一酸化炭素が得られたが、メタンは得られなかった。

参考文献

1) T.Yamamoto,M.Kubota and A.Yamamoto,Bull.Chem.Soc.Jpn., 53,680(1980)

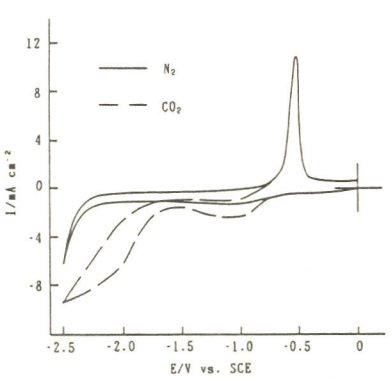


Fig.1 CV $HOCO_2Cu(PPh_3)_2$ in TBAB/CH_3CN

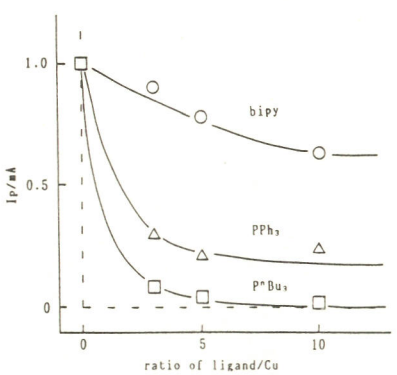


Fig.2 Effect of ligands on the peak current(Ip)

特 2B10

生物電気化学の新展開
マイクロ電極を用いた酵素・細胞反応の探索と応用

東北大学工学部　末永智一

Investigation and Application of Enzyme/Cell Reactions Using Microelectrodes

Tomokazu MATSUE (Tohoku University)

近年のﾏｲｸﾛﾃｸﾉﾛｼﾞｰ，ﾗｲﾌｻｲｴﾝｽなど微小領域と取り扱う学問技術の進展と共に，局所領域における情報収集，物質変換，ﾏﾆﾋﾟｭﾚｰｼｮﾝ，さらには新しい生物機能素子への展開に対する期待と要求が極めて強くなっている．これに答えるため，種々の手法が開発検討されているが，電気化学手法はｳｴｯﾄな系での適用可能な有効な手法である．本講演では，ｻｲｽﾞがμm程度のﾏｲｸﾛ電極を利用した酵素・細胞内反応の探索，細胞のﾏﾆﾋﾟｭﾚｰｼｮﾝ，および酵素素子への展開に関して紹介したい．

1．酵素反応の制御

ﾌﾗﾋﾞﾝ類など酸化還元部位を活性中心に含む酵素の反応を電気化学的に規制しようとする試みは，ﾊﾞｲｵｾﾝｻｰへの適用という観点から盛んに行われている．我々は，生体内に広く分布するNAD(H)の酸化還元をｺﾝﾄﾛｰﾙするために，ｼﾞｱﾌｫﾗｰｾﾞの電極反応に関して検討してきた．NAD(H)の酸化還元は直接の電極反応でも進行するが，大きな過電圧を要し副成物を伴うことが多い．しかし，ｼﾞｱﾌｫﾗｰｾﾞ薄膜被覆電極を用い，適当なﾒﾃﾞｨｴｰﾀｰを溶液中に共存させることにより，NAD(H)を円滑にしかも選択的に酸化還元することができる．[1]さらに，他のNADH依存性酵素と組み合わせることにより，各種ﾊﾞｲｵｾﾝｻｰ，ﾊﾞｲｵﾘｱｸﾀｰを構築できる（図１）．例えば，ｼﾞｱﾌｫﾗｰｾﾞとｱﾐﾉ酸ﾃﾞﾋﾄﾞﾛｹﾞﾅｰｾﾞを組み合わせることにより，溶液中の特定のｱﾐﾉ酸を酸化でき，ｾﾝｻｰに利用できる．[2]また，ｱﾙｺｰﾙﾃﾞﾋﾄﾞﾛｹﾞﾅｰｾﾞと組み合わせることによりｶﾙﾎﾞﾆﾙ類を選択的にｱﾙｺｰﾙ類に電解還元できる．[3]

2．マイクロ電極を用いた酵素素子

多数の微小ﾊﾞﾝﾄﾞ電極より構成されるﾏｲｸﾛｱﾚｲ電極表面に酵素／導電性膜を固定することにより，新しいﾀｲﾌﾟの酵素素子を作製できる（図２）．酵素の固定には電解重合により包括固定が有効である．[4]この種の素子の応答特性は，電極表面を疎水化処理し膜を薄膜化することにより大幅に改善できることが明らかとなった．[5]ｼﾞｱﾌｫﾗｰｾﾞ/ﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙ(PPy)超薄膜を固定したｱﾚｲ素子は，溶液中のNADHに感応し，on→off特性を示す酵素ｽｲｯﾁとして機能する．[6]これはｼﾞｱﾌｫﾗｰｾﾞがNADHによるPPyの還元反応を触媒し，膜を絶縁化するためである．また，ﾍﾟﾆｼﾘﾅｰｾﾞをPPyとともに固定すると，溶液中のﾍﾟﾆｼﾘﾝ濃度に依存し導電率が変化する．この変化をｱﾚｲ電極間の電流変化として捕らえることにより，ﾍﾟﾆｼﾘﾝｾﾝｻｰとなる．これは，PPyの導電性がpHに依存することを利用したものであり，反応によりpH変化を誘起するような酵素を固定すると，新しい酵素ｾﾝｻｰを作製できる．

3．マイクロ電極を用いた細胞内アンペロメトリー

単一細胞内でのｱﾝﾍﾟﾛﾒﾄﾘｰは，細胞内情報を直接かつﾘｱﾙﾀｲﾑで得る手法として有用である．このためには先端径が2-3μm程度のﾃﾞｨｽｸﾀｲﾌﾟの電極を使用する必要があるが，ｶﾞﾗｽｷｬﾋﾟﾗﾘｰ中に導電性物質を析出させることにより電極の作製が可能となった．[7]さらに先端部に白金を電析させると，細胞内酸素濃度を計測できる．[8]植物細胞のﾌﾟﾛﾄﾌﾟﾗｽﾄにこの電極を挿入し，光照射した場合の酸素還元電流の変化を図３に示した．光合成に伴う細胞内酸素濃度変化を迅速に捕らえている．応答挙動は光強度に著しく依存することから，暗・明反応の速度論的検討を行うことも可能である．また，電子伝達阻害剤，除草剤などの膜透過，細胞活動に及ぼす影響を単一細胞ﾚﾍﾞﾙで検討することも可能である．

4．マイクロ電極を用いた細胞操作

細胞を不均一電解中におくと，誘電泳動により電気力線に沿って移動する．[9]この現象を利用すると，ﾏｲｸﾛ電極を用いた細胞操作が可能となる．ｶﾞﾗｽｷｬﾋﾟﾗﾘｰ内外に金，銀などを析出させたﾏｲｸﾛﾘﾝｸﾞ・ﾘﾝｸﾞ電極に交流電圧を印加したところ，細胞が電極先端部に移動し固定された．また，ﾏｲｸﾛｱﾚｲ電極を用いた場合には，電極に沿って細胞が線状に配列した．ｱﾚｲ電極間の距離を細胞直径程度とすることにより，配列した細胞を接触させることが可能であり，細胞融合などへ展開できる．

参考文献 1) T.Matsue et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **1038**, 29(1990); K.Miki et al., *Anal. Sci.*, **5**, 269(1989). 2) H.Chang et al., *Denki Kagaku*, **58**, 1211(1990). 3) H.Chang et al., *Analyst*, **116**, 793(1991). 4) T.Matsue et al., *J. Electroanal. Chem.*, **300**, 111(1991). 5) M.Nishizawa et al., *Synth. Metals*, in press. 6) T.Matsue et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1029. 7) T.Matsue et al., Chemical Sensor Technology, Vol. 3, Kodansha (1991). 8) I.Uchida et al., *Chem. Lett.*, **1990**, 1227, 9) 鷲津, マイクロマシンと材料, シーエムシー (1991).

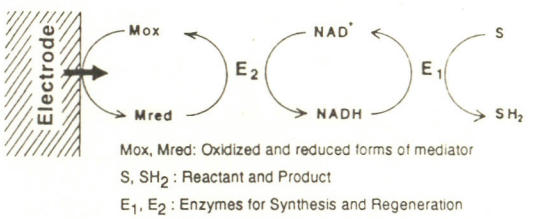


Fig. 1. Bioelectrocatalytic reaction based on regeneration of NADH.

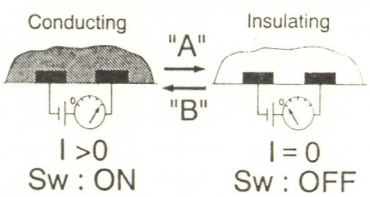


Fig. 2. Switching behavior of microarray electrode coated with conducting polymers.

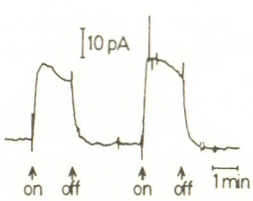


Fig. 3. Response of intracellular reduction current for oxygen upon light irradiation. On: light on. Off: light off.

2B17

耳からの音の放射発生における内耳外有毛細胞の役割

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

Relation of outer hair cells to the generation of AC-induced otoacoustic emissions.

T. Homma, T. Moriyama, Y. Hosokawa, 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る“耳音響放射”現象については、未だその詳しい発生機構及びその生理学的意義は明らかにされていないが、最近の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）を示す報告[1]、更に我々の薬物投与による外有毛細胞の選択的障害の耳音響放射への影響を調べた報告[2]などから、外有毛細胞が耳音響放射の発生に深く関与し音の受容を制御していることが示唆されている。薬物投与による外有毛細胞の障害は広範囲で起こるため、今回は限局した部位の有毛細胞を障害し、その放射発生への影響を調べた。そして前回の結果と併せて耳音響放射の発生と外有毛細胞の障害についてまとめ、外有毛細胞の放射発生への関与について検討した。

2．方　法：耳介反射正常のモルモット（250-450g）をウレタン麻酔（1.5g/kg、腹腔内投与）し、腹側より蝸牛を露出した。第2回転中央階に小孔を開けて白金微小電極を刺入して蝸牛内へ交流通電し、また同時に外耳道に純音を負荷した。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。限局した部位の有毛細胞の障害は、刺入している白金微小電極を通じて過大な交流を通電して行った。耳音響放射測定後、有毛細胞を酵素組織化学的に染色し、障害状態を観察した。

同様の操作をあらかじめ薬物（ナイトロミン40mg/kg、1回腹腔内投与）で外有毛細胞を選択的に障害した動物についても行った。

3．結　果：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、外耳道には周波数 Fc（基本波成分）及び Ft±Fc（混変調歪成分）の音が放射される。これらの成分の振幅は通電する交流あるいは負荷する純音の周波数に依存して変化し、基本波成分は図１ａの様な周波数応答を示した。過大な交流を通電すると通電部位周辺の外有毛細胞だけが障害されるが、時には内有毛細胞にまで障害が及ぶ場合や通電部位の基底膜に孔が開く場合もあった。周波数応答曲線にはｄｉｐが現れ、障害程度が大きくなるにつれて振幅が小さくなっていったが、周波数依存性は保たれていた（図１ｂ）。一方、薬物で外有毛細胞を障害すると、放射の振幅は減少し周波数に関係なく一定値を示すようになる（図１ｃ）。外有毛細胞が既に消失している動物に過大交流を通電した場合、周波数応答曲線はその前後で殆ど変わらなかった（図１ｄ）。これらの結果から、放射の発生には通電部位の外有毛細胞が深く関与しており、また通電部位から離れた外有毛細胞の寄与も考えなければならないことが明かとなった。

将来的にはこうした放射の発生状態によって、内耳の有毛細胞の状態を非侵襲的に検査することが可能と思われ、本研究のような動物実験による基礎的な研究は重要と思われる。

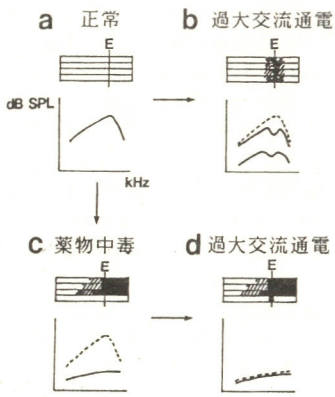


図１　基本波成分の放射特性と外有毛細胞の障害

【文　献】

1) H.P.Zenner, Hear.Res., 22, 83-90 (1986).

2) 本間ら，1990年電気化学秋季大会講演要旨集、p.36(1990).

2B18

アメフラシえら引き込み運動の光学計測と解析

前田満雄,山田訓,中島道夫,塩野悟(三菱電機中研),松本健司(北大薬学部)

Optical Recording and Analysis of Aplysia Gill-Withdrawal Reflex

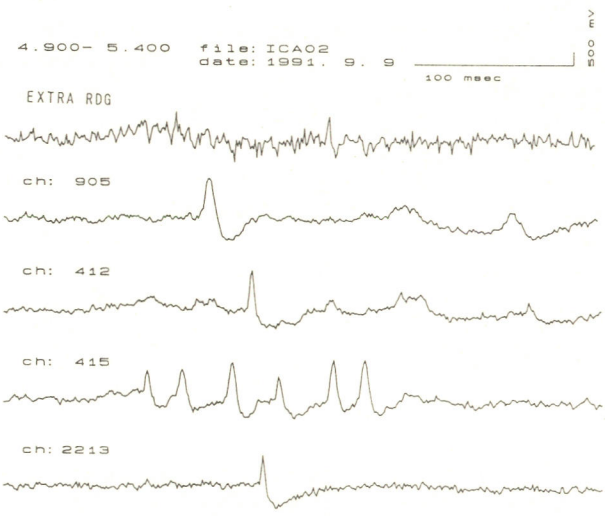
S.Shiono,S.Yamada,M.Nakashima and K.Matsumoto (Mitsubishi Elec. CRL., Hokkaido Univ., Pharm. Dept.)

演者らはアメフラシを実験動物として、神経回路網レベルの学習メカニズムを明かにしそのモデル化を図る研究に取り組んでいる。具体的には水口刺激により誘起されるえら引き込み反射を制御する神経回路網を研究対象としてきた。前回までの本大会では、神経回路網の活動計測を可能とする光学多点同時計測装置の性能、およびそれにより得られる多数個のニューロンの活動電位時間列の情報論的解析法と適用結果について報告してきた。

今までの光学計測では、水口感覚ニューロンの活動を測定することはできなかった。そのため、細胞外電極による感覚ニューロン測定を光学計測と併用してその欠点を除くことを試みた。細胞外電極は光学計測チャンバーの横上方向から入れ、感覚ニューロンのクラスター上に置いた。このようにして得られた電気生理と光学計測の同時測定例を右図に示す。最上段のトレースが細胞外電極による感覚ニューロンの活動測定を示している。またその下の４本のトレースは光学トレースで、活動電位が同時に検出されたものを示す。

情報論的解析法についても、今までの相互情報量の問題点であった前シナプスニューロンの活動に対する依存性を取り除き、シナプス強度の変化のみを抽出できる概念として通信容量を使った解析法を検討している。

今回の発表では以上二点の試みについて報告する。



図．電気生理と光学計測の同時測定例

2B19 神経細胞の線維出現挙動に対する同種細胞間相互作用と成長因子の効果

東京農工大学応用生物工学　○数野　康、堀江琢二、吉岡和晃、根本泰行、松岡英明

The Effect of Coexisting Cells and Neurotrophic Factors on Neurite Projection

Yasushi Kazuno, Takuji Horie, Kazuaki Yoshioka, Yasuyuki Nemoto, Hideaki Matsuoka

1. 目的　神経細胞は神経栄養因子等の成長促進効果により分化を誘導され、神経線維を伸長させる。しかし、培養神経細胞(PC12h-AG8)の孤立細胞及び多細胞培養系を用いた実験により、同種細胞間において神経線維伸長に対する相互作用が示唆された。本研究では、この未知因子の性質を検討する為、この未知因子が第一に作用すると考えられる神経成長因子受容体(Nerve Growth Factor-Receptor:NGF-R)の関与について調べた。

2. 方法　NGF-Rの関与を明らかにする為、抗NGF-R抗体を用いた孤立細胞培養実験を行った。すなわち、2～3日間培養に用いた培地上清を分取し、新しい培地と1：1の割合で混合し、孤立細胞培養に用いた。この混合培地に抗NGF-R抗体を1μg·ml^{-1}の濃度で添加し、NGF-Rをブロックした条件下で神経線維の出現を調べた。評価の指標として神経線維出現率（神経線維を出現させた細胞数÷サンプル数）、神経線維の平均伸長距離等を用いた。また、NGF-Rの出現に対してNGF等の栄養因子と同種細胞間相互作用とで、どちらがより効果的に作用を示すかを比較した。10^{4}cells·ml^{-1}及び10^{3}cells·ml^{-1}の細胞濃度で24時間培養した細胞に対し、神経線維出現に効果を持つ神経成長因子(NGF)、表皮細胞成長因子(Epidermal Growth Factor:EGF)、線維芽細胞成長因子(basic Fibrobrast Growth Factor:bFGF)を作用させ、作用後12時間後に何も作用させなかった細胞とのNGF-Rの発現量を蛍光抗体法で調べた。この蛍光画像を解析し、明暗の強度を比較してNGF-R発現量を見積った。

3. 結果　既に孤立細胞培養系では、①培地に何も添加しない場合、細胞から神経線維は出現しないこと、②NGFの添加により約6割の細胞から神経線維が出現することが確認されている。本実験では、使用培地上清を含む混合培地により孤立細胞の培養を行ったところ、18%(n=39)の細胞から神経線維の出現が認められた。これに対し、培地中にNGF-Rに対する抗体を添加した場合は神経線維出現率は2%(n=46)となった。この結果から、同種細胞間の未知因子はNGF-Rを作用経路のひとつとしていると推察された。また、NGF-Rの発現量を蛍光抗体法により比較したところ(Table 1)、蛍光の明度（0（暗）～63（明））は、NGFを添加した場合は細胞濃度によらず明度は同程度であったが、NGFあるいはその他の栄養因子を添加しない場合は細胞濃度の差により明暗に大きな差が認められた。これらの値から、NGF-Rの発現には神経栄養因子の影響は及ぶものの、細胞濃度に強く依存しており、同種細胞間の効果によりNGF-Rの発現が促進されている可能性が示唆された。

factor	Cell density	Brightness intensity
NGF	10^4	26.94±6.54
	10^3	23.47±8.57
EGF	10^4	29.33±8.99
bFGF	10^4	21.56±7.44
without factor	10^4	22.58±4.53
	10^3	12.99±4.04

Table 1　Brightness intensity of cells cultured in a mediumu containing anti-NGF-R-antibody

2B20 導電性ポリマーを用いたリン酸濃度制御法を用いる*S. cerevisiae* PHO遺伝子系の発現

（東工大　生命理工）○春山哲也、碇山義人、小畠英理、相澤益男

Electrochemical regulation of *S. cerevisiae* PHO gene expression using conducting polymer

T.Haruyama, Y.Ikariyama, E.Kobatake and M.Aizawa (Tokyo Institute of Technology)

【目的】

*Saccharomyces cerevisiae*のPHO遺伝子系は無機リン酸（Pi）により顕著に抑制性制御される酸性ﾌｫｽﾌｧﾀｰｾﾞ（APase）をｺｰﾄﾞしている。一方、ﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙ被覆電極近傍のｱﾆｵﾝ濃度は電位印加により変化する。本研究では、このｱﾆｵﾝ（リン酸ｲｵﾝ）濃度制御法をPHO遺伝子の発現制御に応用することを企図し、電気化学的発現制御培養系の有効性を明らかにすることにした。

【実験】

ﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙ膜は電解重合法によりﾃﾞｨｽｸ型ｸﾞﾗｯｼｰｶｰﾎﾞﾝ表面に合成した。*S. cerevisiae*（酵母）細胞は高濃度のリン酸を含むBurkholder合成培地においてAPase発現を抑制する条件で培養した。本培養時にｾﾙﾛｰｽ担体(5mm角)への酵母細胞の固定化を行った。制御培養はｻｯｶﾛｰｽとﾘﾝ酸緩衝液とから成るHayduck改変最小培地中で行った。電位印加は対極として白金板電極、参照極として銀/塩化銀電極を用いた三電極系で行った。電位印加培養を行う場合の電極と固定化酵母の構成は図1Bに示した。APase活性測定はｾﾙﾛｰｽ担体から取りだした全細胞を0.05M酢酸緩衝液(pH4.0)中に懸濁した状態で行った。すなわち酵母懸濁液にp-ﾆﾄﾛﾌｪﾆﾙﾘﾝ酸を加え生成されるp-ﾆﾄﾛﾌｪﾉｰﾙを測定した。なお、この反応は35℃で行い、TCAで反応を停止したのち、ｱﾙｶﾘ性にして生成物p-ﾆﾄﾛﾌｪﾉｰﾙを吸光度(420nm)定量した。

【結果】

図1Aに示す様な方法でﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙ被覆電極の近傍から溶液を微量採取し、Pi濃度の変化を酵素法により定量したところ、電位印加に依存した広範な濃度変化が示された。このPi濃度制御系に固定化酵母を図1Bに示した如く取り付け制御培養を行った。培養を行う前の酵母細胞は1.59μM/min/10^{6}cellsのAPase活性を有しており、これを基礎活性として制御培養を行った。ここで用いた*S. cerevisiae*では、培地中のPi濃度が770μM以上でAPase発現が抑制されることが明かとなっている。この濃度より低い（発現される）濃度のPiを含む培地を用いて行った制御培養の結果を表1に示す。

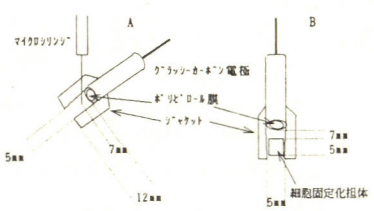


図1　電極の構成

700μM、400μMおよび,300μMのPiを含むHayduck培地中では4時間培養後のAPaseの高い活性が認められることから、PHO遺伝子系の発現が行われていることを示している。

電位印加を行うと700μMと400μMのPiを含む培地ではPHO遺伝子の発現が著しく抑制された。ﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙで被覆しない電極を用いると、この様な抑制は見られない。これらのことはﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙのﾄﾞｰﾌﾟ/脱ﾄﾞｰﾌﾟによって電極近傍では局所的にPi濃度が上昇していることを示している。一方、300μMのPiを含む系では抑制は観察されず、300μM程のﾊﾞﾙｸﾘﾝ酸濃度では、この方法を用いても抑制に必要なだけのﾘﾝ酸濃度の上昇は起こらないものと考えられる。

表1　電位印加によるPi濃度制御に基ずくｱAPase発現制御

試料 培養電位印加条件	p-ﾆﾄﾛﾌｪﾉｰﾙ生成量 μM/min/1.0×10^{6}cells
対照	1.59
700μM Pi 電位印加なし	10.66
400μM Pi 電位印加なし	12.34
300μM Pi 電位印加なし	13.38
700μM Pi 方形波印加 -250㎷-340㎷,2.1sec方形波印加	1.30
400μM Pi 方形波印加 -250㎷-340㎷,2.1sec方形波印加	2.34
300μM Pi 方形波印加 -250㎷-340㎷,2.1sec方形波印加	13.74

対照は制御培養を行う前のｱAPase活性を示す。
制御培養時間：4時間

特2B21

大腸菌化学感覚レセプターの構造と機能

名古屋大学理学部分子生物学科　今栄康雄

Structure and function of Escherichia coli chemosensory receptors

Y. Imae (Nagoya Univ.)

バクテリアのような単純でプリミティブな生き物にも、糖やアミノ酸といった栄養物に集まったり、アルコールや酸の多い悪い環境から逃げだしたりする、”走性”と呼ばれる行動能力が既に備わっている。バクテリアは、運動器官であるべん毛をスクリューとして回転させて泳ぐが、環境の変化を感知すると、このべん毛の回転方向を制御することで走性行動を起こすことが解って来た。即ち、バクテリアの行動も高等生物のそれと同様に、刺激受容（レセプター）→→→情報変換（シグナル産生）→→→運動（べん毛回転方向の変化）、という３つの基本過程に分けることが出来る。

大腸菌の化学刺激に対する走性（走化性）のメカニズムについては、遺伝子工学的な解析手法の進歩に伴い分子レベルでの解明が進んでいる。刺激物質の認識受容は、まず、菌体表面に存在する化学感覚レセプターとの相互作用により行われ、レセプターの構造変化を通して菌体内へ情報伝達される。情報変換・シグナル産生の過程には、図１に示すように、菌体内の特定のタンパク質の燐酸化とその燐酸基の転移反応が中心的役割を果たしており、現在燐酸化されたタンパク質の１つ（CheYタンパク質）がべん毛回転方向制御のシグナルそのものと推定されている。

大腸菌の化学感覚レセプターは、４種見いだされている。主にアスパラギン酸の受容に働く Tar、主にセリンの受容に働く Tsr、リボースの受容に働く Trg、ジペプチドの受容に働く Tap である。何れも分子量約６万で、ＤＮＡの塩基配列の解析から、相同性の高い膜貫通性のタンパク質であることが解っている。その推定構造を図２に示したが、リガンド結合ドメインとシグナル産生ドメインが１本のαーヘリックスで結合されたもので、高等動物のＥＧＦレセプター等と基本的には同じ構造をしている。この様なレセプターが機能するときに問題となるのは、次の点である。

１）リガンドの認識と識別の機構；例えば、Tsr はセリンを誘引物質として認識するが、ロイシンは忌避物質として認識し、アスパラギン酸は全く認識しない。

２）膜の外側で刺激物質が結合したという情報が、どの様にして膜を通ってシグナル産生ドメインに伝達されるか。

３）シグナル産生ドメインでどの様な変化が起きて、菌体内燐酸化系の活性変化につながるのか。

現在、遺伝子工学的な手法を用いてこれらの問題点の解析が進められている。これらのレセプターの特徴は、いくつかのリガンドを認識出来る多機能性と相同性の高さである。この特徴を利用することで、リガンドの認識と識別の機構や膜貫通部分の機能解析が進められている。本講演では、これらの点に関する最近の知見をまとめて紹介する。

参考文献

今栄康雄；岩波講座－分子生物科学７［エネルギーの生産と運動］　第４章、バクテリアの運動と行動。p.93-119 (1990).

G.L.Hazelbauer et al. Transducers: Transmembrane receptor proteins involved in bacterial chemotaxis. "Biology of the chemotactic response." Society for General Microbiology Symposium, Vol.46, p.107-134 (1990). Cambridge University Press.

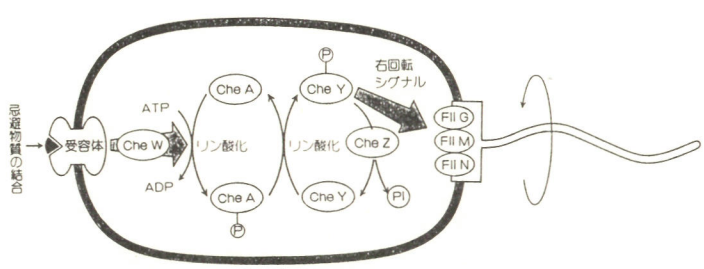


図１。大腸菌の走化性における情報伝達とタンパク質の燐酸化反応。

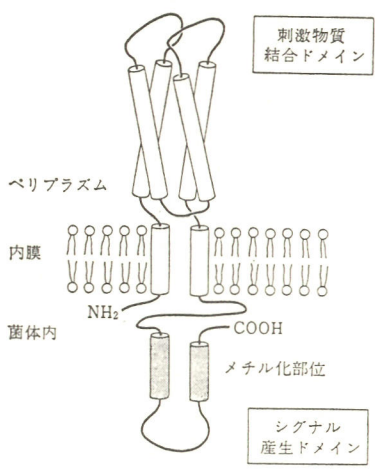


図２。大腸菌化学感覚レセプターの推定構造。

2B24 合成ＤＮＡ固定化磁性細菌粒子による成長ホルモンｍＲＮＡの回収、増幅

（東京農工大工） ○工藤聰子、阪口利文、中村徳幸、早出広司、松永　是

Detection and Amplification of Growth Hormone mRNA by Oligonucleotides Immobilized on Bacterial Magnetic Particles

S.Kudo, T.Sakaguchi, N.Nakamura, K.Sode, T.Matsunaga (Tokyo Univ. of Agric. and Tech.)

１．目的　当研究室では磁性細菌粒子の応用に関する一連の研究を行っている。磁性細菌粒子上に、オリゴヌクレオチドを固定化し、mRNAの回収、増幅するシステムの開発を行っている。これらは、遺伝子発現の調節機構の解明やcDNAのクローニング等に応用可能である。今回は、迅速、簡便な成長ホルモンmRNAの検出、定量法の開発を目的として、磁性細菌粒子へのオリゴヌクレオチドの固定化を行い、蛍光標識したオリゴヌクレオチドとのハイブリダイゼーションを行った。

２．方法　AminolinkⅡで５'末端をアミノ修飾したオリゴヌクレオチドである$Oligo(dT)_{30}$(30mer)とカツオ成長ホルモンmRNAのプローブ５'-CAA GAG AAA GAC TCG GTC CAT-３'(21mer)を合成した。架橋試薬としてN-Succinimidyl 3-(2-pyridyldithio) propionate(SPDP)を用いて磁性細菌粒子へのオリゴヌクレオチドの固定化を行った。次に$Poly(dT)_{30}$固定化磁性細菌粒子とフルオレセインイソチオシアネート(FITC)で標識した$Poly(dA)_{30}$とのハイブリダイゼーション実験を行った。オリゴヌクレオチド固定化磁性細菌粒子50μgに対し0.5μg/mlの標識$Poly(dA)_{30}$を加え室温でインキュベートし、磁気回収、洗浄の後、95℃、５分間インキュベートして標識 $Oligo(dA)_{30}$を溶出させた。分光蛍光光度計でこの溶出液の蛍光強度を測定した。

３．結果　５'末端にアミノ基を導入した$Oligo(dT)_{30}$とカツオ成長ホルモンmRNAプローブについてそれぞれ磁性細菌粒子への固定化を行ったところ、磁性細菌粒子１mg当り、$Oligo(dT)_{30}$は11.66μg、カツオ成長ホルモンmRNAプローブでは14.02μgの固定化が可能であった。磁性細菌粒子における架橋試薬を用いない吸着固定に関して、他の金属粒子に比べ吸着量が多く、また、その吸着が安定したものであることをすでに報告しているが[1]、SPDPによる化学的固定化は吸着固定と比較してその固定化量は60～100倍高くなることが示された。$Oligo(dT)_{30}$固定化粒子と FITC標識 $Oligo-(dA)_{30}$とのハイブリダイゼーション速度についてインキュベート時間を変えて行ったところ、１分で50% 以上が、10分でほぼ100%がハイブリダイゼーションできることが示された。また、固定化粒子１mgあたり約0.8μgのFITC標識$Oligo(dA)_{30}$ とハイブリダイゼーションすることが示された。さらに、競争法による定量に関する結果についてもあわせて報告する。

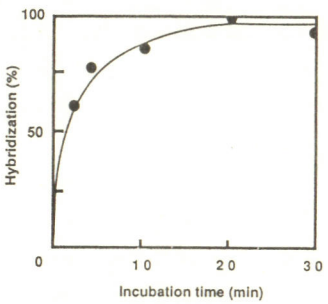


Fig. Hybridization kinetics of bacterial magnetic particles with $oligo(dT)_{30}$ probes to $oligo(dA)_{30}$.
50 μg particles in 400 μl hybridization buffer
100 ng/ml $oligo(dA)_{30}$

1) 竹山ら：高分子論文集、48、319（1991）

2B25 光励起されたＴｉＯ２による細胞死のメカニズム

（東大工・横浜市大医*）○ 蔡　汝雄、橋本和仁*、窪田吉信、藤嶋　昭、

The mechanism of cell death caused by photoexcited TiO_2 particles

(Univ. of Tokyo, Yokohama City Univ*.) R.Cai, k.Hashimoto, Y. Kubota* and A. Fujishima

【目的】我々は光励起されたTiO_2微粒子の反応性を利用して、in vitroとin vivo での殺ガン細胞効果を調べてきた[1]。今回はこの種の細胞死のメカニズムを調べるために、種々の活性酸素種の消去剤による細胞生存率の影響を調べた。一方より強い殺細胞効果を得るために光励起されたTiO_2の表面に生成した反応性の低い$O_2^{-\cdot}$をH_2O_2に、更にH_2O_2を最も反応性の高い$OH^{\cdot}$に変えるための工夫を行った。

【方法】コロニー法による消去剤の影響を調べた。60mm dish に 400 HeLa 細胞をまき、細胞がdish に付着してから、TiO_2微粒子(P-25)を含む培養液に入れ換えた。培養器の中で更に24時間培養してから、TiO_2培養液を除去し、HANKSで2回洗った。その後、PBSを入れて水銀灯のUV光による光照射を行った。消去剤の実験は、次のように行った。TiO_2培養液を加えて21時間培養した後種々の消去剤を加えた。H_2O_2の消去にはカタラーゼに $OH^{\cdot}$の消去にはマニトールあるいはトリプトファンを用いた；または$O_2^{-\cdot}$をH_2O_2に変えるには SODを、H_2O_2を$OH^{\cdot}$に変えるために、$EDTA\text{-}Fe^{2+}$を加えた。更に3時間培養後PBSの中で光照射を行った。

【結果と観察】HeLa細胞は光励起されたTiO_2微粒子によって、効率よく殺されたが、この種の細胞死に対するカタラーゼの影響は Fig.1に示すようであった。加えたカタラーゼの濃度が50、100mg/lの時、細胞の生存率は元の20%から50%と70%に回復した。同様に$OH^{\cdot}$の消去剤であるトリプトファンを細胞に加えたとき、細胞の生存率は Fig.2に示すように大きく回復した。TiO_2が存在しない時はこれらの消去剤は細胞の生存率に対してほとんど影響を及ばなかったので、光励起されたTiO_2の表面に生成したH_2O_2と$OH^{\cdot}$が殺細胞に効いていることが示唆された。従って、H_2O_2と$OH^{\cdot}$生成を効率よく生成できれば強い殺細胞効果が期待できる。

溶存酸素存在下では、O_2がTiO_2から電子を受け取って、$O_2^{-\cdot}$になると言われている。この$O_2^{-\cdot}$は非常に不安定で反応性は低い。SODは$O_2^{-\cdot}$を特異的にH_2O_2に変える酵素として知られている。細胞レベルの実験ではSODが存在下で細胞生存率が大きく減少した。ところが、SODとカタラーゼを同時に細胞に加えると、細胞の生存率は大きく回復した。これらの結果からSODにより$O_2^{-\cdot}$からH_2O_2が生成し、このH_2O_2が殺細胞に効いていることが明らかになった。

活性酸素の中で、$OH^{\cdot}$の反応活性が一番高い。一方EDTA-FeはH_2O_2を$OH^{\cdot}$に変えるFenton試薬として知られている。EDTA-Fe単独にを細胞に加えても、細胞の生存率に何も影響を与えなかったが、TiO_2微粒子の存在下だとより大きな殺細胞効果が得られた。以上のように光励起されたTiO_2微粒子の系にSODやEDTA-Feを加えることにより殺細胞効果を強くすることができた。

参考文献
1)R. Cai.et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 1991, 64, 1268-1273.

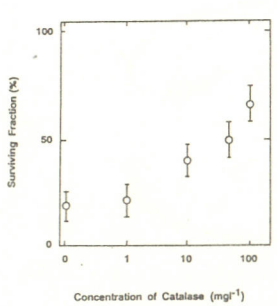


Figure. 1. Effect of catalase on the surviving fraction of HeLa cells which incubated with a MEM-TiO_2 for 24 h and catalase for 3 h (in the last 3 h of MEM-TiO_2 exposure). UV irradiation time: 8 min.

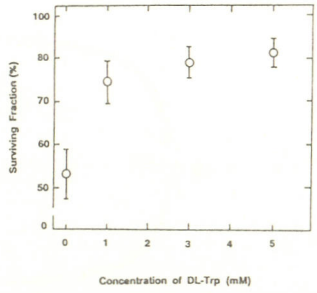


Figure. 2. Effect of Trp on the surviving fraction of HeLa cells which incubated with a MEM-TiO_2 for 24 h and Trp for 3 h (in the l 3 h of MEM-TiO_2 exposure). UV irradiation time: 5 min.

2B26

マイクロ電極を用いる細胞の電気化学的応答

（東大工，横浜市大医*）○酒井秀樹，蔡　汝雄，橋本和仁，藤嶋　昭，窪田吉信*

Photoelectrochemical response of a single cell using a semiconductor microelectrode

H. Sakai, R. Cai, K. Hashimoto A. Fujishima (The Univ. of Tokyo)
Y. Kubota (Yokohama City Univ.)

1．緒言　当研究室ではこれまでに，酸化チタン(TiO_2)の微粒子や薄膜電極が，光励起された時にのみ培養癌細胞に対して強い殺細胞効果を示すことを見いだし，報告してきた[1]。この系における殺細胞の機構に関しては，光励起されたTiO_2と水との界面で生じる活性酸素種(OH ，H_2O_2等)の関与をこれまでに明らかにしているが[2]，細胞とTiO_2がどの様な位置関係にある時に殺細胞が生じるのか，あるいは細胞が破壊される時の細胞形態の変化等については充分な知見が得られていない。そこで本報告では，径100μmの微小TiO_2電極を単一の細胞に接触させ，光照射下で定電位電解を行った時の細胞の挙動を顕微鏡観察下で調べ，これらの点に関する検討を行った。

2．実験　微小TiO_2電極は100μm径のチタン線を熱処理することにより作製した。ヒト子宮癌由来のHeLa細胞をマイクロマニピュレーターを用いて微小TiO_2電極に接触させ，Hg-Xe灯による紫外光照射下で定電位電解を行った。測定はリン酸緩衝生理食塩水中で行い，また対極にはPt線，参照極にはAg線を用いた。処理終了後直ちにトリパンブルー染色法にて細胞の生死判定を行った。

3．結果と考察　図に作製した微小TiO_2電極の光電流特性を，また表にこの電極に細胞を接触させた状態で，光照射及び電解を３分間行った時の細胞の生死判定結果を示す。表からわかるようにアノード分極下で光照射を行い，光電流が流れている時には顕著な殺細胞効果が観察された。特に電位を+0.5V よりアノード側に設定した場合には全ての細胞の活性が失われていた。一方光照射を行わない場合には印加電位を+1.0V としても細胞は活性を保っており，更に細胞に電位を加えず光照射のみを行った時には細胞生存率の減少は観察されなかったことから，細胞死はTiO_2が光照射された時にのみ生じていると結論された。次に，光照射下で細胞死が生じる際の細胞の形態変化を顕微鏡観察により調べたところ，細胞の膜上に多数の突起状の小胞が生成していることが観察された。また光照射後の細胞は電極に付着して離れにくくなるという傾向も観察された。これらの現象から細胞死の際に細胞膜が破壊あるいは変性を受けていることが示唆された。現在先端径1μm以下の超微小電極を細胞内に非破壊的に挿入し，TiO_2表面を細胞内に位置させて光照射を行った時に，殺細胞挙動がどの様に異なってくるかについて検討を行っている。

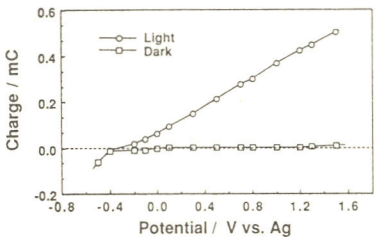


図　作製した微小TiO_2電極の光電流特性
（縦軸は3分間の通電よりに流れた電気量を表す）

表　TiO_2微小電極に接触させた単一細胞(HeLa Cell)に3分間光照射を行った時の細胞の生死
（○=生，X=死）

印加電位 (V vs. Ag)	-0.5	0	0.5	1.0	1.5
光照射下	○○	○XX	XX	XX	XX
	○○	○XX	XX	XX	XX
暗所	○○	○○	○○	○○	XX
	○○	○○	○○	○○	XX

参考文献 1)R.Cai et al.,Bull.Chem.Soc.Jpn.,64,1268(1991)
2)川畑ら　日本化学会第57春期年会1ⅡG40（1989）

2B27

電極によるアレルギー反応の過程の測定

（東京農工大工）中園　聡、○熊澤志津子、中村徳幸、早出広司、松永　是

Measurement of Allergic Reaction Process by Electrode

S.Kumazawa, S.Nakasono, N.Nakamura, K.Sode, T.Matsunaga (Tokyo Univ. of Agric. and Tech.)

1．目的　当研究室ではサイクリックボルタンメトリーの手法を用いてRBL-1(rat basophilic leukemia)細胞内のセロトニンの量を電極反応から測定することにより、アレルギー反応が検出可能なことを示した[1]。これまでの方法ではアレルギー反応後にRBL-1 細胞から放出されたセロトニンを測定していたが、今回は迅速なアレルギー反応の検出を目的として電極を用いてアレルギー反応過程の測定より研究を行った。

2．方法　RBL-1細胞はMEM-Eagle:90%、FBS:10%の培地で37℃、CO_2 5%で72時間培養し、生細胞率90%以上のものを用いた。細胞はTris-Aで洗浄し、Tris-ACM(pH 7.6)に再懸濁して細胞濃度を1×10^6cells/mlに調整し、IgE(anti-DNP:5μg/ml)を感作させ、DNP-BSAを5μg/ml加えて各時間ごとに細胞懸濁液をメンブランフィルター(孔径45μm) 上に滴下し、アスピレーターを用いて吸着させた。このメンブランフィルター上のRBL-1 細胞をPBS (pH 7.4)で洗浄した後、RBL-1 細胞に直接作用極を接触させ、PBS 中でサイクリックボルタンメトリーを行った。作用極は表面積19.6mm^{2}のBPG(basalplane pyrolytic graphite) 電極、対極は白金線、参照極は飽和甘コウ電極(SCE)を用いた。

3．結果　IgE で感作したRBL-1 細胞にアレルゲンであるDNP-BSA を加えてサイクリックボルタンメトリーを行ったところ、セロトニン由来の0.3V vs.SCE 付近のピーク電流値が急激に増加し、20分付近で最大となった。その後、徐々に電流値が減少するのが確認できた(Fig.)。これに対し、RBL-1細胞にIgEを感作させただけのもの、IgEで感作させずにDNP-BSAを加えたもの、RBL-1 細胞のみで同様の実験を行ったところ、このような傾向はみられずピーク電流値はほとんど一定していた。これらの結果より、IgE を感作させたRBL-1 細胞にアレルゲンであるDNP-BSA を加えた場合でのみセロトニン由来のピーク電流値が20分前後で最大となるのは、RBL-1 細胞内にあったセロトニン顆粒が細胞膜方向に移動して電極表面に近づいたために起こると考えられた。その後、セロトニン顆粒の放出により細胞内のセロトニン量が減少し、ピーク電流値が小さくなったものと推察された。以上のことより、今まではRBL-1 細胞内から放出されたセロトニンを測定することにより即時型アレルギー反応を検出していたが、この結果から、RBL-1 細胞からのセロトニン放出以前に即時型アレルギー反応を検出でき、アレルギー反応の迅速な検出が可能であることが示唆された。

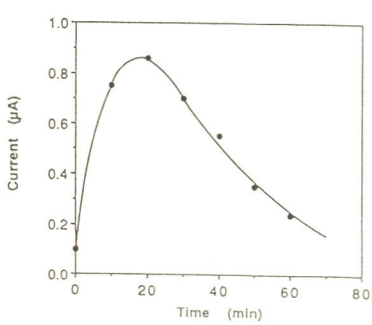


Fig. Time-course of peak current from serotonin.

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

2B28 カーボンークロロプレン樹脂電極を用いた海洋細菌の付着抑制

(東京農工大工、[1]大機ゴム工業) ○中園 聡、村山智正[1]、中村成興[1]、中村徳幸、早出広司、松永 是

Electrochemical Inhibition of Attachment of Marine Bacteria Using Carbon-Chloroprene Electrode

S.Nakasono, C.Murayama[1], S.Nakamura[1], N.Nakamura, K.Sode, T.Matsunaga (Tokyo Univ. of Agric. and Tech.,[1]Daiki Engineering Co., Ltd.)

1．目的　海洋付着生物の表面汚損に対する防汚塗料や次亜塩素酸などの殺菌剤の使用による海洋汚染が問題になっている。演者らは、このような残留毒性を生じる化学物質によらないクリーンでかつ広い表面における付着抑制を目的とし、可塑性のある樹脂電極を作製し、表面に吸着した細菌の電気化学的殺菌について検討してきた。本研究では、バインダーポリマーとしてクロロプレン樹脂を用い、電気化学的殺菌における印加電位の影響、海水の電解にともなうpH変化及び塩素の発生等の殺菌への影響について検討した。

2．方法　海洋付着細菌 Vibrio alginolyticus ATCC 17749をMarine broth 2216 培地で10時間好気的に培養し、遠心集菌後、ヘマサイトメーターを用い 10^5cells/mlの試料水を作製した。作用極には、導電材としてグラファイト及びカーボンブラックを含む体積抵抗の異なる９種類のカーボンークロロプレン樹脂電極を用いた。参照極には飽和甘コウ電極（SCE)、対極には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及びファンクションジェネレーターを用いて制御した。殺菌実験は以下のように行った。樹脂電極を 150mlの試料水に90分以上浸し、表面に細菌を吸着させた後、滅菌した海水中で20分間定電位を印加した。ピペッテイングにより電極表面から菌体を回収した後、コロニー計数法により生菌数を測定した。 0V の電位を印加した時の生菌数を 100％として各電位における生菌率を求めた。塩素濃度は残留塩素電極により、pH変化はpH電極により測定した。

3．結果　まず、体積抵抗の異なる９種類のカーボンークロロプレン樹脂電極(1.6、3.3、5.5、9.4、11.9、36.8、79.1、402、2040 Ω・cm）を作製し、 どの電極が電気化学的殺菌に用いることができるか検討した。各電極に1.2 V vs. SCEの電位を 20分間印加したところ、生菌率はそれぞれ、 89、64、92、100、34、57、100、100、100％ であった。体積抵抗の低い方が生菌率も低いと予想されたが、11.9 Ω・cm の樹脂電極が最も低い生菌率を示した。さらに、これらの電極で海水中でのサイクリックボルタンメトリーを行ったところ、体積抵抗が1.6、3.3、9.4 Ω・cmの電極では 1.2 V vs. SCE付近に酸化ピークが確認された。これは、クロロプレン樹脂中の不純物の酸化あるいは樹脂そのものの酸化によるピークと考えられ、それにより細菌内補酵素A の酸化が阻害され生菌率が比較的高くなっていると考えられる。したがって以下の実験では、体積抵抗 11.9 Ω・cm の樹脂電極を用いた。次に、この樹脂電極の殺菌に及ぼす印加電位の影響を調べた。 0～1.5 V vs. SCEの定電位を 20分印加したところ、 0.9 V以下の電位では生菌数の変化はみられなかったが、それ以上では印加電位の上昇とともに生菌率は減少していき 1.0、1.2、1.5 Vでそれぞれ61、34、17％の生菌率になった。さらに、海水の定電位電解をしたところ 1.5 V以下では塩素濃度は測定限界 (0.01ppm)以下であり、pHは -0.3～1.2 V vs. SCEの範囲で変化がみられなかった。以上のことから、1.0～1.2 V vs.SCEの範囲でpH変化や塩素発生を伴わないクリーンな電気化学的付着抑制ができことが明らかになった。

2B29 脂質二分子膜における膜電位分布の動的解析

東京農工大学応用生物工学　○松岡英明、安徳進一、斉藤美佳子、根本泰行

Dynamic analysis of the membrane potential distribution in a bilayer lipid membrane

H.Matsuoka, S.Antoku, M.Saito and Y.Nemoto (Dept. Biotechnology, Tokyo Univ. Agricul. Technol.)

1．目的: 本研究では、細胞成長過程に伴う膜電位変化の動的解析を行うために、その基礎実験として脂質二分子膜(BLM)について調べることとした。すなわち、膜電位感受性色素共存下でのBLMの形成過程を調べ、膜電位の二次元分布、その時間変化を定量的に解析することを目的としている。

2．方法: BLMを形成するために、Fig.1のようなセルを作製した。レシチンのデカン溶液(2.0wt%)を用意し、まずセル内側とテフロンボード表面にむらなく下塗し、溶媒のn-デカンが完全に揮発するまで静置した。セルを組み立て、0.1Mリン酸緩衝液を満たし、約15分間静置した。その後、電極をLCZメーターに接続し初期の電気容量を測定した(AC: 10mv, 1kHz)。小筆を用いてレシチンのデカン溶液(0.3wt%)を直径1.2mmのテフロンボードの穴に静かに塗り、この瞬間を測定開始時とし、薄膜化過程における電気容量の変化を30秒おきに測定した。また、BLM形成過程における膜電位測定用蛍光色素としてメロシアニン540(M540)を最終濃度1μMになるようにリン酸緩衝液に加え、同様な実験を行った。

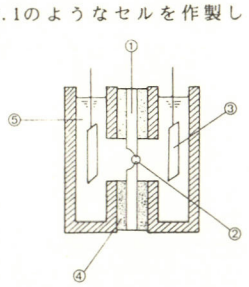


Fig.1 BLM formation system
① Teflon board
② BLM
③ Pt electrode
④ Packing
⑤ Phosphate buffer

3．結果: 薄膜化過程における電気容量の変化をFig.2に示す。M540が共存しない場合では、約12分後に⊿C（測定時の電気容量と初期値の差）が8.85nFとなり、理論値(4.29～11.3nF)と一致したことから、BLMが形成されたものと考えられた。一方M540共存下では、⊿Cが0付近で一定になり、薄膜化が起こらなかった。これまでM540は、膜電位測定に際して、しばしば用いられてきたが、膜形成自体への影響については特に考察されていなかった。しかし、BLMの場合、M540自身が膜形成過程に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。すなわち、M540の共存自体が膜電位を変化させる可能性があることが示唆された。

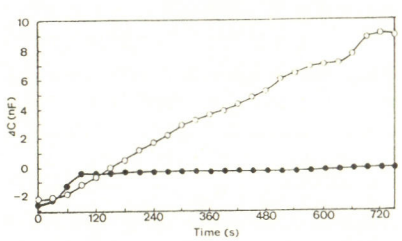


Fig.2 Time course of capacitance change
(o) without M540
(●) with M540

2B30

マイクロリングリング電極を用いた電気的細胞操作（Ⅱ）不均一電界中での細胞の挙動

（東北大・工）　○松本伯夫、小池伸二、末永智一、内田　勇

Electrical manipulation by microring-ring electrode (II). The behavior of cells in non-uniform elctric fields

N.Matsumoto, S.Koike, T.Matsue, and I.Uchida (Tohoku Univ.)

【緒言】非電解質溶液中に置かれた細胞を自由に操作する手段として、不均一電界を利用したﾏｲｸﾛﾏﾆﾋﾟｭﾚｰｼｮﾝは非常に興味深いものである。演者らは、ﾏｲｸﾛﾘﾝｸﾞﾘﾝｸﾞ電極を用いて細胞の吸引、移動などの操作を行ってきたが、電極先端部に生じる電界についての定量的議論はなされていなかった。本研究では、電極先端部の電場の様子をシミュレーションによって求めると共にポリマービーズを用いた解析により印加電圧と実際の電場の関係について検討したので報告する。

【電極の作製】外径 1 mm のガラスキャピラリーの先端部を細線化し、その内側に無電解メッキ法により Ag を析出させた。次にガラス管の外側に Pt をスパッタ蒸着させﾘﾝｸﾞﾘﾝｸﾞ電極とした。本実験に用いた電極の先端径は数十μm である。 Fig.1 にこの電極を用いたマウスミエローマの吸引の様子を示す。またポリマービーズによる定量的解析の際は、電極の外側をエポキシで覆い先端部のみを溶液に浸して行った。

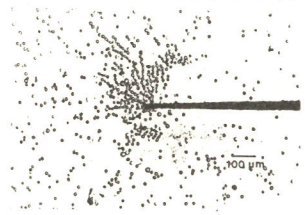


Fig.1 マイクロリングリング電極を用いたマウスミエローマの吸引

【実験】顕微鏡観察下、ポリマービーズを懸濁させた水中に上記の電極を設置し、周波数 200 kHz、印加電圧を 50 mV から 2 V まで変化させたときのビーズの移動速度を測定した。

【結果と考察】Fig.2 にﾘﾝｸﾞﾘﾝｸﾞ電極先端部の電場のシミュレーション結果を示す。先端部において電界強度の大きい部分が存在し、細胞等を引きつける力が存在することが計算の上から証明された。ここで不均一電界中で粒子が受ける力の理論式をもとに導出した、ポリマービーズの移動速度に関する式を示す。

$$v = \frac{a^2 K}{3\eta} \nabla(E)^2$$

ここで a は粒子半径、 K は粒子、溶媒の誘電率などに関わる定数、η は溶液の粘性係数、そして E は印加電圧である。理論上ポリマービーズの速度は印加電圧の２乗に比例するが、本実験においてこの関係式は成り立たなかった。これはおそらく高周波領域において、ﾘﾝｸﾞﾘﾝｸﾞ電極の金属薄膜部が抵抗として働き、その間のガラス部がキャパシタとして振舞うため、電極自体が一種のフィルターとなり、実際にかかる電圧を減少させているためと考えている。本研究では、この効果を考慮し、ビーズの速度から、逆に実際にかかっている電圧の検討を試みた。さらに、これを実際の細胞に関して適用した場合の結果についてもただいま検討中である。

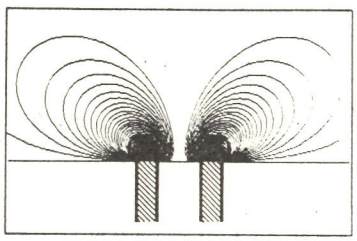


Fig.2 リングリング電極先端部の電場のシミュレーション

2B31

水耕栽培マメ科植物の成長に及ぼす印加電位の影響　(II)

（立教大学理学部）○水口義之、池沢泰成、高村　勉

Influence of electrical potential on the growth of soybean sprout in water culture(II)

Yoshiyuki Mizuguchi, Yasunari Ikezawa, Tsutomu Takamura (Rikkyo Univ.)

1、目的　細胞膜の内と外の間に生じる細胞膜電位は、細胞膜内外のイオンの濃度差に基づく電位と、物質を能動輸送するイオンポンプに関する電位とからなるといわれている。活発に成長しつつある植物では、エネルギー代謝によるイオンポンプの起電力の寄与が大きいといわれている。成長しつつある植物に外部から適当な電位を与えて、イオンポンプの役割を助長してやることが出来れば、植物の成長を人為的にコントロールする事が可能になると思われる。そこでマメ科植物を水耕栽培し、培地に電極を挿入して電位を印加しながらその影響を調べその効果を見出し、前回報告した。今回は、暗所中と光の中の二つの状況下における電位印加の影響を調べた。

2、方法　サンプルには*Vigna Mungo (L) Hepper (VM)* の種子を発芽させたもやしを用いた。VMを数百個培養し、胚軸が1.5cm~2.5cmに成長したものを４５個選出して寒天培地に固定し、これを0.5mMK_2SO_4水溶液槽の水面におき温度22°C、25°C、湿度90％で２～５日間暗所中と光の中の二つの状況下で栽培した。栽培した物につき根の成長速度を算出した。このおのおのにつき直流電圧を印加した場合と印加しない場合(control)の比較を行なった。

3、結果　暗所下において、様々な電源電圧で栽培を行なった場合には、controlと比べても成長の促進は観測されなかった(Fig.1)。しかし光の中において同様の実験を試みたところ、電源電圧が1V~2V印加された場合は、VMの成長の促進が観測された(Fig.2)。

以上の結果は、成長に大きく係わっているATPの寄与が光の存在下で電位を印加した場合、顕著になることを示唆しているように思われる。

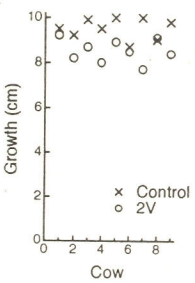


Fig. 1 Growth of Soybean Sprouts under the Influence of Applied Voltage with no Lighting at 25°C

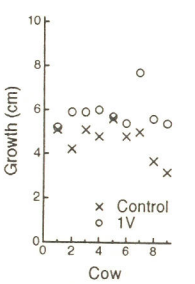


Fig. 2 Growth of Soybean Sprouts under the Influence of Applied Voltage with Lighting at 22°C

マメ科植物の幼根内外の電位分布

2B32　（立教大学理学部）○竹内　賢、池沢　泰成、高村　勉

Potential distribution inside and outside of the radicle of soybean sprout

Satoshi Takeuchi, Yasunari Ikezawa, Tsutomu Takamura (Rikkyo Univ.)

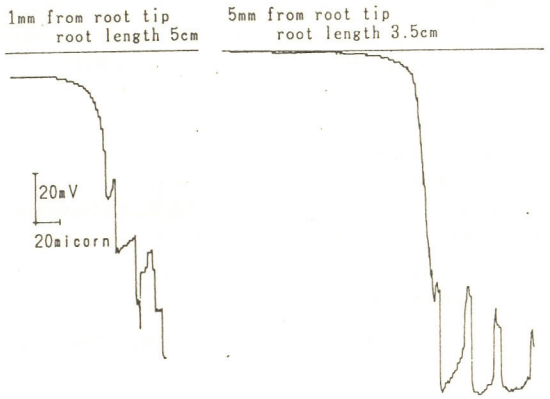
1、目的　細胞膜電位には、拡散による受動電位と、化学種の能動的に輸送に係る電位、即ち能動電位が含まれている。細胞膜電位の存在は、植物体内にも電位差が存在することを示唆する。また植物体周辺（外部）にも、化学種の移動に関係する電位差が存在していることが知られている。この事は、植物内部の電位と外部の電位には何等かの関係が有る事を示唆する。

本研究では、マメ科植物幼根（胚軸）先端部の外部及び内部の電位差をガラス微小電極を用いて測定し、両電位差の関係を検討する。

2、方法　マメ科植物 *Vigna Mungo (L) Hepper*の種子をアルコール、次亜塩素酸ナトリウムで滅菌、滅菌蒸留水中で１日膨潤、0.4%寒天上に方向を揃えて植え付け１日栽培した。根が1cm程度に成長した個体をプラスチックケースとゴムで製作した測定用のベッドにセットし蒸留水を満たし、更に１～２日成長させ、幼根が３～６cm程度に成長したものを検体として用いた。ここまでの操作は総て25℃、暗所、出来る限り無菌下で行った。測定前２時間位にケース中の蒸留水を0.01mM KClに交換した。測定は銀塩化銀電極を標準電極とし、寒天を使用した電極（対極）を外液（0.01mM KCl）中に置き、ガラス微小電極を試験極とした。微小電極は油圧式マニュピュレータで操作、その一方向の移動はコンピュータによりコントロールされたステッピングモータで行った。両電極間の電位差はエレクトロメータで検出、ADコンバータを介しコンピュータに記憶させた。測定は実体顕微鏡下、室温で行った。刺入部を決定し、そこに向けて微小電極を５秒毎に2μm進める操作を、根の外部から電極刺入後深さ40μm付近まで行った。このような操作を根の先端から1mm程度のピッチで6mm付近まで行い、更に検体を換えて繰り返した。

3、結果　Fig.1に２例の測定結果を示す。根先端から1mm では根の外部でも電位差が観測されたが、 5mm付近では観測されなかった。又、電極刺入以降の電位差の変化は、先端付近では階段的に大きくなるのに対し、先端から離れた部分では、急激に一定値に達し以降規則的な変化を示している。これらの振舞いは、その領域の組織自体の違い及び働きの違いに基づくものと考えられる。

Fig.1 Potential profile from outside to inside of radicle



ツユクサ生葉CO_2応答のイオン選択性電極による解析

2B33

東京農工大学応用生物工学　　○斉藤美佳子、根本泰行、松岡英明

Analysis of the response of a Commelina communis leaf to CO_2 with ion selestive microelectrodes

M.Saito, Y.Nemoto and H.Matsuoka　(Dept. Biotechnology, Tokyo Univ. Agricul. Technol.)

1．目的：植物生葉は、高濃度CO_2に顕著に応答することが見いだされており、この応答機構を解明するためには、応答に関与していると思われるイオンの動きを個々の解析する必要がある。そこで本研究では、ツユクサ生葉(Commelina communis)を用いてH^+、K^+の関与を調べるために各イオン選択性電極を試作し、これを用いてCO_2応答を解析した。

2．方法：二連式微小電極を作製し、H^+選択性電極の場合には一方にtri-n-dodecyl amine(TDA)、tetraphenyl borate(TPB)、o-nitrophenyl octyl ether(ONPOE)からなるイオノフォアカクテル(WPI,IE-010)を充填し、K^+選択性電極の場合にはvalinomycin(WPI,IE-190)を充填した。また、各々の電極の他方は通常の細胞内電位測定用として用いた。そこで葉柄を基準電解液に浸漬したツユクサを顕微鏡下に固定し、葉の裏側から各々電極を刺入し定常電位を測定し、次に100%CO_2を6分間反応させて電位変化を測定した。

3．結果：H^+電極及びK^+電極の特性を調べたところ、各々56mV/decade、58mV/decadeとなり、良好なNernst型特性を示した。反応前は、H^+電極を用いたときの細胞内電位が-165mVであったことから、細胞内のpHは約6.5であると推定され、K^+電極を用いたときのそれは-40mVであったことから細胞内K^+濃度は約27mMであると推定された。CO_2との反応開始時（ＯＮ応答）は(A)では約40mV正方向へ変化したのに対し(B)では約90mV正方向へ、(C)では約2mV負方向へ変化した。また、CO_2反応停止時（ＯＦＦ応答）は、(A)では約80mV正方向へ変化したが、(C)では約2mV正方向へ変化した。これらのことから、ＯＮ応答によりpHは1.6酸性側になり、K^+は細胞外へ放出されて2mM減少し、ＯＦＦ応答によりK^+が細胞内に戻るものと考えられた。また、CO_2応答にはH^+の動きが重要であるとも考えられ、今後、Cl^-との関連についても考察を行う。

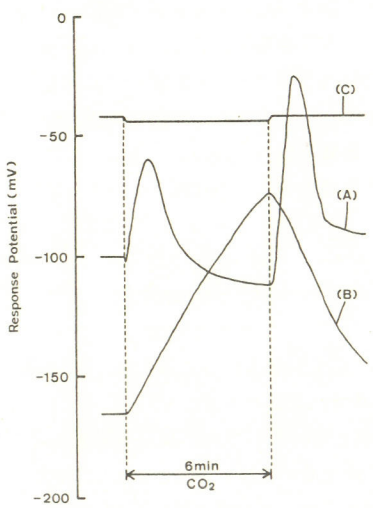


Fig.1 Potential change of C. communis leaf in response to 100%CO_2

(A) Intracellular potential
(B) H^+-dependent potential
(C) K^+-dependent potential

C 会 場

シンポジウム・分子機能電極に関する新しい展開

1C08～1C31

2C03～2C31

1C08 ユウロピウム錯体のEu^{2+}/Eu^{3+}間の酸化還元に伴なう発光特性

（大阪大学工学部） ○東山信幸・町田憲一・足立吟也

Luminescence Characteristics based on Electrochemical Valence Modification of $Eu^{2+/3+}$ Complexes

N. Higashiyama, K. Machida, G. Adachi (Osaka Univ.)

1．目的　Euのイオンは、通常の原子価である３価の他に２価でも存在し、赤色蛍光体(Eu^{3+})および青～黄色蛍光体(Eu^{2+})の付活剤として用いられている。ここでもしこのイオンの価数を任意に変えることができれば、上述の発光色調で変化する”色調可変型蛍光体”を構成することが可能となる。本研究では、２価で強い青色光を発する１５クラウン５(15C5)錯体と３価で強い赤色光を示す２，２’－ビピリジル(bpy)錯体について、その酸化還元挙動を再検討すると共に、電気化学的に$Eu^{2+/3+}$イオンの価数を規定した際の色調可変特性を検討した。

2．方法　既報に従い合成した$EuCl_2$と、15C5 あるいは bpy（市販のものをそのまま使用）を窒素置換したメタノールに溶解させ錯体とした。サイクリックボルタモグラムはH型セルに上記の溶液を入れ、支持電解質は $(n\text{-}Bu)_4NClO_4$ (TBAP)を用いた。白金板を試料極および対極として測定した（電極面積は 2 cm^2）。なお、参照極にはSCEを用いた。また、In-situ 蛍光スペクトルは白金網電極の入った薄層セル（光路長：１ mm）を用いて、Eu^{2+}/Eu^{3+} 酸化還元前後の分極条件下で測定した。

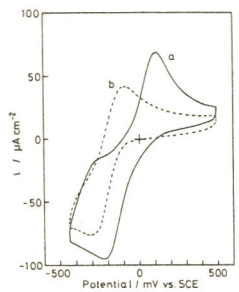


Fig.1 Cyclic voltammograms of (a) Eu-15C5 (b) Eu-bpy Sweep rate : 100 mV/s

3．結果　Eu-15C5、Eu-bpyのメタノール溶液（$EuCl_2$ 2 mM; 15C5 or bpy 6 mM; TBAP 0.1 M)で得られた典型的なサイクリックボルタモグラムを図１に示す。どちらの錯体も Eu^{2+}/Eu^{3+}酸化還元対による明瞭なピークを示し、これらの酸化および還元ピークから Redox電位は、Eu-15C5 の場合 -65 mV、Eu-bpyの場合 -200 mV と見積ることができる。次に、Eu-15C5およびEu-bpy錯体のメタノール溶液についてそれぞれin-situ蛍光スペクトルを測定したところ、前者では -450 mV分極時で青色、+500 mVで赤味を帯びる程度となり、後者では +500 mVで赤色となったが、-450 mVで分極しても青色発光は見られなかった。そこで所定の比で混合した Eu-15C5、Eu-bpy のメタノール溶液($EuCl_2$ 4 mM; 15C5 6 mM; bpy 1 mM; TBAP 0.1 M)について調べたところ、同程度の青色および赤色の発光強度をもつ色調可変特性が出現した。この系について青色(430 nm)、赤色(616 nm)の発光ピークの強度の電圧印加応答性を図２に示す。青色発光の応答時間が長いことが今後の課題である。

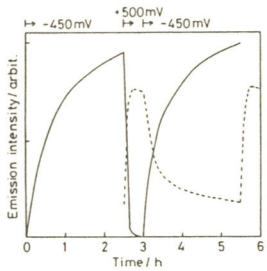


Fig.2 Time responses of the intensities of blue(430 nm)(—) and red(616 nm)(…) emissions

1C09 ポルフィリン誘導体高分子薄膜被覆電極の電気化学的挙動

（東京農工大工、筑波大応生化系*）○石垣　憲一、向井　宏一、池田　信、小山　昇、角　克宏*

Electrochemical behavior of Poly(4-vinylphenyltriphenylporphin) coated on electrodes.

○K. Ishigaki, K. Mukai, S. Ikeda, N. Oyama, K.Sumi* (Tokyo Univ. Agr. & Tech., Tukuba Univ.*)

（目的）側鎖に１つだけビニル基を持つ4-Vinylphenyltriphenyl porphin （以下、4VPTPPと略す）（Fig 1.）の重合体であるPoly (4VPTPP)被覆電極を作製し、その電気化学的挙動を明らかにする。

（方法）トルエンに溶解したPoly (4VPTPP)を電極上に被覆し、乾燥して薄膜被覆電極を作製した。この電極を 0.1M 過塩素酸テトラエチルアンモニウム(TEAP)／アセトニトリル(AN)溶液中に浸しサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。

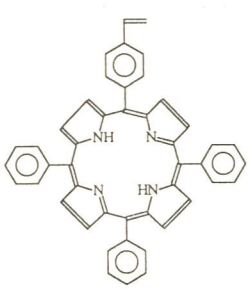


Fig 1. Structure of 4VPTPP.

（結果）Poly(4VPTPP)を被覆したベーサルプレーングラファイト(BPG)電極は -1.12と-1.54V vs. Ag/AgCl で２つの可逆な酸化還元反応を示すサイクリックボルタモグラムを与える(Fig 2.)。これは側鎖のポルフィリン環が１電子ずつ還元されていることを示す[1]。支持塩を過塩素酸ナトリウムに変えたとき、この電極は１回目の電位掃引で還元波のみを示し酸化波は得られず可逆な応答を示さなかった。また、過塩素酸ナトリウムを支持塩とする水溶液中ではこの電極は酸化還元応答を示さなかった。

同様な被覆方法で作製したビニル基を持たないテトラフェニルポルフィン(TPP)および単量体である4VPTPPの被覆電極も-1.1と-1.5V付近に酸化還元応答を示すが、その応答はPoly(4VPTPP)被覆電極に比較して小さい。Poly(4VPTPP)被覆電極は電気化学的に活性で、0.8～-1.8V の電位範囲では非常に安定な応答を示すことがわかった。これは電気化学的に不活性な還元体の二量化生成を高分子化することで防げられることによると推定できる。掃引範囲を+1.3Vまで広げた場合、+1.1V付近には酸化波が見られたが、-1.12と-1.54Vの酸化還元応答は徐々に消滅した。

さらに測定溶液にトリフルオロ酢酸(TFA)を加えた酸性条件下で得られたCVは１回目の電位掃引で -0.33と-0.62V にピーク電流を持った還元波のみを示す。これらの還元波は２回目以降の掃引では消失した。これはプロトンの付加によって還元生成物が不活性化されたためと考えられる。[2]

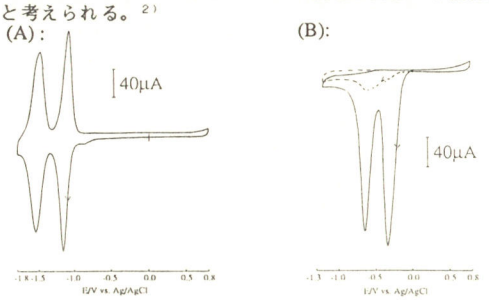


Fig 2. Cyclic Voltammogram of Poly(4VPTPP) coated on BPG in (A) :0.1M TEAP acetonitrile solution and (B):0.1M TEAP+ 110μM TFA acetonitorile sorution, (——) : first scan, (- - -) : scond scan. Scanrate: 100mV/s.

参考文献
1)Gerald Peychal-Heiling and George S. Wilson, Anal.Chem., 43, 550, (1971).
2)Devid L. Langhus and George S. Wilson, Anal.Chem., 51, 1139, (1979).

1C10

非水溶媒中のポリアニリンの脱プロトン化反応に対する溶媒の効果

（阪大工）　○紀平庸男、桑畑　進、米山　宏

Effects of Solvent on the Deprotonation Reaction of Polyaniline immersed in Nonaqueous Solutions

(Osaka Univ. Fac. of Eng.) Nobuo Kihira, Susumu Kuwabata, Hiroshi Yoneyama

1．目的　導電性高分子であるポリアニリンは、中性またはアルカリ性水溶液に浸漬すると、脱プロトン化し導電性の低下や色変化を示すことが知られている。本研究では、ポリアニリンを非水溶液に浸漬し、種々の電位を印加したときの導電性の変化を調べることにより、ポリアニリンの非水溶液中における脱プロトン化反応に対する溶媒の効果について検討した。

2．方法　80μmの間隔を置いた2枚の白金板（4mm×0.5mm）を、1 M アニリンを含む2 M HCl水溶液に浸漬し、0.05 mA / cm²で200 mC / cm²を通電することによってポリアニリンのブリッジを白金板の間に形成した。それを1 M $LiClO_4$を含む種々の非水溶媒に浸漬し、ポリアニリンに一定の電位を5分間印加した後に0.3 V (vs. SCE) に戻してポリアニリンの抵抗値を測定した。

3．結果　Fig.1に電位を印加する前のポリアニリン膜のコンダクタンス($1/R_0$)と、種々の電位を印加した後に0.3 Vに戻したときのポリアニリン膜のコンダクタンス(1/R)の比(R_0/R)を印加した電位に対してプロットしたものを示す。メタノール中では0.37 V (vs. SCE)、エタノール中では0.47 V、イソプロピルアルコール中では0.74 V以上の電位を印加するとR_0/Rが減少し脱プロトン化反応が起こり、電位をアノードシフトするにつれて脱プロトン化反応がより進行することがわかった。このことはポリアニリン膜のそれぞれの溶液中におけるin situスペクトルの変化からも確認することができた。一方アセトニトリル中では、1.5 V以上の電位を印加してもR_0/Rの減少はみられず、脱プロトン化反応が極めて起こりにくいことがわかった。このような溶媒による脱プロトン化反応の違いに対する知見を得るために、脱プロトン化反応の開始電位を溶媒のアクセプター数に対してプロットした。結果をFig.2に示す。これより、アクセプター数が大きくなるに従って脱プロトン化反応開始電位は卑な方向へシフトし、脱プロトン化反応が起こり易くなることがわかり、溶媒の電子受容性がポリアニリンの脱プロトン化反応に影響を及ぼすことが明らかとなった。

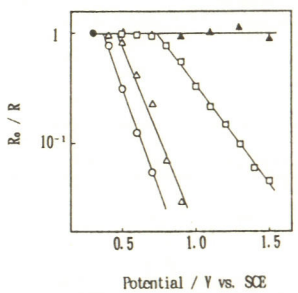


Fig.1　印加電位とPAnブリッジのR_0/Rとの関係
(○)MeOH, (△)EtOH, (□)i-PrOH, (▲)MeCN

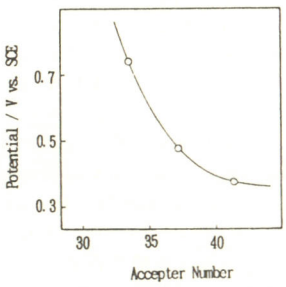


Fig.2　溶媒のアクセプター数と脱プロトン化の始まる電位との関係

多量化した金属ポルフィリンの合成とその電気化学的特性

1C11

（東理大・理工）　○福家正哉、　湯浅　真、　関根　功

Syntheses of Aggregated Metalloporphyrins and These Properties.

○ M. Fuke, M. Yuasa, I. Sekine (Faculty of Sci. & Tech. Science Univ. of Tokyo)

1．目的　多量化した金属ポルフィリンを用いた酸素の4電子還元が検討され、種々のモデル化合物が合成されている[1,2]。また多量化の方法としてポルフィリンのイオン性会合体(FeTMPyP+FeTPPS)を用いたSawaguchiらの報告もある[3]。本研究ではイオン性会合体の系統的な検討として、各種のアニオン性及びカチオン性の水溶性ポルフィリンを用い、それらを静電的に多量化させたものについてその酸素還元能を求め、酸素還元能と会合体の構造の相関を検討した。

2．方法　多量化ポルフィリンは、図1に示した各種アニオン性及びカチオン性のものを凝集(1:1)させ、沈澱として生成物を得た。これらの多量化ポルフィリンをパイロリティックグラファイト電極に修飾させ、回転リングーディスク電極(RRDE)及びサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。

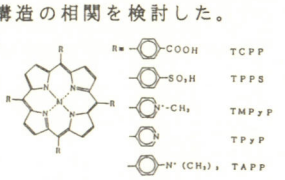


Fig. 1 Various ionic porphyrins

3．結果　図2にTAPP+TCPPのRRDE測定結果を示す。他のものも同様の波形が得られた。ディスク電流とリング電流の比I_R/I_Dを比較した場合、TPyP系を除いてどれも0.19～0.27の値となった。電極の捕捉率が0.38なのでディスク部で過酸化水素以外に水が生成されていることが示唆された。拡散限界電流の回転速度依存性を図3に示す。カチオン系にTPyPを用いたものは直線関係が得られず、物質移動以外の電極反応による抵抗の寄与が大きいことがわかる。その他のものについてはきわだった違いは得られなかったが、いずれの場合も直線の傾きは理論的な4電子還元の傾きに近いものが得られた。CPKモデルによる会合体の構造を求めて、酸素還元能との関係についての検討も合わせて報告する。

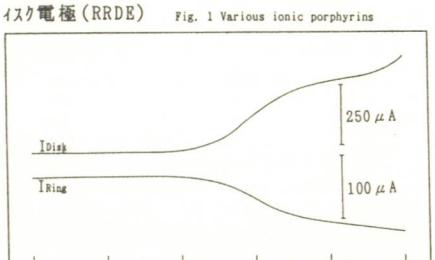


Fig. 2 Ring-Disk current-potential curves for O_2 reduction by TAPP+TCPP.

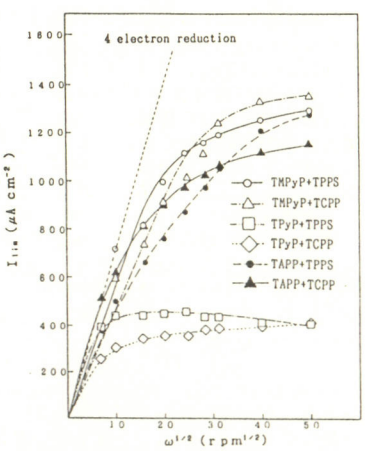


Fig. 3 Levich plots of the limiting current for reduction of O_2 .

References

1)C.K.Chang ,et al, J.Heterocyclic Chem. 14 943 (1977)
2)J.P.Collman,et al, J.Electoanal Chem.101 117 (1979)
3)T.Sawaguchi,et al,Electrochimica Acta 36 3/4 703(1991)

各種金属ピケットフェンスポルフィリン錯体の電気化学的特性

1C12

（東理大・理工）　○高尾　徹、　湯浅　真、　関根　功

Electrochemical Properties of Metallo-Picket Fence Porphyrin Complexes.

○ T. Takao, M. Yuasa, I. Sekine (Faculty of Sci. & Tech. Science Univ. of Tokyo)

1．目的　ヘムタンパクの機能を模倣したモデル化合物が数多く報告されており、その活性サイトでの酸素配位に基づく酸素化、酸素添加、酸化還元反応について各種の研究が報告されている。しかし、その室温、非プロトン環境での酸素添加系の酸化還元挙動を詳細に検討した例[1]は少ない。そこで、安定かつ可逆な酸素配位能を有するピケットフェンスポルフィリン（$MT_{o,i,v}PP$）錯体[2]を用いて、サイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）、UV-visスペクトル測定等により、この系における酸化還元挙動について検討した。

2．方法　a.試料　図１に示す各種金属 $MT_{o,i,v}PP$を既報[2]に基づき合成した。配位子（L）として 1-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、チオフェノール類等を用いた。

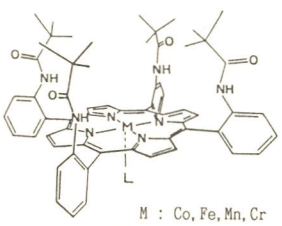


Fig.1 Picket fence porphyrin

b.測定　各錯体（10^{-3}M）を含む Me_2SO中で、ＣＶ測定（Pt-Pt-Ag/AgCl電極系、支持電解質；過塩素酸テトラブチルアンモニウム）を行った。また、金属錯体修飾ＰＧ電極を用いたＣＶ測定（PG-Pt-Ag/AgCl電極系、リン酸緩衝液）も行った。

3．結果　$CoT_{o,i,v}PP/Me_2SO$溶液を用いたときのＣＶを図２に示す。脱酸素条件では、Co^{2+}/Co^{3+} に基づくと考えられる酸化還元ピークが、E_{pc}=+0.1V, E_{pa}=+0.2Vに観測された。E_{pc}=-0.7V, E_{pa}=-0.6V のピーク対は、ポルフィリン環の酸化還元ピークであると考えられる。酸素添加系では、それらのピークに加えて酸素還元ピークが -0.9Vに観測された。

中心金属を変えたところ、酸素の還元電位は、Mn＞Fe＞Co の順に卑になった。配位子を加えるとその酸素還元電位は卑に移行した。また、1-MeImよりも 1,2-Me_2Imの方がより卑な電位になった。チオフェノール類についても現在測定を行っている。

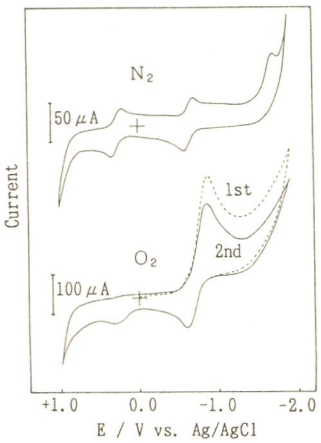


Fig.2 Cyclic voltammograms in Me_2SO (0.1M TBAP) of 10^{-3}M $CoT_{p,i,v}PP$ (scan rate 0.1V/s)

錯体をＰＧ電極に修飾させた場合でも、溶液系と同様に、Mn＞Fe＞Co の順で酸素還元電位が卑になった。

なお、UV-vis測定の結果も合わせ報告する。

(References)
1) D.T.Sawyer, T.G.Traylor, et al, Inorg.Chem., 26 , 3903 (1983)
2) J.P.Collman, et al, J.Amer.Chem.Soc., 97 ,1427(1975)

ニトロキシルラジカル修飾電極によるアルコールの酸化反応

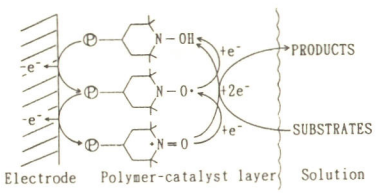
1C17

（東工大総理工・東北大薬*）○大木俊介・北村房男・徳田耕一・大坂武男・長哲郎*

Oxidation Reaction of Alcohol on Nitroxyl Radical Modified Electrodes

S.OHKI, F.KITAMURA, K.TOKUDA, T.OHSAKA, T.OSA* (Tokyo Institute of Technology, Tohoku Univ.*)

1．目的　これまで我々は、安定なニトロキシルラジカルの１つである 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxyl(TEMPO)を修飾したグラッシーカーボン(GC)回転円盤電極(RDE)を用いて、TEMPOの酸化体であるオキソアンモニウムイオンのメディエーター機能(Scheme 1)を利用したアルコールの酸化反応の速度論的解析を進めてきた。この反応において、塩基を加えたときに反応速度が増大することがわかっているが、今回はこの時の反応機構の解析を試みた。



Scheme 1. TEMPO修飾電極による電気化学的メディエーション酸化

2．方法　用いた電極は、直径３mmのGC-RDEにポリアクリル酸を被覆して（モノマー換算で約4.91×10^{-9}mol/cm^2）、そこにTEMPOを修飾したものである(電極活性なTEMPOの量は約2.8×10^{-9}mol/cm^2)。電解質基礎溶液には 0.2M $NaClO_4$-CH_3CN溶液、参照極にはAg^+/Ag電極、対極には白金線を用いた。また、アルコールとしては4-methoxybenzyl alcohol、塩基としては2,6-lutidineを選んだ。RDEの回転周波数は、0.917～44.920Hzの範囲である。

3．結果　TEMPO修飾GC-RDEにおける酸化の限界電流は、2,6-lutidine単独で存在する場合でも、アルコール単独で存在する場合でも、非存在下のときに比べて電流値が増加するが、この２つの電流値の和よりも、各々を共存したときの方が電流値が大きくなることがわかった(Fig.1)。このことから、塩基がアルコールの酸化反応速度を増大させていることが分かる。ここで、2,6-lutidine単独の場合の電流値増加は、CH_3CN精製時に取り除ききれなかった水、及び実験途中に空気中から入ってきた水が2,6-lutidineにより解離し、そこで生成したOH^-イオンがオキソアンモニウムイオンにより酸化され、過酸化水素になることに起因すると考えられる。ただし、0.01mM程度の2,6-lutidineの濃度では、単独での電流値増加が無視できるほどになる。これらのことを考慮にいれて、ニトロキシルラジカル修飾電極によるアルコールの酸化反応機構を議論していく。

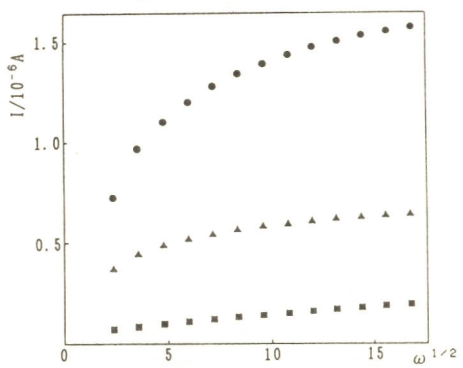


Fig.1. (角速度)$^{1/2}$ - 限界電流プロット

(●) 2mM 4-methoxybenzyl alcohol + 0.1mM 2,6-lutidine

(▲) 0.1mM 2,6-lutidine単独, (■) 2mM 4-methoxybenzyl alcohol単独

活性酸素の電気化学 II．レドックス薄膜電極による酸素の触媒還元反応

1C18 （東工大総合理工，東京農工大工*）○渡辺　隆史，大坂　武男，岡島　武義，北村　房男，小山　昇*，徳田　耕一

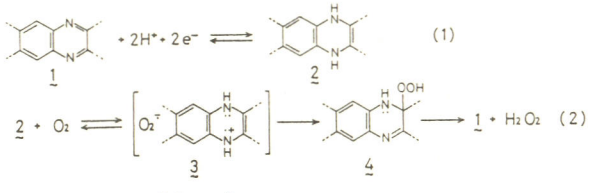
Electrochemistry of Active Oxygens II. Electrocatalytic Reduction of O_2 by Redox Film-Electrodes

T. Watanabe, T. Ohsaka, T. Okajima, F. Kitamura, N. Oyama* and K. Tokuda (Tokyo Inst. of Tech., Tokyo Univ. of Agr. & Tech.*)

はじめに　我々は、これまで電解によって重合反応活性種となりうる官能基(-NH_2基, -OH基)を二個有する芳香族化合物の電解重合反応を様々な電解条件下で行ない、レドックス活性なラダー構造高分子薄膜電極の作製およびそのレドックス挙動の解析に関する一連の研究を行なってきている。ここでは、o-フェニレンジアミン(PD)およびo-アミノフェノール(AP)の電解酸化重合により得られるポリ(o-フェニレンジアミン)(PPD)およびポリ(o-アミノフェノール)(PAP)薄膜電極の酸素の還元反応に対する電極触媒能の違いについて述べる[1]。

実験　PPD(PAP)薄膜グラッシーカーボン(GC)電極は、50mM PD(AP)および0.2M Na_2SO_4-H_2SO_4水溶液(pH1.0)中で電位掃引電解法（電位掃引範囲：-0.8～1.2V(PPD) -0.4～1.0V(PAP)vs.SCE, 掃引速度：50 mVs^{-1}）により作製された。

結果　Fig.1は、酸性水溶液中(0.2M Na_2SO_4, pH1.0)での酸素の還元反応に対する、回転リング・ディスク電極を用いて得られた対流ボルタモグラムを示す。PPD膜電極では、未被覆電極と比較して、約300mV正の電位で還元反応が起こり、それに伴ってPtリング電極では、過酸化水素の酸化反応が観察された。それに対して、PAP膜電極では、未被覆電極とほぼ同じ電位で還元反応が起こり、PPD膜電極のような酸素還元触媒作用を示さなかった。このような酸素還元触媒作用の違いは、それぞれのレドックス活性サイトである1,4-ジアジン環(PPD)と1,4-オキサジン環(PAP)の酸素との反応性の違いに基づくと考えられる。PPD膜による酸素の触媒還元反応のメカニズムは、ポリ(2,3-ジアミノナフタレン)膜の場合[2]と同様にスキーム1のように考えられる。PAP膜では、3に相当する中間体が生成しにくいために触媒能を示さないと推定される。



Scheme 1

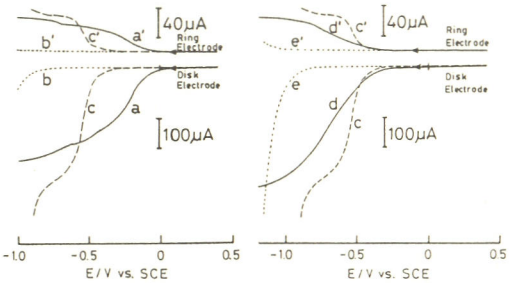


Fig. 1 Steady-state current-potential curves for the reduction of O_2 at rotating GC disk-Pt ring electrodes. (a,b) at PPD-filmed GC electrode, (c) at bare electrode, (d,e) at PAP-filmed GC electrode. Supporting electrolyte: 0.2M Na_2SO_4 +H_2SO_4 saturated with O_2(a,c,d) and without O_2(b,e). Rotation rate: 400 rpm. Ring electrode potential: 1.1 V vs. SCE. The disk potential was scanned at 5 mVs^{-1}. Ring currents a', b', c', d' and e' correspond to disk currents a, b, c, d and e, respectively.

[1] T. Ohsaka, T. Watanabe, F. Kitamura, N. Oyama and K. Tokuda, J. Chem. Soc., Chem. Commun., in press. [2] ibid, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 487 (1991).

プルシアンブルー薄膜のインピーダンス特性

1C19 徳島大学工学部・松井　弘，梶川哲志，椚　章

Impedance of Prussian Blue Modified Electrode

H. Matsui, T. Kajikawa, A. Kunugi (Tokushima Univ.)

目的　プルシアンブルー（ＰＢ）は約 3.2 Aの細孔が存在するゼオライト構造をもち，K^+ イオンはこの細孔を通って拡散し，電子移動反応に関与する。しかし，水和半径の大きいLi^+, Na^+などは膜中を拡散できずにエレクトロクロミック（ＥＣ）反応は阻害される。従ってＰＢのＥＣ挙動は支持電解質の種類に影響される。本研究では，K, Na, Li を支持電解質として用いた場合のＰＢのインピーダンス特性を検討した。

実験　ＰＢ薄膜は電解液として20mM $K_3Fe(CN)_6$と20mM $FeCl_3 \cdot 6H_2O$の塩酸溶液の等量混合物を用い、白金電極表面上に成膜した。インピーダンス測定は白色雑音法により行った。測定電位は各サイクリックボルタモグラムの酸化還元ピークの中間、即ち、平衡電位の近傍で行った。

結果　1M KCl 溶液中，0.2V vs. SCE において得られた電極インピーダンスの複素平面プロットをFig. 1に示す。この図から，低周波領域では直線部分が観測されたが、その直線の位相角は理論値の45° よりもかなり小さく，電荷移動に帰因する円弧はほとんど認められなかった。そこで、電極インピーダンスから高周波外挿法で求めた溶液抵抗と二重層容量を差し引き、ファラデーキャパシタンス（$1/\omega Z$）を求め，複素平面プロットするとFig.2 のように，１つの円弧と直線からなる複素平面プロットが得られた。このプロットの低周波部分の直線からワールブルグインピーダンスの存在が，また円弧から抵抗と容量の存在が示された。これらの等価回路をFig.3 に示す。ここでR2は電荷移動抵抗，Wは拡散過程，C2は放電によってK^+ イオンが膜内にトラップされることによる疑似容量に基づくものと推定される。1M NaCl溶液中，0.09V vs. SCEで得られたキャパシタンスプロットは，この周波数領域で直線が見られず，歪んだ円弧からC2とW は存在し，また電荷移動抵抗は KClの場合よりも大きくなった。1M LiCl溶液中，0.36 V vs. SCEにおけるインピーダンス測定は，測定中に薄膜が変質した。

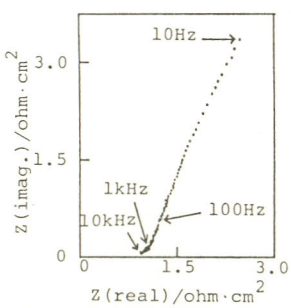


Fig.1 Complex impedance plots of PB-modified Pt electrode in 1M KCl and 1/15M KH_2PO_4 at 0.20 V vs. SCE.

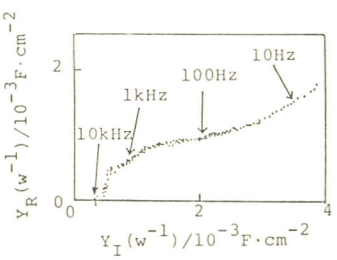


Fig.2 Complex capacitance plots under same conditions as Fig.1.

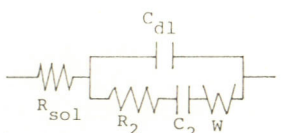


Fig.3 Electrical equivalent circuit for PB-modified Pt electrode.

有機薄膜のクロミック現象のダイナミクス（Ⅲ）；電位変調分光法によるドーパントイオン種効果の検討

1C20

○雨宮　隆、橋本和仁、藤嶋　昭（東大・工）

Dopant Effects on The Dynamics of Chromic Phenomena of Organic Thin Films Studied by Electromodulation Spectroscopic Technique (III)

T. Amemiya, K. Hashimoto and A. Fujishima (The Univ. of Tokyo)

【目的】ポリピロール膜の電気的及び光学的動特性を定電位制御下、小振幅電位変調分光法により測定した。アニオン移動型、カチオン移動型ポリピロール膜の特性を比較することにより、膜内及び膜／電解液界面の電荷移動過程とエレクトロクロミズムの動特性の関係について検討した。

【方法】アニオン移動型、カチオン移動型ポリピロール(PPy)膜はそれぞれ無機塩(NaCl、$NaClO_4$)及び高分子塩(PSSNa:PSS=ポリスチレンスルホネート)を支持電解質とし電解重合(77mC/cm²)により作製した。膜のインピーダンス測定及び電位変調分光測定は、各種無機塩(NaCl,$NaClO_4$,LiCl)及び塩化第4アンモニウムを1M溶解させた水溶液中にて行った。

【結果】図1にNaCl水溶液中、中心電位-0.15V(vs.SCE)におけるアニオン移動膜(PPy/Cl^-)及びカチオン移動膜(PPy/PSS^-)を透過した光強度の電位変調スペクトルを複素平面形式で示す。両膜の応答周波数域はほぼ同一であるが、プロットの形状が異なっていることが判る。PPy/PSS^-膜では形状は半円に近いが、PPy/Cl^-膜では50Hzから7.9Hzにかけて直線部分が見られる。図2に同条件下で測定した両膜のインピーダンスの高周波数域の結果を示す。PPy/Cl^-膜では傾き45度のWarburg領域が明瞭に現れており、かつその周波数域は光応答の直線部分とほぼ一致している。PPy/PSS^-膜では高周波数域での円弧状の終端部分から直ちに虚軸方向に立ち上がっておりWarburg領域は見あたらない。インピーダンスの中心電位依存性を調べた結果、PPy/Cl^-膜では酸化状態でWarburg領域が見られた。PPy/PSS^-膜ではいずれの電位においてもWarburg領域は出現しなかった。以上の相違点は、膜内のイオン移動過程を反映していると考えられる。つまり、アニオンはその大きなイオンサイズ(Cl^-=1.83Å)の為膜内で拡散律速となっているが、カチオン(Na^+=0.98Å)は移動し易く電子の膜内ホッピングとカップリングできると考えられる。更に、重合時のドーパントの違いによる膜の高次構造の相違も反映されていると考えられる。次に、両膜の光応答の電位依存性はそれぞれのインピーダンス(Z)の変化によく対応しており、以下のように表される複素キャパシタンス($C=(1/Z)/j\omega$; $j=\sqrt{-1}$, $\omega=2\pi f$)の形状とほぼ一致した。これは、光応答がそれぞれの膜に特徴的な電荷移動過程と密接に関連していると考えられる。

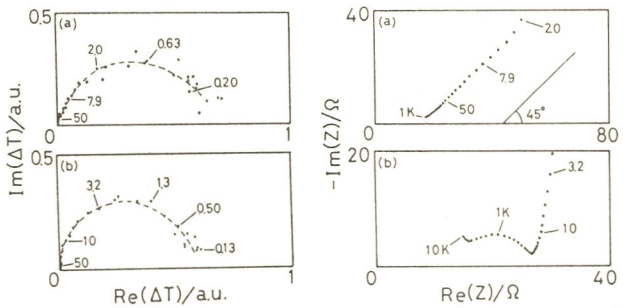


図1(左) PPy膜透過光(700nm)の電位変調スペクトル(数値=Hz)
図2(右) PPy膜のインピーダンスプロット
(a):PPy/Cl^-膜,E=-0.15V (b)PPy/PSS^-膜,E=-0.15V

モンモリロナイト薄膜マトリックスに固定された$[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$のレドックス反応

1C21

（東工大・総合理工、東京農工大・工＊）　○岡島　武義、大坂　武男、小山　昇＊

Electrode Kinetics of $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$ Complex Confined in Montmorillonite Clay Coatings on Graphite Electrodes

T.Okajima, T.Ohsaka, and N.Oyama＊ (Tokyo Inst. of Tech., Tokyo Univ. of Agr. & Tech.＊)

1．目的　規則正しく配列した多層構造を有する無機イオン交換体（モンモリロナイト、ゼオライトなど）が、電極修飾物質として注目されている。ここでは、$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$を静電的に濃縮固定したモンモリロナイト粘土薄膜被覆電極における膜内および電極／膜界面での電荷移動反応を、電位ステップ法で定量的に評価した結果について述べる［1］。

2．実験　粘土薄膜被覆電極は、0.5wt%懸濁水溶液からキャスト法により作製した。膜内および電極／膜界面における電荷移動反応の速度論的パラメータ（膜内の電荷移動反応に対する拡散係数(D_{app})、界面での電子移動反応に対する標準反応速度定数(k°)および移動係数(α)）は、ポテンシャルステップクロノアンペロメトリー(クロノクーロメトリー)およびノーマルパルスポーラログラフィーにより評価された。測定は、10^{-6}～10^{-4}M $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$イオンを含む0.1M Na_2SO_4(pH 7.0)水溶液中で行った。

3．結果　Fig.1は、D_{app}, k°およびαの膜内錯体濃度に対する依存性を示す。いずれのパラメータも、0.04～0.4Mまでの調べた濃度範囲内で、極大値が観察された。低濃度領域でのD_{app}の増加は、錯体間の電子ホッピング反応の寄与によるものであり、一方、高濃度領域での減少は、電子ホッピング反応よりもSingle-file Diffusionの寄与が勝るためであると説明できる。また、k°およびαの濃度依存性は、電子移動の反応位置の変化あるいは電子移動反応の際に起こる溶媒分子や高分子マトリックスの再配列エネルギーの変化によるものと考えられる。さらに、これらの速度論的パラメータの溶液のpH値に対する依存性および膜内での電荷移動の反応機構についても述べる。

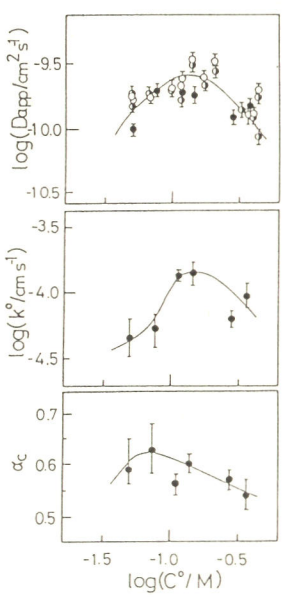


Fig.1　Dependences of kinetic parameters (D_{app}, k° and α_c) on the concentration(C°) of $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ in the clay film. The kinetic parameters were estimated by NPV (●), PSCA (○) and PSCC (◑).

［1］ T.Okajima, T.Ohsaka, and N.Oyama, J.Electroanal.Chem., in press.

モンモリロナイト薄膜の電荷移動反応 ～ in situ EQCM 法による評価 ～

1C22

（東工大・総合理工、東京農工大・工＊） ○岡島 武義、桜井 英孝＊、大坂 武男、徳田 耕一、小山 昇＊

Study of Charge Transport in Montmorillonite Films by in situ EQCM Technique.

T.Okajima, H.Sakurai＊, T.Ohsaka, K.Tokuda, and N.Oyama＊ (Tokyo Inst. of Tech., Tokyo Univ. of Agr. & Tech.＊)

1．目的　　In situ 電気化学水晶振動子マイクロバランス（EQCM）法は、高分子修飾電極における膜内電荷移動反応の解析に有用である［1］。ここでは、in situ EQCM法によるモンモリロナイト粘土修飾電極での電極反応の解析の第一段階として、空気、水、およびいろいろな濃度のNa_2SO_4水溶液に接したモンモリロナイト粘土膜被覆金/水晶振動子（Au/QC）電極系の交流アドミッタンス測定の結果について述べる［2］。

2．実験　　両面にCrおよびAuを真空蒸着した5 MHz AT カット水晶振動子を振動子電極として用いた。交流アドミッタンス測定は、電気機械音響類似の原理に基づき、インピーダンスアナライザーを用いて、振動子の共鳴周波数近傍の一定周波数領域で行った［3］。

3．結果　　空気および溶液に接した粘土膜被覆Au/QC電極系の交流アドミッタンス(Fig.1)を、電気機械音響類似の原理に基づいて解析した結果、Fig.2の電気的等価回路で表されることがわかった。ここで、L、C、R およびC$_0$は、それぞれ、インダクタンス、容量、抵抗および電極間容量成分を表す。

粘土膜 Au/QC 電極系の等価回路パラメータ（すなわち、L、CおよびR）のNa_2SO_4 水溶液濃度（0.01～1.0 M）に対する依存性を調べた結果、これらのパラメータの濃度依存性を見い出した(Fig.3)。これらの濃度依存性について詳しく述べる。

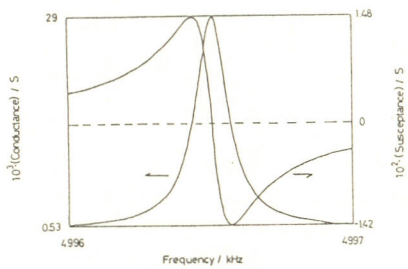


Fig.1 Complex admittance (real part: Conductance , imaginary part: Susceptance)plots for the dry clay film-coated Au/QC electrode system in air.

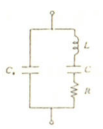


Fig.2 Electrical equivalent circuit

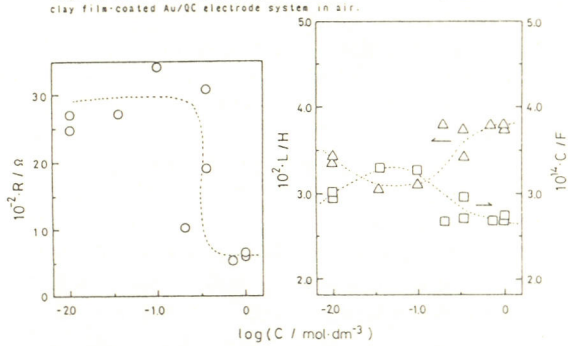


Fig.3 Dependences of electrical equivalent circuit parameters(i.e. L, C and R) on the concentration of Na_2SO_4 electrolyte.

［1］N.Oyama and T.Ohsaka,"Macromolecular Complexes - Dynamic Interactions and Electronic Processes" (Ed. E.Tsuchida), VCH-Publisher, New York, p. 275-313(1991).
［2］T.Okajima, H.Sakurai, T.Ohsaka, K.Tokuda, and N.Oyama, J.Phys. Chem., submitted.
［3］H.Muramatu, E.Tamiya, and I.Karube, Anal.Chem., 60(1988)2142.

非水系におけるポリアニリンの重合機構：ＱＣＭ法による解析

1C23

東京農工大工　○直井勝彦、永富裕次朗、宮本浩久、蓮沼 毅、小山 昇

Polymerization Mechanism of Polyaniline in Nonaqueous Media : Analysis with QCM Technique

K.Naoi, Y.Nagatomi, H.Miyamoto, T.Hasunuma, N.Oyama (Tokyo Univ. of Agri. and Tech.)

1．従来、非水系溶媒中において電気的に活性なポリアニリンを得るにはプロトンソースの添加が必要であるとされてきた[1]。しかし最近、Mirasらによって、プロトンフリーのアセトニトリル溶液中において電気的に活性なポリアニリンを合成できることが報告された[2]。今回は、In-situ電気化学マイクロバランス（Quartz Crystal Microbarance：ＱＣＭ）法などを用いて、プロトンソースのない非水溶液系での電解重合時の挙動を水系溶液中での場合と比較し、その機構に関する検討を行った。

2．非水溶液系における電解重合は、支持塩 $LiClO_4$ とアニリンを含むアセトニトリル溶液中においてＱＣＭ用水晶振動子などを作用電極とし、電位を掃引（-0.2～1.5V vs.Ag wire）することにより行った。ＱＣＭ測定は、周波数と電位の変化をそれぞれ周波数カウンターとポテンショスタットで同時測定し、マイクロコンピュータでデータ処理して行った。

3．重合時のサイクリックボルタモグラム及び周波数(f)－電位(E)曲線（Fig.1）から、非水系での重合時の膜成長の挙動は水系の場合とは大きく異なることが解った。水系においては最初の掃引から１回の掃引ごとにほぼ一定の割合で膜の質量が増加するのに対し、アセトニトリル中においては初めの数回の掃引の間は質量変化がほとんどみられなかった。しかしこれらの掃引中においても酸化電流は流れており、掃引をさらに繰り返すと水系と同様に一定の割合で質量増加がみられるようになった。この挙動の違いを明らかにするために、プロトン濃度や掃引電位範囲など電解時の条件を変化させ、その影響についての検討を行った結果について述べる。

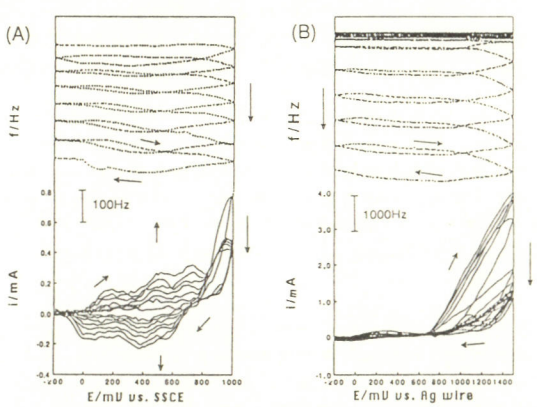


Fig.1 Cyclic voltammograms(50mV/s) and QCM responses for the polymerization of aniline in aqueous and non-aqueous media.
(A) 0.1M aniline + 0.5M $HClO_4$ in water
(B) 0.1M aniline + 0.5M $LiClO_4$ in acetonitrile

1) T.Osaka et al., J.Electrochem.Soc., 136(1989)306.
2) M.C.Miras et al., J.Electrochem.Soc., 138(1991)335.

1C24

感光性官能基を持った長鎖アルカンチオールの合成と金表面への単分子層の構築

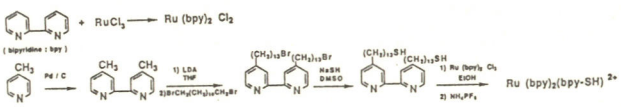
（北大理）○佐藤　縁、魚崎浩平

Synthesis of Photosensitive Alkane Thiols and Construction of Self-assembled Monolayer on Gold Electrode.

Yukari Sato and Kohei Uosaki (Hokkaido University)

［目的］種々の機能を持つ固体表面の構築が活発に行われている。我々はこれまでに金表面上に酸化還元機能を有する単分子層の構築を行なってきた。今回は新たに、感光特性を持つ単分子層の構築を試みた。長鎖アルカンチオール基を持つルテニウムトリスビピリジル錯体を合成し、これを金などの表面にセルフアセンブリング法で配列させ、感光機能を有する安定な単分子層を構築した。この単分子層について電気化学特性および発光特性を調べた。

［方法］金を1200Åの厚さに真空蒸着（300℃）したガラス、および ITOガラス（市販）を電極とした。修飾分子である、ルテニウムトリスビピリジル錯体のチオール誘導体（$Ru(bpy)_2(bpy\text{-}SH)^{2+}$、(bpy-SH):4-methyl-(4'-13-mercaptotridecyl)-2,2'-bipyridine、または4,4'-bis(13-mercaptotridecyl)-2,2'-bipyridine）は以下のスキームに従って合成して用いた。



清浄な金およびITO 基板をこの錯体のジクロロメタン溶液に種々の時間浸漬して修飾電極を作製した。電気化学測定は支持電解質（H_2SO_4他）を含む溶液中で行なった。また、電気化学発光の測定は PMTおよびフォトンカウンターまたはマルチチャンネル光検出器によって行なった。

［結果］図１は1.5mM Ru－ビピリジル錯体のジクロロメタン溶液に24時間浸漬して作製した修飾ITO電極の 0.5M H_2SO_4中でのサイクリックボルタモグラム(CV)である。Ru -ビピリジル錯体の酸化、還元（2価/3価)に対応したピークが見られた。この時ピークの電気量は約15$\mu C \cdot cm^{-2}$であった。同様に修飾した金電極ではこのような明確な酸化還元ピークは得られなかった。次にこれらの電極について0.1M $Na_2C_2O_4$を含む、0.4M Na_2SO_4 溶液中で電気化学発光の測定を行なった。 ITO電極においても、また酸化還元ピークがはっきりと見られなかった金電極においても、 図２(a)、(b)のようにシュウ酸の酸化とともに発光が見られ、電位が正になるにつれて強度が増大した。なお、シュウ酸が存在しない場合には発光は見られなかった。発光強度は金電極よりも ITO電極の場合に強く、また、溶液内のシュウ酸の濃度に依存した。現在、発光の機構および単分子層の性質について詳細な検討を行なっている。

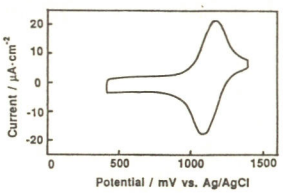


図1 修飾ITO電極のCV:
走査速度:100mV/s。

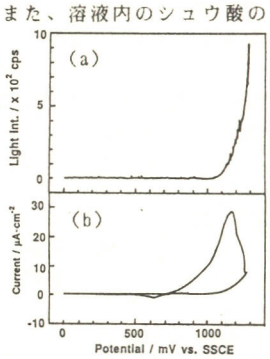


図2 発光強度-電流の電位依存性

1C25

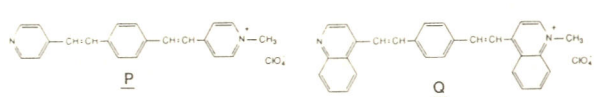
ＬＢ法を用いたレドックス単分子膜の酸化還元挙動

（長崎大学工学部）○國武雅司・那須健司・永尾一也・中嶋直敏・真鍋修

Redox Behavior of Monolayer Modified Electrodes with Micro Structures

M. Kunitake, K. Kenji, K. Nagao, N. Nakashima, O. Manabe (Nagasaki Univ. Dept.of Applied Chem.)

１．目的　共役延長型ビオローゲン類縁体Ｐを用いたＰ単分子膜修飾電極の溶液中の基質との電子移動挙動を前回報告した。今回は、新たに合成したＱを用いて混合単分子膜電極を作成し、混合物及び組成比の異なる単分子膜電極の電気化学的挙動を検討したので報告する。



２．実験　混合溶液（Ｑ／パルミチン酸（以下ＰＡ）及びＱ／Ｐ）をＬＢトラフ水面上に展開、圧縮して混合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、脱酸素したＬＢトラフ中で電気化学測定を行った。サブフェーズには、 0.1M $KClO_4$ 水溶液を用いた。

３．結果　Ｑ／Ｐ混合単分子膜の表面圧－面積曲線は、どの混合比でも膨張的な単分子膜を示した。ＰＡとＱの混合では単分子膜内で相分離が観察されたのに対して、Ｑ／Ｐ混合膜の極限占有面積は組成比と共に直線的に変化しており、理想混合状態であった。ＰとＱでは、構造の類似から相分離しにくいものと考えられる。Ｑ単独単分子膜電極はＰ単独電極よりも貴な電位に酸化還元ピーク(Epa=-0.72V, Epc=-0.78V vs.SCE) を持つＣＶを示した。混合単分子膜電極では、還元走引を折り返すことによりＱの酸化還元のみを観察することが出来た。単独膜、混合膜のどちらも $K_3Fe(CN)_6$存在下でクロノクロメトリー測定を行うと、Ｑを介したフェリシアンへの段階的かつ整流的電子移動が観察された。Cottrell式にAnson plotの勾配を代入して混合単分子膜電極の見かけの電極面積Ａを求めた。Ｑ単独膜での見かけの電極面積A^0 に対するＡの割合をＱの組成比に対してプロットしたものを図１に示した。相分離しているＰＡとの混合膜では、Ａ／A^0 が組成比にほぼ比例して変化したのに対して、Ｐとの混合膜では直線からはずれ上側に膨らんだ曲線を示した。Ｑ／Ｐ混合膜では電子移動に関与するＱが単分子膜中に分散しているため、混合単分子膜電極がミクロ集合電極として働き、見かけ上有効面積が大きくなっていることを示している。ＰＡ混合膜では相分離によるドメイン形成によってミクロ電極の効果が薄れ、組成比から考えられる単分子膜中のＱの占有面積比とＡ／A^0 のずれが小さくなったと考えられる。

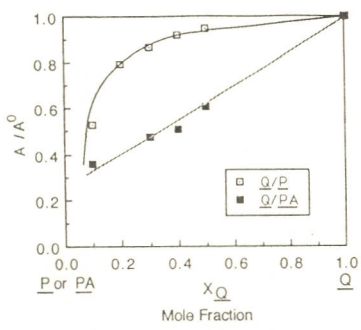


図１組成比に対する混合単分子膜の見かけの面積変化

1C26

$[Ru(bpy)_3]^{2+}$を含むポリイミドＬＢ膜の作製

日産自動車(株)　基礎研究所・青木克徳、熊沢金也、大澤康彦

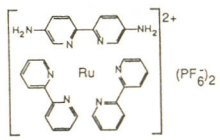
Preparation of Polyimide LB Films Containing $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ Complex

K. Aoki, K. Kumazawa and Y. Ohsawa, Scientific Research Lab. Nissan Motor Co., Ltd.

1.我々は環境問題の解決に寄与するため人工光合成系の研究を進めている。人工光合成系の光電荷分離部位においては反応サイト間の距離を微妙に制御することが重要と考えられる。近年ポリイオンプリカーサー法という厚さ4Å程度のポリイミドＬＢ膜を作製する手法が開発された。[1]　我々は人工光合成系構築のためこの手法を発展させ、多くの点で特性の優れた増感色素である$[Ru(bpy)_3]^{2+}$を主鎖に含むポリイミドLB膜を新規に作製することができたので報告する。

2.ポリイミドＬＢ膜の作製はポリイオンプリカーサー法に従い、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物からポリアミド酸を合成し、これの長鎖アルキルアミン塩のＬＢ膜を作製し、化学処理によりイミド環を閉環しアルキルアミンを除きポリイミドＬＢ膜とする。ここでは、$[Ru(bpy)_3]^{2+}$部位を導入するため(1)の様なジアミン化合物をあらたに合成して用いた。

3. (1)はジフェニルテトラカルボン酸二無水物(DPTCA)やシクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBTCA)等と反応してポリアミド酸を与える。乾燥DMSO中で(1)とCBTCA（1:1)から合成したポリアミド酸の重量平均分子量は10900(GPC,プルラン基準)であった。長鎖アルキルアミンとして1-オクタデシルピロリジンを用い、展開溶媒としてDMSO:クロロホルム(1:1)を用いて作製した単分子膜のπ-A曲線をFig.1(a)に示す。基板上に累積するためには安定性が不十分なので、ここではジアミンとしてジアミノジフェニルエーテル(2)を50%用いてコポリマーとして合成した。そのときのπ-A曲線をFig.1(b)に示す。繰り返し単位あたりの分子断面積は0.92nm^{2}で妥当な値であった。このコポリマーを表面圧25mN/mで累積すると累積比0.8のＹ膜となった。IRスペクトルの変化から、化学処理(無水酢酸：ベンゼン：ピリジン=1:1:9に浸漬する)により、ポリアミド酸塩からアルキル基が抜け、同時にイミド環が生成していることが確認できた。また、このポリイミドＬＢ膜(3)を3層積層したITO電極はこのＬＢ膜の吸収スペクトルに対応する光電流を示し、本研究で合成した$[Ru(bpy)_3]^{2+}$を含むポリイミドＬＢ膜が超薄膜増感層として機能することを確認できた。



(1)

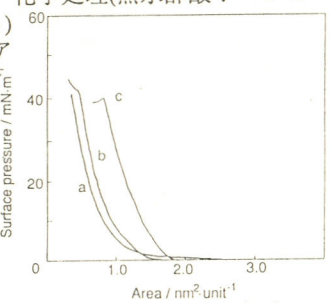
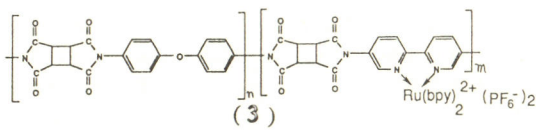


Fig.1. Surface pressure-area isotherms of polyamic acid alkyl pyrrolidine salts of (a) (1), (b) (1)+(2), (c) (2).



(3)

Ref. 1) M. Kakimoto et al., Chem. Lett., (1986) 823.

1C27

自己組織単分子膜の統計力学的モデル

福井大学工学部・青木幸一

Statistical Mechanics of Self-Assembled Films

Koichi Aoki (Department of Applied Physics, Fukui University)

1. 目的　n-アルキルチオール類を金表面に不可逆的に吸着させた膜、いわゆる自己組織膜は、ピンホールのない単分子膜となる。この吸着膜の主な特性は、アルキル鎖長に線形な膜厚、イオンの不透過性、表面の法線方向から20–30°傾いた分子配列などである。本報告では、以下のモデルに基づいて、吸着の理論的解析を行ってみた。

2. 方法　モデル分子（図1）に関して、次の仮定を置く。

(a) 吸着サイトは同一平面上にあり、すべてが吸着種で飽和している。
(b) 吸着分子は円柱の剛体とみなせる。
(c) 剛体分子は吸着サイトを固定点として、自由回転できる。
(d) 吸着分子は図1のϕ方向に対して等方的である。
(e) 隣接した吸着分子および溶媒分子による相互作用のみ考慮する。
(f) 相互作用は分子場近似で表され、溶媒分子の作用する部分は、図1のABとAF、隣接した吸着分子の作用する部分はBCおよびEFである。

吸着サイトを回転の中心とする円柱剛体の慣性モーメントをIとすれば、θおよびϕ方向の運動エネルギーは、それぞれ、$p_\theta^2/2I$および$p_\phi^2/(2I\sin^2\theta)$である。ここで、$p_\theta$および$p_\phi$は、それぞれ$\theta$および$\phi$方向の角運動量である。一方、円柱剛体上の単位面積当りの溶媒との相互作用エネルギー密度をε_s、隣接吸着種との相互作用エネルギー密度をε_a(負)とすれば、分子間の接する面積を考慮して、吸着分子一個のハミルトニアン$\mathcal{H}$は

$$\mathcal{H}=\frac{p_\theta^2}{2I}+\frac{p_\phi^2}{2I\sin^2\theta}+[\varepsilon_s(\frac{1}{2}\sin\theta+\frac{1}{4}\cos\theta)+\varepsilon_a(\frac{\ell}{a}-\sin\theta)]\pi a^2\cos\theta \quad (1)$$

となる。ここで$\pi a\cos\theta$は円柱剛体の円周の長さ、$a\sin\theta$はAB、$(a/4)\pi a\cos^2\theta$はAF部の円の面積、$\ell-a\sin\theta$はBC(EF)を表す。θ以外の位相空間にわたって$\exp(-\mathcal{H}/kt)h^{-2}$の積分を実行すると、カノニカル分配関数は

$$Z_1=\frac{IkT}{\hbar^2}\int_0^{\pi/2}\exp[-\frac{\pi a^2}{kT}\{\varepsilon_s(\frac{\sin\theta}{2}+\frac{\cos\theta}{4})+\varepsilon_a(\frac{\ell}{a}-\sin\theta)\}\cos\theta]\sin\theta\,d\theta \quad (2)$$

上式は無次元パラメータとして、$a^2\varepsilon_s/kT$、$a^2\varepsilon_a/kT$およびℓ/aを含む。系の温度が低いとき、鞍点法を用いて積分の漸近形を求めた。

3. 結果　漸近展開した分配関数を基に、いくつかの熱力学的な量を求めた。1モル当りの内部エネルギーは$U\simeq N_A\pi a^2(\varepsilon_a\ell/a+\varepsilon_s/4)$で与えられ、吸着分子の面積に線形である。エントロピーは

$$S\simeq S_0+R\ln\frac{IkT}{\hbar^2}+2R-R\ln\frac{-\pi a\ell\varepsilon_a}{kT} \quad (3)$$

で表され、鎖長は活動度と同じ役割をする。鎖の傾斜角度の平均値は$\bar{\theta}\simeq\sqrt{-kT/(2a\ell\varepsilon_a)}$となり、鎖長が4倍になると角度の平均値は半分になる。

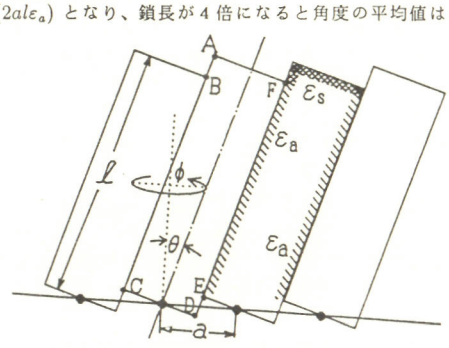


Fig.1. Model of chain structures and variables.

1C28

ポリビニルフェロセン薄膜のレドックス反応

（東工大総合理工，東京農工大工＊）○大坂　武男，水沼　昌也＊，宮本　浩久＊，小山　昇＊

Ion-Solvent Transport Accompanying Redox Reactions of Polyvinylferrocene Films

T.Ohsaka, M.Mizunuma＊, H.Miyamoto＊ and N.Oyama＊ (Tokyo Inst. of Tech., Tokyo Univ. of Agr. & Tech.＊)

はじめに　"in sitiu 電気化学マイクロバランス法(in situ EQCM)" を用いることによって、電極反応の結果生じる電極表面の微小質量変化を、高感度にしかも種々の電気化学測定と同時にその場測定することが可能である[1]。ここでは、ポリビニルフェロセン(PVF)薄膜のレドックス反応に伴う薄膜内でのイオンおよび溶媒移動のメカニズムを in situ EQCM 測定および Donnan 電位測定に基づいて検討した結果について述べる[2]。

実験・結果　in situ EQCM 測定の結果、$NaClO_4$水溶液および$LiClO_4$アセトニトリル溶液中でのPVFの酸化還元反応においては、溶媒分子をほぼ1ケ伴ってClO_4^-イオンが膜に出入りしていることが明らかになった(Fig.1)。また、PVFおよび可溶性フェロセン(フェロセニルメチル(トリメチルアンモニウム),$Fc\text{-}N^{2+/+}$)の式量電位($(E^f_{poly})_{app}$, $(E^f_{soln})_{app}$)のClO_4^-イオンの活量$a(ClO_4^-)$に対するプロットは、それぞれ -62 および -5 mV/p$a(ClO_4^-)$の勾配をもつ直線になった(Fig.2)。ここで式量電位の差($\Delta(E^f)_{app}$)は次式で表される。

$$\Delta(E^f)_{app} = (E^0_{poly}-E^0_{soln})-\{(RT/F)\ln(f^{Fc^0}_{poly}/f^{Fc^+}_{poly})-(RT/F)\ln(f^{Fc\text{-}N^+}_{soln}/f^{Fc\text{-}N^{2+}}_{soln})\}-(RT/F)\ln a(ClO_4^-) \quad (1)$$

ここで、E^0_{poly} および E^0_{soln} はそれぞれ $Fc^{+/0}$(PVF)および$Fc\text{-}N^{2+/+}$レドックス対の標準電位であり、fは活量係数を表わす。右辺第3項はPVF膜／溶液界面でのDonnan電位に相当する。$\Delta(E^f)_{app}$ vs. log $a(ClO_4^-)$のプロットは、-57 mV/p$a(ClO_4^-)$の勾配を示し(1)式から期待される値と一致する。このことは、PVF膜がClO_4^-イオンに対して選択的透過性を有することを示唆し、in situ EQCM の実験結果と一致する。

[1]N.Oyama and T.Ohsaka, "Macromolecular Complexes-Dynamic Interactions and Electronic Processes" (Ed.E.Tsuchida), VCH-Publisher, p.275-313 (1991).
[2]M.Mizunuma, T.Ohsaka, H.Miyamoto and N.Oyama, Bull.Chem. Soc.Jpn., 64, No.10, in press.

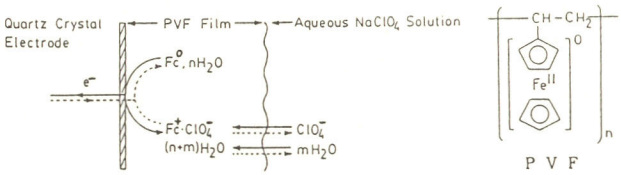


Fig.1 Mechanism of ion-solvent transport.

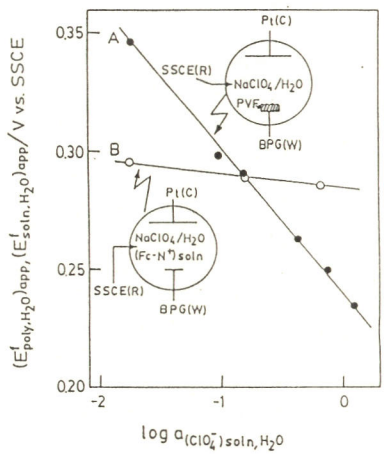


Fig.2 $(E^f_{poly})_{app}$(or $(E^f_{soln})_{app}$) vs. log $a(ClO_4^-)$ plots.

1C29

脂質膜被覆水晶振動子における電極反応に伴う共振抵抗、共振周波数変化の測定

（セイコー電子工業）○村松　宏、木村一彦、須田正之、作原寿彦、安宅龍明

In situ Measurement of Resonant Resistance and Resonant Frequency in Voltammetry of Lipid Coated Quartz Crystal

H.Muramatsu, K.Kimura, M.Suda, T.Sakuhara and T.Ataka (Seiko Instruments Inc.)

1．我々は、水晶振動子を用いる電気化学計測において、共振周波数だけでなく、共振抵抗のリアルタイム計測が可能な装置を開発したことを前回報告した[1]。共振抵抗値は、水晶振動子表面の粘弾性変化を反映することから、膜のマイクロレオロジー的検討を行うのに有効である。特に、共振周波数と共振抵抗をプロットすることで、膜の粘弾性変化と共振周波数変化の関連を明らかにできる。今回は、この手法を、脂質膜を被覆した電極の電気化学計測に適用した。

2．水晶振動子には、白金電極(0.2cm²)の９ＭＨｚ，ＡＴカットのものを用い、脂質膜としては、レシチン(卵黄)あるいは$PSS^-2C_{12}N^+$を2000-5000Hz相当量をキャスティングして使用した。反応物質としては、フェロシアン化カリ、ヒドロキノン等を使用し、電位走査を行ったときの電流、共振周波数、共振抵抗を測定した。

3．未被覆の電極で電位走査した結果では、共振周波数、共振抵抗ともに、ほとんど変化は観察されなかったが、脂質膜を被覆した電極では、脂質膜の種類、反応物質の種類によって、異なる変化が観察された。これは、脂質膜の透過性、反応物質の親水性・疎水性の違いによって、物質移動や膜の粘弾性的性質に変化が生じたためと考えられる。例えば、図1にレシチンを被覆した電極を10mMヒドロキノン中、50mV/sで5回電位走査した結果を示す。図中において、電位走査に伴いA→（B→C→D→E→F→B）と変化した。共振周波数と共振抵抗をプロットした図1(d)では、C－E間、E－F間では、比較的共振抵抗の変化は小さく、還元反応が起きているC－E間では共振周波数が増加しているので膜の重量が減少し、酸化反応が起きているE－F間では重量が増加していると考えられる。これは、酸化反応で生じたキノンが膜内に蓄積され、還元反応に伴って減少することによると考えられる。ここで、図1(b)において、本来ならキノンの蓄積が起こるはずのF－B間で、共振周波数が増加している点が問題であるが、図1(c,d)のF－B間で共振抵抗の減少が起きていることから、この部分に粘弾性変化が関与していることがわかる。粘弾性変化がキノンの吸着に伴う疎水的な相互作用から生じていると考えると膜内の水の移動が周波数変化に関与している可能性が考えられる。　(文献1)村松 他，電気化学第５８回大会要旨集p.189(1991).

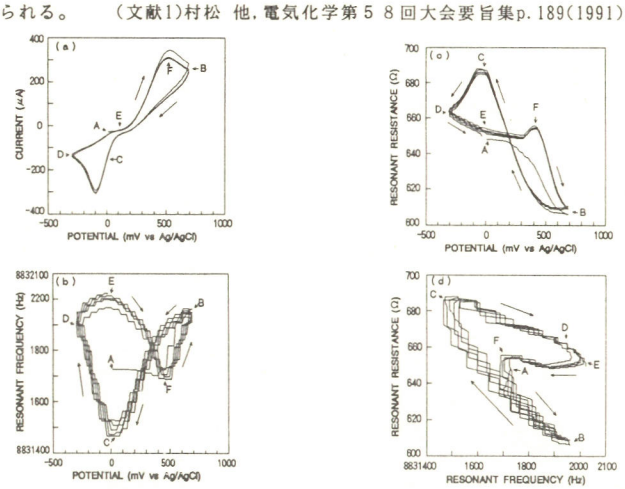


図1　レシチン被覆水晶振動子のｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘｰ（10mMﾋﾄﾞﾛｷﾉﾝ，50mV/s）

電気化学水晶振動子マイクロバランス法によるフェロセニルアルカンチオール単分子層修飾電極／溶液界面での物質移動の検討

1C30　北海道大学理学部　○嶋津克明、佐藤　縁、八木一三、魚崎浩平

Electrochemical quartz crystal microbalance study on mass transport at ferrocenylalkanethiol-modified electrode/electrolyte interfaces

K.shimazu, Y.Sato, I.Yagi and K.Uosaki (Hokkaido University)

1．電極表面機能の分子レベルでの制御や電荷移動機構の定量的な解析を目的として、単分子層修飾電極の研究が活発に行われている。これらの研究においては、修飾過程の動的追跡、修飾分子数の決定、電荷移動に伴う物質移動などについてその場測定をすることが重要である。本研究では、高感度な電気化学水晶振動子マイクロバランス法を用い、従来行ってきたフェロセニルアルカンチオール単分子層修飾電極系[1,2]について、その修飾過程・電荷移動過程機構の定量的解明を試みた。

2．水晶振動子はA-Tカット、5MHz のものを用い、その表面をメルカプトシラン処理してから金を150nm真空蒸着して電極とした。水溶液中での発振は安定しており、0.5Hz 程度の変化でも十分検出することが出来る。これは9ng/cm²の質量変化に対応し、単分子層検出が行なえる高感度な電気化学水晶振動子マイクロバランス法であることを意味する。フェロセニルアルカンチオール単分子層の構築はヘキサンを溶媒としてセルフアセンブリング法によって行った。電気化学は種々の支持電解質水溶液中でSSCEを参照電極として行った。

3．スターラーで攪はんしているヘキサン中にフェロセニルウンデカンチオール溶液を注入し吸着にともなう周波数応答を測定した（図１）。注入後約10秒間で起こる速い吸着とそれに引き続く遅い吸着過程が存在する。200秒後の吸着量は1.7x10¹⁴分子/cm²で単分子層を構成していることが立証された。このフェロセニルウンデカンチオール修飾電極の電気化学および周波数応答を図２に示す。フェロセンの酸化還元に基づくピークが観測され、同時に周波数がほぼ可逆的に変化している。即ち、フェロセンのフェロセニウムカチオンへの酸化に伴ない周波数が減少（質量増加）し、電荷補償のためアニオンが単分子層中にとりこまれている事を示している。電気量と周波数変化の間には直線関係が成立し、この傾きより１電子あたりの質量変化を求めることができた。電流のスパイクが観測される系についても同様な結果が得られた。周波数応答の可逆性は電位走査速度に依存し、応答の大きさは支持塩の種類に依ったがいずれの場合もイオンが若干の溶媒を伴って移動していると考えられる。

1)Langmuir,7,1510(1991). 2)Electrochim.Acta, in press(1991).

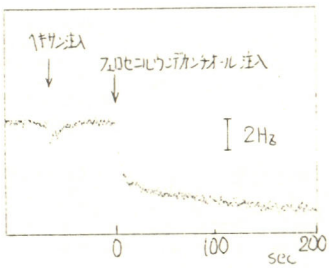


図１　フェロセニルウンデカンチオールの吸着過程における周波数応答。溶媒：ヘキサン。チオール濃度：0.5mM。

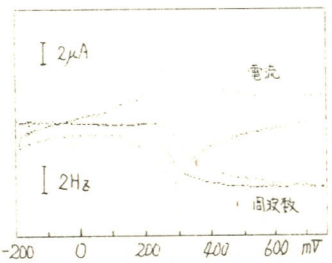


図２　フェロセニルウンデカンチオール単分子層修飾電極のCVと周波数応答。1M $HClO_4$、20mV/sec。

界面活性剤をドーバントとしたポリピロール膜の電解重合

1C31

（東京農工大工）直井　勝彦・○岡本　康広・A.J.Kelly・小山　昇

Electropolymerization of Polypyrrole Film in the Presence of a Surfactant Dopants

Katsuhiko Naoi,○Yasuhiro Okamoto,A.J.Kelly and Noboru Oyama(Tokyo Univ.of Agr. & Tech.)

（目的）代表的な界面活性剤の１つであるドデシル硫酸ナトリウム（Na^+DS^-）をドーバントとして臨界ミセル濃度（ＣＭＣ）である8mM前後の濃度で電解重合ポリピロール膜を作製し、それぞれの膜のイオン交換挙動の評価を微量の質量計測（ナノグラムオーダー）が可能なin situ電気化学マイクロバランス（in situ EQCM）を主に用い、その機構を検討することを目的とした[1]。

（実験）電解重合ポリピロール／ドデシル硫酸イオン（PPy/DS^-）膜は定電位電解により金／水晶振動子電極上に作製した。

作製したPPy/DS^-膜は0.1M KCl水溶液中に移し、膜の酸化還元反応（10mV/s、-1.0V～0.5V）に伴う周波数変化をin situ EQCM 法を用いて測定した（Fig.2）。

（結果・考察）電解重合溶液として、ピロールとNa^+DS^-をそれぞれ100mMおよび5mMずつ含む水溶液を用い、定電位重合時の周波数と電荷量を測定した（Fig.1）。重合効率を100%と仮定し、Fig.1の周波数－電荷量プロットからドープ率（ｙ）を求めたところ、支持電解質濃度が100mMの時はy=0.70、5mMの時はy=0.18であった。これはポリピロールの電解重合時に支持電解質濃度がＣＭＣ以下の濃度では単体のドデシル硫酸アニオンが、ＣＭＣ以上の濃度ではミセル状態の会合したドデシル硫酸アニオンがドーバントとして膜内に取り込まれているものと考えられる。

Fig.2は支持電解質濃度100mMで作製したPPy/DS^-膜を0.1M KCl水溶液中に移した時の膜の酸化還元反応に伴う(a)電流－電位曲線および(b) 周波数－電位曲線である。第二掃引波（点線）において、0.2V以上の電位で非可逆な酸化電流が観測され、これは電解重合時に取り込まれたDS^-ミセルが壊れミセル内の単量体のピロールが外に溶け出して電解酸化重合したためと考えられる。

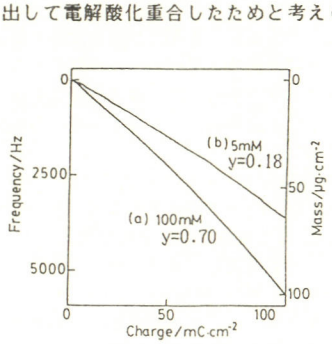


Fig.1

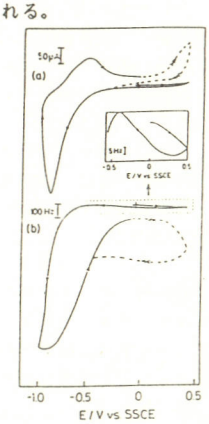


Fig.2

Fig.1 Frequency and mass responses of EQCM measurement against the charge passed during electropolymerization at a constant potenntial of 0.46V in two different aqueous solutions:(a)100mM pyrrole and 100mM NaDS and(b)5mM pyrrole and 5mM NaDS

Fig.2 (a)Cyclic voltmmogram(1st sweep)and (b)EQCM response for polypyrrole/DS^- film in 0.1M KCl aq. at a scan rate of 10mV/s.

1）Kelly,直井,大坂,小山、分析化学、印刷中

2C03

分子間相互作用を考慮した取り扱いによるビオロゲン吸着種のボルタモグラムの解析

（東工大総理工）　○北村房男、大坂武男、徳田耕一

Kinetic analysis of voltammograms for the redox electrode process of viologen species adsorbed on a Hg electrode

F. Kitamura, T. Ohsaka and K. Tokuda (Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

1．目的　電極表面にレドックス種をモノレーヤーレベルで固定した電極は、電子移動触媒活性を有する分子機能電極として広く研究が行われている。このような電極の特性を、電流－電位曲線の解析によって評価することは重要である。先に我々は、Laviron らによって提出されているランダム分布近似による吸着レドックス種の電位掃引ボルタンメトリーの理論[1] にさらに改良を加え、分子配置をも考慮した取り扱いによる理論式を導出した[2]。
今回は、この理論式を水銀電極表面に吸着したヘプチルビオロゲンの吸着波に適用し、その速度論的解析を試みた。

2．理論　理論の詳細についてはここでは省略するが、電極表面に固定されたレドックス種の集合体のモデルとして、２次元準結晶格子モデル（配位数ｚ）を用いる。各格子点に酸化体Ｏ、還元体Ｒ、および活性錯合体≠を配置し（その総数は全吸着量に等しい）、それぞれの格子点で最近接種間に働く相互作用エネルギーの総和より、配置の分配関数を求める。これから各化学種についての活量係数の表現を導き、さらに電極反応過程の遷移状態理論を適用することによって電流関数

$$\phi = j / (nF\Gamma_T)(nFv/RT)$$

と電位の関係を与える微分方程式を得る。これを以下に示すパラメーター

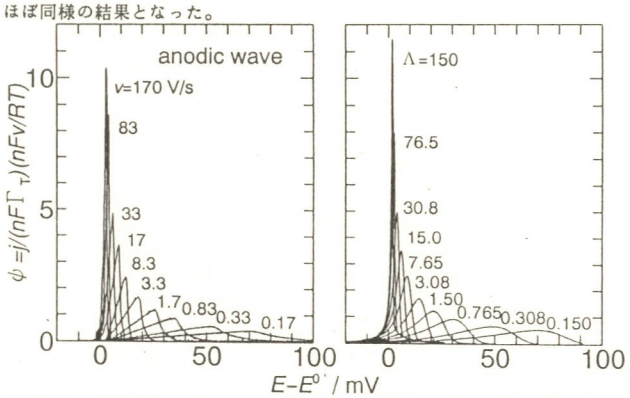
無次元速度パラメーター：$\Lambda = k^\circ / (nFv/RT)$

移動係数：α

相互作用パラメーター：W/RT、$\Delta W^*/RT$

の種々の値について Runge-Kutta-Gill 法により解き、理論電流－電位曲線を得る。ただしここで、Ｗは平衡状態での相互作用、 ΔＷ*は速度論的な相互作用の強さを表す。

3．実験および結果　理論を適用する実験系として、これまで報告してきたビオロゲン／水銀系を選んだ。この系ではこれまで報告してきたように強い吸着種間相互作用による典型的なＣＶ波形を与える。ボルタモグラムの測定は電位掃引速度 0.1～170V/sの範囲で行い、電流信号はデジタルオシロスコープに取り込んだ。これをコンピューター処理してＩＲドロップによる電位の補正を行った後、電流関数－電位の関係に変換して理論との比較を行った。理論計算では、電流関数のピーク値およびその電位が実測値とフィットするように各パラメーターを変えながら計算し、最適化を行った。図に実測およびｚ＝６の場合について得られた計算結果を示す。このように理論波形は実測にみられる鋭いピーク形状をよく再現していることがわかる。これから速度定数を見積ると約 900 s^{-1}前後の値が得られた。ｚ＝４の場合についてもほぼ同様の結果となった。



電流関数－電位曲線　(左)1mM ヘプチルビオロゲン + 0.2M KBr での実測値、(右) z = 6、α = 0.5、W = 0.42、ΔW* = 0 として計算した理論曲線.

[1] E. Laviron, J. Electroanal. Chem., 63 (1975) 245.
[2] H. Matsuda, K. Aoki and K. Tokuda, J. Electroanal. Chem., 217 (1987) 1.

2C04

ポリビオロゲン修飾電極に固定化された化学種の in situ 赤外分光測定

東北大学工学部　○大澤雅俊，張　憲彰，末永智一，内田　勇

In Situ Infrared Spectroscopic Studies of Reactions at Polyviologen-modified Electrodes

M. Osawa, H.-C. Chang, T. Matsue and I. Uchida (Faculty of Engn., Tohoku Univ.)

目的　電解架橋法により作製したポリビオロゲン（PV）修飾電極はアニオン種を高濃度に濃縮する[1]。膜中にジアフォラーゼを固定化し、Anthraquinone-2, 6-disulfonate(AQ^{2-})、あるいは 2-sulfonate、をメディエーターとすれば、補酵素NADHの酸化が効率的に進行する[2]。その原因を探るために、PV修飾膜とAQ^{2-}との間の相互作用をin situ赤外分光法により検討した。

実験　PV膜は、ビオロゲン・オリゴマー（V^{2+}）とグルタルアルデヒド（GA）を溶解したトリス緩衝液（Tris）中で、既報[1]の方法により金電極に修飾した。CaF_2を光学窓とする3電極式薄層セルを用いてｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾓｸﾞﾗﾑ（CV）測定後、高感度反射法により赤外スペクトルを測定した。測定結果は、0 V(vs. Ag/AgCl)でのスペクトルをバックグラウンドとし、これを差し引いて記録した。

結果　AQ^{2-}が吸着することにより、PV膜中のV^{2+}骨格振動、ならびにGAとTrisの反応によってできるポリマー骨格の正電荷を有する部分の振動バンドの吸収強度が減少した。また、AQ^{2-}のSO_3^-基の振動が大きく変化した。これより、AQ^{2-}はPV膜との静電相互作用によって吸着していることが結論される。この電極を水溶液中に1週間以上浸漬してもAQ^{2-}は全く脱離しなかった。

Fig. 1a は、PV膜を1電子還元した時（-0.6 V）のIRスペクトルである。このスペクトルは、メチルおよびヘプチル・ビオロゲン・ラジカルの、self-dimer 構造を持つ、CT錯体のそれと極めてよく類似している。これより、PV膜中のV^{2+}は、その正電荷によりAQ^{2-}を高濃度に濃縮させるだけでなく、CT錯体の形成により、膜中の電子移動を容易にする役目も果たしていると推定される。スペクトルbは、溶液中にAQ^{2-}を添加した場合（濃度：0.1 mM）の結果である。下向きのピークはAQ^{2-}のバンドであり、還元により減少したことを示す。還元により1650 cm^{-1}のν(C=O)バンドが消失し、1400, 1190 cm^{-1}にOH基特有のバンドが現れる（PV膜の還元が起こらない -0.4 Vでの測定）ので、AQ^{2-}は通常のキノンーヒドロキノン型の酸化還元挙動をする。ここで、PVラジカルのバンド強度は、AQ^{2-}の添加により減少している。これはCVの測定結果とも対応しており、ラジカルがヒドロキノンを還元するためと考えられる。

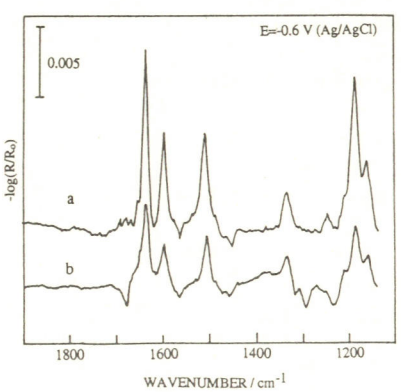


Fig. 1. Infrared spectra of polyviologen-modified gold electrode in Tris buffer solution (pH 7.0) in the absence (a) and presence (b) of 0.1 mM Anthraquinone-2, 6-disulphonate.

【参考文献】

[1] H.-C. Chang et al.: J. Chem. Soc , Chem. Commn., 611 (1991).
[2] 張　憲彰　他：電気化学第58大会講演要旨集 (1991), p. 129.

2C05

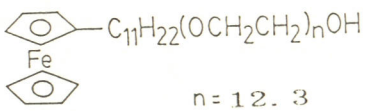
ミセル電解法により作製されたフタロシアニン薄膜中の界面活性剤の定量

（東工大工）○多田光一・佐治哲夫

Quantification of Surfactant in Pigment Thin Film Prepared by Micelle Disruption Method

K. Tada and T. Saji (Tokyo Inst. of Tech)

1．最近、我々は疎水部にフェロセンを導入した非イオン性界面活性剤（ＦＰＥＧ）の水溶液に有機顔料微粒子を分散させ、界面活性剤の電解により有機顔料薄膜を作製できることを報告した[1) 2) 3)]。本研究では顔料にフタロシアニンを用いて作製された有機薄膜中に混入しているＦＰＥＧの定量を行い、さらにその除去法について検討した。



FPEG

2．0.1Ｍ ＬｉＢｒを含む2mM ＦＰＥＧ水溶液に１０mMのフタロシアニン（H_2Pc，β-ＣｕＰｃ）を加え、１５分間超音波処理後に、３日以上撹拌した溶液を、ＩＴＯ電極上に＋０．５Ｖｖｓ ＳＣＥで定電位電解してフタロシアニン薄膜を得た。薄膜中のＦＰＥＧは、薄膜を８．０mM界面活性剤polyoxyethylene dodecylether（Brij 35）溶液中に再分散した後、ＩＣＰ（誘導結合高周波プラズマ）発光分析で得られた鉄の量により定量した。次に、フタロシアニン薄膜中に混入しているＦＰＥＧの除去は、定電位電解等によりおこなった。薄膜中に残存しているＦＰＥＧは、ＩＣＰ発光分析により定量した。

3．ＩＣＰ発光分析の結果からフタロシアニン薄膜中に混入しているＦＰＥＧの量は、膜の成長に伴い増加し、フタロシアニンに対するＦＰＥＧのモル比は膜の成長に関係なくあまり変化せず、β-ＣｕＰｃの薄膜では約７．５％であった（図１）。さらに、薄膜中に含まれているＦＰＥＧの量は、メタノール溶液中での定電位電解によりβ-ＣｕＰｃに対して約１％まで低下させることができた（図２）。

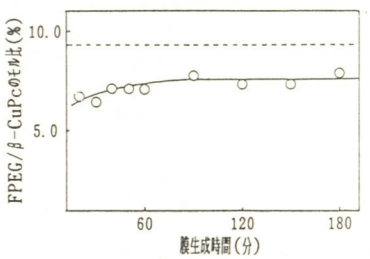


図1. 膜の成長に伴う薄膜中のFPEGの含有量の変化

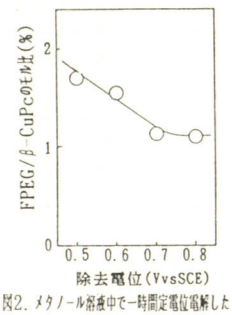


図2. メタノール溶液中で一時間定電位電解した後のβ-CuPc中のFPEGの含有量

1）T. Saji, Chem. Lett., 1988, 693.
2）T. Saji and Y. Ishi, J. Electrochem. Soc., 136, 2953(1989)
3）T. Saji et al., J. Am. Chem. Soc., 113, 450(1991)

可溶性ポリフェニレン類の合成と性質

2C06

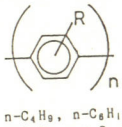
（慶大理工、リコー中研、阪大工）°西原　寛、志村　正、舟木　宙、荒牧国次、大澤利幸、吉野勝美

Synthesis and Properties of Soluble Polyphenylenes

H. Nishihara, T. Shimura, H. Funaki, K. Aramaki, T. Ohsawa,* K. Yoshino**
(Keio Univ., *Ricoh Co. Ltd., **Osaka Univ.)

1．目的　可溶性の導電性高分子は、分離精製、分析、同定が容易で、成型性に優れているなどの利点をもつ。本研究では、可溶性ポリフェニレン類の電解合成について研究した。ポリフェニレン類は、遷移金属錯体のπ結合性配位子として有用であると考えられるので、可溶性にして均一系合成反応に利用可能にすることにより、導電性有機金属錯体の原料としても期待できる。今回はアルキルベンゼンからの可溶性ポリフェニレン類の合成条件や、生成したポリマーの分光学的、電気化学的及び電気的性質などについて報告する。

2．方法　アルキルベンゼンの電解重合は、三電極二室電気化学セル《SnO_2ガラス作用極、Pt対極、Ag/Ag^+参照極（10mM $AgClO_4$ in 0.1M Bu_4NClO_4-MeCN)》にて、Table 1 に示した条件で定電位酸化により行った。18時間の電解の後、-1.0 V vs. Ag/Ag^+にて24時間脱ドープした。得られた内容物を濃縮し、アセトニトリルを加えて静置後、沈澱物を濾取し、クロロホルムにて抽出した。溶媒を留去して、可溶性ポリマーを得た。



R = n-C_4H_9, n-C_6H_{13}, n-C_8H_{17}, n-$C_{12}H_{25}$

得られたポリマーの分光化学的性質、導電率などは通常の方法により測定した。

3．結果　電解条件と得られた可溶性ポリマーの収率と平均分子量をTable 1に示す。アルキルベンゼンの酸化はかなり貴な電位（3.5-4.5 V vs. Ag/Ag^+）で起こるが、溶媒や電解質の組み合わせなどを最適化することにより、重合反応を起こし、ポリマーが生成した。ドデシルベンゼンの場合、電解質溶液としてBu_4NBF_4-NM+NBを用い、ニッケル錯体（$NiCl_2[P(allyl)_2Ph]_2$）を添加することにより、[1] 分子量の高い可溶性ポリマーが得られた。得られたポリマーは、IRおよび^{1}H-NMRスペクトルより、フェニレン鎖がパラ位（またはオルト位）で結合したπ－共役系高分子であることがわかった。導電率は、例えばポリ（ｎ－ブチルフェニレン）の40℃、未ドープ状態で 3.2×10^{-10}Scm^{-1}、SO_3-ドープ状態で3.7×10^{-5}Scm^{-1}であった。

Table 1. Electrochemical Preparation of Soluble Poly(phenylene) Derivatives from Alkylbenzenes

Entry	Alkyl in Monomer	Solution[b]	Potential /V vs.Ag/Ag$^+$	Amount of Charge /C	Yield[a] /%	Average M.W.
1	n-dodecyl	Bu_4NBF_4-NB	+4.5	930	53	5900
2	n-dodecyl	Bu_4NBF_4-NB,[Ni][c]	+4.5	770	18	6000
3	n-dodecyl	Bu_4NClO_4-NB	+4.5	600	0	-
4	n-dodecyl	Bu_4NBF_4-NM,NB	+4.5	1100	24	5200
5	n-dodecyl	Bu_4NBF_4-NM,NB,[Ni]	+4.5	1550	10	7600
6	n-dodecyl	Bu_4NBF_4-AN	+4.5	1760	0.15	1550
7	n-dodecyl	Bu_4NBF_4-AN,[Ni]	+4.5	1350	0.09	1500
8	n-dodecyl	Bu_4NBF_4-DCE	+4.5	110	6.3	2650
9	n-dodecyl	Bu_4NBF_4-DCE,[Ni]	+4.5	210	19	2350
10	n-octyl	Bu_4NBF_4-NM,[Ni]	+3.5	570	8.7	2235
11	n-hexyl	Bu_4NBF_4-NM,[Ni]	+3.5	800	23	1700
12	n-butyl	Bu_4NBF_4-NM,[Ni]	+3.5	1760	17	1550
13	tetramethyl	Bu_4NBF_4-NM,[Ni]	+3.5	1630	2.4	-

a) Based on the amount of charge for electrolysis. b) Electrolyte concentration: 0.1 M, NB: nitrobenzene, NM: nitromethane, AN: acetonitrile, DCE: 1,2-dichloroethane. c) Added 3 mM $NiCl_2[P(allyl)_2Ph]_2$.

1. T. Ohsawa, H. Nishihara, K. Aramaki, S. Takeda, and K. Yoshino, Polym. Commun., 28, 629 (1987).

ポリピロール電解析出形態の制御

2C07

（東北大・工）　○西澤　松彦、渋谷　真志生、澤口　隆博、末永　智一、内田　勇

Controlling of the growing form of electrosynthesized polypyrrole

M. Nishizawa, M. Shibuya, T. Sawaguchi, T. Matsue and I. Uchida (Tohoku Univ.)

【目的】　最近我々は、マイクロアレイ電極を用いた各種導電性高分子のキャラクタリゼーションを行い、さらに各種電気化学デバイスへの展開を試みている。[1,2]

本報では、電気化学デバイスの高感度化に必要不可欠であるポリピロール薄膜化へのアプローチとして、電極基板の疎水化処理の効果を検討した。加えて、ポリピロールのマイクロパターンニングについて報告する。

【実験・結果】

（1）超薄膜化ポリピロール被覆マイクロアレイ電極

用いた電極はガラス板上に作製した白金の交互型マイクロアレイ電極（電極幅10μm、ギャップ幅10μm、電極長3.0mm、各電極数6本）である。電極基板の疎水処理は、20mM Octadethyltriethoxysilane/benzene 溶液に１２時間浸漬しておこなった。重合膜は、ピロールモノマーを0.1M含む、0.1M KNO_3 水溶液中において、一方の電極を650mv、他方を670mVに規制した定電位電解重合法で作成した。膜を介するオーミック電流の有無から、アレイ電極間が重合膜で短絡した瞬間を検出し、薄膜化した。疎水処理により短絡に要する重合電荷量が1/10程度に減少し、横方向への膜成長促進が示唆された。

図１にポリピロール被覆電極のＳＥＭ写真像を示した。未処理電極に於ける等方的な膜形成に対し、疎水基板では明らかに異方性が認められる。基板方向の膜成長速度は垂直方向の約16倍に促進された。この結果は、疎水性分子であるピロールモノマーがガラス基板表面の疎水場に濃縮される為と考えられる。

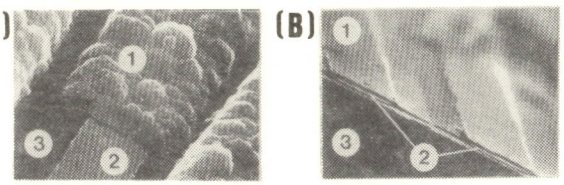


図１　マイクロアレイ電極上ポリピロールのＳＥＭ像
［Ａ］:未処理電極、［Ｂ］:疎水性電極
①:ポリピロール、②:Ｐｔ電極、③:ガラス基板

（2）ポリピロールのマイクロパターンニング

疎水基板上での高効率重合を利用し、ポリピロールのパターンニングを試みた。電極間のガラス部を部分的に疎水処理しておくと、疎水部で優先的に重合が進行する為ポリピロールパターンが形成できる。図２はその１例である。この手法は、将来分子素子構築の有効な手段になり得ると考えている。

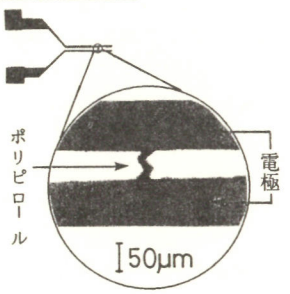


図２　ポリピロールパターン

1) T. Matsue et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991) 1029
2) M. Nishizawa et al., Synth. Met., in press

写真の発色現像を応用した電解による有機色素薄膜の作製

2C08

（東工大工）上原 麗樹，佐治 哲夫

Electrochemical Formation of Organic Thin Film by Application of Chromogenic Development Process

K. Uehara, T. Saji (Tokyo Institute of Technology)

１．近年の技術水準の高度化と共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には、それらの薄膜化が不可欠であり、新しい薄膜化の方法の開発が期待される。そこで本研究では、写真の発色現像を応用した製膜法について報告する。写真の発色現像法は、１種類の現像主薬（ｐ－フェニレンジアミン誘導体，ＰＰＤ）から３種類の色素であるイエロー（Ｙ）、マゼンタ（Ｍ）、シアン（Ｃ）色素を形成し、それらの色の重ね合わせによって青から赤までの色（４００～７００ ｎｍ）を簡便に再現する原理に基づいている。３種の色素は、ＰＰＤの銀塩による酸化生成物（ＱＤＩ）とそれぞれのカプラーをカップリングさせて合成される。



カプラー ＋ ＱＤＩ → 色素

本研究では上記のＰＰＤの酸化反応を電解により行い、生成するＱＤＩと溶液中のカプラーとのカップリングにより生成する不溶なＹＭＣ３色の色素薄膜の作製を試みた。さらに、製膜時の時間と膜生成量の関係、得られた薄膜の安定性等について検討した。

２．製膜用の溶液には、窒素置換した０．１Ｍ ＮａＯＨ水溶液に、数ｍＭのＰＰＤと、その約２倍量のカプラーを加え、５～１０分撹拌したものを用いた。製膜は、ＩＴＯ電極を用いＰＰＤの酸化波のピーク電位より高い電位で定電位電解して行った。

３．数分間の定電位電解でＹＭＣ３色ともに、ＩＴＯ表面に均一で透明な薄膜が得られた。ＳＥＭより得られた薄膜の膜厚は０．３～０．４ μｍであった。膜生成量の時間依存性は、用いるカプラー及びＰＰＤによって異なることがわかった。また、現像主薬としてＮ，Ｎ-ジメチル-ｐ-フェニレンジアミン（ＰＰＤ-１）と、Ｎ，Ｎ-ジエチル-ｐ-フェニレンジアミン（ＰＰＤ-２）を用いて得られたマゼンタ色素薄膜の最大吸収波長における吸光度の経時変化を図１に示した。ＰＰＤ-１においては吸光度の減少が著しいが、ＰＰＤ-２を用いたところ、薄膜の安定性がかなり向上した。本講演では、これらの結果について詳しく考察する。

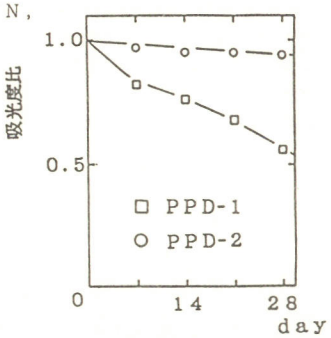


図１．５分電解で作製した
マゼンタ色素薄膜の吸光度の経時変化

2C09 金属ナフタロシアニン錯体の光電変換能の検討

(関東学院大工、東京都立大工*) 嶋山奈津子、野川久美、宮原愛子、志村幸雄、○志村美知子*、奥村次徳*

Photovoltages of Metal Naphthalocyanine Complexes

N.Shimayama, H.Nogawa, A.Miyahara, Y.Shimura, M.Shimura, and T.Okumura
Kantogakuin Univ. and Tokyo Metropol. Univ.

1. 緒言

金属フタロシアニン錯体は光応答性のある色素で、複写機の感光板や太陽電池材料として期待されている。しかしその多くは抵抗率が高く太陽電池材料としては問題がある。本研究は、フタロシアニン錯体の類似物質で、フタロシアニン錯体よりも抵抗率の小さい金属ナフタロシアニン錯体色素について光電変換能を検討することを目的としている。

2. 実験

金属ナフタロシアニン錯体(MNC, M: Co, Ni, Fe, Pb, Zn, AlCl, AlF, など) は既報の方法で合成し、3 x 10^{-5} torr以下の真空中で抵抗加熱により蒸着した。蒸着速度は約 5 Å / min、基板にはNESAガラス板、またはAuを蒸着したガラス板を用いた。MNc膜上には真空蒸着により金属薄膜 (In, Al, Au) を積層してサンドイッチセルを作製し、V-I特性(semilog, linear, log-log)の測定および光照射効果の検討を行った。

次に、MNc蒸着膜中の吸着酸素を電気化学的に除去した状態 (0.1 M KCl液中でカソード分極し吸着酸素を還元除去する) で、光照射効果の検討を行った。さらに励起子の寿命についても検討を行う予定である。

3. 結果

Fig.1は In/AlNcF/NESA サンドイッチセルのI-V特性を示している。In 極は1 mmφのスポット状とした。In極がマイナスの場合に順方向電流が流れ、p型半導体の振舞いをすることを確認した。

本研究で用いたMNcはいずれも緑色で、710 ～ 760 nm に吸収極大を有している。算出したモル吸光係数をTable 1に示した。光起電力の値はTable 2 にまとめた。光起電力はMPcに比べて極めて小さな値である。その理由について検討結果を報告する予定である。

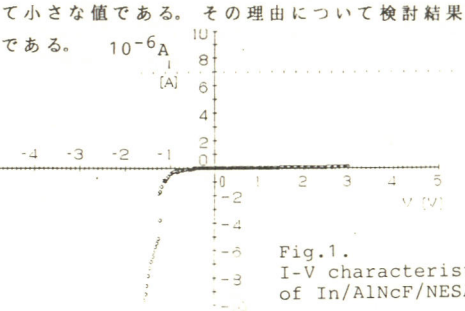


Fig.1. I-V characteristic of In/AlNcF/NESA

Table 1. Molecular excitation coefficients(ε) of MNc's

MNc	λ_{max}(nm)	ε
FeNc	746.0	4554.3
NiNc	730.0	8108.6
CuNc	724.0	10525.0
ZnNc	758.0	111797.8
PbNc	714.0	10317.1

Table 2, Photovoltages of M/MNc/NESA cells

MNc	
NiNc	0.22 mV
CuNc	0.18
ZnNc	0.21
PbNc	0.16

2C10 ポリアニリンの電気化学的ドーピング反応における熱電挙動

(豊橋技科大) ○前田康久、勝田 愛

Thermoelectric Behavior on Polyaniline Due to Electrochemical Doping

Y. Maeda and A. Katsuta (Toyohashi University of Technology)

1. 電極/電解液系の熱電挙動を明かにすることは、電極反応に関する知見を得る上で重要である。本研究ではポリアニリンでのアニオンの電気化学的ドーピング反応における熱電挙動を1)反応に伴う温度変化、2)非等温下での熱起電力すなわち電極電位の温度係数の測定により検討した。

2. 0.1M (M = mol·dm^{-3}) アニリンを含有した各種酸水溶液(1M H_2SO_4、$HClO_4$ 及び HBF_4)中での電位走査法(0.0V～+0.80V、走査速度: 10 mVs^{-1})による電解重合より黒鉛シート(東洋炭素製、20X10X0.5 mm)電極上にポリアニリンを析出させ作用極とした。対極には白金、参照極には飽和カロメル電極を用いた。温度測定はサーミスタ(宝工業 PXK67)を検温素子として用い、これを電極表面と電解液バルク中に設置し反応に伴う微小温度変化をブリッジで検出した。電極電位の温度係数はアニオンドーピング後作用極の温度のみを変え電位の温度依存性を調べることにより求めた。

3. 図1は硫酸中で電解重合したポリアニリンの1M $ZnSO_4$ 水溶液中でのサイクリックボルタモグラムと同時に測定した電位ー温度変化(E-ΔT)の関係である。+0.35V 及び+0.7V 付近にアノード電流ピークが現れ、これに伴いそれぞれ温度上昇と降下が見られ SO_4^{2-} イオンのドーピング過程において発熱と吸熱変化が起こることが示された。脱ドーピング過程では +0.4V 付近での発熱ピークと +0.1V からの吸熱が見られたが、これらは上記のドーピング過程での熱挙動と対応している。$Zn(ClO_4)_2$及び$Zn(BF_4)_2$ 水溶液中でのドーピング過程の温度変化は$ZnSO_4$水溶液中でのそれに比べて小さく、吸熱変化は見られなかった。電極電位の温度係数については、SO_4^{2-}イオンドーピングの場合に最も大きな値 +1.32 $mVdeg^{-1}$ が得られた。

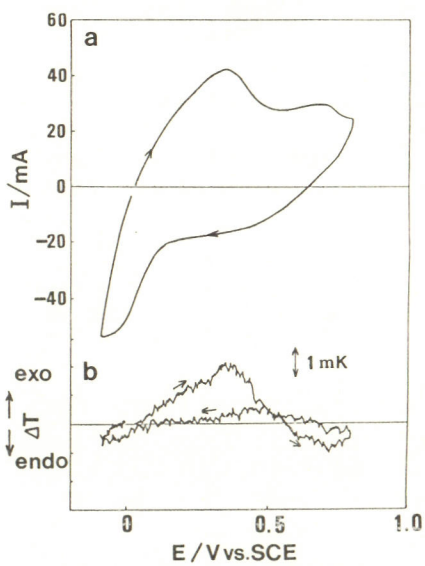


Fig. 1 Cyclic voltammogram (a) and E-ΔT curve (b) of polyaniline in 1 mol·dm^{-3} $ZnSO_4$ aqueous solution

Scan rate; 10 mVs^{-1}

2C11

電解重合法による絶縁性高分子薄膜の合成とその機能性

阪大工　河合　壯、桑原孝夫、吉野勝美

Electrochemical Synthesis of Insulating Thin Film and Its Characterization

T. Kawai, T. Kuwabara, and K. Yoshino (*Osaka Univeristy*)

1.目的　近年、導電性高分子などの電解重合法が広く研究されている。一方、電解重合法により絶縁性高分子が析出する場合には重合が進行するに従って基体電極が絶縁膜に覆われるため、重合は薄膜が形成された段階で停止することが考えられる。本研究ではbis-methylstyryl benzene (bis-MSB)の電解酸化重合により絶縁性の高分子薄膜を作成し、その特性について検討した。

2.方法　bis-MSBの重合はＩＴＯ電極を試験電極としてtetrabuthyl ammonium tetrafluoroborate (TBAFB)　を支持塩として溶かしたアセトニトリルまたはベンゾニトリル溶液中で電位走査法または定電位電解法によりおこなった。電解重合はグローブボックス中、アルゴン雰囲気下でおこなった。

3.結果と考察　bis-MSBのサイクリックボルタモグラムを図１に示す。bis-MSBは1.3V vs. Ag wire以上の電位で非可逆的に酸化された。この酸化電流に伴って、ＩＴＯ電極近傍が着色することが見られ、bis-MSBの可溶性の酸化体が生成したことが確認された。酸化電流はサイクル数と共に低下することが見い出された。これはＩＴＯ電極上に不溶性、絶縁性の高分子薄膜が生成した事によるものと考えられる。長時間にわたるサイクルの後にＩＴＯ電極が着色していることが見い出された。このＩＴＯ電極の可視吸収スペクトルを測定したところモノマーには見られない吸収が480ｎｍ付近から立ち上がり400ｎｍ付近にピークを持つことが見い出された。このbis-MSBの重合物Poly(bis-MSB)膜の膜厚は約0.1μmまた屈折率は1.67であることが明らかになった。また直流二端子法により電流-電圧曲線を測定したところ、導電率は約7×10^{-14} S cm^{-1}でありPoly(bis-MSB)膜が絶縁性高分子であることが明らかになった。また静電容量を測定することにより誘電率を測定したところ、約2.7であることからPoly(bis-MSB)膜中にはカルボニル基等の極性基は存在しないことが確認された。

このPoly(bis-MSB)膜で被覆されたＩＴＯ電極上において可逆的な酸化還元応答を示す金属錯体などの電気化学特性を調べたところ十分な重合をおこなったPoly(bis-MSB)膜ではほとんどピンホールが存在しないことが明らかになった。また用いる電気化学活性種種のサイズに応じて電気化学的応答が異なる一種の分子ふるい機能が見い出された。

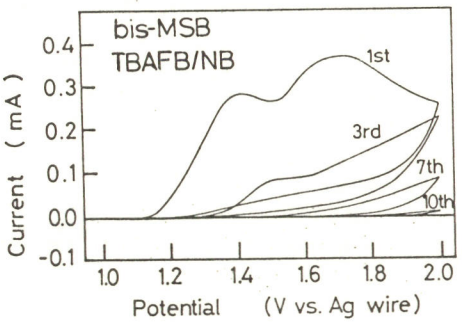


図１bis-MSBのサイクリックボルタモグラム

2C12

ポリアニリン／ポリアニオン複合膜の酸化還元挙動

（株式会社豊田中央研究所）　○朝岡賢彦、　兵頭志明、　河原和生、阿部勝司

Redox Behavior of Polyaniline/Polyanion Composite Film

T. Asaoka, S. Hyodo, K. Kawahara, K. Abe (Toyota Central Res. & Develop. Labs., Inc.)

1．目的　アニリンとポリアニオンを含む電析液から電解重合によって得られるポリアニリン（ＰＡｎ）／ポリアニオン複合膜は均一性に優れているためエレクトロクロミック調光窓用の発色材料としての実用化が期待される。本複合膜はas-grown状態では非水電解液中で電気化学的に不活性で、使用に際しては活性化処理が必要であるなど、通常のＰＡｎ膜とは異なった挙動を示す。本報では、複合膜の非水電解液系での酸化還元挙動をＸＰＳおよびＳＩＭＳ分析により検討したので報告する。

2．方法　ポリアニオンとしてはポリビニル硫酸イオン（PVS^-）を用いた。複合膜はアニリン、ポリビニル硫酸カリウム(PVS-K)、および過塩素酸を含む水溶液から電解重合にて合成し、1M $LiClO_4$/炭酸プロピレン電解液中 2.0V⇌3.5V(vs.Li/Li^+)の電位範囲で電位走査を数百回繰り返すことによって活性化した。as-grown状態、活性化処理後の酸化状態、および同還元状態の膜についてそれぞれＸＰＳおよびＳＩＭＳによる分析を行った。

3．結果　ＸＰＳ分析結果から膜の成分元素の組成比を求め図１に示した。尚、N_{1s}スペクトルには２つの状態が観測されたので、高エネルギ側成分を酸化状態の窒素と考え$[N^+]$とし、両成分の和を全窒素$[N_t]$として整理した。したがって、$[N^+]/[N_t]$は全窒素原子中の酸化状態の窒素の割合、即ちＰＡｎのドープ率に対応する。同様にして$[Cl]/[N_t]$、$[S]/[N_t]$はそれぞれアニリンユニット当りのClO_4^-及びPVS^-の組成比に対応する値である。as-grown状態ではドープ率が約50%であるにもかかわらずClO_4^-はほとんど検出されず、ドーパントとしてはPVS^-が選択的に取り込まれていることがわかる。一方、活性化後の膜にはClO_4^-が存在し、酸化還元状態の変化に伴ってその量が増減したが、PVS^-の量はほとんど変化しなかった。また、ＳＩＭＳ分析により活性化後の膜中には酸化状態、還元状態にかかわらずLi原子が存在することが明らかになった。

以上より、活性化はLi^+がPVS^-の負電荷を補償してＰＡｎとの静電的相互作用を取り除く過程であることが推察され、活性化後の酸化還元は通常のＰＡｎ膜と同様、アニオンのドープ／脱ドープメカニズムで説明できた。（図２）

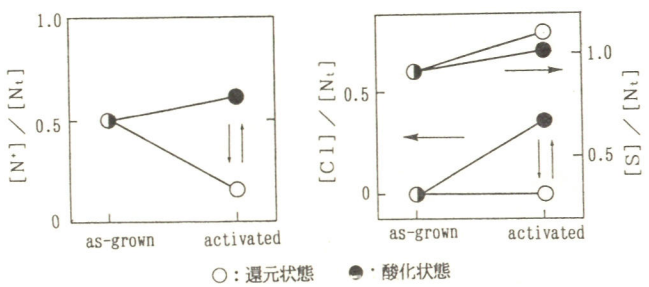


図１　成分元素組成比

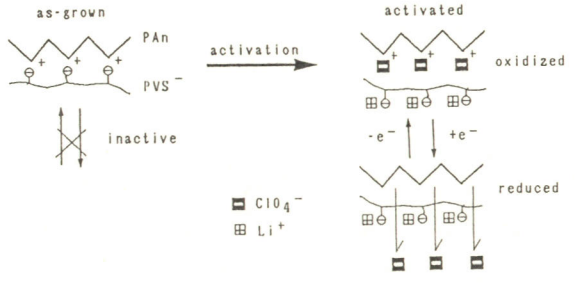


図２　活性化および酸化還元過程

2C17

in situ XRD測定によるナフィオン膜中の金属析出過程の検討

（東北大・工）○渡邊恭一、松田直樹、仁科辰夫、末永智一、内田　勇

K. Watanabe, N. Matsuda, T. Nishina, T. Mastue and I. Uchida (Tohoku Univ.)

in situ X-ray diffraction study of the metal electrodeposition in Nafion film on Pt electrode.

【緒言】高分子修飾電極上への金属粒子の析出は、超微粒子析出となるため、電気化学触媒分野への応用に大きな興味が持たれている。様々な高分子が研究されている中で、燃料電池への応用の観点から、最も興味の持たれている物の一つがナフィオンである。ナフィオンをコートした電極上への金属粒子の電析は、これまで多く報告されているが、この析出過程をin situ測定した例はあまり見られない。そこで我々は、独自のセルを考案し、XRDを用いて、ナフィオン膜中への金属の析出過程の経時変化をin situ測定した。その結果より、平均粒径や格子面の配向性について検討し、有益な知見を得たので報告する。

【実験】$CuSO_4$ 25 mM を$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 100 mM で錯体とし、NaOH 230 mM で pH=12.5 とした溶液を用いた。作用電極としてナフィオンをコートしたPtを用い、定電流密度 2 mA/cm^{2}で電析させ、その過程をin situ XRDで測定した。X線入射角を8度、走査速度を 4 deg/min とした。得られたデータを解析することにより、平均粒径、格子面配向を求めた。また、Ptだけの電極との比較も行った。

【結果】Fig.1にPt電極、Fig.2にナフィオンをコートしたPt電極上へのCu電析の経時変化のin situ XRDスペクトルを示す。Pt(111),(200),(220)のピークがCu析出進行に伴い小さくなることが解る。これはX線が電極表面近くの情報をピックアップしていることを示している。ナフィオンをコートした電極では、十分時間が経過した後も、Ptのピークが見える。これは析出Cuが Pt表面を被覆しているのではなく、ナフィオンマトリックス中で超微粒子として分散しているためであろう。また、時間に伴うCuの各格子面の相対強度比について調べたところ、両電極間の顕著な違いは見られなかった。Fig.3に半値幅より算出した平均粒径の時間依存性を示す。これによるとナフィオンコート電極は粒径が制御されていることが解る。これはナフィオンの高分子網目構造によるものと考えられる。ナフィオンには粒径制御の効果はあるが、相対強度比が変化しないことから、Cuの析出形態には影響を及ぼさないと推定される。

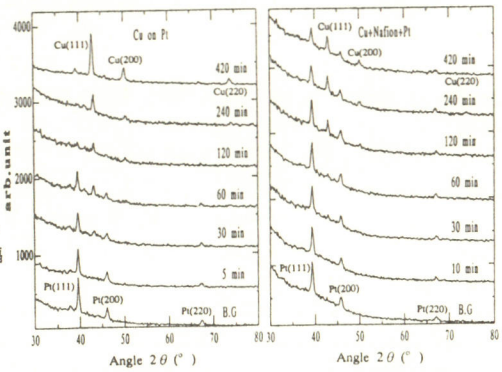


Fig. 1 in situ XRD spectra on Pt electrode.

Fig. 2 in situ XRD spectra on Nafion coated Pt electrode.

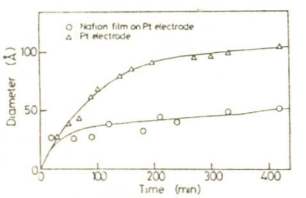


Fig. 3 Time dependence of average diameter of Cu particle.

2C18

白金と金電極上の亜鉛のアンダーポテンシャル析出

北海道大学触媒化学研究センター　○M. A. カイユーム、荒又明子、後口　隆、延与三知夫、W. A. バライス

M. A. Quaiyyum, A. Aramata, T. Atoguchi, M. Enyo, and W. A. Balais
Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo.

Underpotential Deposition of Zinc on Platinum and Gold.

INTRODUCTION The underpotential deposition(UPD) of metals has been studied intensively because of its theoretical and applied interest in relation to electrocatalysis. No report has yet been published on the UPD of Zn on platinum electrode. So we have studied the UPD of Zn on platinized Pt and its catalytic effect for methanol oxidation, and in view of comparison, the UPD of Zn on gold has also been studied.

EXPERIMENTAL A three-compartment glass electrolysis cell was used. Potentials were measured with respect to RHE or SCE. The supporting electrolytes were aqueous solutions of 0.1M H_2SO_4(pH 0.69), 0.1M $NaClO_4$(pH 4.5), 0.1M KH_2PO_4(pH 4.6), and phosphate buffers, (a) 0.025M KH_2PO_4+ 0.025M K_2HPO_4(pH 6.9) and (b) 0.2M K_2HPO_4+ 0.8M KH_2PO_4 (pH 5.9). $ZnSO_4$ or $Zn(ClO_4)_2$ was added to the supporting electrolyte solutions to give 10^{-4}M of zinc ion solution, and all measurements were carried out at room temparature.

RESULTS AND DISCUSSION At first, the cyclic votammogram(CV) was taken in 0.1M H_2SO_4 in the presence of zinc ions, where an increase of current at both hydrogen adsorption and desorption region was observed in comparison with CV without zinc ions. This increase of current may be ascribed due to Zn deposition on Pt. In order to separate the UPD potential of Zn towards more positive potentials with respect to RHE, CVs were taken in different pH of different electrolytes, as shown in Fig. 1. It was found that underpotential shift(ΔE_p) was at~1.0V (Table 1). But in the case of Au, ΔE_p of 0.52V in 0.1M Na_2SO_4 was good in agreement with that of 0.59V of Kolb[1]. The half width ($\Delta W_{p1/2}$) of peak was dependent on pH. The catalytic activity of UPD zinc on platinized Pt was studied for methanol electro-oxidation in 0.1M H_2SO_4 and phosphate buffer (pH 6.8). It was found that the catalytic activity at constant potential was increased in H_2SO_4 but not in phosphate buffer solution with the presence of zinc ions.

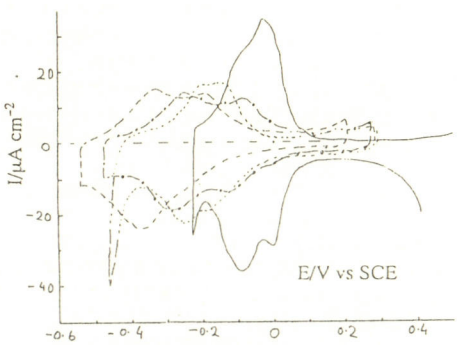


Fig. 1. CVs on Pt in the presence of 10^{-4} M Zn^{2+} in 0.1M H_2SO_4 (—), 0.1M $NaClO_4$ (····), 0.1M KH_2PO_4 (- - -) and Phosphate buffer (pH 5.9) (– –), and sweep rate is 20 mv/sec.

Table 1, UPD of Zn on Pt

0.1M H_2SO_4 (pH 0.69)

	Coverage	(ΔE_p)	($\Delta W_{p1/2}$)
10^{-4} M Zn^{2+}	0.17(ad)	1.09 V at	0.035 V
	0.25(des)	0.26 V/RHE	

0.1M Na_2ClO_4 (pH 4.5)

10^{-4}M Zn^{2+}	0.25(ad)	0.996 V at	0.10 V
	0.11(des)	0.38 V/RHE	

1. D. Kolb, Adv. in Electrochem. & Electrochem. Eng., Ed. Gerischer, 11 (1978) 125.

2C19

金単結晶電極表面のin-situ ＳＴＭ

東北大工　○蜂谷 敏徳・板谷 謹悟

In-situ STM observations of gold single crystal electrode surfaces

T. Hachiya and K. Itaya (Tohoku Univ.)

1．目的　演者らは、電極／溶液界面構造を"in-situ"に決定する立場から、電気化学ＳＴＭによる単結晶電極の表面構造解析を進めている。ここでは、Au(111)単結晶電極上へのAgのUnderpotential deposition(ＵＰＤ)について、その電気化学的挙動とin-situ ＳＴＭによる検討結果を報告する。

2．方法　Au単結晶電極は、アニール処理後、超純水中で冷却して清浄表面を得た。ＳＴＭ測定は、0.05M H_2SO_4 + 1mM Ag_2SO_4溶液中で行い、試料及び探針の電位は参照電極に対して個別に設定した。

3．結果　図１に0.05M H_2SO_4 + 1mM Ag_2SO_4溶液中におけるAu(111)面のサイクリックボルタモグラム(a)とクーロメトリーの結果(b)を示す。バルク電析の平衡電位よりもアノード側にAgのＵＰＤによる対称性のよい特徴的波形が現れている。この波形からAgのＵＰＤは少なくとも図１に示した３段階の過程で進行するものと考えられる。

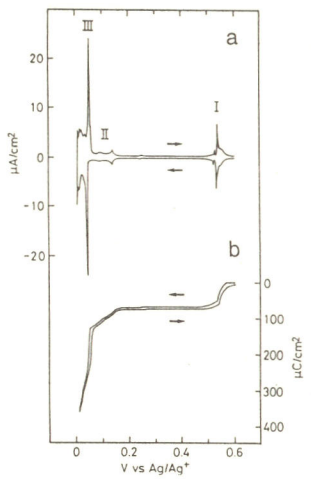


図１　0.05M H_2SO_4 + 1mM Ag_2SO_4溶液中におけるAu(111)のCV

まず、0.6V vs Ag/Ag^+では清浄なAu(111)面が溶液中に露出しており、そのAu原子像が確認された。さらに、カソード側への電位掃引により、0.53Vのピークを越えた0.4V付近の電位領域でＵＰＤしたAg原子像が観察された(図２)。Au原子像との比較により、Ag原子間の距離及び原子列の方向からAg原子は、($\sqrt{3}$ x $\sqrt{3}$)R30°構造で吸着していることが明らかとなった。Agの吸着に要した電荷量は約70μC/cm²で、被覆率は約1/3となり、ＳＴＭ像と電気化学測定の結果は非常によく一致している。また、カソード側のピークを越えたバルク電析直前の0.05Vでは、被覆率は１となり、ＳＴＭ測定ではAu(111)上に(1x1)構造で配列したAg原子像が観察された。このことから、Au上へのAg電析はエピタキシャルに進行するものと考えられる。

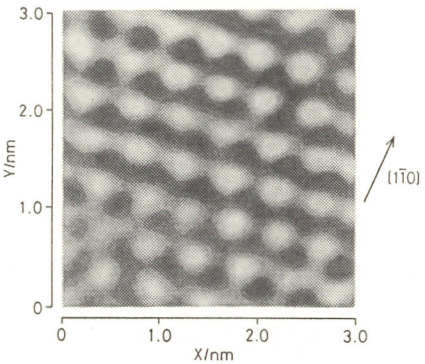


図２　Au(111)上にＵＰＤしたAg原子像
(試料電位 0.4V vs Ag/Ag^+)

2C20

白金単結晶電極上での吸着原子構造解析

(東北大工・山梨大工*)　○指方 研二・君塚 直彦・古屋 長一*・板谷 謹悟

STM characterization for adsorbed atom structures

K. Sashikata, N. Kimizuka, N. Furuya*, and K. Itaya (Tohoku Univ., Yamanashi Univ.*)

1.目的；電極過程を原子レベルで解析することを目的とし、電解析出の初期過程であるunderpotential deposition (ＵＰＤ)で形成される構造を電気化学ＳＴＭ装置で解析した[1]。

2.実験；原子レベルでの構造解析を行うために、表面の原子配列が既知である白金単結晶電極の(111)面を基板に用いた。この基板表面を水素炎でアニール処理した後、0.05M H_2SO_4 + 5mM $CuSO_4$溶液中でＣＶ測定及びin-situ ＳＴＭ測定を行い、銅原子の吸着電荷量と吸着構造の関係を解析した。

3.結果及び考察；

3-1)電気化学測定　アニール処理を行ったPt(111)面のＣＶ測定を先ず0.5M H_2SO_4 溶液中で行い、清浄表面が露出していることを確認し、その後、単結晶試料を硫酸銅溶液に移動した。図１に0.05M H_2SO_4 + 5mM $CuSO_4$溶液中でのサイクリックボルタモグラム(a)とクーロメトリーの結果(b)を示す。0.6～0.8Vの電位領域に、銅のＵＰＤによる2波の電流ピークが現れ、銅原子はPt(111)上に段階的に吸着している。クーロメトリーの結果から、ＵＰＤにともなってPt(111)電極界面を移動した総電荷量は460μC/cm²であった。一方、図１(a)のピークＩで消費される電荷量は全体の約60%に相当する270μC/cm²であった。このことから、ピークＩとピークＩＩの間の電位領域で予測される銅原子の被覆率は2/3である。

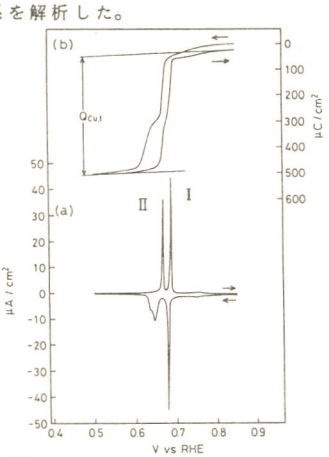


図１　0.05M H_2SO_4+5mM $CuSO_4$溶液中でのPt(111)のCV

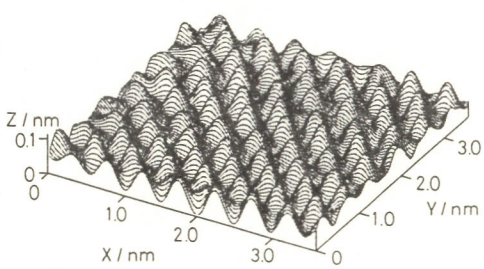


図２　Pt(111)上に吸着したCu原子像

3-2)in-situＳＴＭ測定　ＵＰＤピークよりもアノード側の二重層領域でＳＴＭ測定を行った結果、Pt(111)表面は原子レベルで平滑な構造であり、吸着物による規則的な配列構造は見いだされなかった。一方、2波のＵＰＤピークの中間領域に試料電位を掃引していくと、図２に示すような吸着銅原子による3回対称の規則的な構造が現れた。銅原子間距離は約4.9Å、銅の原子列は基板の白金原子列に対し30°で交差していることから、ＵＰＤした銅原子はPt(111)面上に($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°構造を形成していることが明らかになった。この構造での銅原子の被覆率は1/3であり、クーロメトリーの測定結果よりも低い値となっている。このことからＵＰＤに伴う電荷移動過程に、共存するアニオン種の吸脱着が関与していると考えられる。

1)K. Sashikata, N. Furuya and K. Itaya, J. Electroanal. Chem., in press(1991).

2C21

Pt(111), Pt(322) 面でのヒドラジンの挙動

（化学技術研究所）西原千鶴子・I.A.Raspini・近藤寛・新藤斎・貝瀬正紘・野副尚一

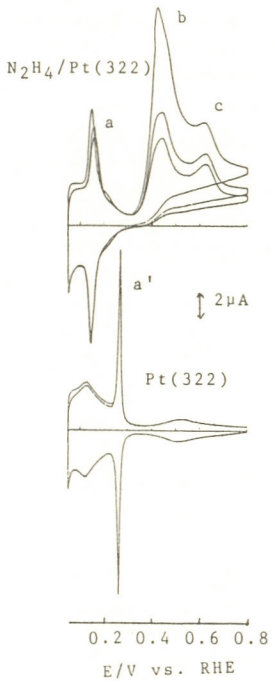
Behavior of hydrazine on Pt(111) and Pt(322) electrodes

C.Nishihara, I.A.Raspini, H.Kondoh, H.Shindo, M.Kaise, H.Nozoye
(National Chemical Laboratory for Industry)

＜目的＞電極の表面処理などの前歴により反応の様子が変化する表面敏感電極反応を議論する場合、表面の状態が分かっていることが必要である。ここでは、規定された表面として単結晶白金電極を用い、主にステップでのヒドラジン由来物質の挙動と水素の吸着挙動との関係を検討した。

＜方法＞白金単結晶は、Clavilierの方法で作成し、背面ラウエ法により方位を決め、放電加工機により切断した。裏側に付けたPt/PtRh熱電対により白金単結晶を保持し、ディッピング法により必要な面のみ電極として働くようにした。水素・空気炎中でアニール後、アルゴン雰囲気下、水素バブルした水の中でクエンチした後、硫酸（Merck Suprapur)0.5M水溶液でのボルタモグラムにより清浄面の確認を行った後、必要量のN_2H_4溶液(Aldrich 35%%溶液より調製）を添加した。

＜結果＞Pt(322)（5(111)x(100)）面でのN_2H_4を加えた場合(0.5mM)と加えない場合のボルタモグラムを右図に示した。0.3Vより負側の酸化・還元波は吸着水素波と考えられる。0.05Vから0.3Vまでの電気量はどちらの場合もほぼ同じである。N_2H_4酸化反応による主ピークｂ(0.43V)の後ろに現わるピークｃ(0.62V)は、Pt(111)面では観測されない。ピークｃは、Pt(322)の(100)ステップ近傍に特異吸着することにより安定化したN_2H_4由来物質の酸化によると考えられる。清浄面でのピークａ´(0.27V)は、文献[1]によれば(100)ステップに吸着した水素によるものであり、N_2H_4由来物質がこのステップを占めることにより水素の吸着状態が変化し、ピークａ(0.15V)に移動したものと考えられる。事実低濃度のN_2H_4溶液を用いた詳細な検討から、ピークａとａ´は交互に入れ替わることが分かる。電極を0.2Vから0.3V付近に保持すると、ピークａ´の減少と共にピークａが増大する。この条件下では、ピークｃが大きくなっている。



[1] A.Rodes, K.El Achi, M.A.Zamakhchari and J.Clavilier, J.Electroanal.Chem.284(1990)245

2C22

走査型電気化学顕微鏡によるプルシアンブルー表面の観察

○杉村　博之，内田　達也，下　紳郎，増原　宏† [新技術事業団・増原極微変換プロジェクト]

Obserbation of Prussian blue film surface by a scanning electrochemical microscope

○H. Sugimura,T. Uchida,N. Shimo, H. Masuhara [Microphotoconversion Project , JRDC]

［はじめに］　走査型電気化学顕微鏡（Scanning Electrochemical Microscope;ＳＥＣＭ）は、試料と探針の間に流れるファラディ電流をプローブとして探針の位置を制御する、走査型プローブ顕微鏡の一種である。ＳＥＣＭを用いてサブμmの分解能をもった微細加工についてはすでにいくつか報告があるが[1]、ＳＥＣＭによるμm以下の分解能での表面観察についてはまだ行なわれていない。今回我々は、電析プルシアンブルー（ＰＢ）膜のＳＥＣＭによる観察を試み、そのＳＥＣＭ像を得ることができたので、それについて報告する。

［実験］　ＰＢ膜は、Ｐｔスパッタ基板上に20mM $FeCl_3$, 20mM $K_3Fe(CN)_6$混合水溶液から、電流密度約20 μA/cm²で電析させた（膜厚約２μm）[2]。

ＳＥＣＭによるＰＢ膜の観察はｐＨ約４に調整した20mM KCl水溶液中で行なった。探針には先端を除いてガラスで被覆したPt-Irチップを用いた。バイポテンショスタットを用いて、試料と探針の電位をそれぞれ独立に制御した。

［結果および考察］　図１に電析ＰＢ膜のＣＶを示す。ＰＢ↔ＰＷ（プルシアンホワイト）の酸化還元波が観測された。探針・試料の電位をそれぞれ +0.3V，+0.6V vs Ag/AgCl に保持してＰＢ膜表面を走査したときは、探針はＰＢ膜につきささり ＳＥＣＭ像は得られなかった。電位が両方とも酸化側にあるため探針直下での電気化学反応が起こらず、探針の位置制御ができなかったものと考えられる。探針・試料の電位をそれぞれ -0.1V（還元側），+0.5V（酸化側）vs Ag/AgCl に保持してＰＢ膜表面を探針により走査すると、探針直下でＰＢの還元反応が起こり、そのファラディ電流によって探針の制御が可能となる。この条件で図２のＳＥＣＭ像を得た。膜を乾燥させたときにできたクラックとφ2-5μmの結晶粒が見えている。

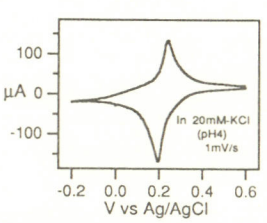


図１　ＰＢ膜のＣＶ

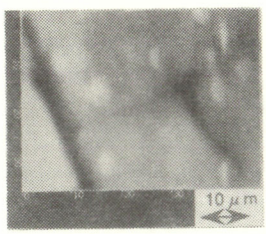


図２　ＰＢ膜のＳＥＣＭ像

1) A. J. Bard et. al, Acc. Chem. Res., 1990, 23, 357
2) K. Itaya et. al, J. Appl. Phys.,1982, 53,804

謝辞；本研究を進めるにあたって御討論頂いた東北大学・板谷謹悟助教授および当プロジェクトの喜多村昇博士に感謝します。

†大阪大学・工・応用物理

2C23

走査型電気化学顕微鏡による微細パターンの形成

○杉村　博之，内田　達也，下　紳郎，喜多村　昇，増原　宏† [新技術事業団・増原極微変換プロジェクト]

Micropattern formation by a scanning electrochemical microscope

○H. Sugimura,T. Uchida,N. Shimo,N. Kitamura, H. Masuhara [Microphotoconversion Project, JRDC]

［はじめに］　走査型電気化学顕微鏡（ＳＥＣＭ）を利用した金属の電析，エッチングについてはすでにいくつかの報告がなされている[1]。ＳＥＣＭを用いて有機物質の加工／修飾がおこなえるならば、その用途はさらに広がるものと考えられる。今回我々は、ＳＥＣＭによる有機物質の微細表面修飾を試みたので、その結果について報告する。

実験に用いた材料は、イオン交換によってメチルビオローゲン（ＭＶ）を導入したフレミオン®膜を用いた。フレミオン膜中にあらかじめローダミン６Ｇ（Ｒ６Ｇ）をドープしておき、Ｒ６Ｇの蛍光をモニターすることによって表面修飾部位を検出した。

［実験］　フレミオンとＲ６Ｇのエタノール溶液から、スピンコートによって基板上に膜を形成した。膜中のＲ６Ｇ濃度は約0.025Mである。60℃で３時間以上乾燥させた後、ＭＶ水溶液中（濃度50mM）に約30分間浸漬しＭＶを導入した。さらに、大気中に取り出してからＳＥＣＭの探針で走査した（図１）。

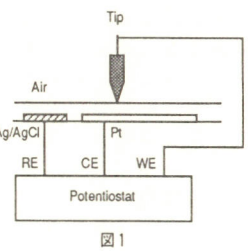


図１

探針には電解研磨したWチップもしくは機械加工したＰｔチップを用いた。

［結果および考察］　探針の電位をＣＥに対し-4.0Vに保持して膜面を走査した部分を通常の金属顕微鏡によって観察したところ何も変化が見られなかったが、蛍光顕微鏡によって観察すると探針の走査経路に沿って蛍光強度が強くなり、微細な蛍光パターンを描画されていることがわかった（図２）。探針で走査した部分のＭＶが化学変化したため、ＭＶの存在によって消光されていたＲ６Ｇの蛍光が回復したものして説明できる。

蛍光回復の機構を明かにするため、探針の電位をＲＥに対して制御した実験を行なった。その結果、Wチップの場合は探針の電位が-1.2V vs Ag/AgCl より負の場合に蛍光パターンが描画できることがわかった。Ｐｔチップを使用したときのこの閾値は-0.9V vs Ag/AgCl であった。これらの値はそれぞれの金属電極の水素発生電位に近く、ＭＶの化学変化は膜中の水の分解による水素発生となんらかの関係があるものと予想される。

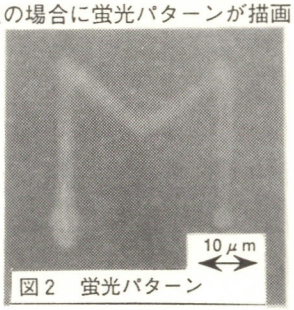


図２　蛍光パターン

† 大阪大学・工・応用物理

1)O. E. Hüsser et. al, J. Vac. Sci. Technol.B, 6 (1988) 1873

2C24

電解前処理を施したカーボンファイバー電極の表面状態：応答特性に対する溶液イオン強度の効果

（東工大総理工）　○徐　海濤、北村房男、大坂武男、徳田耕一

Characteristics of the electrochemically treated carbon fibre electrode surface: effect of the ionic streangth of the solution

Xu Hai-Tao, F.Kitamura, T.Ohsaka and K.Tokuda (Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

1．はじめに　生体内ボルタンメトリー等に利用されるカーボンファイバー電極の応答感度改善のため、前処理法として電気化学的酸化還元処理を施した場合、負に帯電した表面が生ずることをこれまで報告してきた。今回は、被測定溶液のイオン強度が応答電流に及ぼす効果を、いくつかのアニオン性およびカチオン性のレドックス種について、サイクリックボルタンメトリーや交流法を用いて比較検討を行い、これを裏付ける結果を得たので報告する。

2．実験　カーボンファイバー電極の作製法は前報[1] と同様である。電気化学的前処理は、リン酸塩緩衝溶液(PBS, pH=7.4) 中において、0.2V/s の掃引速度により-0.3～+2.5V の電位範囲で正の折り返し電位を種々変えて行った。対極には白金線、参照極にはＳＣＥを用いた。被測定溶液はＰＢＳ、またはＫＣｌ水溶液を用い、溶液のイオン強度はＫＣｌを用いて調整した。

3．結果　まず、支持塩のイオン強度が一定の条件で、カチオンである水溶性フェロセン（Ⅱ／Ⅲ）、アニオンであるヘキサシアノ鉄（Ⅱ／Ⅲ）イオンなどのＣＶ応答に対する前処理電位掃引幅の効果を検討した（図１）。前処理の上限電位が低い場合(<+2.0V)には、カチオン性錯体の電極反応は純粋な拡散制御によるものであるが、上限電位の増加と共にピーク電流値が拡散制御の理論式から予想した値より次第に大きくなり、電極への吸着がみられるようになる。一方、アニオン性の錯体では常に拡散制御による電流応答を示すが、上限電位の増加と共にかえってピーク電流が減少し、また反応の非可逆性が増大することから、電極からの反発を受けていることがわかる。次に、処理条件を一定とし、支持塩のイオン強度を変えてＣＶを測定した結果は図２に示すようにアニオン、カチオンに対する電極の応答特性は全く異なり、イオン強度の減少と共に電極がアニオンを反発し、カチオンを吸着することがはっきりしてくる。このように反応種のもつ電荷やイオン強度によってその応答特性が大きく変化するのは、電気化学的前処理によって電極表面に導入される負の電荷を帯びた官能基が電極表面に固定化された電荷層として電気二重層の一部を構成しているためであると考えられる。

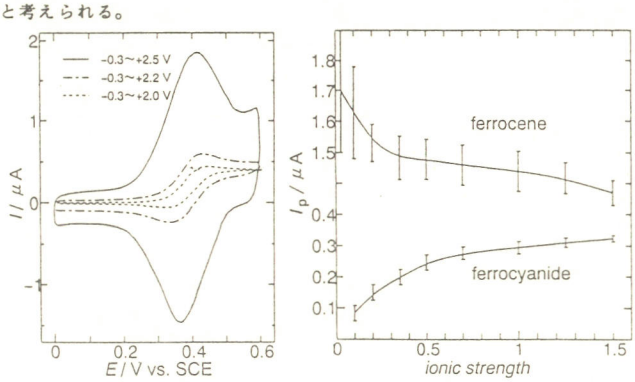


図１　1mM フェロセニルトリメチルアンモニウムイオンのＣＶに対する処理電位の影響。掃引速度：　100 mV/s

図２　支持塩のイオン強度によるピーク電流値の変化。電極処理電位：　-0.3～+2.5 V

[1]徐、北村、大坂、徳田、'90 電気化学会秋期大会予稿集、P.176.

2C25 ポリピロール修飾電極を固定相として用いるイオン分離

北海道大学理学部　○嶋津克明、喜多英明

Ion separation using polypyrrole-modified electrode as a stationary phase

K.Shimazu and H.Kita (Hokkaido University)

1．修飾電極をクロマトグラフィーの固定相とする新しい分離法の開発を目的として研究を行った。これまで、固定相として用いたポリピロール修飾電極の電荷を電気化学的に制御することでAMPとATPを分離し得ることを報告して来た[1,2]。今回は引続き同修飾電極を固定相として用い、ポリピロールの酸化還元にともなうイオンのドープ・脱ドープを利用しての芳香族スルホン酸イオンのイオン分離を検討した。

2．グラッシーカーボン粒子をイオン交換膜のチューブ内に充填した後、ピロールをカラム内で電解重合してポリピロール修飾カラム（試験電極として使用）とした。膜厚は50nmに制御した。対極には白金網を、参照電極には Ag/AgCl電極を用いた。移動相には主に0.01M 過塩素酸リチウムを使用し（流速1ml/min）、UV検出器でイオンの検出を行った。

3．ベンゼンスルホン酸イオンとナフタレンスルホン酸イオンの分離を種々の電位波形を用いて検討した。イオンの溶出中にカラムの電位を走査することで両者を分離することが出来、その分離度は図に示した様に初期電位や走査速度に強く依存した。電位ステップ法でも良好な分離が得られた。この様にイオンの溶出中にカラムの電荷の動的制御を行う分離法がアニオンの分離に対して一般的に有効であることが確認出来た。ナフタレンスルホン酸イオンとナフタレントリスルホン酸イオンなど、一連の芳香族スルホン酸イオンの分離の結果から疎水性相互作用も大きく影響することがわかった。また、ピロールの電解重合時に用いるアニオンの種類を変えると保持量の電位依存性が大きく変わり、修飾膜の物性（この場合は細孔径）がイオン分離に大きく影響することが明かになった。電気化学水晶振動子マイクロバランス法を用いて、分析イオンのポリピロール膜へのドーピングの電位依存性や、固定相としての容量を検討した。また、充填したグラッシーカーボンの形状、ポリピロールの膜厚の効果などについても調べた。

1)電気化学協会第58回大会3A22、1991。2)Anal.Chem., in press.

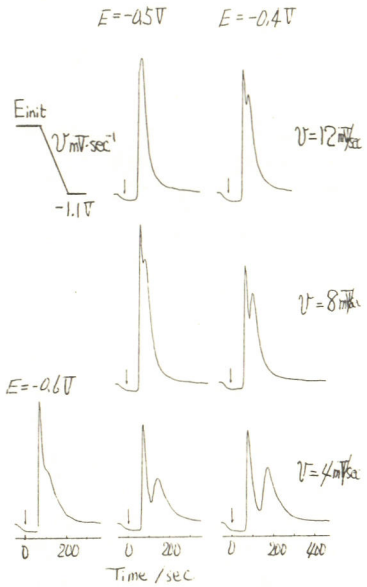


図　電位走査によるベンゼンスルホン酸イオンとナフタレンスルホン酸イオンの分離に及ぼす初期電位と走査速度の影響

2C26 アルコールデヒドロゲナーゼ吸着電極における直接バイオエレクトロカタリシス

（京大農）○小林大介、松下文雄、池田篤治、千田貢

Direct Bioelectrocatalysis at Electrodes with Adsorbed Alcohol Dehydrogenase

D. Kobayashi, F. Matsushita, T.Ikeda and M. Senda (Kyoto University)

1．目的　細菌細胞膜由来の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に吸着して電極との直接電子移動に基ずく基質の電解酸化を行う。前回この酵素がカーボンペースト以外に金電極やグラシーカーボン電極においても同様な挙動を示すことを報告した[1]。この酵素は分子内にFADとヘムｃさらに鉄－硫黄クラスターを酸化還元部位として持っている。今回は同じく細菌細胞膜酵素であるアルコールデヒドロゲナーゼ（ＡＤＨ）についてＧＡＤＨと同様な検討を行った。ＡＤＨはＧＡＤＨよりもより疎水性が高く、その分子内にはやはり複数の酸化還元部位、PQQとヘムｃを持つ。このような酵素分子間の類似性、相違点に注目してＧＡＤＨの場合との比較において電気化学的挙動を調べた。

2．実験　ＡＤＨは既報に従って単離精製したものを用いた。グラシーカーボン電極（ＧＣＥ）、金電極、または金メッキ電極を作用電極とし、対極に白金電極を参照電極にはＡｇ／ＡｇＣｌ（飽和ＫＣｌ）電極を用いた。測定温度は５°Ｃとし基質の濃度分極を避けるため溶液かくはん下で測定をおこなった。ＡＤＨはディップコーティング法で作用電極に吸着させ、緩衝液でリンスしたのち測定に供した。

3．結果　図１にＡＤＨ吸着金メッキ電極を用いた場合の結果を示す。溶液に基質であるエタノールを加えると図１Ｂにしめすように酸化電流が増大した。この電流は基質の接触電解酸化によるもので電流－電圧曲線の形はＧＡＤＨの場合に比べて素直である。この曲線から求めた半波電位は溶液のｐＨの低下（pH6－3）とともに正にシフトした。この傾向はフリーのPQQの酸化還元電位のｐＨ依存正に対応しているが、電位の値そのものはPQQの酸化還元電位より約50mV正である。この結果は電極との電子移動が酵素分子内のPQQとの間で起こっている可能性を示唆するとも考えられるが、結論を得るにはさらに多面的な多くの実験が必要である。同様な挙動はＡＤＨ吸着ＧＣＥの場合にも認められたが電流密度は大変小さいものであった。この点について、酵素の電極への吸着性に注目した２、３の検討を行った。

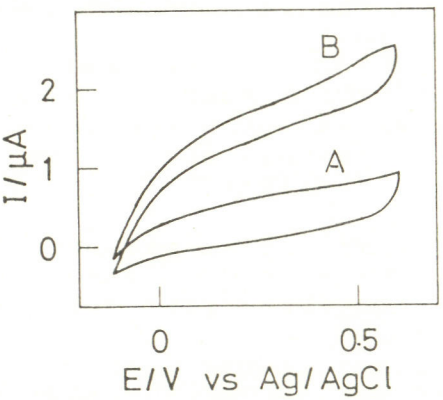


Fig.1 Cyclic voltammograms of ADH adsorbed on a Au-Pt electrode in (A) a phosphate buffer solution (pH6.0) containing 0.1% Triton X 100 and in (B) a solution (A) plus 10 mM ethanol.

[1]電気化学協会第58回大会講演要旨集,1991、p.23.

2C27 陽イオン性および陰イオン性界面活性剤を含むオクタノール液膜系の電位自励発振パターンの比較

東京薬科大学・○荒井健介，楠　文代，高村喜代子

Comparison between Patterns of Electrical Potential Oscillation across Octanol Membranes with a Cationic and Anionic Surfactant

K. Arai, F. Kusu, K. Takamura (Tokyo College of Pharmacy)

1．目的　水－オクタノール－水３相からなるオクタノール液膜系は，新しいタイプの化学センサー開発の基礎として期待される．本報では，陽イオン性界面活性剤または陰イオン性界面活性剤を含むオクタノール液膜系において電位の自励発振を計測し，両界面活性剤を含む系の発振パターンを比較した．さらに両者の系において，化学物質を添加したときの電位発振様式の変化を観測した．

2．方法　オクタノール液膜系の電位測定装置の概略を図１に示す．陽イオン性界面活性剤としてはCTAB（hexadecyltrimethylammonium bromide），陰イオン性界面活性剤としてはＳＤＳ（sodium dodecylsulfate）を用いた．陽イオン性界面活性剤を用いる場合は左側水相に，陰イオン性界面活性剤を用いる場合は右側水相に界面活性剤とエタノールを加え，オクタノール相には適当な支持電解質を加えた．左右水相１ｍｌをダイフロン製セルの底部に入れておき，オクタノール相２ｍｌを両水相の上部に静かに重ねた．左側水相に対する右側水相の電位の経時変化を左右の銀－塩化銀電極で測定した．

3．結果と考察　陰イオン性界面活性剤ＳＤＳを含むオクタノール液膜系（ＳＤＳ－オクタノール液膜系）の電位自励発振の例を図２に示す．水相と油相を重ねてから10～20分程度たつと電位が振動し始めた．以後，最大振幅約150mV，周期約 0.8 min の電位振動が数時間にわたって観測された．陽イオン性界面活性剤CTABを含む系（CTAB－オクタノール液膜系）でも，ほぼ同様の電位発振が観測された（図３）．このことから，界面活性剤の移動の方向は左右逆であるものの，電位発振のメカニズムは両者の系でほぼ同様であると考えた．次にＳＤＳ－オクタノール液膜系において，界面活性剤を加えない方の水相に側鎖の炭素数が１～４の脂肪酸Na塩を添加して電位発振を計測した．その結果，脂肪酸Na塩を加えないときと比べ，いずれの脂肪酸Na塩を加えたときにも電位発振の振幅が減少し（図４），この減少は側鎖の炭素数が増えるほど著しいことが分かった．なお，薬物添加の影響についても言及する．

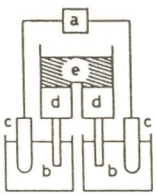


図１．オクタノール液膜系における電位自励発振の計測装置概略
ａ：電位差計，ｂ：塩橋，ｃ：銀－塩化銀電極，ｄ：水相，ｅ：オクタノール相

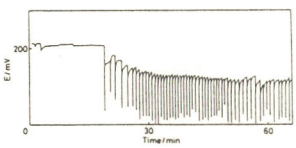


図２．SDS－オクタノール液膜系における電位自励発振

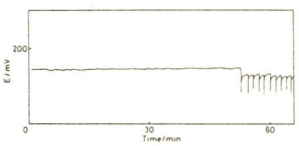


図４．SDS－オクタノール液膜系の水相に100mM sodium n-butyrate を添加したときの電位自励発振

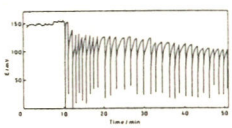


図３．CTAB－オクタノール液膜系における電位自励発振

2C28 ＧＯＤ-ポリ（ｐ－キノン）修飾電極のグルコースセンサー特性

（神大工）○増田美和子、新井五郎、安盛岩雄

Direct electron transfer with GOD immobilized in a poly (mercapto-p-benzoquinone) film

M.Masuda, G.Arai, I.Yasumori (Kanagawa Univ.,)

１．メルカプトヒドロキノンの電解酸化重合によって生じるポリ（メルカプト-p- ベンゾキノン）膜中に、グルコースオキシダーゼ（ＧＯＤ）をとり込む。このポリマー膜被覆電極のグルコースセンサーとしての機能を調べる。

２．0.5mMのメルカプトヒドロキノンを含む1cm³のリン酸緩衝溶液(pH 5.7)に、60mgのＧＯＤ(Sigma, 25Unit/mg) を溶解したものを電解液として用いた。十分に脱酸素した後、自製のカーボン電極を基板電極として、＋0.5V対Ag/AgCl で１時間電解酸化をおこない、ポリ（メルカプト-p- ベンゾキノン）膜中にＧＯＤをとり込んだ。さらに、この電極を同溶液中に浸漬したまま、５℃で24時間放置した。その後、この電極表面を透析膜で覆い、グルコースセンサーとしての試料電極とした。

３．試料電極の構造を図１に示す。１晩放置したD-グルコースのリン酸緩衝液(pH5.7) を脱酸素した後、この試料電極を作用電極として酸化ボルタモグラムを測定すると、＋0.25V (対Ag/AgCl)付近からD-グルコースの酸化反応に基づく波が現われる。この現象はＧＯＤの活性部位であるＦＡＤと基板電極がポリ（メルカプト-p- ベンゾキノン）膜を介して、直接電荷移動をおこなっていることを示している。図２には、試料電極の電位を＋0.4Vに設定し、D-グルコースを添加した時に流れる酸化電流の値を示した。10～70mMの濃度範囲で、この試料電極は、D-グルコースにたいしてセンサー機能をもつことが分かる。＋0.3Vに電位を設定しても、同様のセンサー機能が認められた。糖の選択性を調べたところ、キシロース、アラビノースでは全く酸化電流は認められず、また、マンノース、ガラクトースに対しても図２に示すように良好な選択性が認められた。現在、耐久性についても検討をおこなっているが、試料電極をメルカプトヒドロキノンの溶液中に浸漬して放置すると、１週間後も同様のセンサー機能を示すことが確認されている。

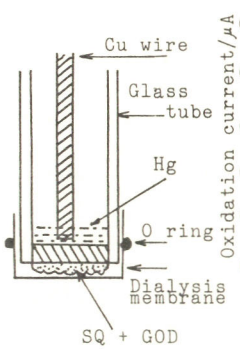


図　1

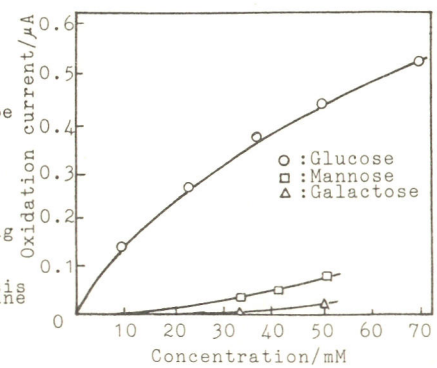


図　2

2C29

酵素重合法によるポリ（1，5－ジヒドロキシナフタレン）薄 膜の作製とその電気化学化特性

（東工大 生命理工 ）○王麗莉、篠原寛明、小畠英理、碇山義人、相澤益男

Enzymatic synthesis and electrochemical characterization of poly-(1,5-dihydroxynaphalene) thin film

L.Wang, H.Sinohara, E.Kobatake, Y.Ikariyama, M.Aizawa (Tokyo Institute of Technology)

1．近年、生体触媒機能の研究及びその触媒機能を利用する研究が盛んに行われている．特に最近いくつかの酵素は有機溶媒中でも触媒機能を発揮できることが明らかにされ、有機合成への応用の可能性が拓けてきた。私たちは既に水溶液系で酸化還元酵素の触媒作用を利用した高分子薄膜の合成に関する基礎研究を行い，導電性を有する酵素薄膜やエレクトロクロミズムを呈する機能性材料の合成法として展開できる可能性を明らかにしてきた。本報では混合溶媒中において酵素を用いるとポリ（1，5－ジヒドロキシナフタレン）薄膜が生成されことを見いだしたので、合成条件及び生成物の電気化学特性を調べた結果を報告する。

2．0.5M H_2SO_4で電気化学的に洗浄して乾燥したＰｔ板をピリルビンオキシダーゼあるいはペルオキシダーゼを含む酢酸緩衝液（ｐH5.5）中に数分間浸漬して酵素分子をＰｔ基板上に吸着させた。続いて、1，5－ジヒドロキシナフタレンとH_2O_2とを溶解した混合溶媒中にＰｔ板を浸漬する方法により、基板表面上にポリマー薄膜の合成を行った。生成膜の組成、構造は元素分析ならびにＩＲ分光法によって検討した。膜の表面形態はＳＥＭによって観察した。電気化学特性は三電極方式により常法にしたがって検討した。

3．膜の生成条件を種々検討したところ、基板のＰｔ板を25mg／ml ピリルビンオキシダーゼあるいは1mg／ml ペルオキシダーゼを含む酢酸緩衝液（pH5.5）に浸漬した後、25mM 1，5－ジヒドロキシナフタレンと50 mM H_2O_2 とを含む混合溶媒：7%酢酸エチル＋47%ジオキサン＋46%酢酸緩衝液（pH5.5）に浸漬した。約15時間後にＰｔ基板表面上に緑色の均一、緻密なポリマー薄膜の形成が認められた。このポリマーと1，5－ジヒドロキシナフタレンのＦＴ－ ＩＲスペクトルを図1（A）、（B）に示す。元素分析の結果により、ポリマーの組成式は$C_{10}H_4O_2\cdot(HClO_4)_{0.8}$であった．ＩＲ吸収スペクトルと元素分析結果によって、合成されたポリマーは図1（A） に示す構造を有するものと推定した．図2はこのＰｔ基板上に形成されたポリマー薄膜のＨＣｌＯ４水溶液におけるサイクリックボルタモグラムを示す。二つの酸化還元ピークが認められ、このポリマーは2電子酸化還元を行うことが推察された。また、ＨＣｌＯ４濃度の増大によって酸化還元ピークの位置が変化することから、ポロトンの寄与が示唆される。更に、このポリマー薄膜は酸化還元に伴い、色の変化が見られた。つまり、還元体では黄色で中間体の黄緑色を経て、酸化体は褐色となった。

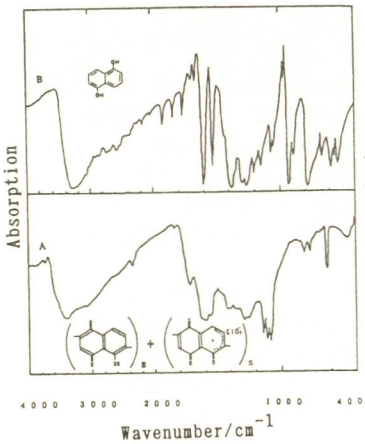


Fig.1 FT-IR spectra

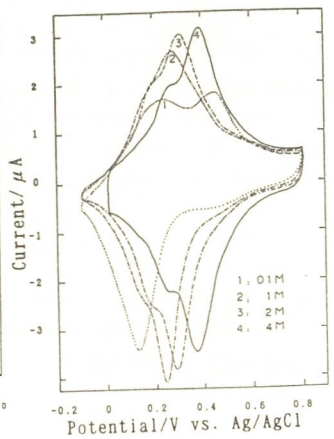


Fig. 2 Cyclic voltammograms

2C30

チオール系分子修飾電極表面の機能制御と特性評価

（熊本大・工）○谷口 功、下大田隆広、米村浩二、冨永昌人

Characterization and functions of thiol modified electrodes

I. Taniguchi, T. Shimoota, K. Yonemura, M. Tominaga (Kumamoto Univ.)

1．金や銀電極上でチオール系分子は容易に機能性分子修飾表面を形成する。今日、この種の表面について、新しい機能の創成・制御や、表面特性の評価が活発に行われている。本研究では、アルキルチオール系分子修飾電極に電子伝達体としてメルドラブルーを埋め込んだ細胞膜モデルを構成した。

2．アルキルチオール（$CH_3(CH_2)_nSH$, n = 1, 3, 9, 11, 15 C_nSH と略す）修飾電極は、そのエタノール溶液に約 20分間浸し、洗浄して得た。電子伝達媒体としてのメルドラブルー(MB)は、電位掃引法で導入した。電極表面は、サイクリックボルタンメトリーの他、QCM 法や SERS 法を用いて評価した。

3．アルキルチオール分子で修飾した金電極表面では、アルキル鎖長の増加につれて $Fe(CN)_6^{3-/4-}$系の redox 応答は減少し、n > 9 以上でほとんど見られなくなる。アルキルチオール分子の表面修飾量は QCM法で評価すると 6×10^{-10} moles/cm^2 程度でほぼ単分子層吸着であった。 デカンチオールを用いて MB を分子修飾膜中に導入すると、-0.1 V (vs. Ag/AgCl) 付近に MB の redox 波が認められた。 MB の固定化量は電気化学及び QCM 法により約 5×10^{-11} moles/cm^2 程度と評価された。 得られた MB 固定化デカンチオール分子修飾電極の SERS 測定から MB はチオール分子膜内で配向がある程度制御されている様子が認められた。 一方、その redox 挙動は、溶液中の MB のそれとほとんど同じであった。

興味あることに、 pH 7 の溶液中でボルタモグラムを測定すると、MB が還元される電位で $Fe(CN)_6^{3-}$ の還元波がみられるが対応する酸化ピークは認められず、膜を通しての電子移動方向が制御されていることがわかった（Fig. 1）。これに対し、pH 3 の溶液中では、酸化波も認められた。これは、MBのredox 電位（pH 依存性を示す）が $Fe(CN)_6^{3-}$ のそれ(pH > 3 では pH 依存性なし）に近づくためと考えられる。 $Fe(CN)_6^{4-}$ を用いた場合、電子移動反応は認められなかった。$W(CN)_8^{3-/4-}$ 系や $Mo(CN)_8^{3-/4-}$ 系についても同様の結果が得られた。この分子修飾電極上での電子移動は Scheme 1 の様に表され、電子移動の方向を制御できる人工的な細胞膜モデルと考えられる。

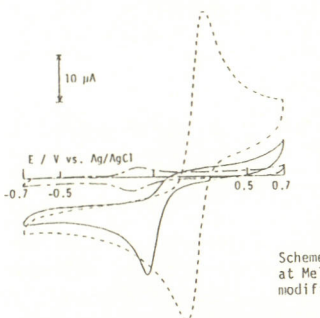
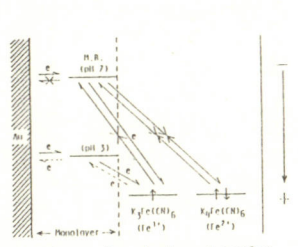


Figure 1 Cyclic voltammograms of 2 mM $K_3Fe(CN)_6$ (———) and buffer blank solution(— - —) at Meldola's blue incorporated decanethiol modified electrode and of 2 mM $K_3Fe(CN)_6$ at bare Au(- - - - -). (Britton & Robinson buffer (pH 7) solution, sweep rate = 100 mV/sec, at 25 °C)



Scheme 1 Diagram for electron transfer at Meldola's blue incorporated decanethiol modified electrode.

2C31

pHセンシングのための微細電気化学トランジスターの作製と特性評価

○パストール，カールマン，関口　敦，下　紳郎，喜多村　昇，増原　宏† [新技術事業団・増原極微変換プロジェクト]

FABRICATION AND PROPERTIES OF MICROELECTROCHEMICAL TRANSISTORS FOR pH-SENSING

○K. Pasztor, A. Sekiguchi, N. Shimo, N. Kitamura, and H. Masuhara [Microphotoconversion Project , JRDC]

Introduction: Surface modification of microelectrodes by conducting metal oxides and redox polymers has opened new possibilities to study chemical processes in minute volumes [1-2]. As the first step to develop integrated chemical systems consisting of a series of microelectrodes, we explored fabrication and characterization of pH sensitive transistors based on metal oxide - based microelectrodes.

Experimental: Microelectrodes were fabricated by conventional photolithography processes with RF sputtered Cr/Au film on a Ta_2O_5 covered Si wafer. Ruthenium oxide film was deposited onto Au wire or two parallel Au microelectrodes (10 μm wide, 150 μm long, 0.15 μm high separated by 2 μm) by a potential cycling technique in an aqueous solution as described in ref. 1. Iridium oxide was also deposited on Au by a potential cycling method instead of constant current deposition (ref. 3.). For both metal oxides, typical thickness of the films was ca. 0.1μm.

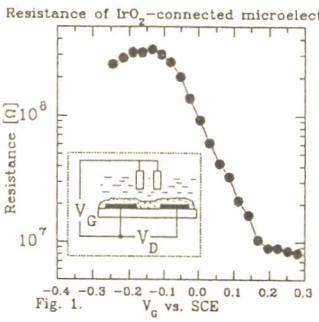


Fig. 1.

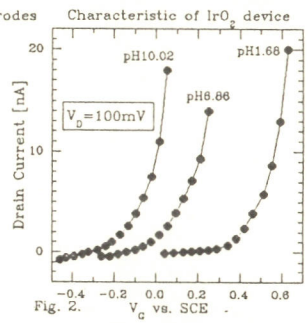


Fig. 2.

Results & discussion: Since open circuit potential measurements on Au wire showed better results for iridium oxide as compared with those for ruthenium oxide, we use this film for device fabrication. Figure 1 shows the resistance between two iridium oxide connected microelectrodes as a function of the gate potential at pH 6.86. It varies 1.5 order of magnitude between reduced and oxidized states. The data in Figure 2 show the pH dependent characteristics of the device in three buffer solutions. It also illustrates how this device can operate as a pH sensor at a fixed gate potential or a drain current.

The device responds from non conductive to conductive state within 30 seconds at pH=6.86 if the gate potential changes from -0.4V to 0V. There is no significant difference in switching time if the device is operated from conductive to non conductive state. The repetitive switching processes were stable over several hours.

References:

[1] M. J. Natan and M. S. Wrighton; *Progress in Inorganic Chemistry Vol.37,* Edited by S.J. Lippard, Wiley, 1989. pp. 391-494.
[2] S. Licht, V. Cammarata and M. S. Wrighton; *J. Phys. Chem.* 1990, 94, pp. 6133.
[3] K. Yamanaka; *Jpn. J. Appl. Phys.* 1989, 28, pp. 632.

† 大阪大学

D 会 場

シンポジウム・導電性セラミックの基礎と応用

1D07～1D31

シンポジウム・固体化学の新しい指針を探る

2D01～2D09

シンポジウム・固体酸化物中の水素の形態と挙動

2D10～2D33

In_2O_3系透明導電性薄膜の特性

特 1D07

東京工芸大学　工学部　工業化学科　・　澤田豊

Status Review on Transparent Conductive Films
Y. Sawada (Tokyo Inst. Polytechnics)

1. 背景と目的

透明導電膜は、液晶表示素子や太陽電池などに不可欠で今後の需要増加が予想される。　透明導電膜が、窓ガラスとして建築物や自動車等に大規模に採用されると、更なる市場拡大が予想される。　透明導電膜の研究開発と実用化に関しては、質・量ともに日本が世界最先端であると推定している。

「透明性」としては、多くの場合、可視光透過率８０％程度以上が要求される。　「導電性」の要求は使用目的により大幅に異なるが、殆どの用途において膜の低抵抗化が切望されている。　膜を厚くすれば抵抗（面抵抗）は低下するが、可視光透過率が低下するだけでなく、資源的価格的にも望ましくない。　とりわけ近年は大面積化と低消費電力化の要求が強いので、低抵抗化が極めて切実な課題である。　代表的な透明導電膜であるＩＴＯ（Indium-Tin-Oxide：錫を添加した酸化インジウム）に関しては、体積抵抗率の下限値は体積抵抗率で（１～２）×10^{-4}ohm・ｃｍ程度に確定した趨勢であるが、その定量的な根拠に関する今日までの議論は実用上充分な精度をもっていないように感じられる。

一方、応用分野の拡大を目指して、低温製膜技術により膜特性を犠牲にすることなく　透明プラスチック基板や熱に弱い素子の上に透明導電膜を堆積することが強く望まれてきた。　この要求は古くからあるが　最近信頼できる成功例が急増している。　ただし、最高性能のＩＴＯ膜を室温で作製することは実現していない。

以上の背景を踏まえ、今回の講演では以下の２点に焦点を絞って報告を行う予定である。

① ＩＴＯ膜を中心として、透明導電膜の特性（透明性と導電性の両立）に関して、原点に立ち帰り　指導原理と特性改善の指針を要約する。

② 透明導電膜の低温製膜に関して、自らの研究結果を含めた最近の実例を解説する。

2. 導電性の条件

導電性は　キャリア電子の密度Ｎと易動度μの積に比例するから、導電性を向上させるにはこれらを高めれば良い。ここではＩＴＯ膜に関する最も完成度の高い研究のひとつであるＦｒａｎｋとＫöｓｔｌｉｎ[1]の成果を紹介する。彼らによれば、キャリア電子の発生機構は酸素分圧により異なり、詳細は割愛するが実用性の優れたＩＴＯ膜の場合にキャリア電子濃度Ｎは　酸素欠損の濃度［Ｖö］に支配され、酸素分圧P_{O_2}の－１／８乗に比例する。

キャリア電子の易動度μを下げる要因として粒界散乱とイオン化不純物散乱がある。　前者は、膜の結晶性を向上させ粒界を減少あるいは消滅させると　低減あるいは減少消滅できるが、　後者は不純物添加によってキャリア電子濃度Ｎを高める限り避けることができない。　Ｓｎ、Ｔｉおよびｚｒを添加したIn_2O_3膜を低い酸素分圧の雰囲気で充分にアニールした結果を図に示す。　彼らの解釈では易動度の上限はイオン化不純物散乱機構で予測される値に近いとしているが、細かく検討すれば導電性向上には若干ながら可能性があるとも言えよう。

3. 低温製膜

図には特殊なスパッタリング法で低温製膜したＩＴＯ膜のデータ[2-4]をプロットしれてある。　詳細は講演で言及するが、興味深い事実として、低温で作製した高性能膜の特性が、充分にアニールした膜に漸近している。

＜文献＞

1. G.Frank and H.Köstlin, Appl.Phys., A27,197(1982)
2. 星陽一、直江政彦、電子情報通信学会論文誌、C-II, Vol.J72-C-II No.4, 231(1989).
3. 例えば、石橋暁、ULVAC Tech. J., 35, 31 (1990).
4. 例えば、澤田ら、日本セラミックス協会第２回秋季シンポジウム予稿集, 1-2B15 (1989)

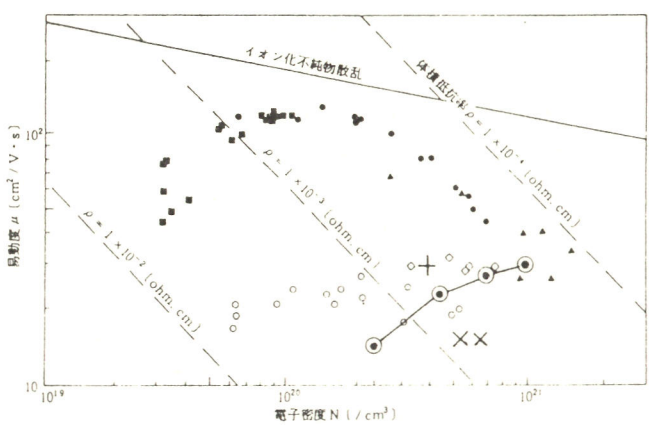


図　　透明導電膜の導電特性

▲：ＩＴＯ、●：Ｔｉ添加In_2O_3、■：Ｚｒ添加In_2O_3、○：ＦＴＯ、◇：ＦＴＯ（６５０°Ｃ）以上がＦｒａｎｋらのデータ（熱処理温度は特に明記したもの以外は５００°Ｃ）

❂：星ら、＋：石橋ら、×：著者ら（何れもスパッタリング法で基板温度は室温付近）

ＺｎＯ系透明導電性薄膜材料の製法

特 1D10

㈱高純度化学研究所　川島工場　　小島　穣

Production of Materials for ZnO-transparent comductive thin film.

Yutaka Kojima, Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.

透明電極用材料は、液晶表示板の大型化につれて又パソコン等の普及が進むにつれて、より多く使用される様になってきている。今後、壁掛けテレビ等が一般化されるにつれて透明電極材料は更に多く使用されて行く事になる。又表示板に限らず、太陽電池の普及や、窓ガラスへの応用が広がってきており、来るべきこれらの全盛期を考えると、透明電極材料の使用量は極端な形で増大して行くと考えられる。現在の透明電極材料としての主流はIn_2O_3－SnO_2（95:5～90:10wt%）である。成膜の方法としてはスパッタリングによる成膜が主体であるが、その他ＥＢによる方法や塩化物を利用したスプレー法や有機酸塩を利用したデップ法、塗布法　なども実用化されていて、用途によって又、プロセスによって使い分けられている。

酸化インジューム焼結体が最も多く利用されている理由は高い光透過度に対して電気伝導度が非常に高いと言う点であるが、In_2O_3 焼結体はその製造コストと、素材であるＩｎのコストが下がらないと言う問題を有している。一般民生用品中に使用される透明電極を利用する製品が広汎に普及するためには、高価なＩｎによる透明電極から、より低価格の材料の利用へと移行しなければならない。従来よりSnO_2系、ＺｎＯ系などの透明電極も考えられてはいるが、一部これらの材料の膜抵抗値が、In_2O_3系の透明伝導膜に比べて、約１０倍程度高いと言う欠点、或はエッチング特性に難が有ったり、寿命等や経時変化による膜の劣化の問題等が克服出来ず、大きなシェアーを得るに至っていないのが実情である。

コスト面及び、安定供給の面から考えるとＺｎＯ系、SnO_2系の利用については更なる研究を続ける必要が求められているのではないであろうか?

我々はＺｎＯ系の透明導電膜及びその材料がコスト、プロセス、或は安定供給の多方面に於て、In_2O_3系のものに対抗出来得る材料であると考えている。この事についてまず成膜のプロセスについての一例を上げ、次にスパッタリングターゲットの製造プロセスの細部によるIn_2O_3系との比較をする事によって、コストの比較をしてみる。

In_2O_3系の塗布用材料としては、塗布タイプの透明電極材料として、ＩｎとＳｎのネオデカン酸塩$In(C_9H_{19}COO)_3$、$Sn(C_9H_{19}COO)_4$の混合物が市販されている。ＩＴＯ膜としては、スパッタ一膜と比べて約１０倍程度の抵抗値を示している様であるが、成膜のトータルコストが約１／５と安価である。又、塩化スズ、塩化アンチモンによるSnO_2系のディップ液も販売されている。充分な低抵抗膜は製作されず、太陽電池等にのみ使用されているのが現状である。今回我々は、ＺｎＯ系のディッピング材料を試作し、評価した。基本的にはソーダガラスを利用できる事を目標と考えてアニール温度は４００℃～６００℃で行った。有機酸としては、Ｚｎ－アセチルアセトン錯塩を用いた。ソーダガラスとして市販プレパラート（２６×７６×１㎜）を用いた。プレパラートを本試料中に（液温２５℃）にディップし、数分間保持した後２００㎜／min の速度で引き上げを行った。大気中１５０℃にて１昼夜乾燥した後に、サンプルを大気中５００℃で焼成した後、真空中４５０℃で再度アニールを行った。結果として膜厚１０００Ａ、5×10^{-2} Ω㎝、透過率　９０％を得た。

次にスパッタリングターゲットの製造コストについて議論する。現在スパッタリングターゲットとして市販されている焼結体としては、

ＩＴＯ（In_2O_3＋５～１０％SnO_2）

ＴＡＯ（SnO_2＋１～４％Sb_2O_3）

ＺＡＯ（ＺｎＯ＋０．２～２％Al_2O_3）

等があり、いずれの焼結体も高密度化されたものは緑色或は、青緑色である。スパッタリングターゲットの高密度化技術は低抵抗膜の実現、スパッタリングレートの向上、ターゲットの交換の頻度の低減等のメリットが有り、特に使用者に要求されているものである。通常のＩＴＯターゲットに於いては理論密度の７０～７５％の密度であり、特別な処理または製造の工程によって８５～９５％と高密度化が実現しているが、コスト高となり実用にはなお問題がある。　ＴＡＯターゲットは、Sb_2O_3が焼結温度に於いて、昇華性であるために大気ＯＰＥＮ雰囲気による焼結に難が有り、低価格化が実現出来ないでいる。

ＴＡＯやＺＡＯターゲットに於いて、成膜製造プロセスが仮にＩＴＯ並になったと考えれば、スパッタリングターゲットのコストや高密度化等がどの様に変化するかについて、製造方法の違いや製造装置、原料、価格等々の方面からの検討を加えた。同時に限界的な価格の予測について、製造者の立場から検討した。

特 1D17

レーザアブレーション法による
酸化物超伝導薄膜の作成

（筑波大物質工学）　村　上　浩　一

資 料 当 日 配 布

スパッタによる酸化物超伝導薄膜の作製と磁化特性

特1D20　　財団法人　ファインセラミックスセンター　　石川由加里　道下和男　久保幸雄

Preparation and Magnetic Properties of Bi-Sr-Ca-Cu-O Thin Film

Japan Fine Ceramics Center　　Yukari Ishikawa　Kazuo Michisita　Yukio Kubo

1．はじめに

スパッタリング法を用いて超伝導薄膜を形成する場合３つの方法に大別される。[1)]

１）低温で組成が化学量論比に等しいアモルファス膜を形成後アニールを加え結晶化と酸化還元調整を行う。

２）結晶化温度以上で組成が化学量論比に等しい結晶膜を形成後、アニールを加え酸化還元調整を行う。

３）結晶化温度以上で組成が化学量論比に等しい結晶性の薄膜を形成すると同時に酸化還元調整を行う。

成膜方法１）は比較的簡便で成膜速度も大きな方法ではあるが成膜したものは多結晶である。それに対し３）は単結晶膜が形成できるがその方法は制御がむずかしく成膜速度が遅いと一長一短である。ここでは成膜例として著者らが行ったＢｉ系薄膜を１）の方法で形成したことを中心に述べる。また仕込組成2.4-2-1-2で浮遊帯溶融法により作製した試料を粉砕後、選別した単結晶ライクのバルク体と磁化特性を比較した。

2．スパッタによる成膜

ＲＦマグネトロンスパッタ装置を用いて成膜を行った。用いたターゲットは$Bi_1Sr_1Ca_1Cu_2O_x$の焼結体である。主なスパッタ条件を表１に示す。多成分系の酸化物超伝導の場合ターゲット組成そのままで基板上に成膜することはむずかしく、またアニール中のＢｉの抜けが問題となった。この問題は基板をターゲット面に垂直に配置することによってスパッタ直後の膜組成をＢｉリッチにすることで解決された。

表１　スパッタ条件

スパッター装置	ＲＦマグネトロンスパッタ
ターゲット	$Bi_1Sr_1Ca_1Cu_2O_x$
基板	ＭｇＯ（１００）
スパッタガス	Ａｒ（２０ＳＣＣＭ）
基板温度	ＲＴ
成膜速度	～２０Ａ／ｍｉｎ

アニールは870～840℃くらいの温度領域でガス雰囲気調整下で行った。ガス雰囲気は窒素と酸素の流量比を変えて調整した。アニール温度が低くなるにつれて最適なガス雰囲気は酸素濃度が小さくなる傾向を示した。焼成時間は１０～１５時間であった。

このような方法で作製した膜はT_c@105.8Ｋで Ｃ軸配向した多結晶膜であった。C=30.64Ａの2-2-1-2相とC=37Ａの2-2-2-3相の割合は1:1であった。

3．磁気特性

ビーンモデルを基に磁化率から求めた磁化率Ｊｃの温度依存性を図１に示す。薄膜も単結晶ライクのバルクもほぼ同様の温度特性を示すが薄膜の方が約２桁磁化率Ｊｃが大きい。尚、詳細については当日報告する。

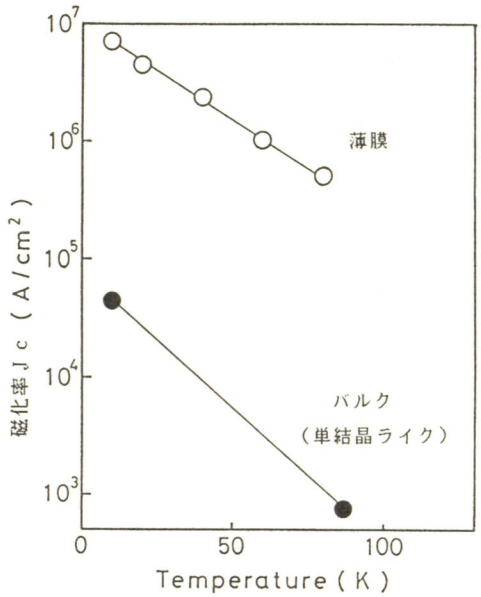


図１　磁化率Ｊｃの温度依存性

参考文献　和佐清孝、早川茂：スパッタ技術、P.132 共立出版

1D23

安定化ジルコニア粒界部の等価回路解析（Ⅰ）

（豊田中研）　松井　昇

Equivalent circuit analysis of grain boundary on stabilized zirconia(I)

Noboru MATSUI (Toyota Central R&D Labs., Inc.)

1．目的　複素インピーダンス(アドミッタンス)法は，誘電体やイオン伝導体の分野で特に関心が持たれている．この方法はインピーダンスの実数成分と虚数成分を分離測定，得られたインピーダンスの周波数依存性を複素平面上の軌跡として表わし，この軌跡と同じ形を描く電気的等価回路により解析を行う．従来，等価回路には解析を複雑にしないよう抵抗Ｒとコンデンサ Ｃを組み合わせた回路（Ｒ－Ｃ回路）がよく用いられてきた．しかし，実際のデータの描く軌跡には，単純なＲ－Ｃ回路で表せない形の軌跡になることがしばしばある．この場合にも，解析を複雑にしないようできるだけ簡単で，しかも適用範囲の広い等価回路が望まれる．

電気化学系で実際に観察される軌跡には，Ｄｅｂｙｅ型の理想的半円からはずれた歪んだ円弧も多い．この一つにＣｏｌｅ－Ｃｏｌｅ型と呼ばれる円弧[1]もある．この名称は複素誘電率の軌跡の二人の解析者の名にちなんだものである．

本報告は固体電解質ＹＳＺ系で得られたＣｏｌｅ－Ｃｏｌｅ型円弧について等価回路を用いた数値解析の結果をまとめたものである．

2．Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅの円弧則

誘電体の研究では，古くから複素誘電率の軌跡に関する解析が行われてきた．誘電緩和現象には，軌跡が理想的半円で表される現象ばかりでなく，著しく歪んだ軌跡を示す緩和現象も観察される．半円を押しつぶした複素誘電率の軌跡は(1)式で表される．これは，一般にＣｏｌｅ－Ｃｏｌｅの円弧則と呼ばれている．

$$\varepsilon^{*}-\varepsilon_{i}=(\varepsilon_{0}-\varepsilon_{i})/[1+(j\omega\tau)^{1-x}] \quad (1)$$

ここで，ε^{*}は複素誘電率，ω（$=2\pi f$）は角周波数，τは時定数そしてｊは虚数単位を表す．

3．Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅ型インピーダンス円弧の等価回路

複素誘電率の軌跡に対するＣｏｌｅ－Ｃｏｌｅの関係をインピーダンスに置き換えると次式のようになる．

$$Z-R_{1}=(R_{2}-R_{1})/[1+(j\omega\tau)^{1-x}] \quad (2)$$

Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅ型円弧は，円弧則の式から予想されるようにＲ－Ｃの定数回路で表すには限りがある．この場合，定数素子のほかに周波数依存性を持つ素子を導入[2]すれば簡単な回路で表せる．図１はこの回路の一例で，周波数依存性を持つ素子Ｚ(ω)を含む．Ｚ(ω)は次式で表される．

$$Z(\omega)=A(1/\omega^{n1}-jm/\omega^{n2}) \quad (3)$$

Ｚ(ω)は，$n_{1}=n_{2}=n$の場合次式のように簡単化できる．

$$Z(\omega)=A(1/\omega^{n}-jm/\omega^{n}) \quad (4)$$

ここで，Ａ，ｎおよびｍは定数である．さらにｎ＝１／２，ｍ＝１の場合には，Warburgインピーダンスと同じ形の式になる．

4．等価回路を用いた計算例

Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅ型軌跡は，ＹＳＺ系固体電解質に於て粒界部の効果としてしばしば観察[2,3]される．これらの実際の測定値を用いて図１の回路による計算を行った．計算は円弧の中央部で測定値と合わせるように定数をかえてトライアンドエラーで行った．この結果固体電解質粒界部で得られるＣｏｌｅ－Ｃｏｌｅ型円弧に対して図１の回路を用いれば，ある程度の数値解析が可能となる事が分かった．

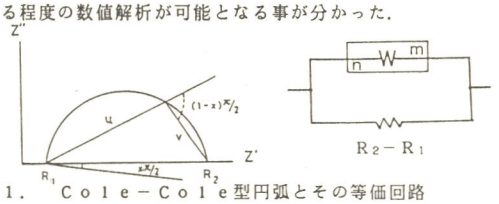


図１．　Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅ型円弧とその等価回路

1) K.S.Cole & R.H.Cole, J.Phys.Chem., 9, 341(1941).　2) N.Matsui, Solid State Ionics, 18/19, 888(1986).　3) N.Matsui, Surface Science, 86, 353(1979).

1D24

安定化ジルコニア粒界部の等価回路解析（Ⅱ）

（豊田中研）　松井　昇

Equivalent circuit analysis of grain boundary on stabilized zirconia(II)

Noboru MATSUI (Toyota Central R&D Labs., Inc.)

1．目的　固体電解質の交流緩和現象の解析はＤｅｂｙｅモデルで行われることが多い．しかし，Ｄｅｂｙｅモデルを満足しない現象もしばしば観察される．前報[1]で述べたように，ＹＳＺ系でも押しつぶされた円弧で表せる緩和現象がしばしば観察される．この中には，円弧の形状はＣｏｌｅ－Ｃｏｌｅ形軌跡を示しても，数値解析を行うと円弧則からはずれる場合がある．本報告は測定値がＣｏｌｅ－Ｃｏｌｅ型円弧則に従わない，すなわち，非線形な緩和現象に対する数値解析の結果をまとめたものである．

2．Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅの円弧則とその直線性

Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅ型インピーダンス軌跡は次式で表される．

$$Z-R_{1}=(R_{2}-R_{1})/[1+(j\omega\tau)^{1-x}] \quad (1)$$

Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅの解析[2]によれば，図１のｕ，ｖと角周波数ωの関係より(1)式の係数(1-x)を求めることが出来る．詳細はここでは省略するが，ｕ，ｖとω（$=2\pi f$）の間には次の関係が成立する．ここでｃは定数である．

$$v/u=c(\omega\tau)^{1-x} \quad (2)$$

このため縦軸にLog[v/u]，横軸にLog(ω)をとれば直線が得られ，その直線の傾きが(1-x)になる．また，直線性が成立する条件としてこの方法で求めた係数と，図形の形状から直接求めた係数が一致することを示した．

3．ＹＳＺ系固体電解質の評価

ＹＳＺ系[3,4]について，この関係が成立するかどうか調べた．まず，前報[1]の方法で数値解析の結果が良好な例と良くなかった例についてこの点の確認を行った．良好な解析結果の得られなかった例はＦｅ２Ｏ３添加ＹＳＺである．この系では特定周波数の測定値に計算値を合わせた場合，他の周波数で両者はまったく一致することがない．この例の場合には，図の形状から直接求めた傾きの係数値(1-x)は 0.94であり，前述のようにグラフを描きその直線の傾きから求めた係数は0.83であった．

一方，解析で良好な結果が得られたものでは両係数の値は0.88および0.89とほとんど一致することが確かめられた．

Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅは誘電体材料についてこのような関係を調べた．その後，直線性の成立しない物質の存在が報告されている．しかし，この場合の等価回路についての考察はほとんど行われていない．ここでは直線性の成立しない場合の等価回路について更に検討を進める．

前報のｍの値を求める方法はＣｏｌｅ－Ｃｏｌｅ型円弧が直線性の条件を満たしている場合に適用可能な方法であった．即ち，係数(1-x)を求めるのに，図形から求めた場合に相当するｍの値を求めたことになる．しかし，非線形な系ではこの方法で求めた係数は，グラフから求めた係数と値が著しく異なる．

直線性が成立しない場合には周波数依存性素子Ｚ(ω)の係数の求め方が問題となる．そこで前報図１の等価回路を用いて係数ｍおよびｎの影響を調べた．計算の結果ｍの値を固定，ｎの値を変えても円弧の押しつぶされ方の程度（ＣＤ:Circular Degree）[5]は変化しない．一方，ｎを固定，ｍの値を変えれば円弧の形が変わり，この値を決めればＣＤの値は一義的に決まることが確かめられた．この結果に基づき，数値解析の結果が不十分であった例について再び検討した．等価回路は前報図１である．Ｚ(ω)の係数は次のようにして求めた．まずｍの値はＣＤとの関係より求める．次にｎの値はｕ，ｖおよびωの関係より求めた直線の傾きより求める．この様にして求めた値を用い，測定値に合うよう他の係数を選び直した．結果は広い周波数範囲にわたって計算値と測定値がよく一致した．この様に前報図１の等価回路はＣｏｌｅ－Ｃｏｌｅの円弧則に従う線形な系だけでなく，非線形な系にも適用出来ることが分かった．

1) 松井，電気化学秋季大会(1991-10, 名古屋)．2) K.S.Cole & R.H.Cole, J.Phys.Chem., 9, 341(1941)．3) N.Matsui, Denki Kagaku, 58, 716(1990)．4) 松井，電気化学, 59, 31(1991)．5) N. Matsui, Solid State Ionics, 18/19, 888(1986).

1D25 Y-Nb系複合酸化物における酸素イオン伝導性

（大分大工）○石原達己、佐藤敬二、水原由加子、滝田祐作

Oxygen Ion Conductivity of the Doped Y-Nb Mixed Oxide

○T.Ishihara, K.Sato, Y.Mizuhara, Y.Takita (Faculty of Engineering, Oita University)

1．Y_2O_3は蛍石型構造に非常に類似した希土類C型構造を有し，Nb_2O_5 25 mol% 添加により単位格子の陰イオン位置に7個の酸素イオンと1個の欠陥が存在する欠陥蛍石構造となる。本研究では、安定化ジルコニアやセリアなど高い酸素イオン伝導性を示す酸化物の結晶構造と非常に類似したY-Nb 系酸化物に着目し、その酸素イオン伝導性に及ぼすNb_2O_5添加量の影響、および種々の第三成分元素の添加効果について検討した。

2．所定の組成となるようにY_2O_3、Nb_2O_5および第三成分金属酸化物をボールミルにより24時間混合した後、1000°C、12h予備焼成した。その後、試料をφ20mm、厚さ2mmのディスクに圧縮成形し、1500°C、12h 焼結した。伝導度の測定は、調製した焼結体を長方体に切り出し、Pt電極を焼き付けた後、所定の酸素分圧下で直流四端子法により行った。酸素イオン輸率は Ptを電極として、酸素ガス濃淡電池により決定した。

3．Fig.1に$(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$のXRDパターンのNb 添加量依存性を示す。Fig.1(a)に示すようにNbを添加していないY_2O_3は希土類C型構造であり、立方晶ながら小さな回折ピークが多数存在し、対称的ではない。しかし、Nbを25 mol%添加すると回折ピークは少なくなり蛍石型構造に特徴的な回折パターンを示すので疑似蛍石型構造を有する結晶相が生成することがわかる。一方、Nb添加量を30 mol%と増やすと単斜晶相である$YNbO_4$の生成が認められるのでNbの固溶限が30mol%付近にあると考えられる。直流四端子法により伝導度を測定したところ、Y_2O_3単体では伝導度は非常に低かったがNb添加量の増加とともに伝導度は増加し、15 mol%添加において最も高い値を示した。また、酸素ガス濃淡電池法による酸素イオン輸率の測定の結果、いずれの試料においても酸素イオン輸率は約1.0であった。しかし、Nb添加量をさらに増加させると伝導度の低い単斜晶系の$YNbO_4$が生成するので伝導度は僅かに減少した。Nb添加による伝導度の増加は疑似蛍石型結晶相の生成に起因すると考えられる。しかし、15 mol%Nb添加Y_2O_3の伝導度はまだ高くないので種々の第三成分元素を添加し、これら第三成分が酸素イオン伝導度におよぼす影響を検討した。Fig.2 に種々の第三成分元素を添加したY-Nb系酸化物の伝導度のアレニウスプロットを示す。ZrO_2やCeO_2とは異なり、ZnOなどの低原子価金属酸化物添加は伝導度を低下させた。逆に、CeO_2,TiO_2,ZrO_2などの高原子価金属酸化物添加により伝導度は1桁以上増加することがわかった。これは、Y-Nb系酸化物では酸素空孔量が多いので規則構造をとっており、高原子価金属酸化物を添加することで一部の酸素空孔が不規則構造をとるためと考えられる。以上よりCeO_2添加Y-Nb系複合酸化物は900°Cで$\sigma=10^{-2}$ ~ $^{-5}$S·cm^{-1} 程度の高い酸素イオン伝導度を示すことがわかった。

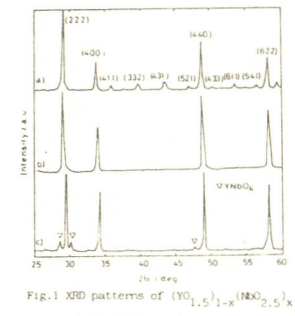


Fig.1 XRD patterns of $(YO_{1.5})_{1-x}(NbO_{2.5})_x$
a)X=0, b)X=0.5, c)X=0.3

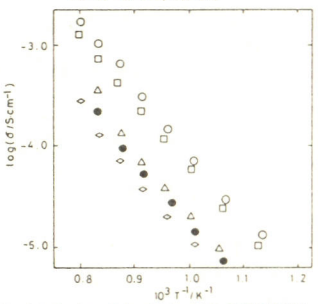


Fig.2 Arrhenius plots of the ionic conductivity of doped yttria-niobia oxide in N_2 atmosphere

ゾルーゲル法による$Na_{3+3x-y}Y_{1-x}P_ySi_{3-y}O_9$組成をもつイオン導電体の合成とその特性

1D26

（都立大工） ○須田聖一 ・ 山下仁大 ・ 梅垣高士

Preparation of Fast Na^+ Ionic Conductor with the Composition $Na_{3+3x-y}Y_{1-x}P_ySi_{3-y}O_9$ by Sol-Gel Method and Electrical Properties

○Seiichi SUDA, Kimihiro YAMASHITA, and Takao UMEGAKI (Tokyo Metropolitan University)

【緒言】 Na_2O-Y_2O_3-P_2O_5-SiO_2 系において高いNa^+ イオン導電性を有する一連の化合物がある。そのうち特に$Na_5YSi_4O_{12}$と類似の結晶構造をもつケイリン酸塩が、高い導電性を示すことがわかった。以下、このNa^+ イオン導電性をもつケイリン酸塩をNAYPSIO-Vと略記する。これらのケイリン酸塩の導電性はその結晶相のみならず、微細構造にも大きく影響を受ける。そこで、均一性の向上による導電特性の改善を目的とし、金属アルコキシドを用いたゾルーゲル法による合成を行い、導電特性に及ぼす影響を検討した。

【実験】 出発原料としてはそれぞれの金属アルコキシドを用い、さらに溶媒はn-プロパノールを用いた。70℃～80℃で約1週間、加水分解反応をさせた後、得られたゲルを乾燥し空気中 750℃、5時間焼成することによって微粉末を得た。この粉末を一軸加圧成型したのち、窒素雰囲気中で1000℃、24時間焼成を行った。結晶相は粉末X線回折により同定し、導電特性の測定は交流2端子法を用い空気中で行った。

【結果と考察】 仕込み組成で$Na_{3.8}Y_{0.6}P_{0.3}Si_{2.7}O_9$になるように合成した粉体を一軸加圧成型したのち、窒素中、1000℃で24時間焼成した。X線回折により、この試料はNAYPSIO-Vの単相であることがわかった。この試料について、導電率の温度依存性を空気中で調べた結果をFig.1 に示す。全体の抵抗に対する寄与については低温では粒界成分が大きい。しかし高温になるにつれて急激に粒界成分の抵抗が小さくなり、粒内抵抗が全体の抵抗を占める。また粒界、粒内を含めた全体の導電率のアレニウスプロットはほぼ直線関係を示し、これから得られた活性化エネルギーは0.25eVであった。さらに573Kにおける導電率 σ (573K)は4.46×10^{-2} Scm^{-1}を示しており、この値はほとんど粒内成分によるものと考えられる。

ここで得た試料を粉砕して、再度同様な焼成を行っても粒界抵抗が比較的大きく残ることから、この合成法を用いることのメリットは大きい。しかし、ガラスを経て得られた試料などと比較すると、低い導電率しか得られなかった。

そこでさらに同様な組成に合成し、1000℃で焼成を行う前に$Ca(NO_3)_2$を0.1wt%添加してみた。その結果、σ (573K)= 8.83×10^{-2} Scm^{-1}となり、ガラスから得られた試料の値とほぼ匹敵する導電特性が得られた。

Caの添加のよって、若干焼結性の向上が見られたが、それだけではCa添加が導電性の及ぼす影響は説明できず、さらに検討中である。

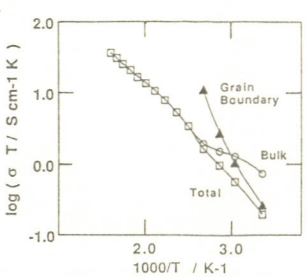


Fig. 1 : Arrhenius plots for $Na_{3.8}Y_{0.6}P_{0.3}Si_{2.7}O_9$ sintered at 1000°C for 24h in N_2

1D27

$(La,Ca)CrO_{3-\delta}$の導電率と欠陥平衡

東京ガス（株）基礎技術研究所　○安田　勇、　疋田　知士

Electrical conductivity and defect structure of $(La,Ca)CrO_{3-\delta}$

I. Yasuda and T. Hikita (Fundamental Technology Research Laboratory, Tokyo Gas Co., Ltd.)

1．目的　Caをドープした$LaCrO_3$は比較的容易に緻密化できるので固体電解質型燃料電池（ＳＯＦＣ）のセパレータ材料として好適である。本研究では$La_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Ca_yO_{3-\delta}$の導電率を組成、温度および雰囲気酸素分圧の関数として詳細に測定し、欠陥平衡論の立場から解釈することおよびこの解釈に基づきＳＯＦＣ作動条件下におけるセパレータ板の抵抗を見積もることを目的とした。

2．方法　La_2O_3、$CaCO_3$およびCr_2O_3を原料として、１０００～１２００℃における固相反応により３種類の組成の固溶体粉末を合成した。この粉末を静水圧プレス成型し、空気中１４５０～１６００℃において焼結し、直径５～６mm、長さ２０～３０mmの円柱状試料を得た。Ｘ線回折により試料は斜方晶ペロブスカイトの単一相であることを確認した。導電率は雰囲気酸素分圧を制御して直流四端子法により測定した。

3．結果　Fig. 1に組成x=0.317, y=0.024の導電率の酸素分圧依存性を温度をパラメータとして示す。Fig. 2には１０００℃における導電率の酸素分圧依存性を組成をパラメータとして示す。いずれの組成、温度においても導電率は高酸素分圧下では一定の値を示し、低酸素分圧下では酸素分圧の低下とともに減少するというｐ型酸化物半導体の挙動を示し、次のような関数でよく表現できることが明かとなった。

$$\sigma = 1/(k_1 + k_2 Po_2^{k3}) \quad (1)$$

また、高酸素分圧下における導電率はCaのドープ量にほぼ比例した。これらの結果から本固溶系の欠陥構造はCa_{La}', Ca_{Cr}', $h^{\cdot}$, $V_O^{\cdot\cdot}$を支配的な欠陥種とする点欠陥モデルにより表現し得ることが明かとなった。

ＳＯＦＣ作動条件下でのセパレータ板の抵抗は、局所平衡を仮定し、板内の酸素の化学ポテンシャルが板厚方向に直線的に変化するとして式(1)の逆数を燃料側から酸化剤側の酸素分圧にわたって積分することにより求められる。x=0.317, y=0.024の組成で厚さ３mmの平板の場合、１０００℃における面積抵抗率は２０mΩcm²と計算され、実用上問題のない値といえる。

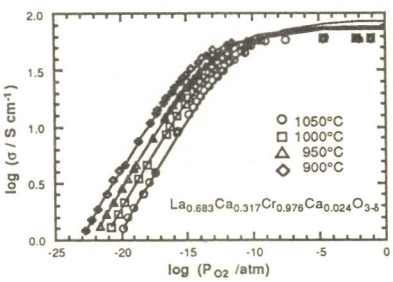


Figure 1. Electrical conductivity as a function of P_{O2} for the composition of x=0.317 and y=0.024 at four different temperatures.

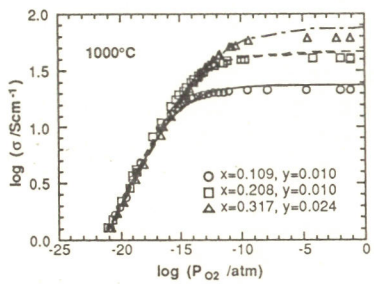


Figure 2. Electrical conductivity of $La_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Ca_yO_{3-\delta}$ as a function of P_{O2} at 1000°C.

1D28

$(La,Ca)CrO_{3-\delta}$における酸素の化学拡散と表面反応

東京ガス（株）基礎技術研究所　○安田　勇、　疋田　知士

Chemical diffusion and surface reaction of oxygen in $(La,Ca)CrO_{3-\delta}$

I. Yasuda and T. Hikita (Fundamental Technology Research Laboratory, Tokyo Gas Co., Ltd.)

1．緒言　固体電解質型燃料電池（ＳＯＦＣ）のセパレータにおける電気化学的な燃料の消費、およびＥＶＤ法によるセパレータ膜の成膜速度を予測する上で重要な物性値である酸素の拡散係数を伝導度緩和法により測定した結果について報告する。

2．方法　前報と同様に３種類の組成の$La_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Ca_yO_{3-\delta}$の緻密焼結体（直径５～６mm、長さ２０～３０mmの円柱）を試料とした。雰囲気の酸素分圧をステップ状に変化させたときの導電率の時間変化を解析することにより、酸素の化学拡散係数および表面反応速度定数を求めた。

3．結果　Fig. 1に化学拡散係数の酸素分圧依存を示す。化学拡散係数が酸素分圧の低下とともに減少しているのはthermodynamic factorの効果によるものである。前報の点欠陥モデルを用いてこの因子の補正を行って求めた酸素の空孔拡散係数は、酸素分圧に依存せず、本系における酸素の拡散が全酸素分圧領域で空孔機構により進行することが明かとなった。Fig. 2は空孔拡散係数の温度依存性を他の代表的な混合導電性ペロブスカイト型酸化物と比較したものである。本固溶系の空孔拡散係数は、絶対値および活性化エネルギーともに他のペロブスカイト型酸化物と同程度の値を持つことがわかる。空孔拡散係数と全導電率から計算したイオン輸率は０．１％のオーダーであり実用上問題のない値である。

Fig. 3は表面反応速度定数の酸素分圧依存を示したものである。組成に対する依存性がほとんど見られないことから、いずれの組成においても同一の表面反応機構が想定される。また、速度定数が酸素分圧の低下とともに（すなわち酸素空孔濃度の増加とともに）増加していることから、表面に露出した酸素空孔が酸素の取り込み／放出反応に関与していることが示唆される。

＜参考文献＞ 1) T. Ishigaki *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 73(1), 179-187 (1988)

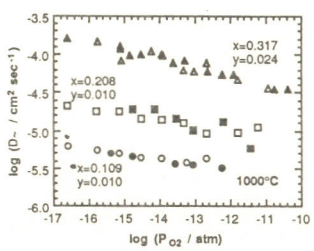


Figure 1. Plots of chemical diffusion coefficients against P_{O2}. Open and closed symbols are for reduction and oxidation runs, respectively.

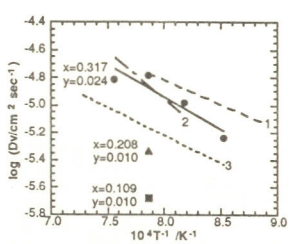


Figure 2. Vacancy diffusion coefficients of calcium-doped lanthanum chromites. Lines 1, 2 and 3 are for $LaCoO_{3-\delta}$, $La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{3-\delta}$ and $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{3-\delta}$ (1).

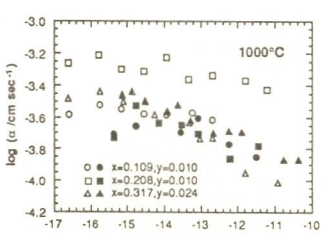


Figure 3. Dependence of surface reaction rate constant on P_{O2}. Open and closed symbols are for reduction and oxidation runs, respectively.

1D29

ドープしたLaCrO$_3$の各種雰囲気下での安定性

東京ガス（株）基礎技術研究所　○安田　勇、　疋田　知士

Stability of doped lanthanum chromites in various atmospheres

I. Yasuda and T. Hikita (Fundamental Technology Research Laboratory, Tokyo Gas Co., Ltd.)

1．目的　前２報の実験においてドープしたLaCrO$_3$の焼結体表面が高温の加湿雰囲気下において変質することが経験された。本研究は、この変質反応のメカニズムを検討し、より安定性に優れたLaCrO$_3$系固溶体を得るための指針とすることを目的とした。

2．方法　前２報と同様にして数種の組成（Caドープ量２０～３０%、Crサイトに対するCa過剰量１～５%）の板状の緻密焼結体を得、この表面を鏡面研磨したものを試料とした。試料を３０%加湿した空気またはN$_2$/H$_2$=96/4の混合ガス中で所定の時間アニールし、室温まで炉冷した後に、ＳＥＭ／ＥＤＸにより表面および断面の形態観察および組成測定、小角Ｘ線回折により生成相の同定、４探針法により表面導電率の測定を行った。

3．結果　本報ではx=0.317, y=0.024の組成についての結果を述べる。図１は加湿空気中における熱処理前後のＸ線回折パターンの変化を示したものでる。熱処理後には表面にアパタイト型のCa$_3$(CrO$_4$)$_3$OHを生成していることがわかる。表１には熱処理条件、表面／断面組成、生成相および表面導電率をまとめて示した。アニール温度が高く、アニール時間が長いほど表面のCa濃度が増加し、アパタイト相が生成することが明かとなった。また、酸化性の加湿雰囲気下の方が還元性の加湿雰囲気下よりもアパタイト相の生成速度が大きいことがわかった。室温における表面導電率測定の結果から生成相の導電率が極めて小さく、本材料を高温の加湿雰囲気下において使用する際に問題となることが明かとなった。

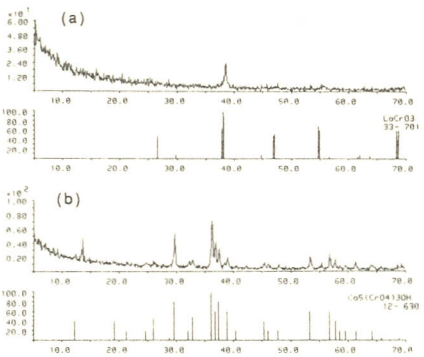


図１　酸化性の加湿雰囲気下における熱処理前後のＸ線回折パターン（Co-Kα線）　（ａ）熱処理前、（ｂ）３０%加湿空気中１０００℃で４８時間熱処理後

表面および断面の形態観察から、粒界に残存するCa-rich成分（CaO, CaCrO$_4$）が粒界を拡散して表面に達し、気相から水分子を取り込むことによりアパタイト相を生成する機構が示唆された。詳細については他の組成についての実験結果と合わせて当日報告する。

表１　表面変質後の組成、生成相および表面導電率

雰囲気	温度[℃]	保持時間[hrs]	表面組成 La/Ca/Cr	断面組成 La/Ca/Cr	表面生成相*	表面導電率（室温）[S/cm]
Air/H$_2$O 70/30	1000	12	22.7/31.8/45.5	35.3/13.1/51.6	AP	4.7E-5
		24	20.7/39.7/39.6	35.4/15.5/49.1	AP	–
		48	5.2/56.3/38.5	34.8/16.9/48.3	AP	3.8E-6
		120	3.0/64.8/32.2	34.9/15.8/49.4	AP	4.2E-6
	850	12	34.9/16.3/48.8	34.8/15.2/50.0	AP	–
		24	30.9/21.5/47.6	34.9/14.1/51.0	AP+P	–
		48	23.5/42.7/33.8	35.7/14.5/49.8	C+P	–
	700	48	37.7/15.5/46.8	35.4/15.9/48.7	AP+P	–
N$_2$/H$_2$/H$_2$O 67/3/30	1000	48	34.7/17.7/47.6	35.2/16.8/48.0	AP+P	–
	850	48	35.8/15.3/48.9	36.1/14.3/49.6	P	–

＊　ＡＰ－アパタイト相 Ca$_3$(CrO$_4$)$_3$OH、Ｐ－ペロブスカイト相、Ｃ－CaCO$_3$相

1D30

ＯＭＣＶＤによるＣａ$_{1-x}$Ｓｒ$_x$ＣｕＯ$_2$薄膜の合成

愛媛大学工学部　°石原洋三、　小林健吉郎、　松嶋茂憲、岡田元次

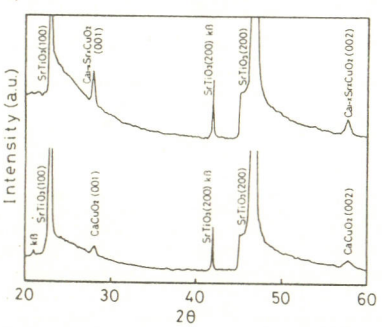
Preparation of $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ films by OMCVD method

Y. Ishihara, K. Kobayashi, S. Matsushima, G. Okada (Ehime Univ.)

1．目的　超高圧下で合成された２次元ＣｕＯ$_2$ ネットワークを持つＳｒＣｕＯ$_2$ は９０Ｋで超伝導を示すとの報告がなされたが、同一の構造を持つＣａＣｕＯ$_2$ では残念ながら有効なドーパントは現在のところ見い出されてはいない。本研究では、有機金属化学気相法（ＯＭＣＶＤ）により単結晶基板上にエピタキシャル成長させた薄膜を合成し、電気伝導度、ゼーベック効果、光学的性質等、諸物性の検討を行った。

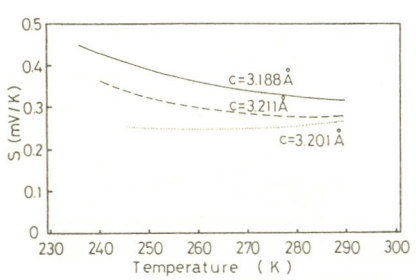
2．方法　本実験の反応装置は、透明石英管の炉心管、イメージ炉、マスフロー・コントローラー、有機金属を昇華させるヒーター、混合器、ロータリーポンプによって構成されている。有機金属にはそれぞれＣａ，Ｓｒ，Ｃｕ，Ｙのジピバロイルメタン錯体を用い、基板にはＳｒＴｉＯ$_3$(１００)単結晶を使用した。

ＳｒＴｉＯ$_3$ 基板を反応管内の流れに対して約５°に置き反応温度７５０℃でＳｒ，Ｙの昇華量を変化させて$Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$，$Ca_{1-y}Y_yCuO_2$ を合成した。



Ｆｉｇ．１　$Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$のＸＲＤ

3．結果　$Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ のＸ線回折図を図１に示す。Ｓｒを全く含まないＣａＣｕＯ$_2$のｃ軸長は3.188ÅでＳｒを増やしていくと3.201Å、3.211Åと長くなっていった。$Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ は酸素アニールによって抵抗が減少し、アニール後の各々の試料の電気伝導度を四端子法により測定したところ温度の低下と共に抵抗は増加するという半導体的挙動を示し安定相であるｃ=3.201の抵抗が最も低くなった。$Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ のゼーベック係数の温度依存性を図２に示す。ｃ=3.188Åとｃ=3.211Åの試料ではゼーベック係数は温度の低下と共に増加するがｃ=3.201Åの試料では、ほとんど温度依存性がなく傾きも他の２つと反対になった。$Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$の透過率を測定したところｃ=3.211Åの試料ではでは1.5eVにｃ=3.201Åとｃ=3.188Åの試料では1.8eVに強い吸収が認められた。これはＣＴ吸収と考えられ吸収端の違いはＳｒの含有率に依存しているものと考えられる。ｎ型$Ca_{1-y}Y_yCuO_2$ の物性は発表のときに述べる。



Ｆｉｇ．２　ゼーベック効果の温度依存性

1D31

ペロブスカイト型酸化物における非直線抵抗効果と吸着酸素(2)

一ノ瀬 昇、高橋 智春（早稲田大学 理工学部）

Nonlinear Resistance Effect and Adsorbed Oxygen in Perovskite Type Oxides(2)

Noboru Ichinose and Tomoharu Takahashi (Waseda University)

1．目　的

半導体セラミックスは、一般に数多くの微小な結晶が集合した多結晶体であり、その内部にできた粒界の性質をうまく制御して、いろいろな機能を発現させている。例えば、ペロブスカイト型酸化物として知られる$BaTiO_3$系半導体のＰＴＣＲ効果や$SrTiO_3$系バリスタにおけるＶＤＲ効果が知られている。

ここでは、$BaTiO_3$系半導体セラミックスの粒界近傍の電子構造を各種の方法で解析し、ＰＴＣＲ効果との関連について検討した。

2．方　法

測定試料は、$BaTiO_3$(0.5mol)、$SrTiO_3$(0.5mol)にLa_2O_3(0.02mol)を加えたものと、さらにこれにＭｎＯ(0.02wt%)を添加したものを用いた(0.38wt%TiO_2、0.57wt%SiO_2を焼結助長剤として添加)。混合後、1273Kで2時間仮焼、粉砕して18mmφx2mmtのデスク状に成形した。これを1573Kで2時間空気中にて焼成した。焼結体は厚さが1.00mmとなるように研磨後、75%H_2-Ａｒの混合ガス気流中1373Kで3時間還元した。再酸化は1173K～1473Kの温度範囲で、空気中1時間行った。電気的測定としては、抵抗率-温度測定、複素インピーダンス測定、Ｃ-Ｖ測定、ＩＣＴＳ測定などを行った。

3．結　果

図1にはＭｎを添加した試料(以下ＬＭ)の抵抗率の温度依存性を示す。焼結体で見られるＰＴＣ特性は還元により消失した。しかし、これを再酸化すると再びＰＴＣ特性が、再酸化温度に伴い徐々に回復していった。これは還元再酸化に伴う、粒界近傍の吸着酸素の状態変化によるものと考えられる。

図1の測定結果から障壁高さを計算したものを図2に示す。Ｔｃ以上では障壁高さが急激に増加し始める。それと対応して抵抗率が上昇することがわかる。また還元試料では、障壁高さがほとんど無かったのに対し、再酸化温度が上昇すると、障壁高さが次第に大きくなり、それによりＰＴＣ効果が回復していく。一方、Ｔｃ以下では、障壁高さの温度依存性は再酸化処理の影響をあまり受けていない。以上より、再酸化により吸着した酸素が障壁を形成し、その障壁高さがＰＴＣ効果の大きさを決定していると考えられる。

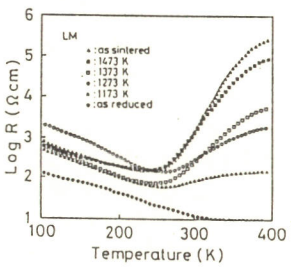


図1. 試料ＬＭに対する抵抗の温度依存性

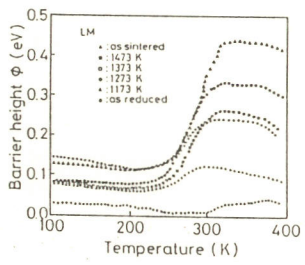


図2. 試料ＬＭに対する図1から計算された障壁の高さの温度依存性

2D01

伝導性有機膜/薄膜の科学的な基礎と応用(pt.29)

熊野寮 B/C棟内・バハドル研究室・リサーチ・オフィース B-311号) S.K.バハドル

CONDUCTIVE ORGANIC THIN FILMS AND MEMBRANES: THEIR SCIENTIFIC FOUNDATIONS AND INDUSTRIAL APPLICATIONS (part twenty nine)

B & A research scheme for advanced energy materials and systems, Bahador research room at Kumano-dorm, Blocks B/C, R.O . B-311, P.O. Box 51, Sakyo-ku, Kyoto, 606, Japan. BY: Sardar Khan Bahador

1) INTRODUCTION: The significance of organic conjugated and non-conjugated electroactive polymers in science and technology,i.e. solar energy conversion and storage systems, various type of batteries primarily light weight thin polymeric lithium cells,..., sensors, microelecronics, corrosion inhibition processes,..., are well established concepts. The materials' physics and chemistry may be well understood using the theoretical aspects of extended Hückel, valence effective Hamiltonian , ab-initio calculations,.... The design, preparation, characterization and device performances of them may be carried out on these bases. My findings in this respect will be discussed through the lecture.

2) EXPERIMENTAL: Thin and thick films, membranes and powders of model materials are prepared employing chemical, electrochemical CVD, plasma and high pressure assisted techniques. All materials and reagents were employed as received or purified further in certain cases. All equipment used for measurements, were either standard or home built ones. Computer simulations are conducted whenever necessary. Electrical conductivity of the bulk, doping undoping mechanisms, intercalation reaction processes, electrical & photoelectrochemical properties, polymerization processes, and many more significant parametrs & variables are monitored. Typical miniature devices are constructed and their performances are studied. The author and the research work is suffering extremely from the consequences of racistic & antinational operations in the nearmost environment since 1979. Thus 100 % responsible for the entire financio-scientific aspects of the work from mid 1979.

4) RESULTS AND DISCUSSION: Vast applicability of conducting polymers in todays advanced technology,like display, sensor, PEC, PVC, corrosive processes, energy technology etc on one hand and on the other hand,ambiguities encountered with their specific characteristics specially electrical conduction, phase transition, durability, and optical behaviors provides many chalanges including the preparative parameters to work in depth and further. Since details of the work will be found elsewhere and will be

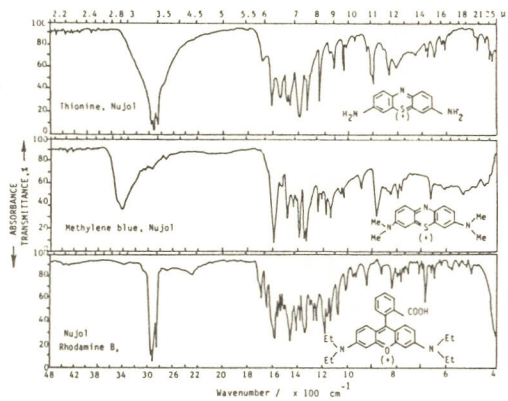


Fig. 1, FT- IR spectra for Thionin, Th; Methylene blue, MB; and Rhodamine B, RhB, dyes in Nujol mull. The amount of dyes were > 95 %. The polymeric dyes were electrodeposited from the aqueous solution on the TiO_2, Au and Pt substrates respectively, then scratched and used for spectroscopic investigations.

publicised in the future, the results of studies on some model macromolecules will he presented during the lecture. Of particular interest are PA, PAn, Pc, Nafions, PP, PPP, PPy, etc.Dyes having spectral sensitization properties, photographic importance etc are also of interest. My findings with respect to the aforementioned aspects, criteria, problems and perspectives of the materials, devices, and methodologies will be discussed.

4) REF: For a short biography: IUPAC, Chem.Intl, 10, 85,170(88). (i) S.K. Bahador, in: Book Abst. P.279, Batt.Symp.Jap, 1990,Osaka JAPAn. (ii) Book Abst., P.36, spring meet. electrochem.soc. Jap., Chiba 1991, Janan.

2D02

β-CD包接色素ドープアルミナ膜の耐光性と発振性

東北大学工学部　○黒川 洋一、小林 芳男

Photostability and emission property of alumina film doped with dye included into β-cyclodextrin

Y. Kurokawa, Y. Kobayashi (Tohoku Univ.)

1. 固体薄膜色素レーザー素子への応用を目的として、ゾル-ゲル法(無機塩を出発物質とする)により作成した非晶質透明アルミナ薄膜中にローダミン6G(以下R6Gと略記)を分散し、その色素分散性および光特性に及ぼす界面活性剤等の添加効果について検討した。

2. 従来のコロイド手法によりアルミニウム無機塩から非晶質透明アルミナゾル微粒子を調製した。ゾル、R6G、Triton X-100(界面活性剤、以下TX100と略記)またはβ-シクロデキストリン(以下β-CDと略記)を混合して乾燥ゲル化させR6Gドープアルミナ膜とした。ドープ膜を100℃で2時間乾燥した後、吸収および蛍光スペクトルを測定した。レーザー発振性は円筒レンズで集光したN_2レーザーでドープ膜を横励起し、膜端面からの出射光を光電管と分光器で受け、出力強度と発振波長を測定した。

3. R6Gドープ膜の吸収および蛍光スペクトルから、β-CDの包接によりR6Gがほぼ単分子状にドープされていることがわかった。しかし、この膜の蛍光スペクトルは添加物なしのものに近く、R6Gが完全に包接されず一部露出した官能基が媒体の影響を受けているものと思われる。TX100およびβ-CD添加膜の蛍光スペクトルはTX100添加膜に近いのでアルミナ媒体の影響を受けていない。R6G分子はTX100ミセル中に取り込まれているか、β-CDに包接されさらにTX100ミセル中に取り込まれているとみられる。図1に発振レーザー光強度の耐光性を示す。各膜ともショット数とともに出力低下をきたした。β-CD添加膜はTX100添加膜に比べて出力は小さいものの、出力劣化が鈍いのがわかる(図1(1), (2), (3), (4))。低出力はアルミナ媒体の影響によるとみられる。劣化の鈍化は包接により一重項酸素との光反応が防止されたためと考えられる。β-CDおよびTX100添加膜のレーザー出力および劣化はTX100添加膜とβ-CD添加膜のほぼ中間の値を示した(図1(5), (6), (7))。β-CDとTX100の効果が現れたとみられる。

【文献】表面科学, 12(1991)339.
特願平3-52375.

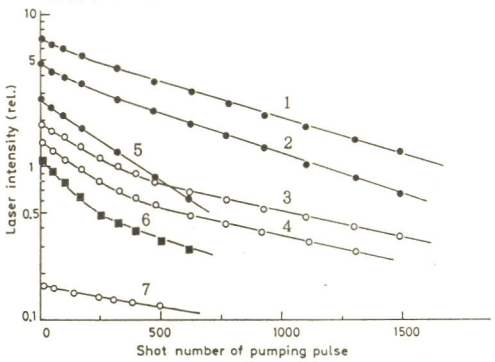


図1. R6G/Al_2O_3レーザーの耐光性.
1:TX100 20wt%, 2:TX100 10wt%, 3:β-CD 20wt%, 4:β-CD 10wt%,
5:TX100 5wt%, 6:TX100 5wt%+β-CD 5wt%, 7:β-CD 5wt%.

2D03

セルロース－TiO_2 複合ファイバーの作成とその利用

東北大・工　　○黒川　洋一, 佐野　智己

Preparation of Cellulose-TiO_2 Composite Fiber and Its Use

Y.Kurokawa and T.Sano, Faculty of Engineering, Tohoku University

1. 酵素の固定化法としては、共有結合法、化学架橋法、吸着法、包括固定化法がある。包括固定化法は活性低下や酵素の漏れ出しが小さいので、工業的にもアルギン酸カルシウムやカラギーナン法が使用されている。しかし、これらはゲル化にイオン溶液を用いているので、イオン濃度が高い溶液では劣化するという欠点がある。一方、高分子担体は圧密化の欠点がある。そこで、我々は高分子－無機複合体形成を利用した酵素の包括固定化とその固定化性について検討した。

2. カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC·Na）水溶液に酵素を溶かしアルミナゾル中に滴下させ、CMC·Na-Al_2O_3 複合ビーズを得た。また、酢酸セルロース（CA）のアセトン溶液に酵素を分散させ、これをノズルを通してチタンアルコキシドのアセトン溶液に押し出して CA-TiO_2 複合ファイバーを作成した。

3. CMC·Na-Al_2O_3 複合ビーズは酵素を良好に固定化できる。リパーゼをこのビーズに固定化し不斉加水分解反応の触媒として用いた結果、至適 pH のアルカリシフトが見られたものの活性は保持され、また光学収率は実験した全ての pH 領域で 100% であった。しかし、このビーズはアルギン酸カルシウムゲル同様リン酸塩に不安定という欠点がある。一方、CA-TiO_2 複合ファイバー（Fig.1）は、pH 3-10 で安定、しかもリン酸緩衝液にも安定であり、エタノール、アセトン、ベンゼン等の有機溶媒にも安定であった。さらに、リパーゼ、オキシダーゼ等の各種酵素の固定化が可能であった。ウレアーゼ固定化ファイバーを用いた尿素の分解反応では、尿素濃度と電位変化量との間に直線関係が見られた。上に挙げたような安定性の他にも本固定化法はファイバー状の成形が容易で取り扱い易く、またカラム等に充填しても圧密を起こさないという特性を持つ。

CA とチタンアルコキシドとの反応についてはエステル又はアルコール交換、カルボニル基へのチタンの配位等が考えられる。これらについて ^{13}C MASNMR, IR により検討中であるが、ピラノース環の OH 又は O でなくアセチル基の CO の緩和時間が著しく変化する事がわかったが、作成条件や立体障害による効果についてさらに検討を要する。

文献 1) 特願平3-154216

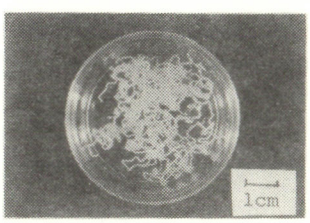


Fig.1 Photograph of CA-TiO_2 Composite Fiber

2D04 パイロクロア型$Pb_{2-x}M_xRu_2O_{7-y}$(M=Nd, Y)の合成、構造と電気的性質

(神戸大・理) ○小林弘典・菅野了次・河本洋二

Synthesis, Structure and Electrical Properties of $Pb_{2-x}M_xRu_2O_{7-y}$(M=Nd,Y) with the Pyrochlore Structure

○H.Kobayashi, R.Kanno, Y.Kawamoto (Kobe Univ.)

目的 ルテニウムを含むパイロクロア型酸化物$A_2Ru_2O_{7-y}$は、Aイオンが Pbの場合金属伝導を示し、室温での抵抗値$7\times10^{-6}\Omega$mは無機化合物の中でも極めて低い。この構造では、RuO_6八面体が<111>方向に頂点共有でジグザグに連なったネットワークを形成するため、RuO_6八面体の歪みやRu-O距離、酸素欠損量などが電気的性質に影響を与えると考えられる。本研究では半導体的性質を持つ$M_2Ru_2O_7$(M=Nd,Gd, Y)との固溶系を合成し、電気的性質を調べると共に、X線リートベルド法を用いて構造を明らかにし、構造と電気伝導の関係を調べた。

実験 出発物質として、600～1000℃で乾燥させたPbO,PbO_2,Nd_2O_3,Gd_2O_3,Y_2O_3,RuO_2粉末を用い、Ar置換のグローブボックス中で各組成比に秤量混合し、加圧成形した後、Ar,Air,O_2気流中や真空封管中などで850～1150℃で約48時間焼成した。得られた試料は、粉末X線回折および四端子法による抵抗測定を行った。結晶構造の精密化にはRIETAN[1]を用いた。

結果と考察 M=Nd,Gdの系では、酸素気流中及び空気中で焼成した時に全域で固溶した。しかし、M=Y系では酸素気流中で焼成すると、X>1.5で固溶体が得られた。格子定数の組成変化を図1に示す。X=1.0(M=Nd),X=1.2(M=Gd)付近で大きく値が変化する。M=Gd系のX線回折図形を図2に示す。$Pb_2Ru_2O_{6.5}$は空間群$F\bar{4}3m$で(420)の反射が観測される。この(420)反射強度はXの増加とともに減少し、X=1.0付近で空間群が$F\bar{4}3m$からFd3mに変わる。M=Nd系の抵抗率の温度依存性を図3に示す。抵抗率はXの増加にともない増大し、X<0.9で金属的、X>1.0で半導体な挙動を示した。また、M=Gd系ではX<1.2で金属的、X>1.5で半導体的性質を示した。空間群Fd3mで構造の精密化を行った結果、全試料で充分低いR値が得られた。Xの増加につれてA-O(A=Pb,Nd,Gd)距離が減少し、A-O-A角が増大する。一方、Ru-O距離はXの増加に伴い増加し、O-Ru-O角は90°から分裂する。A-O間の相互作用の増大によりRuO_6八面体が歪み、Ru-O距離が増大して、-Ru-O-Ru-間の相互作用が低下し、金属から半導体に性質が変化すると考えられる。

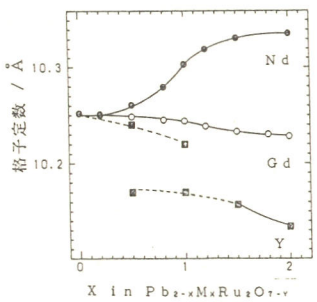


Fig.1 格子定数の組成依存性

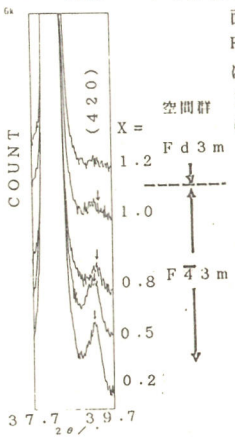


Fig.2 $Pb_{2-x}Gd_xRu_2O_{7-y}$のX線回折図形

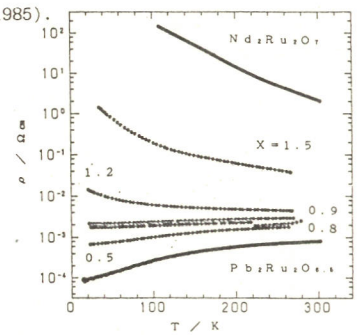


Fig.3 抵抗率の温度依存性

1) 泉富士夫、日本結晶学会誌、27、23 (1985).

2D05 SOFC用酸素極としてのY1-xAxMnO3(A=Ca, Sr)

三重大学工学部 ○武田保雄、今西誠之、星野好昭、榊嘉範、河原孝幸、山本治

$Y_{1-x}A_xMnO_3$(A=Ca,Sr) as an electrode for SOFC

Y.Takeda, N.Imanishi, Y.Hoshino, Y.Sakaki, T.Kawahara and O.Yamamoto

1. 高温固体燃料電池(SOFC)の酸素極として$La_{1-x}A_xMnO_3$(A=Ca, Sr)が最適な物として用いられている。たしかに、触媒能、導電率、安定性等、総体的にすぐれている。しかし一番大きな問題点は安定であるとは言えやはり電解質の安定化ジルコニア(YSZ)と作動温度(1000C)で反応し,酸素の導電性の低いパイロクロア構造の$La_2Zr_2O_7$等が生成する事である。Ln_2O_3とZrO_2の状態図をながめると、しかしながらこのパイロクロアを作るのは大きな希土類(>Gd)であり小さな希土類では安定な中間化合物を作らない。そこで我々は$Y_{1-x}A_xMnO_3$(A=Ca,Sr)がSOFC用の電極としてどの程度可能性があるのか検討した。たとえYSZと反応してもYがジルコニアに固溶するだけなら問題ないからである。

2. $YMnO_3$と$CaMnO_3$及び$SrMnO_3$の固溶体を作成し出現相を検討した。$YMnO_3$はペロブスカイトとは少し構造の異なる六方晶の構造をしめす。$Y_{1-x}Ca_xMnO_3$では0.3<x<1.0で、$Y_{1-x}Sr_xMnO_3$では 0.5<x<0.9でペロブスカイト構造が現れた。高温での電気伝導度はこのペロブスカイトの現れる組成では10^2S/cm近い値を示した。$YMnO_3$は残念ながら絶縁体に近かった。

3. $YMnO_3$、$Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$、$Y_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$の3種の試料と8mol% YSZとの反応性を1300Cで行った。重量費で1:1に混合し加圧成形した試料で行った。$YMnO_3$は180時間の処理でもなんら反応物を生じなかった。Caの場合時間と共にわずかに$YMnO_3$の生成がみられた(図1)。Srの場合は早い時期より大量の$Sr_4Zr_3O_{10}$の生成がみられた。図2に反応時間に対するジルコニアの格子定数変化を示す。何れの場合にも電極構成元素の固溶が見られる。

$Y_{1-x}Ca_xMnO_3$系が酸素極として見込みがありそうである。カソード分極の測定を図3に示す。Sr固溶の方が初めはよいが劣化が激しい。その点Ca固溶の方が時間に対して安定であった。

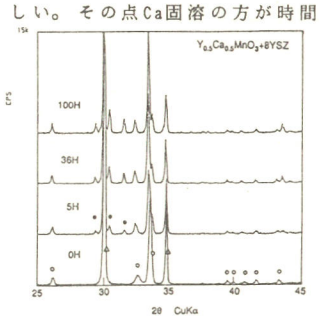
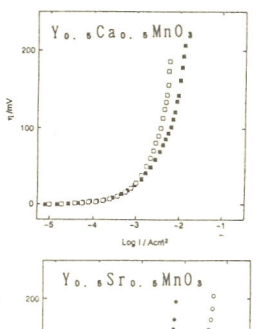


図1 $Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$とYSZとの反応
○ペロブスカイト △YSZ ●$YMnO_3$



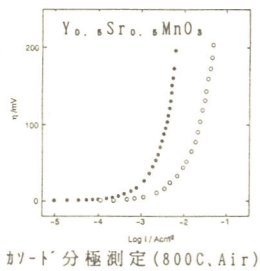


図3 カソード分極測定(800C、Air)
黒印は1200C、4時間処理後

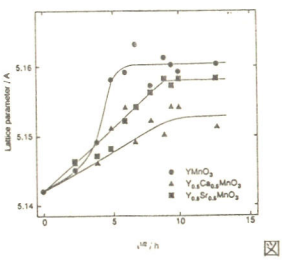


図2 ジルコニア(8YSZ)の格子定数変化

CS/AC-TG法の開発と超伝導酸化物への応用

2D06

○山口　周，樹神和彦，浅野浩一，井口義章　（名工大・工）

Development of Constant-Stoichiometry / AC-Thermogravimetry and its application to High Tc superconductors.

○S. Yamaguchi, K. Kodama, K. Asano, and Y. Iguchi (Nagoya Inst. of Tech.)

1．目的

熱重量測定(TG)法は多くの機能性不定比酸化物の熱力学的測定等に多く用いられてきた．また，単一緩和を利用して物質移動の速度論的研究などにも応用されてきたが，その測定精度は現在要求される測定精度と比較して充分ではない．本研究では，平衡測定においてこのTG分析の精度を画期的に向上させることのできるコンスタント・ストイキオメトリー(CS-TG)法，ならびに物質移動を精度良く測定できる交流緩和(AC-TG) 法の開発を目的としている．また，$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (YBC)系超伝導体に本方法を応用した．

2．方法

CS-TG法は，組成（酸素不定比性） Xが一定になるように雰囲気中の酸素分圧(Po_2)，温度(T)をダイナミックにフィードバック制御し，Xが一定の条件におけるPo_2とTの関係を決定する．一方，AC-TG法は，試料に熱または成分の化学ポテンシャル（μ_i）の交流刺激を与えたときの重量変化出力の開回路交流周波数応答から物質移動の伝達関数を求める．CS-TG法では，図1に示すようなPIDコントローラを用いたフィードバック制御を行った．

試料は，固相反応法で作成したYBC単相の焼結体(約500mg)である．雰囲気は，Ar+O_2混合ガスによって制御した．測定は，96または97 %O_2の雰囲気中で所定の温度において平衡化熱処理を行い，不定比性δを規定する．次に，この重量を保ちながら酸素分圧を徐々に低下させ，平衡する酸素分圧を測定する．

3．結果

図2に，測定中の温度，Po_2，重量偏差，ならびに電気炉に加えたパワーの時間変化を示す．雰囲気の切り替えに伴う振動を除くと，重量の変動は約 3μg以内であり，高い組成分解能を持つことがわかる．図3に，各々の組成における$\log(Po_2)$と1/Tのプロットの傾きから計算した酸素の部分モルエンタルピー(ΔHo_2)を，平衡化温度に対してプロットした．また，Specht ら(Phys. Rev. B, 37(1988), 7426)によるT/O転移温度，Lindemer ら(J. Amer. Ceram. Soc., 72(1989), 1775)，本研究者ら(Jpn. J. App. Phys., 27(1988), L179)の報告と比較した．O相では，平衡化温度，すなわち組成によらずほぼ一定の ΔHo_2を示すが，T相では，温度に依存して ΔHo_2が変化することがわかった．

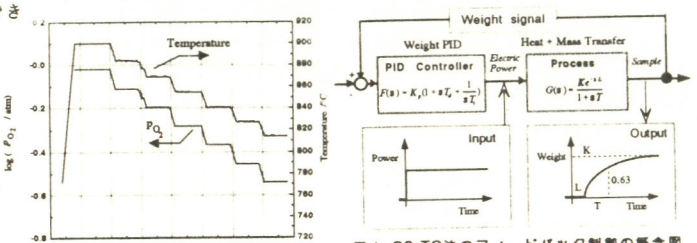


図1 CS-TG法のフィードバック制御の概念図

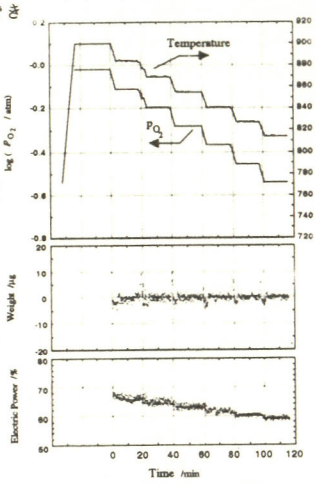


図2 測定時の酸素分圧，温度，標準重量の偏差，および電気炉負荷の変化

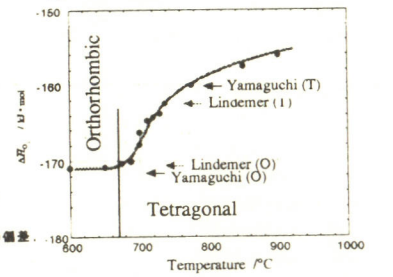


図3 酸素の部分モルエンタルピーと平衡化温度の関係

金属バナジウムのセレン化反応の速度

2D07

千葉大学工学部　○小松崎隆志　佐々木義典

Kinetics of Selenidization of Vanadium

T. Komatsuzaki and Y. Sasaki (Chiba Univ.)

1．金属セレン化物は種々の電子材料として利用されており，益々重要な化合物になりつつある。本研究は金属セレン化物生成の研究の一環として金属バナジウムとセレン蒸気との反応を取り上げ，その反応生成物，速度，機構を明らかにすることを目的として行ったものである。

2．純度99.7重量％，厚さ0.5mmのバナジウム板を6mm×12mmの長方形に切断し，真空封管中で1000℃，3hのアニール処理を施した。これをエメリーペーパーで研磨し，湿式バフ研磨による鏡面仕上げを行い，トルエン洗浄したものを試料として用いた。この試料板と過剰の粒状セレン(純度：99.999重量％)を，石英管(内径：7mm)中に，各々が両端に位置するように真空下で封入した。横型二段炉を用いて，封管内のセレン蒸気圧及び反応温度を制御した。実験はセレン蒸気圧10～100Torr，反応温度525°～600℃の条件下で行った。

3．生成物被膜のX線回折ピークは全て，格子定数 a=3.356Å，c=6.104Å として計算されたVSe_2(hexagonal)の回折位置とほぼ一致したため，生成物はVSe_2のみであると考えられる。さらに，電子線マイクロアナライザーによる生成物被膜断面の線分析を行った結果，セレン化物被膜内においてSeKαおよびVKαの強度にほとんど変化がみられなかったことから，生成物被膜は単一層であると思われる。バナジウム板の単位面積当りの，反応に伴う質量増加と反応時間の平方根との関係を調べたところ，全ての反応条件下で両者は直線的な関係を示し，この反応は放物線速度則に従っていることが判った。このことから，金属バナジウムとセレン蒸気との反応は拡散過程が律速となって進行するものと考えられる。セレン蒸気圧10Torr，反応温度525°～600℃におけるアレニウスプロットには直線性が認められ，これから次の関係式が得られた。

$$Kp = 2.18 \times 10^{12} \exp(-176\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}/RT)\ [\mathrm{mg^2 \cdot cm^{-4} \cdot h^{-4}}]$$

反応の拡散種を調べるために，セレン蒸気圧10Torr，反応温度550℃，反応時間3h，の条件でマーカー実験を行った。その結果をFig.1に示す。組成像中の丸いものが，SiKα線像の白点の密集している所と対応していることから，これがシリカマーカーであることを確認した。マーカーがセレン化物被膜の外側(セレン蒸気側)に位置していることから，この反応はセレンの内方拡散によって進行するものと思われる。

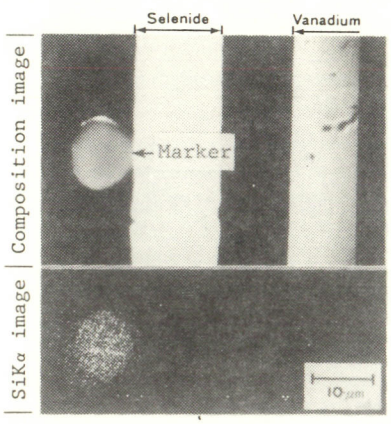


Fig.1 Cross section of vanadium selenide film and position of a silica marker.(10Torr 550℃ 3h).

2D08

Ｍｎ－Ｃｒ－Ｓ系硫化物スピネルの合成と状態図

東京工業大学　工学部　°小田　恭一，佐久間　和章，内田　隆，脇原　将孝

Preparation and phase diagram of the Mn-Cr-S sulfidespinel system

K.Oda,K.Sakuma,T.Uchida,M.Wakihara (Tokyo Inst. of Technology)

１．目的

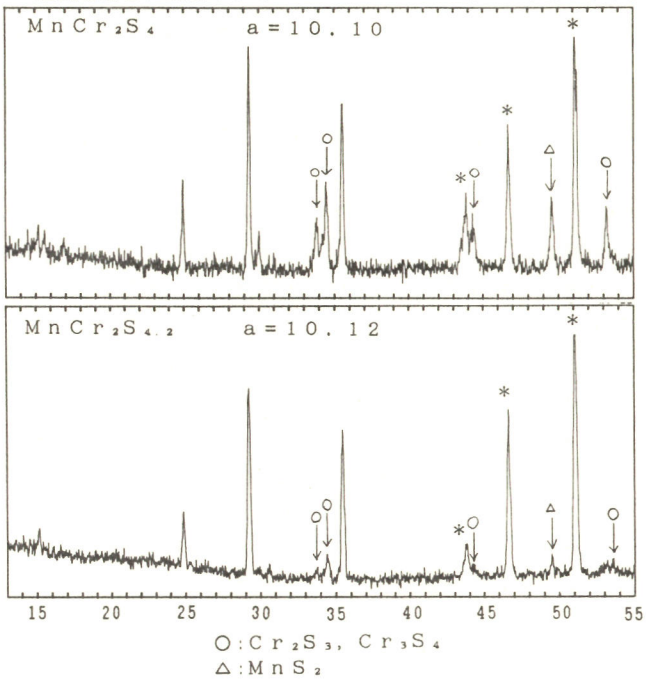
カルコゲンスピネルは、主に物性を中心として、これまでに多くの研究がなされてきた。特にMCr_2X_4のようなＣｒを含んだスピネルは、かつて磁性材料として注目され、この点について多くの報告がなされている。しかし非化学量論組成までをも考慮した、固体化学的なアプローチからの研究は非常に少なく、特にカルコゲンの不定比組成について触れている研究はほとんどない。そこで本研究では、Ｍｎ－Ｃｒ－Ｓ系硫化物スピネルについて、特に不定比組成を中心としてスピネル構造をとる組成領域を調べた。

２．方法

試料の合成方法は通常の固相反応にて行なった。合成条件は、種々の方法を比較検討した結果、次の手順によった。１)単体の試料粉末を所定量秤量し、石英管に真空封入　２)Ｃｒと石英管との反応を防ぐため、400℃で１日間予備過熱　３)反応管の破裂を防ぐため片側管端部を約200℃に保ちつつ、硫黄が消失するまで1000℃で加熱　４)粉砕、混合して再封入　５)さらに1000℃で２日間焼結　６)600℃で５～１０日間アニール
このようにして合成した各組成の試料に対し、粉末Ｘ線回折法にて相の同定を行なった。

３．結果

$MnCr_2S_4$および$MnCr_2S_{4.2}$の粉末Ｘ線回折結果を右図に示す。このように定比組成ではスピネルの単相が得られず、Ｃｒ・Ｍｎの硫化物不純物相が観察された。これは硫黄の量が増加するにつれ減少し、このことからスピネルとなる組成は、定比より硫黄が過剰の状態であると考えられる。また図中＊印のピークから格子定数を計算したところ、硫黄量の増加にともない格子定数もわずかに大きくなることが分かった。今後この組成を厳密に特定し、あわせて物性の評価も行なう予定である。



2D09

Na_2CO_3//NASICON//YSZ　固体電解質CO_2ガスセンサ

（日本たばこ産業、*東工大・工）　○渡部克彦、佐々木達也、稲田一繁、小野高弘、*丸山俊夫

SOLID ELECTROLYTE CARBON DIOXIDE SENSOR BASED ON THE Na_2CO_3//NASICON//YSZ STRUCTURE

K.Watabe, T.Sasaki, K.Inada, T.Ono, *T.Maruyama (JAPAN TOBACCO INC., *Tokyo Institute of Technology)

１．緒言

ＮＡＳＩＣＯＮ（$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$）と、Na_2CO_3を組み合わせたセルは、O_2－CO_2ガス雰囲気中においてCO_2ガスセンサとして動作する。しかしこのセンサを大気中で稼動させると、起電力に異常を生じ、経時的安定性が大きく損なわれることが明らかになった。そこで本研究では、この原因について検討を行った。そしてその対策として新型のセンサを提案し、この性能について調査を行った。

２．実験

実験には、Na_2CO_3//ＮＡＳＩＣＯＮ 型センサのアノードとカソードの他に、常に電位の安定な参照極を持つセルを用いた。被検極側には、O_2、N_2、CO_2から成る標準ガス、除湿後ボンベに充填した乾燥空気、および実験室内の空気を流し、この時のアノードとカソードそれぞれの経時的安定性について調査を行った。

またこの大気試験後のカソードについて、電子プローブ微小部分析（ＥＰＭＡ）を行った。

そしてカソードに、酸素イオン伝導体であるＹＳＺを組み合わせた、Na_2CO_3//ＮＡＳＩＣＯＮ//ＹＳＺ 型センサの性能について、調査を行った。

３．結果および考察

種々の雰囲気中における、参照極に対するセンサのアノードおよびカソードの電位をＦｉｇ．１に示す。この図に示されるようにアノードの電位は常に安定していたのに対して、カソードの電位は大気の流入に伴い大きくドリフトをはじめている。この結果より、大気中における起電力異常はカソードに起因していることがわかった。

そこで、試験後のカソードについてＥＰＭＡを行ったところ、Ｎａ、Ｓ、Ｏを成分とする粒子の生成が観察された。これはNa_2SO_4であると推測され、ＮＡＳＩＣＯＮに起因するＮａイオンと、大気中のSO_xとが反応し、生成されるもので、この副反応が起電力異常の原因であるものと考えられる。

そこで、このカソードにＹＳＺを組み合わせた新型センサを提案し、このセンサの性能について調べた。その結果センサの起電力は乾燥空気、室内空気いずれの場合においても安定であることがわかった。またさらに、大気稼動後も起電力は、CO_2分圧の対数に対して極めてよい直線性を示すことを確認した。

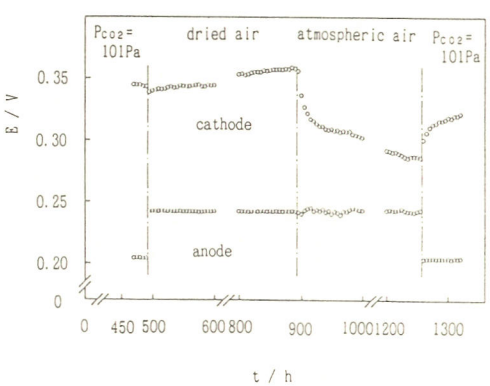


Fig.1. The EMF at the anode and the cathode to the reference electrode in the air as a function of the time at 910K.

特 2D10

ガラス中のプロトンの形態と電気伝導

名古屋工業大学・工学部（材料工学科）　阿部良弘

Configuration of Protons in Glass and Its Electrical Conduction

Y. Abe (Nagoya Institute of Technology)

1．まえがき、経過、目的

結晶性含水塩などのプロトン電導に関する報告は多いが、ガラスのそれに関する報告はきわめて少ない。むしろ、ガラス中のプロトンは電荷担体にならないと強く主張している研究者は今日でも多い。筆者らは、ガラス中のプロトンの酸素との結合が、ガラス構造または組成に依存して大きく変化することに注目して、O-H伸縮振動による赤外吸収帯のピーク（ν_{OH}）の位置、その深さ（吸光度）は、電気伝導度（σ）や伝導の活性化エネルギー（E）といかなる定量的関係にあるかを調べてきた。その結果、後述するようにこれらの間に簡単な関係を見いだした[1]。また、ガラス系によっては、プロトンの方がアルカリや銀イオンより移動度が高いこともわかった。ここではこれまで得られた結果を要約して報告する。

2．ガラス中の水（プロトン）の結合状態

高温度での溶融過程を経て得られた通常の酸化物ガラス中には水は分子状のH_2Oではなく、-OH群として構造中に残ることは知られている。この -OHの状態は、Scholzeらによる研究が有名である。要約すると、O-Hの伸縮振動による赤外吸収帯の位置にはBand-1（≈3600cm^{-1}）、Band-2（≈2900cm^{-1}）、Band-3（≈2350cm^{-1}）があり、今日Band-3についてはなお疑問があるが、Band-1は、水素結合をしていないもの、Band-2は水素結合をしているもの、とされている。換言すればBand-1のプロトンはO-H結合が強く、Band-2のプロトンは水素結合しているために、O-H間の結合は弱くプロトンは動き易いはずである。シリカ（SiO_2）ガラス中には非架橋酸素がなくBand-1のみであり、このプロトンは動き難いが、Band-2のプロトンをもつガラスではプロトン電導性を示す可能性を示唆する。

3．ガラス中のプロトンと電荷担体

酸化物ガラスの電気伝導は、一般にはアルカリや銀などの1価イオン又は電子によるが、上述のようにO-H結合の弱い（水素結合の強い）ガラス系ではプロトン電導を示しても不思議ではない。しかし今なおErnsbergerら[2]をはじめ研究者の少なからずが、特別につくった多量の分子状の水を含むガラス以外では、プロトンは電荷担体になるはずがないと主張している。最近、筆者らはガラスのプロトン電導のevidenceを報告した[3]。それはH^+とD^+との置換による電導度の変化[4]、WO_3膜へのガラス中からのH^+導入によるフォトクロミック変化[3]、電導度のプロトン濃度依存性[5]、ゼーベック効果、などに基づいている。

4．ガラス中のプロトンと電導度、活性化エネルギー

無アルカリの$MO\text{-}P_2O_5$ガラスを主とした多くの実験から、一般に、次の関係があることを筆者らは見いだした[1,5]。

$$\sigma_{417} = A_0[H^+]^2 \quad \cdots (1)$$

ここで、A_0はガラス組成（または構造）によって定まる定数で、σ_{417}は417Kにおけるσである。A_0はプロトンの移動度の目安であり、ν_{OH}との実験的関係(図1)[1]から、(2)式が得られる。

$$\log A_0 = -0.00970\nu_{OH} + 17.1 \quad \cdots (2)$$

一方、活性化エネルギー(E)は、O-H結合エネルギーに依存する項(E_0)と、プロトン濃度に依存する項との和として表されることがわかった。

$$E = E_0 + E_1 \quad \cdots (3)$$

$$E_0 = B_0 + B_1\nu_{OH} \quad \cdots (4)$$

$$E_1 = -B_2 \cdot \log[H^+] \quad \cdots (5)$$

（B_0, B_1, B_2は定数）

ガラス板の赤外吸収スペクトルの測定のみから、電気伝導度の測定なしに、上式からプロトンによる電導度σとEの、大略の予測ができる。高プロトン電導性ガラスは、低いν_{OH}、高い$[H^+]$をもつガラスで実現できる。

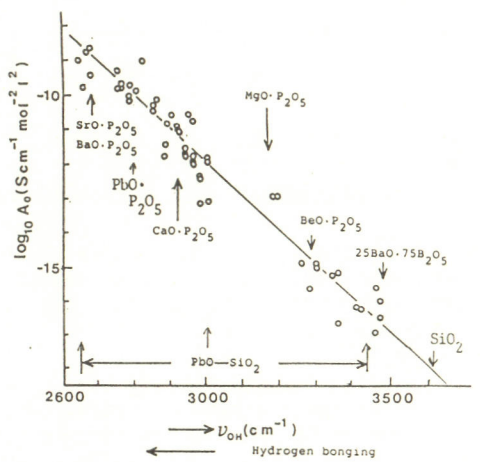


図1．　式(1)におけるA_0とν_{OH}の関係

1)Y.Abe, H.Hosono, Y.Ohta, L.L.Hench, Phys.Rev.B38 10166(1988).
2)F.M.Ernsberger, Phys.Chem.Glasses, 21 146(1980); J.Non-Cryst.Solids 38 & 39 557(1980); J.Am.Ceram.Soc.66 747(1983).
3)M.Kotama, K.Nakanishi, H.Hosono, Y.Abe, L.L.Hench J.Electrochem.Soc, 138 2928(1991).
4)H.Hosono,T.Kamae,Y.Abe,J.Am.Ceram.Soc..72 294(1989).
5)Y.Abe, H.Shimakawa, L.L.Hench, J.Non-Cryst.Solids, 51 357(1982).

ペロブスカイト型酸化物中におけるプロトンの挙動

特 2D12

（名古屋工業大学・工学部）　武津典彦

Proton in Perovskite-Type Oxides

N. Fukatsu （Nagoya Inst. Tech.）

1.はじめに

ペロブスカイト型酸化物中に不純物として水素が存在することは、$BaTiO_3$や$SrTiO_3$等の誘電体にOH^-結合に起因する赤外線吸収が認められることにより古くから知られていたが、1979年に岩原ら[1-3]がアクセプターをドープした$SrCeO_3$等数種のペロブスカイト型酸化物が高温で非常に高いプロトン導電性を示すことを発見するに到って、にわかに注目されるようになった。この場合、水素は周囲の雰囲気から平衡論的に酸化物中に導入されるものであり、その溶解の機構、欠陥構造との関連に強い興味がもたれた。その後、アクセプターをドープした、$BaTiO_3$、$SrTiO_3$、$KaTiO_3$、$BaCeO_3$、$BaZrO_3$、$SrZiO_3$、$CaZrO_3$等でも同様な高いプロトン伝導が観察され、これらのメカニズムを一般的に捉えることが必要とされている。このなかでも$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$については多くの情報が蓄積され、その溶解・伝導のメカニズムがかなり明確となってきた。ここでは、$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$における水素の挙動を端的に示す実験事実をいくつか挙げ、ついで、考えられる欠陥構造を示し、このような高いプロトン伝導が生じる要因について考えたい。

2.$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$における水素の挙動[4]

この材料で作成した試験管タイプの焼結体の外部に水蒸気を含んだ酸素を送り、内部を真空系に接続し透過してくるガス種を質量分析計で調べた。焼結体の内外面には白金多孔質電極を設けており、外部より電流が流せるようになっている。温度は773Kとした。結果を図1 に示す、排気速度が一定であるので分圧が透過量に対応する。外部電極を基準にして内部電極の電位が負から正となるように徐々に増加してゆくと、透過ガスは水素+水蒸気から酸素+水蒸気に変化し、また、印加電圧が零の場合には水蒸気が主に透過してくることがわかる。このようにこの酸化物の中では明らかにプロトン、酸素イオンが動き得る状態にあることがわかる。

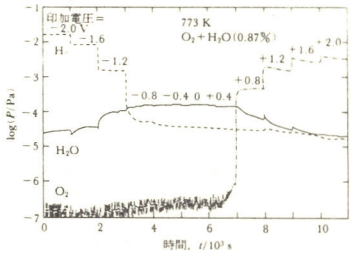


図1　残留ガス分圧と印加電圧の関係.
1000 s ごとに印加電圧を −2.0 V から400 mV ずつ正の方向に変化させた場合の残留ガス分圧の変化.

ついで、1073Kで水蒸気を含む酸素中で平衡させた後急冷した試料を、真空中で徐々に昇温し、放出するガスを質量分析器で調べた結果を図2に示す。これからわかるようにこのような条件で平衡させた場合、放出されるガスは若干の水素を伴うが大部分が水であり、水素と酸素はほぼ2:1の関係を保って酸化物を出入りすることが分かる。

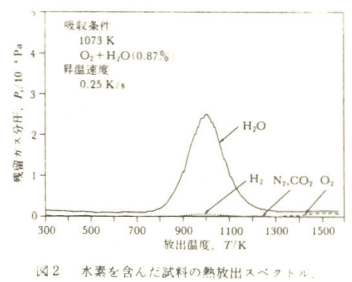


図2　水素を含んだ試料の熱放出スペクトル.

さらに、電気伝導度についてみれば、図3に示すように、水蒸気および重水蒸気を含む空気中での電気伝導度は活性化エネルギーの異なる二つの部分に分けられ、低温部では明瞭な同位体効果が認められる。また、この電気伝導度の違いがほぼ$\sqrt{2}$:1となっていることから、OH^-のようなグループでなく、プロトンが単独で熱活性化によりホッピングしていることが分かる。

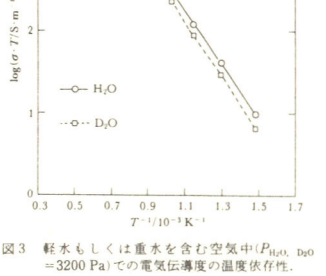


図3　軽水もしくは重水を含む空気中($P_{H_2O,\ D_2O}$ =3200 Pa)での電気伝導度の温度依存性.

また、$BaTiO_3$や$SrTiO_3$の赤外吸収の研究から、酸素と酸素を結ぶ線上にプロトンが入ることのできる2個の安定な位置があることが報告されている。

以上の事実から、このようなアクセプターをドープしたペロブスカイト型酸化物中の水素を含む欠陥構造は一般に次のように考えられる。

3.ペロブスカイト型プロトン導電体の欠陥構造

いま、$A^{+2}B^{+4}O_3$型のペロブスカイト型酸化物のBサイトの一部をM^{3+}で置換した酸化物を酸素活量P_{O_2}、水素活量P_{H_2}の雰囲気と平衡させた場合を考える。この場合、欠陥として一般的には、イオン化したBサイトのMイオンM_B'、イオン化した酸素空孔$V_O^{\cdot\cdot}$、イオン化した侵入型プロトン$H_i^{\cdot}$、正孔$h^{\cdot}$、過剰電子e'が考えられる。このうちM_B'を除く他の欠陥は外界との平衡によりその量が変化する。その量は次に示す独立な三つの平衡関係、

$$(1/2)H_2+h^{\cdot}=H_i^{\cdot}$$
$$O_O^{\times}+2h^{\cdot}=V_O^{\cdot\cdot}+(1/2)O_2$$
$$h^{\cdot}+e'=0$$

と電気的中性条件により決定されると考えられる。すなわち、それぞれの欠陥の活量を濃度[ ]で近似すれば、上の平衡関係より、

$$[H_i^{\cdot}]/([h^{\cdot}]\cdot P_{H_2}^{1/2})=K_1 \quad (1)$$
$$[V_O^{\cdot\cdot}]\cdot P_{O_2}^{1/2}/[h^{\cdot}]^2=K_2 \quad (2)$$
$$[h^{\cdot}]\cdot[e']=K_3 \quad (3)$$

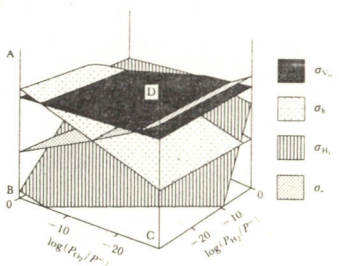


図4　部分電気伝導度の酸素分圧・水素分圧依存性の概略図.

また、電気的中性条件より、

$$[H_i^{\cdot}]+2[V_O^{\cdot\cdot}]+[h^{\cdot}]=[M_B']+[e'] \quad (4)$$

ここでK_1、K_2、K_3は系に特有の温度のみによって決まる定数である。濃度は上の4個の連立方程式の根として定まる。移動度は一般に雰囲気には依存しないと近似できるので、電気伝導度はこれらの濃度に比例すると考えられる。K_1、K_2、K_3の大きさと移動度の大きさの組合せによって、その優勢な電荷担体が決まり、適当な雰囲気の条件においてプロトンが優勢な電荷担体となる系が存在するものと考えられる。電気伝導度の水素分圧、酸素分圧への依存性を模式的に表したのが図4である。水蒸気分圧の上昇（酸素分圧、水素分圧の両者が高くなる方向）に伴ってプロトン伝導が表れることが良く理解できる。なお、欠陥構造は一般的にはこのように表されるが、系によっては特殊な状況も考慮する必要がある。たとえば、$SrCeO_3$系などの場合、過剰電子はCe^{4+}にローカライズして電荷担体として表れず、Ce^{3+}としてドーパントが増えたのと同じ効果を示す様である。

4.今後の問題点

以上の欠陥構造はC.Wagner[5]が1968年に安定化ジルコニア中への水素の溶解に対して提案したものと本質的には同じである。ただし、ドーパントの量は殆ど同じでも水素の溶解度は$SrCeO_3$の場合、安定化ジルコニアの約10^4 倍の量が溶解する。このように平衡定数が大きく違う理由は何であろうか。アクセプターのドーピングに際して酸素空孔を作るよりも水素を取り込んで電気的中性を保とうとする理由の一つには酸素空孔の生成が格子を歪せ、不安定にすることが考えられる。酸素8面体がB-タイプ単位格子に収納されていることから考えると、単位格子の大きい方が酸素空孔が作られ難く、水素が多く溶解するとも考えられる。これは実験結果とも一致する。しかし、$SrZrO_3$等ではBサイトに位置するドーパントのイオン半径が大きくなるに従って溶解度が増加するとする最近の報告[6]もありこのような単純な考え方では説明できない様である。今後、このような微視的な構造論的研究が望まれる。

5.参考文献

(1)岩原弘育、江坂享男、沖野貴司、宮沢洋明：第20回電池討論会（名古屋）予稿集(1979),127.
(2)T.Takahashi and H.Iwahara:Rev. Chim. Minerale 17(1980),243.
(3) H.Iwahara, T.Esaka, H.Uchida and N.Maeda:Solid State Ionics,3/4 (1981),359.
(4)武津典彦：日本金属学会会報、29巻(1990),612.
(5)C.Wagner：Ber.Bunsenges.,Bd.72(1968),778.
(6) 平本清久、辛埴、石亀希男：第16回固体イオニクス討論会(1990),B106.

ジルコニア及び超伝導酸化物の特性に及ぼす水の効果

特 2D17

京都大学工学部　成田舒孝

Effect of Humid Environment on the Properties of Zirconia and Superconducting Oxides

N. Narita (Kyoto Univ.)

1．目的：　固体酸化物の中には，酸素空孔を含み実用上好ましい結晶構造を保つ材料が存在する．ZrO_2系酸化物は，元来 蛍石型構造にとってZr^{4+}に対するO^{2-}のイオン半径比が大き過ぎるため単斜晶(M)となるが，これを 高靭性の正方晶(T)とするには，Zr^{4+}を 大きな陽イオンに置換する方法(12mol%CeO_2を含むCe-TZPなど)以外に，酸素空孔を導入してO^{2-}イオン間の斥力を緩和する方法が採られる．酸素空孔は2価や3価の金属元素の酸化物を固溶して導入され，3mol%Y_2O_3を添加してT相を安定化したY_2O_3添加正方晶ZrO_2多結晶(Y-TZP)などがある．Y系超伝導酸化物($YBa_2Cu_3O_y$)の場合も多量の酸素空孔を含み，その空孔の特定配列によって高T_cの斜方晶構造を保つ．これら酸化物は製造直後には目的とした特性を示すが，特定の環境で時効すると，相転移や相分解を誘発して特性変化を示すことが多い．本報告では，酸素空孔を多量に含む酸化物の環境効果の原因を示し，これをもとに水素を含む水蒸気等の環境から固体内へ侵入する環境元素の存在状態について言及する．

2．方法：　用いた試料は，Y-TZP(ZrO_2-3mol%Y_2O_3)，YBCO($YBa_2Cu_3O_y$)，およびこれらの1部を元素置換した焼結体である．酸化物の時効環境としては，1気圧の水蒸気の他に種々の環境を用い，その時効による構造変化はX線回折によって追跡した．また，酸化物への環境元素の出入りは，重量変化やガスクロマトフ分析によって調べ，その状態はFT-IRや NMR法などによって追跡した．

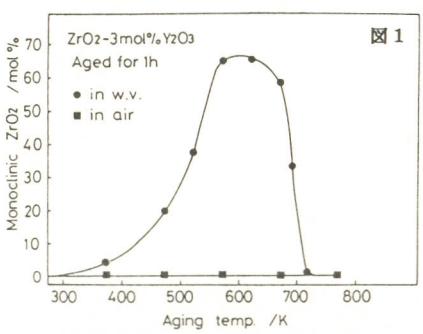
3．結果：＜ジルコニア系試料＞　Y-TZPは水蒸気中で時効すると，T相からM相へ変態するが，乾燥空気中では変態しない(図1)．この水蒸気時効中，試料重量が増加し，その増加量から求まるH_2Oのモル量はM相中の酸素空孔濃度にほぼ等しい．これは環境元素の固体内侵入を示唆し，空孔を活性点として，

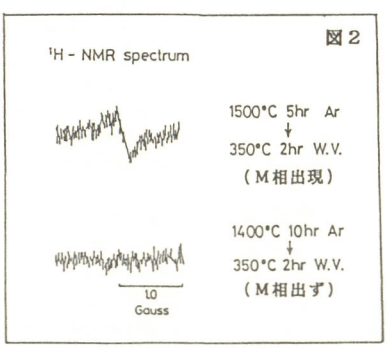
$$H_2O + V_{\ddot{o}} \rightarrow O_{\delta} + 2H_i \qquad (1)$$

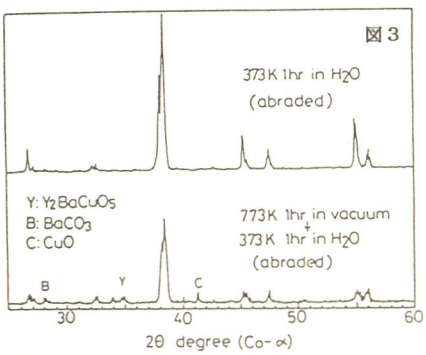
なる反応を起こし，酸素イオンが空孔を埋めて T相を不安定にしたと考えられる[1]．このことは，空孔なしにT相を安定化したCe-TZPが水蒸気によって構造変化しないことからも肯ける．O^{2-}(O_{δ})は 他の空孔の移動によって内部へ侵入できるため，変態が試料内部へ進行する．空孔を埋めてT相を不安定にするイオンとして，O^{2-}の他，F^-，N^{3-} が考えられ，また侵入型の易動性イオンとして，H^+とLi^+ が挙げられるので，これらの化合物による変態誘起が予想され，実際に NH_3やLiFにおいて観察される[1]．なお，^{1}H-NMR信号は，水蒸気で M相が生成する時のみ検出され，特殊な熱処理によって M相生成を抑制すると，水蒸気時効しても検出されない(図2)．

＜Y系超伝導酸化物＞　高T_cを示すYBCOの理想的な斜方晶構造では，単位格子当り1個の酸素空孔が <100> 方向に配列している(y=7)．しかし，酸素気流中で焼成した斜方晶YBCOでさえ酸素量が y=6.9程度となって余分の空孔を含み，減圧下で熱処理すると過剰空孔が増してT_cの低い正方晶となる．この様な過剰空孔量の多少は，超伝導特性のみならず，環境効果に強く影響する．図3は，373Kの水蒸気時効を施したのち表面層を除いたYBCOのX線回折図形であり，過剰空孔の少ないy=6.9の試片(図上)では 構造変化が見られないが，過剰空孔の多いy=6.4の試片(図下)では 構造変化が明瞭に観察される．NMR測定によれば，空孔の多い試料で ^{1}H の信号が強く検出されることから，YBCOは前述の式(1)によってH_2Oとまず反応すると考えられる．但し，YBCO構造で 8個のBa原子に囲まれた擬立方体部分は，酸素空孔を含んで他の擬立方体部分より 17%も体積が大きく，H_iがO_{δ}と結合し，最終的に $Ba(OH)_2$の生成によって分解すると予想され，実際にその分解相が観察される(図3)．

その他の結果については，講演の際に述べる．







(1)筆者ら：金属学会講演概要(1986.10) p.403,(1987.4) p.77 ;"Sintering 87",Elsevier Appl.Sci.,(1987) p.1130.
(2)筆者ら：Proc.MRS Int'l Mtg.on Adv.Mats, MRS Vol.6(1989) p.403 ; "Adv.Supercond.II", Springer(1989) p.109.

2D19

バンドギャップから見たプロトン導電体（Ⅰ）－軌道電気陰性度とバンドギャップ－

大阪大学溶接工学研究所　　巻野　勇喜雄

Understanding of Proton Conducting Oxide based on Band Gap (I)
- Orbital Electronegativities and Band Gap -

Y.Makino (Osaka Univ.)

1．目的 --- 現在まで $SrCeO_3$ などのペロブスカイト型酸化物においてプロトン導電性が見いだされている。本発表では，プロトン導電体の物性をバンドギャップから考えるために，軌道電気陰性度と結合軌道モデルにもとづいたバンドギャップの計算法について検討する。

2．方法 --- いま任意の元素ＡとＢを考えてＡ-Ｂ結合を考えるとき，Ａ-Ｂ結合の安定性は熱力学的には ΔH_f によって評価できる。ΔH_f は結合を形成したときの総和エネルギーであるので，結合の特徴を明瞭に表現している物理量でない。本研究では，これに代わる物理量としてバンドギャップを選択する。粗く言って，バンドギャップ値が零か負になればＡ-Ｂ結合は不安定になるので，結合の安定性を評価することができる。

本研究では，結合軌道モデルの概念を使ってバンドギャップを軌道電気陰性度で表現することを試みる。このモデルによると，ｓｐ元素間の化合物のバンドギャップは結合軌道と反結合軌道間のエネルギー差と固体を形成することによるバンド幅減少エネルギーによって与えられる。また，バンド幅減少エネルギーは同じ原子内のｓ電子とｐ電子のエネルギー差の和によって与えられる。

3．結果および考察 --- 軌道電気陰性度とバンドギャップの関係を検討するまえに，Pauling の電気陰性度とバンドギャップ値（E_g）の相関を調べると，$E_g \propto (\Delta\chi/n_{av})^{1/2}$ なる関係が得られた。ここで $\Delta\chi$ は電気陰性度の差，n_{av} は平均量子数を示す。この線形関係は数多くの化合物に対して満たされるが，CaO,SrO,GaN,InN などの化合物のバンドギャップ値はこの線形関係から逸脱することが認められる。そこで，Pauling の電気陰性度と E_g の関係にもとづいて，次のような経験式により軌道電気陰性度とバンドギャップ値の相関を検討した。

$$\Psi = (\alpha_s/n_{av})^{1/2} + (\alpha_p/n_{av})^{1/2} - (S_{sp}/n_{av})^{1/2}$$

$$S_{sp} = \Sigma|\chi_{s(i)} - \chi_{p(i)}|$$

ここで，α_s,α_p はそれぞれｓ軌道およびｐ軌道電気陰性度の差を，χ_s,χ_p はｓ軌道とｐ軌道の電気陰性度を示す。また，Ψを結合パラメータと定義する。図１に示すように，多くの化合物のバンドギャップがΨによって与えられる。

ところで，プロトン導電体にはしばしば遷移元素が含まれる。遷移元素と酸素の結合では，次の発表において述べるように，Ψの第３項 $(S_{sp}/n_{av})^{1/2}$ にｄ電子の効果を入れると遷移金属酸化物のバンドギャップを評価できる。プロトン導電体に関する詳細な議論は発表時に報告する。

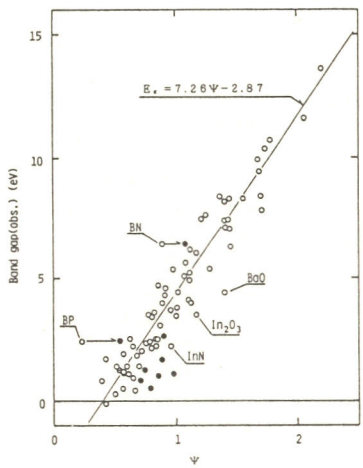


図１　種々の化合物における E_g(obs.)とΨの関係

2D20

バンドギャップから見たプロトン導電体（Ⅱ）－プロトン導電体とＯＨ結合－

大阪大学溶接工学研究所　　巻野　勇喜雄

Understanding of Proton Conducting Oxide based on Band Gap (Ⅱ)
- Proton Conducting Oxide and OH Bond -

Yukio Makino (Osaka Univ.)

1．目的 --- 本発表では軌道電気陰性度とバンドギャップの関係を用いてプロトン導電体のバンドギャップを計算し，バンドギャップからプロトン導電体の材料設計を検討する。

2．方法 --- まず最初に固体中のＭ－Ｏ結合のバンドギャップ実測値と結合パラメーターの関係を調べる。すなわち，ｓｐ混成を仮定して計算した結合パラメーターとバンドギャップの実測値の相関を調べる。つぎに，Ｍが遷移金属元素の場合にはバンド幅減少項においてｄ電子の効果を考慮し，次式を用いて結合パラメーターを計算する。

$$\Psi = (\alpha_s/n_{av})^{1/2} + (\alpha_p/n_{av})^{1/2} - (S_{spd}/n_{av})^{1/2}$$

$$S_{spd} = |\chi_s(M) - \chi_d(M)| + |\chi_s(O) - \chi_p(O)|$$

ただし，$\chi_s(M)$と$\chi_d(M)$は金属原子Ｍのｓ軌道とｄ軌道の電気陰性度を，$\chi_s(O)$と$\chi_p(O)$は酸素原子のｓ軌道とｐ軌道の電気陰性度を示す。複合酸化物のバンドギャップ値はそれぞれの酸化物の値を幾何平均することにより算出する。

3．結果 --- 上述した結合パラメーターから計算した種々の酸化物のバンドギャップ値と実測値の関係を図１に示した。

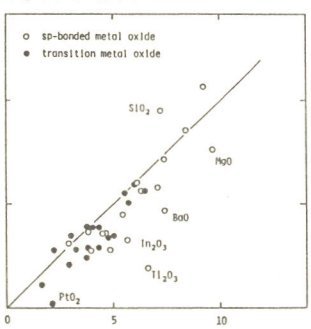


図１　種々の酸化物の E_g(obs.)と E_g(pred.)の関係

遷移金属酸化物の場合，高級酸化物に対しては上述のように選んだ結合パラメーターとバンドギャップ値を関係づけることができるが，低級酸化物の場合にはΨから計算される値より小さくなる。幸いなことに，ここで対象となるプロトン導電性酸化物は，多くの場合，高級酸化物の複合物質であるので，プロトン導電性酸化物のバンドギャップを結合パラメーターによって評価できると考えられる。

表１にはペロブスカイト型酸化物のバンドギャップ計算値を示す。また，固体の H_2O に対するバンドギャップ値も同時に示してある。固体の H_2O のバンドギャップ値とペロブスカイト型酸化物のバンドギャップ値を比較すると興味ある結果が得られる。すなわち，数多くの研究結果と対比して考えると，固体の H_2O のバンドギャップ値（~6.0 eV）に近い値を示すペロブスカイト型酸化物が優れたプロトン導電体となることが推定される。発表時においては，これらのバンドギャップ値を用いて今までに報告されているプロトン導電性酸化物の導電性などについて考察する。

表１　種々のペロブスカイト型酸化物のバンドギャップ計算値

$MgCeO_3$	7.26	$CaZrO_3$	5.85
$LaAlO_3$	6.73	$BaZrO_3$	5.82
$NaNbO_3$	6.48	$KTaO_3$	5.74
Na_2WO_3	6.40	$CaHfO_3$	5.69
$CaCeO_3$	6.39	$SrZrO_3$	5.69
$BaCeO_3$	6.36	$LaYO_3$	5.39
$SrCeO_3$	6.23	$BaTiO_3$	5.25
		$SrTiO_3$	5.14
H_2O	6.04	$LaCrO_3$	4.40

2D21

$H_2La_2Ti_3O_{10}$におけるプロトンの挙動

愛媛大学工学部 ○岡本卓郎、 松嶋茂憲、 小林健吉郎、 岡田元次

Behavior of proton in $H_2La_2Ti_3O_{10}$

T. Okamoto, S. Matsushima, K. Kobayashi, G. Okada (Ehime Univ.)

1．緒言　層状ペロブスカイト構造を持つ$A_2La_2Ti_3O_{10}$（A＝Na，K）のAイオンをプロトンで交換した$H_2La_2Ti_3O_{10}$は、ペロブスカイト層間に動き易いプロトンを多く含んでおり、層間のプロトンは、２５０℃付近まで安定に保持されていることをすでに報告した。[1]今回は、$H_2La_2Ti_3O_{10}$におけるプロトン伝導性について検討を行なった。

2．実験　$A_2La_2Ti_3O_{10}$（A＝Na，K）粉末は、A_2CO_3 La_2O_3 とTiO_2 粉末を混合し窒素中で焼成した。X線測定より、得られた試料が$A_2La_2Ti_3O_{10}$ の単相であることを確認した。$H_2La_2Ti_3O_{10}$ の調製は、$K_2La_2Ti_3O_{10}$ 粉末を３０℃の硝酸水溶液中に添加して行なった。起電力測定は、ペレット状に加圧成型した$H_2La_2Ti_3O_{10}$の両面に、Ｐｄ電極をスパッタした。片側の電極（アノード）面には１００％H_2ガスを、他方の電極面にはＡｒで希釈した水素分圧の異なるガスを流通させた（図１）。

3．結果　すでに報告したように、２００℃の熱処理後では、$H_2La_2Ti_3O_{10}$ のX線回折ピークのみが得られた。しかしながら、この構造は、熱処理温度の増加とともに破壊され、次第に$La_{2/3}TiO_3$を主相とする構造へと変化した。このような傾向は、ＴＧＡ測定からも確認された。また、パルスーＮＭＲ測定結果で、２５０℃以下の熱処理試料は、かなり高いT_2（スピンースピン緩和時間）を保っているものの、３００℃以上の処理では急激に低下した。以上のことは、２５０℃という高温まで、$H_2La_2Ti_3O_{10}$の結晶構造が熱的に安定で、この付近まで動き易いプロトンが保持されていることを示している。起電力測定では、より緻密な成型体が要求されることから、$K_2La_2Ti_3O_{10}$の焼結体の合成を試みた。$K_2La_2Ti_3O_{10}$ 粉体をペレット状に加圧成型し、種々の雰囲気や温度において焼結を行なった。しかし、不純物である$La_{2/3}TiO_3$が成長し、焼結体の作製は困難であった。そのため、イオン交換後の$H_2La_2Ti_3O_{10}$粉体をペレットにして測定を行なった。図２に、$Na_2La_2Ti_3O_{10}$を0.2N HNO_3 48hイオン交換した試料の各分圧での起電力を示す。その起電力の値は、水素分圧に基づいてネルンスト式で計算した値とほぼ近いことが確かめられた。しかし、起電力の経時変化があるなどの問題がある。

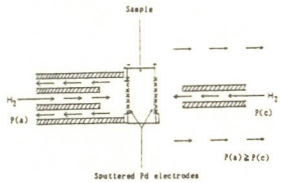


図１ 起電力測定用セル

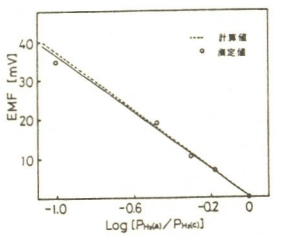


図２ 起電力測定
(T=373K)

1) 電気化学協会第５８回大会講演要旨集 p243 (1991)

2D22

アパタイトのプロトン－酸化物イオン同時伝導に対する格子水酸化物イオンの役割

東京都立大学工学部・山下仁大、北垣和久、小室智彦、梅垣高士、大和田 仁

Roles of Lattice Hydroxide Ions in The Simultaneous Conduction of Protons and Oxide Ions in Apatites

K. Yamashita, K. Kitagaki, T. Komuro, T. Umegaki, H. Owada
(Tokyo Metropolitan Univ.)

1.目的　一般の水酸化物や水和物中の格子水あるいはOH^-イオンは300～400℃程度の温度で格子外に飛散する。これに対し湿式合成アパタイトの格子OH^-イオンは、1400℃の高温焼成プロセスを経た後もかなり安定に存在する。これは合成時に存在するOH^-イオンの100%の残存を意味するものではなく、雰囲気の蒸気圧に比例して部分脱水が起こるものと考えられる。したがって乾燥雰囲気では完全脱水（アパタイト相の分解）が生じることもありうる。我々はこの格子プロトンと酸化物イオンの存在に着目し、種々のアパタイト固溶体におけるプロトンと酸化物イオンの同時伝導の検討と組成や構造のイオン伝導におよぼす影響を検討することを目的とした。

2.実験　水酸アパタイト(HAp)セラミックスは、湿式合成した粉末を1200℃前後で焼結して得た。この際に通常の大気雰囲気焼結と異なり、水蒸気中で焼結を行なっていることを特記しておく。イットリウム固溶アパタイト(*ss*-YHAp)の合成と、電気的測定は既報に従った。イオン輸率は濃淡電池法で決定した。

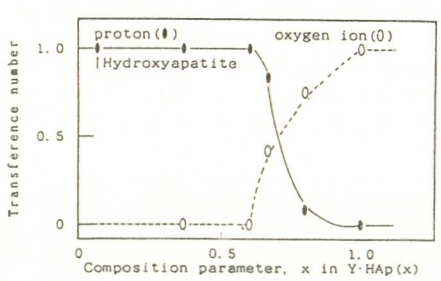


Fig.1 イットリウム固溶ss-YHApにおける電荷担体の種類とそれぞれの輸率の組成依存性

3.結果　組成$Ca_{10-x}Y_x(PO_4)_6\{(OH)_{2-2y-z}O_{y+z}\square_y\}$を有する*ss*-YHApのプロトン－酸化物イオン輸率の測定結果をFig.1に示す。このようにあるx(約0.7)までは純粋なプロトン伝導体であるがその値より多くYを固溶させると酸化物イオン伝導が同時に起こり、さらにY固溶量を増すとプロトン伝導は起こらずに酸化物イオン伝導が支配的になっていることが分かる。導電率は輸率変化に伴いx=0.65付近で最大値を示し、伝導の活性化エネルギーは最小となった。

アパタイト中でOH^-イオンは六方晶単位格子のc軸に平行に$\cdots-OH^--OH^-\cdots\cdots-OH^-\cdots$のように配列している。したがってOH欠陥は$\cdots-OH^--\square-OH^-\cdots\cdots-OH^-\cdots$のように配列している。酸化物イオンの伝導はこのOH副格子をパスとしていると考えられる。この場合の活性化エネルギーは実験的には1.5～1.6eVが得られている。

プロトンの伝導に関しては従来隣接するOH^-イオン間でのO-H‥Oの距離が約0.35nmとプロトン伝導には大きすぎると考えられてきた。しかしながらOH^-イオンを取り囲むイオングループには隣のOH^-イオンのO^{2-}より近距離にあるO^{2-}が存在することは明らかである。高温での熱のOH^-分解駆動によりプロトンは活性化されるためこれらの近隣の酸化物イオンを経由してプロトンは伝導していくと考えられる。

2D23

過酸化ポリ酸から調製したタンタル、ニオブ酸化物非晶質固体の構造と電気特性

（東大生研・岡山大工*）○岸本　昭、曽根理嗣、難波徳郎*、工藤徹一

Structure and electrical properties of amorphous Ta-, Nb- oxides derived from peroxo polyacids

○A. Kishimoto, Y. Sone, T. Nanba* and T. Kudo (Inst. of Ind. Sci., Univ. of Tokyo, *Fac. Eng., Okayama Univ.)

【目的】我々は回転塗布可能な各種過酸化ポリ酸溶液を用い、エレクトロクロミック発色膜ならびにこれと組み合わせるプロトン伝導性膜の電気特性について報告している。後者についてはX線散乱を用いた解析を行い、微結晶クラスターを豊富な構造水がつなぐ非晶質構造をとっていることを見いだしている。

本研究ではこのクラスター径と水分量を系統的に変化させ、導電率に及ぼす影響を検討した。また蓚酸基を配位させた同種非晶質固体について水分量と導電率の関係を検討したので併せて報告する。

【方法】Ｎｂ金属は過酸化水素水と直接反応し、過酸化ポリ酸溶液となる。これに対しＴａは金属の状態では反応性に乏しいため、金属アルコキシドの形で過酸化水素水と反応させた。室温下これら溶液に送風乾燥すると１～３ｍｍ程度の塊状固体となる。ＮｂＣを過酸化水素水と反応させてた場合、炭素が蓚酸の形で取り込まれた過酸化ヘテロポリ酸（HPA）が得られるが、イソポリ酸（IPA）とは結晶化後同一の酸化物となる。これら非晶質固体粉末、Ta-IPA、Nb-IPA、Nb-HPAについて、交流二端子法により測定を行なった。またTa-IPAについては膜を形成し得られた粉体についてもその構造解析、電気測定を行った。

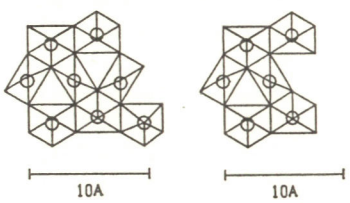


Fig. 1 Ta-IPA非晶質固体の配位多面体構造モデル：バルク（左）四層、膜（右）二層

【結果】金電極を用い導電率の温度依存性を調べた結果、いずれも処理温度の増加に従って導電率は低下することがわかった。これまでの構造解析の結果、熱処理温度が上がるにつれてクラスター径は増加、水分量が減少することがわかっている。また膜形成した試料では溶液を直接乾燥・塊状となったものに比べクラスター径が小さく、水分量が小さいことがわかっている。（Fig. 1）そこで、膜形成した試料に比べ高温で処理することにより、水分量を同等量とした試料の導電率は、ほぼ同一となった。（Fig. 2）これよりクラスター径に比べ水分量の変化が導電率変化に大きく寄与していることが示唆された。また８０℃熱処理の時点では、Nb-IPAに比べ導電率の大きなHPAにはかなりの蓚酸基が残存し、後者の水分量が多いことから蓚酸基の存在による水和物の熱安定性が示唆された。

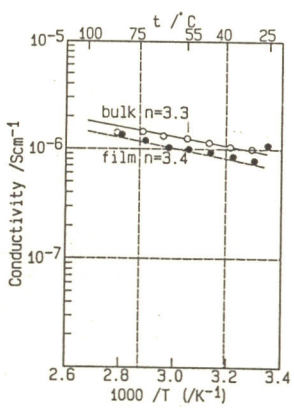


Fig. 2 Ta-IPAを乾燥して得られる $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ バルク、膜の導電率

2D24

プロトニックβ－アルミナ型化合物のイオン交換による組成変化

（東京工業大学工学部）　井川　博行

Compositional Change during Ion-exchange to make Protonic β-Alumina Types Compounds

Hiroyuki Ikawa (Depart. Inorganic Materials, Tokyo Institute of Technology)

はじめに

β－およびβ"－アルミナ構造型化合物でH^+, H_3O^+あるいはNH_4^+イオンなどを含む結晶は、１５０～４００℃でプロトンあるいは他のプロトニックイオンの高い導電性を示す最有力候補と考えられ、幾多の研究が行なわれてきた。それらの報告の間に種々の矛盾が散見される。ここでは、組成比が継承されるという幾つかの報告にもかかわらず、プロトニックイオン型結晶の化学組成比はアルカリイオン型のそれとは異なるとの筆者の結論を報告する。

イオン交換中に組成比が変化する

本報告で問題にしているのは主にH^+ β－アルミナ，H_3O^+ β－アルミナ、NH_4^+ β－アルミナおよびそれらのガリウム同形置換体、さらにβ"－アルミナ構造のそれらの各化合物である。これらの化合物はアルカリイオンを含む母結晶から、熱濃硫酸中あるいは溶融アンモニウム塩中でのイオン交換により作られている。また、H^+ β－アルミナはAg^+ β－アルミナの水素中での加熱、あるいは、H_3O^+β－アルミナやNH_4^+β－アルミナの熱分解により作られている。

Na^+ β－アルミナの組成式は$Na_{1+x}Al_{11}O_{17+x/2}$と表わされ、通常の合成物のｘは０．２６程度である。このｘの値がプロトニックイオンへの置換により変化するというのが、ここの話題である。$H^+(D^+)$ β－アルミナがｘ＝０．０の化学量論組成であるという報告（Newsam,'79,'85)や、置換時間によりＩＲスペクトルが変化するという報告(Hayes,'80, Colomban,'81)はある。しかし、H_3O^+やNH_4^+ β－アルミナの研究の多くが、ｘは変化しないとしている。

結論を先に述べると、十分なイオン置換処理の後にはプロトニックβ－アルミナはｘ＝０．０の組成に変化し、それに伴う構造の変化がイオン置換中に起きると確信するようになった。ｘが変化するには、格子間位置のＡｌならびにそれに配位するｍＯ位置のＯの消失など構造がかなり変化しなければならず、それには時間がかかる。そのため、微細粉末を用いた短時間のイオン置換ではｘ値が変化しない事も起こると考えられる。これが報告間の矛盾の原因の一つであろう。β"－アルミナ型化合物についてもｘが初期の値から減少するのであるが、この場合にはｘが幾つになるのか、前者のように明確でない。

NH_4^+ β－ガレートの熱分析によりｘ＝０．０であることが明白になった(Ikawa,'86)、イオン置換前後の構造精密化(Ikawa,'85)により構造の変化を明らかした。これが上記の結論の最大の根拠であった。最近Iyi,'91,'91がNH_4^+ β－アルミナのｃ軸長がイオン置換時間により連続的に減少することを発見し、その原因として組成変化を考えている。これにより、上の結論が確信的なものになった。

組成が変化する理由を、ｘ＞０およびｘ＝０いずれの結晶もこれらイオン置換系の元では不安定な相であり、消失するための変化の過程に生じたものと考えている。ｘ＝０の結晶はβ－アルミナ構造が破壊する直前のプラトーに生成すると考えている。

高温イットリウム中への水素、重水素の拡散と溶解

2D25

（京都大学原子エネルギー研究所、*中部大学工学部）　○前田丈志、山本雅博、内藤静雄、*端野朝康

Diffusivity and Solubility of Hydrogen and Deuterium in Yttrium at High Temperatures

T.Maeda, M.Yamamoto, S.Naito, T.Hashino* (Inst. of Atomic Energy, Kyoto Univ., *Chubu Univ.)

1．目的

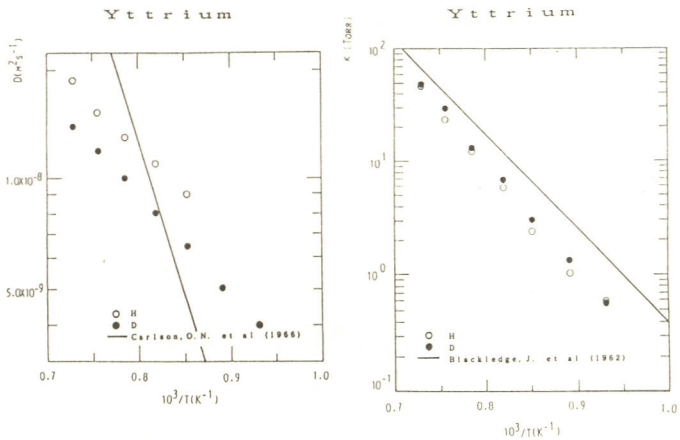
イットリウム金属中における水素、重水素の拡散速度の測定結果は報告されているが、それらの間にはかなりばらつきがある。本報告では高温イットリウム中の拡散速度を測定すると共に、溶解度も同時に測定し、水素、重水素のイットリウム中での運動を速度論により明らかにする事を試みた。

2．方法

加熱したイットリウム試料に水素、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（$k=p/\theta^2$で定義、p：水素圧力、θ：水素濃度）を求めた。測定には10^{-10}torrまで達成可能な真空装置を用いた。試料は純度99.9%の球状イットリウムを用い、真空容器中で高周波加熱により一定温度に保った。パラジウム合金膜を透過させて精製した水素、重水素を、体積既知の真空容器に蓄え、試料容器の圧力を一定にしながら試料に吸収させた。水素貯蔵容器の時間変化から拡散係数を、時間変化がなくなった時の圧力変化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。測定は水素、重水素の圧力は2.0×10^{-2}torrで行った。拡散の活性化エネルギーは水素、重水素共に約0.5eVとなった。水素、重水素の拡散係数の比は古典的な値$1/\sqrt{2}$になった。図2にジーバーツ定数の測定結果を示す。アレニウスプロットは、水素、重水素に対して共に直線となり、同じ温度では水素、重水素はほぼ同じ吸収量を示した。以上の結果は水素、重水素の質量が異なることと、イットリウム中の水素、重水素が非調和振動しているとすることとで説明される。



プロトン導電性ペロブスカイト型酸化物への水素イオン照射

2D26

（名古屋大学工学部）○松波紀明、矢嶋　保、岩原弘育

Hydrogen Irradiation on Proton Conductive Perovskite-type Oxides

Noriaki MATSUNAMI, Tamotsu YAJIMA and Hiroyasu IWAHARA (Nagoya University)

1．はじめに

ペロブスカイト型酸化物は高温にてH^+の移動度が大きく良好な導電性を示す/1/。本研究では約100keVの重水素イオンを $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$ に注入し、熱力学的非平衡にて導入した重水素イオンの室温付近での移動度又は拡散係数を調べることを目的とする。

2．実験方法及び結果

重水素イオンを試料表面に対して垂直に照射し、D(He^3,α)p 核反応分析法を用い、重水素濃度の深さ分布を求めた。ここでイオン照射面を表面(front surface)，その裏側を裏面(back surface)とよぶ。図1に試料表面、裏面からの重水素濃度(試料濃度$1.27\times10^{22}/cm^3$に対する%で表す)の深さ分布を示す。この場合、試料の厚さは0.15mmである。深さ1μm以上は分析限界のため、真の濃度を表さない。衝突模擬計算結果で得られた濃度分布(破線)と比較して、表面では重水素が平坦または、0.5μmをピークとするゆるやかな分布を示す。表面での重水素濃度は熱力学的最大濃度の5%を超えていない。最も注目すべきことはノイズ、吸着等によるバックグラウンド(0.03%程度)より大きい濃度で試料裏面に重水素が存在することである。以上の観測は重水素が試料中を拡散していることを示す。裏面と表面の重水素濃度比より拡散係数として $\sim10^{-9}cm^2/s$ を得た。イオン照射中の温度上昇の直接測定は非常に難しく、誤差も大きいが、現在の照射条件に対して50-150°Cを得ている。この温度上昇を仮定すると、上記の拡散係数は熱力学的平衡条件での電気電導度の測定結果と比べて異常に大きい。試料原子との衝突過程で重水素イオンが 1 eV 程度に減速してから熱エネルギーにいたるまでの重水素の挙動は良く理解されているとは言えない。従って、このエネルギー領域における異常透過の可能性が考えられる。その他、異常粒界拡散等の可能性も考えられる。

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

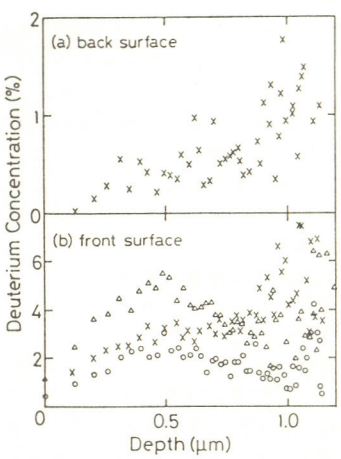


図1　厚さ0.15mmの $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$ に室温にて照射した重水素イオン濃度($1.27\times10^{22}/cm^3$に対する%比)の表面及び裏面からの深さ分布。○,△,× の照射条件は各々50keV,$1\times10^{17}/cm^2$,50keV,$2\times10^{17}/cm^2$,100keV,$2\times10^{16}/cm^2$である。破線は50keV D^+の飛程分布の模擬計算結果を示す。

2D27

プロトン導電体におけるプロトン伝導度とＯＨ振動

東京大学物性研究所、東北大学科学計測研究所＊　　辛　埴、佐多 教子＊、石亀 希男＊

Protonic conduction and OH stretching vibration in the protonic conductors

S.Shin(The Univ. of Tokyo), N.Sata＊, M.Ishigame＊(＊Tohoku Univ.)

（１）序

Yb_2O_3をドープした$SrCeO_3$系の物質は、高温でも安定なプロトン導電体として最近注目されている。本研究では、アクセプターをドープした様々なペロブスカイト型酸化物の単結晶を作成し、プロトンが結晶中の何処にいるのかを調べると共に伝導の機構を光学的に調べることにある。

（２）実験方法

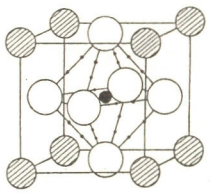
単結晶はキセノンアークイメージ炉を用いて作成した。$SrCeO_3$、$SrTiO_3$、$SrZrO_3$等にYb_2O_3等をドープした様々な単結晶を作成した。インピーダンスメーターを用いてプロトン伝導度を測定した所、いずれもプロトン伝導度があった。赤外吸収を測定してＯＨの伸縮振動を調べた。また、高エネルギー研究所のＦＯＸによる中性子回折を行い、プロトンの結晶中にしめる位置を確かめた。

（３）プロトンは何処にいるか

中性子回折と赤外吸収の結果によると、プロトンはペロブスカイト構造中の水素結合（ＯＨ・・Ｏ）を作るようなサイトを占め（図１）、ホッピングによって伝導していると思われる。この物質は高温になると、プロトンの他にホールもホッピング伝導することが知られているが、ホールは酸素イオンにいるものと思われる。

（４）ＯＨストレッチングモードとプロトン伝導度

ＯＨのストレッチングモードを赤外吸収で調べると（図２）プロトンは酸素と結合していることがわかる。プロトン伝導度のほとんど示さない０モル％の試料では3500cm^{-1}付近に吸収構造が見られ、水素結合性は非常に弱い事を示している。これに対し、プロトン伝導度の高い５モル％では幅が広くなるとともに約1000cm^{-1}低波数側にシフトし、水素結合性が非常に強くなっている事を示す。これらのことから、水素結合性の強さとプロトン伝導度は深く関係していることが判る。図２では上に行くほどアクセプターイオンの半径が大きく、ＳｃのそれはＺｒのそれとほぼ等しい。Ｓｃをドープした試料を除いて一連の吸収は少なくともＡ，Ｂ，Ｃ，Ｄの４つの構造から成り立っている。Ｄの吸収はＳｃをドープした試料ではみられない。またＢおよびＤの吸収はアクセプターのイオン半径が大きくなるほど強くなり、Ａの吸収は逆に弱くなる。この事から水素結合性の最も強いＤの吸収はイオン半径の大きなアクセプターをドープした事と深い関係があるものと思われる。またＢの吸収の増加もアクセプターのイオン半径が大きくなったためと考えられる。図２では、上に行くほど伝導度が高くなる傾向があるが、あまり顕著ではない。



第１図　立方晶$SrTiO_3$の結晶構造およびプロトンの位置。●：Sr^{2+} (000)、●：$Ti^{4+}(Sc^{3+})$ (1 1 1)、○：O^{2-}(1 1 0) (1 0 1) (0 1 1)、・：プロトン。

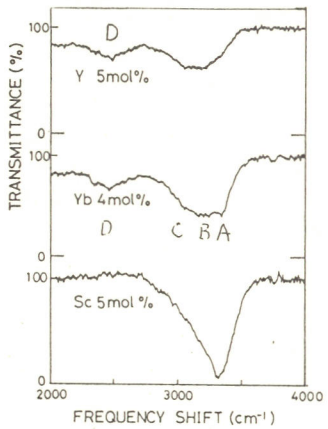


図２

2D28

FT-IRによるプロトン導電性$SrZrO_3$系酸化物中の水素の検討

（名大工）　○水谷圭吾、日比野高士、矢嶋 保、岩原弘育

Study of Hydrogen in Proton Conducting $SrZrO_3$-based Oxides using FT-IR

K.MIZUTANI,T.HIBINO,T.YAJIMA,H.IWAHARA(Nagoya Univ.)

１．緒言

当研究室では、先に、$SrZrO_3$系ペロブスカイト型酸化物が、高温で水素または水蒸気の存在下において、プロトン導電性を示すことを報告してきた。本研究では、$SrZrO_3$系酸化物のIR測定を行い、固体中のプロトンの挙動とその導電機構を検討した。

２．方法

所定量の$SrCO_3$、ZrO_2、Y_2O_3を混合し、1350℃で10h仮焼後、粉砕、成形して1650℃で10h焼成し、$SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\alpha}$組成の焼結体を調製した。導電率は試料を角柱状に成形し、各雰囲気下で複素インピーダンス法を用いて測定した。FT-IR測定は厚さ約0.1mmのディスク状の試料をin situ IRセルのホルダーに装着し、各雰囲気及び温度で処理した後、室温、真空下で行った。

３．結果

Fig.1は、種々の雰囲気下で処理した$SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\alpha}$の室温におけるIRスペクトルである。$H_2$、$H_2O$で処理すると、3500～2800cm^{-1}と2700～2300cm^{-1}に吸収が観察され、D_2、D_2Oで処理した場合には、それぞれ2500～2000cm^{-1}と1850～1700cm^{-1}にシフトした。このことから、これらの吸収はＯ－Ｈの伸縮振動に帰属され、プロトンが固体内にOH基の形で存在していることが分かる。またH_2で処理した方がH_2Oで処理したピーク面積よりも大きく、これはH_2雰囲気の方がH_2O雰囲気よりもプロトン導電率が高いというこれまでの結果に対応している。

Fig.2に$SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\alpha}$の5%$H_2$及び5%$D_2$（95%He）雰囲気中の導電率を示す。雰囲気を$H_2$から$D_2$に変えると同位体効果が認められ、それらの傾きの差は0.06eVであった。この値を両者の活性化エネルギーの差と見なすと、零点エネルギーの差と良い一致を示しており、プロトンがＯ－Ｈ結合を切断してホッピング伝導していることが示唆される。

さらに発表では、$SrZrO_3$系酸化物のTPD（昇温脱離）を行った結果についても報告する。

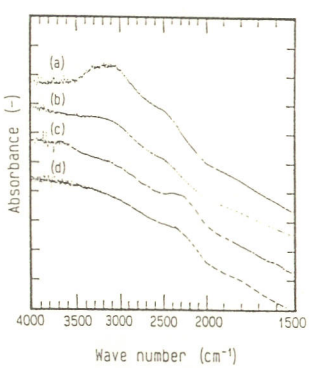


Fig.1 IRスペクトル

a)　H_2雰囲気　b)　H_2O雰囲気

c)　D_2雰囲気　d)　D_2O雰囲気

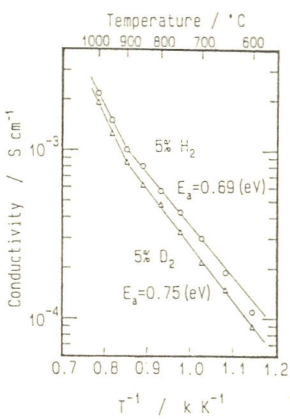


Fig.2 導電率

2D29

Ce系ペロブスカイト型酸化物におけるガス収脱着挙動と導電性

（九大総合理工）○玉置　純、則松　勇、三浦則雄、山添　昇

Conductivity and Gas Sorptive Behavior of Ce-based Perovskite Type Oxide

J. Tamaki, I. Norimatsu, N. Miura, and N. Yamazoe (Kyushu Univ.)

1．緒言　Ce系ペロブスカイト型酸化物（$SrCe_{1-x}Yb_xO_3$または$BaCe_{1-x}Nd_xO_3$）は、高温でプロトン導電性を示す機能材料[1]として注目されており、センサや水素分離膜などへの応用が期待されている。本研究では、昇温脱離（TPD）ならびに導電率測定の結果から、本ペロブスカイト型酸化物における導電機構について検討した。

2．実験　$SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_3$ならびに$BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_3$粉末は、所定組成の各金属酢酸塩の混合水溶液を蒸発乾固した後、空気中1100 ℃、24 h焼成して得た。TPD測定を行うにあたっては、試料1 gを測定セル中で900 ℃・30 min真空排気した後、O_2、H_2OあるいはH_2を導入し、室温まで降温した。その後、He気流中10 ℃／minで昇温し、脱離ガスを質量分析計およびTCD検出器を用いて検出した。また、試料の導電率測定は、種々の雰囲気下で複素インピーダンス法を用いて行った。

3．結果および考察　H_2処理後のTPD曲線では、両試料ともH_2の脱離は全く認められず、高温域でH_2Oの脱離のみ見られた。同様のH_2Oの脱離はH_2O処理後でも見られることから、水素は格子酸素と結合して水酸基となり、酸化物中に不可逆的に取り込まれるものと思われる。図1には種々の雰囲気下での$SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_3$の導電率のアレニウスプロットを示した。乾燥He雰囲気における導電の見かけの活性化エネルギー（16.7 kcal/mol）は、酸化物イオン導電性を示すCo系ペロブスカイト型酸化物の値(15.5-20.7 kcal/mol)とほぼ一致し、乾燥He雰囲気ではO^{2-}が移動していると考えられる。一方、H_2やH_2Oを含む雰囲気下では、いわゆるプロトン導電性が発現すると言われるが、H_2(5%)+N_2中、あるいは湿潤空気（P_{H_2O}=17.5 Torr）中での導電の活性化エネルギー（16.8 kcal/mol）も上記の乾燥He雰囲気中の場合とほとんど同じであった。したがって、TPD測定の結果と考え併せると、H^+はO^{2-}と結合してOH^-として移動するとしたほうが都合が良い。$BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_3$についても同様の結果が得られており、Ce系ペロブスカイト型酸化物において見られるプロトン導電性は、OH^-とO^{2-}が互いに逆方向へ移動することにより発現すると考えることができよう。

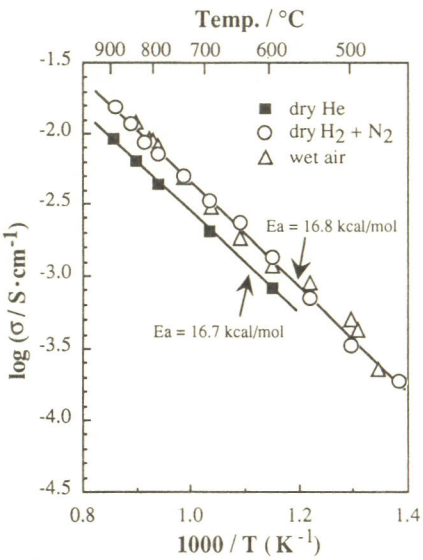


図1 $SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_3$のアレニウスプロット

1) H.Iwahara, Solid State Ionics, 28-30, 573 (1988).など

2D30

$SrCeO_3$系酸化物への水蒸気溶解とプロトン導電性

（名古屋大学工学部）○矢嶋　保、日比野高士、岩原弘育

Relation Between Water Vapor Solubility and Proton Conduction in $SrCeO_3$-based Oxides

Tamotsu YAJIMA, Takashi HIBINO and Hirayasu IWAHARA (Nagoya University)

1. はじめに

SrCeO3を母体とした酸化物焼結体は、高温で雰囲気中に水素または水蒸気が存在する雰囲気下で、かなりのプロトン導電性を示す[1]。この酸化物焼結体は、雰囲気中の水蒸気から次式にしたがって導電種となるプロトンを格子内に取り込むことが、我々のこれまでの種々の測定結果から分かっている[2]。

$$H_2O + V_{\ddot{O}} \rightleftharpoons 2H^{\cdot} + O_{\ddot{O}} \qquad (1)$$

本研究では、高感度大型熱天秤を用いて種々の条件下で試料の重量変化を測定し、酸化物中に溶け込む平衡水素濃度を測定し、そのプロトン導電性との関係を検討した。

2. 実験

本実験に用いた試料は、$SrCe_{1-x}Yb_xO_{3-\alpha}$(x=0~0.10)組成の緻密な焼結体である。水蒸気の溶解度は、研究室自製の大型熱天秤を用いて所定の水蒸気分圧下の空気中でその重量変化を測定し、その重量変化が全て水蒸気の吸放出により生じているとして求めた。

3. 結果

先ず、水蒸気分圧が9.8Torrの空気雰囲気下での各試料への水蒸気の溶解度を求めた。図1にその結果を示した。水蒸気の溶解度は、ドーパント濃度が増加するにつれて高くなり、温度が高くなると減少した。また、水蒸気溶解度の水蒸気分圧依存性を検討した結果、水蒸気分圧の増大に伴い溶解度は高くなった。次に、試料中のプロトンは式(1)に従って生成するので、そのプロトン濃度は水蒸気の溶解度の2倍として見積もり、水蒸気濃淡電池の起電力と試料のプロトン導電率からプロトンの移動度を求めた。図2にアレニウスプロットの形でその結果を示した。プロトンの移動度は、ドーパントの濃度にはほとんど依存せず一定の値を示した。また、プロトンの移動に関する活性化エネルギーは、約0.6eVであった。

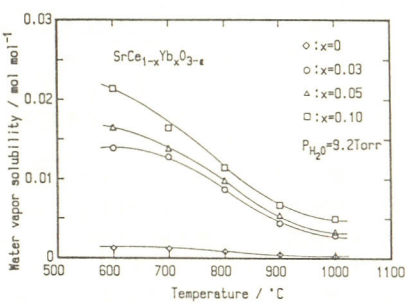


図1　水蒸気溶解度

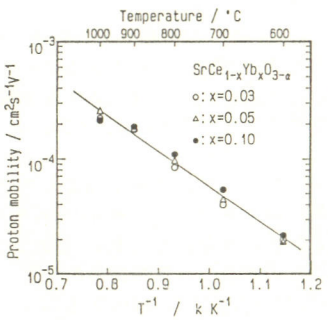


図2　プロトンの移動度

1)H.Iwahara, T.Esaka, H.Uchida and N.Maeda, Solid State Inonics, 3/4 (1981) 359
2)H.Uchida, H.Yoshikawa and H.Iwanara, Solid State Ionics 34 (1989) 103

2D31

$BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\alpha}$系酸化物のプロトンおよび酸化物イオン電導

(松下電器産業(株)エネルギー研究所、*名古屋大学工学部) ○谷口 昇、羽藤 一仁、新倉順二、蒲生孝治、*岩原弘育

Protonic and Oxide ionic Conduction in $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\alpha}$ Ceramics

N.Taniguchi, K.Hatoh, J.Niikura, T.Gamo and *H.Iwahara(Matsushita Electric Ind. Co.,Ltd. and *Nagoya Univ.)

1．目的

ペロブスカイト型$BaCeO_{3-\alpha}$をベースとした酸化物は、一般に混合イオン導伝体であることが報告されている[1)]。また、Gdを添加した$BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\alpha}$系酸化物が高温６００℃以上で高い導電率を示し、燃料電池の固体電解質として良好に作動することがわかってきた[2)]。そこで今回は、この高いイオン伝導性を有する酸化物の導電性について種々のガス雰囲気下、電気化学的手法を用いて、特に燃料電池放電時のイオン輸率（プロトンと酸化物イオンの伝導比率）を決定したので報告する。

2．方法

$Ba(CH_3COO)_2$、CeO_2、およびGd_2O_3粉末を出発原料とし、$BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\alpha}$（x＝0.05～0.25）の焼結体を合成した。この焼結体を角柱(5x5x10㎜)、およびディスク(厚さ0.5㎜、直径13㎜)に加工成形し、両面に白金電極を焼き付け測定試料とした。

まず、得られた酸化物焼結体の構造をＸ線回折により調べ、次いで各試料の抵抗を、種々のガス雰囲気中で、600℃から1000℃の温度範囲で交流インピーダンス法により求めた。また、ディスク試料に水素を電解透過させることによりプロトン伝導性を確認した。更に、燃料電池状態でのイオン輸率を、放電時にアノードおよびカソード両極より発生する水蒸気量から算出した。

3．結果

Ｘ線測定結果から、合成された酸化物は斜方晶のペロブスカイト型構造であった。また、焼結体試料の密度は計算値の９６％以上であり、緻密性は良好であった。

Ｇｄ添加量に対する導電率を調べた結果、加湿空気中では、Ｇｄ25%(x＝0.25)置換のものが600℃～1000℃の温度領域で最も高い値を示し、燃料電池状態では、Ｇｄ20%(x＝0.20)置換のものが、600℃～930℃の温度領域で最も高い導電率を示した。

同じ焼結体でも空気中より燃料電池状態の方が導電率が高かったこと、また燃料電池開路電圧がほぼ理論値を示したことより、水素が導電に寄与しているものと考えられる。そこでまず、水素を電気化学的に酸化物中を透過させ、プロトンが酸化物中を移動し得るかを確かめた。その結果、600℃～1000℃の温度範囲においてプロトンが酸化物中を移動し得ることを確認した（図１）。

次に固体電解質に$BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-\alpha}$を用い酸素－水素の燃料電池を構成し、水素、酸素共存下でのイオン伝導性について調べた。電池放電時に、両極より発生した水蒸気量を測定することによりイオン輸率を算出した。その結果、1000℃付近では酸化物イオンが、600℃付近ではプロトンが主伝導種であり、その間の温度領域では酸化物イオンとプロトンが同時に移動する混合イオン伝導体であることがわかった（図２）。

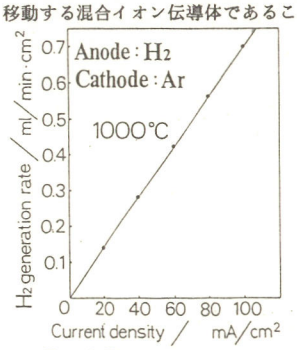


Fig.1 Electrochemical hydrogen permeation test($BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-\alpha}$)

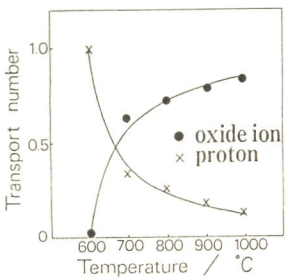


Fig.2 Temperature dependence of transport numbers of H^+ and O^{2-} in $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-\alpha}$

参考文献
1)H.Iwahara et al.,Solid State Ionics,137,462(1990)
2)N.Taniguchi et al.,電池討論会講演要旨集(1991)

2D32

$CaZrO_3(+In_2O_3)$中の電子伝導

名古屋工業大学　○川原哲也　武津典彦　大橋照男

Electronic Conduction in $CaZrO_3(+In_2O_3)$

T.Kawahara,N.Fukatsu,T.Ohashi (Nagoya Institute of Technology)

1．目的　近年、岩原らによって見いだされた、Inをドープした$CaZrO_3$は、水素または水蒸気の存在下で、高温まで良好なプロトン導電性を示し、水素・水蒸気センサーや燃料電池への応用が期待されている。しかし、そのためには電解質中の電子伝導度や酸素イオン伝導度を把握しておくことが必要となってくる。そこで、本研究では、直流分極法により、$CaZrO_3$中の電子伝導度について検討する。

2．方法　試料は、(株)ＴＹＫで作成された、Inを10mol%ドープした$CaZrO_3$を用いた。実験は、900℃で比較的高い水素分圧の範囲で行った。電子伝導度の測定には、直流分極法を用いた（図１）。測定極（非可逆極）から標準極（可逆極）へ、水素を移動する方向に電圧を印加する。十分に時間が経過し、水素がブロッキングされた後は、電子電流と酸素イオン電流の和が測定できる。このうち、酸素イオン電流は測定極室の体積変化から求められ、残りの電子電流と印加電圧の関係から、正孔伝導度と過剰電子伝導度を求める。

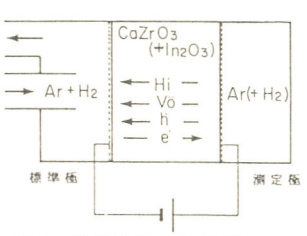


図１　直流分極の概略図

3．結果　分極が成立した後は、測定極室の体積変化は認められず、高水素雰囲気では酸素イオン伝導は無視できると考えられる。また、逆方向の電圧印加による水素の電気化学的透過実験より、透過水素量は、ファラデーの法則をほぼ満足することがわかった。これらから、電解質中では、侵入型プロトンが最も優勢な欠陥で、電気的中性は、ほとんどこのプロトンで保たれているとするモデルを仮定した。移動度が雰囲気に依存しないとすると、分極時に流れる電流は、正孔電流と過剰電子電流の和であり、次の式で表される。

$$I_{total}=I_h+I_e=\frac{ART}{FL}\left(\sigma_h\left(1-EXP\left(\frac{FE}{RT}\right)\right)+\sigma_e\left(EXP\left(-\frac{FE}{RT}\right)-1\right)\right)$$

A:試料の断面積　L:試料の長さ　E:印加電圧

このモデルから得られる電圧電流曲線と測定値が一致するように正孔伝導度σ_hと過剰電子伝導度σ_eを決定した（図２）。その結果、正孔伝導度については、理論どおり傾き1/2の直線が得られた。しかし、過剰電子伝導度については、理論どおりの傾きが得られなかった。これは、ブロッキングが完全に成立していないために残存するプロトン電流の影響を受けたものと考えられる。

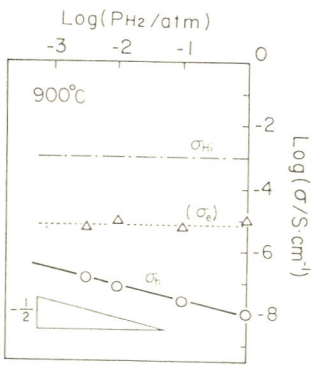


図２　電子伝導度の雰囲気依存

プラズマ溶射により作製したプロトン伝導型固体電解質

2D33

小山高専 ° 奥山 優、兵頭健一、下野 晃、糸井康彦

Proton-Conductive Solid Electrolytes Produced by Plasma Spraying

M. Okuyama, K. Hyodo, A. Shimono and Y. Itoi (Oyama National Coll. Tech)

1．目　的　　固体燃料電池用固体電解質の薄膜化を目指して、プラズマ溶射法により主としてプロトン伝導体固体電解質の作製を試みている。　前報では$SrCeO_3$およびYbをドープした$SrYb_{0.05}Ce_{0.95}O_{3-\alpha}$についてプラズマ溶射により薄膜を作製し、その導電率の高温特性を測定した。　反応温度は比較的低く、製作は容易であるが、強度は劣った。　本報では$SrCeO_3$系電解質よりも強度的に優るといわれる$SrZrO3$系固体電解質の作製を試み、その電気的特性を中心とした特性の評価を行なった。

2．方　法　　$Sr(OH)_2$特級試薬をあらかじめ加熱脱水して得たSrO粉末と特級ZrO_2粉末を１：１あるいはYbをドープする場合はZrO_2に対し５mol%を混合し、プレスした後、1200℃で10時間焼結した。　粉砕し、粉体粒度調整した後、プラズマ溶射ガンにより４つの10 mm角の窓を持つ銅板でマスキングしたアルミニウム基板に溶射した。　形成した試料は直ちに基板から剥離し、電気伝導度測定用試料とした。　測定は20～1200℃の範囲で交流インピーダンス法により行なった。　試料はさらにX線回折、表面観察を行なった。

3．結　果　　$SrZrO_3$の焼結温度は$SrCeO_3$のそれに比べ遥かに高温で、1200℃、10hrの焼成が必要であった。　しかしながら、Ybの添加した場合には、焼成した後もX線回折にはYb_2O_3のピークは消失せず、ドープされ難いことを示した。 Fig.1 は種々の厚さのYb含有$SrZrO_3$の電気伝導率の温度依存性を示している。　また同時に、Ybを含まない$SrZrO_3$（厚さ56のμm）の結果も描いてある。　図よりYbを含む場合も含まない場合もほゞ同じ伝導率であり、ドープの効果がないことを示している。また、試料の厚さによる影響も現れていない。　Fig.2 は$SrCeO_3$と$SrZrO_3$のセム写真を比較したものである。　前者は表面が溶融したように見えるのに対し、後者では溶射後でも溶融した兆候はない。　Fig.1 には、焼結体の結果も同時に掲げてあるが、伝導率は１桁ほど低く、さらなる改良を検討している。

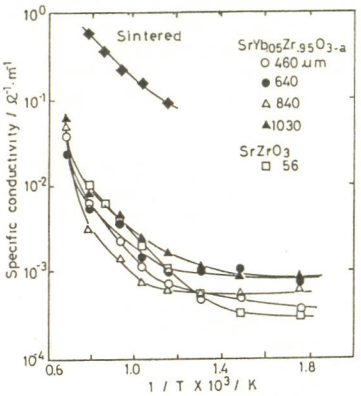


Fig.1 Temperature dependence of specific conductivity of Yb-doped and none doped $SrZrO_3$ films formed by plasma spray

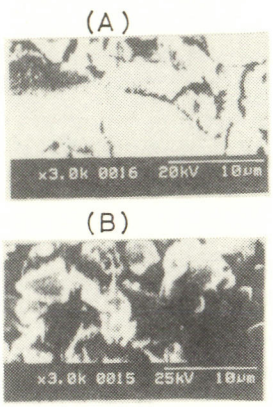


Fig.2 SEM photographs of $SrZrO_3$(A) and $SrYb_{0.5}Ce_{0.95}O_{3-\alpha}$(B)

E 会 場

CVD, MOCVD

1E09～1E12

シンポジウム・機能表面創製プロセスとその評価

1E17～1E32

シンポジウム・表示材料の開発と電気化学

2E01～2E12

シンポジウム・原子，分子レベルで制御された
電極表面のダイナミクス

2E17～2E25

1E09

プラズマCVD法によるTiO_2薄膜の作製

石原産業㈱中央研究所　○神代善正、木下義樹、高岡陽一、村澤貞夫

Preparation of TiO_2 Thin Films by Plasma CVD

Y. Kumashiro, Y. Kinoshita, Y. Takaoka and S. Murasawa　(Ishihara Sangyo Kaisha, LTD.)

1．目的　TiO_2薄膜は光学材料、誘電体材料、光触媒など様々な応用が考えられる。一方、プラズマCVD法では放電による励起種を反応させるため、熱CVD法よりも低い温度で成膜できる特徴がある。本研究ではTiO_2の薄膜の作製にプラズマCVD法を適用することを目的として、成膜条件と膜成長および膜特性の関係について検討を行った。

2．実験　平行平板型電極の下部電極上に基板を置いて、電極間に原料ガスを導入し、13.56MHzの高周波電圧の印加によりプラズマを発生させた。原料には$TiCl_4$或いはチタニウムテトライソプロポキシド(TTIP)をO_2とともに用いた。基板にはガラス、Si、MgO及びTiを用いた。

3．結果　$TiCl_4$を原料として作製したTiO_2薄膜に対するX線回折の結果を表1に示す。低温ではアナターゼ型、高温ではルチル型の結晶膜が成長したが、その転移温度は基板によって異なる。MgO(100)面上には300 ℃においても、(110) 方向に配向したルチル型結晶膜が成長した。これはMgO の(100) 面とルチルの(110) 面との格子整合性が良いためであると考えられる。原料にTTIPを用いた場合にも同様な傾向となった。

成膜速度は高周波電力に依存しており、$TiCl_4$を用いてMgO基板上に成膜した場合には図1に示すような結果となった。高周波電力が過小な場合には十分な膜成長が起こらず、プラズマを用いなければ膜は全く成長しなかった。高周波電力が過大な場合にも成膜速度は低下したが、これはプラズマにより膜成長面がエッチングされるためであると考えられる。Si基板上においても同様な成膜速度が得られ、成膜速度は基板の種類に依らないことが分かった。

MgO(100)上のルチル型配向膜においては、膜の表面モフォロジーは高周波電力により大きく変化し、結晶子サイズが最大となる最適高周波電力が存在することが分かった。

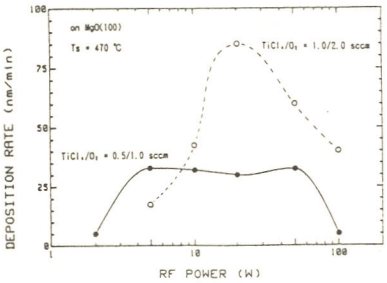


図1．　成膜速度の高周波電力依存性.

表1．　種々の基板上に成膜したTiO_2膜に対するX線回折ピーク.
A, R はそれぞれAnatase, Rutile型結晶に帰属するピークを示す.

Deposition Temperature	Substrate			
	Glass	Si	Ti	MgO(100)
200 ℃	None	None	A	None
300 ℃	A	A	A	R(110), A(100)
400 ℃	A	A	R	R(110)
500 ℃	A	A	R	R(110)
600 ℃		A, R	R	R(110)

1E10

パルスビームCVD法による酸化チタン薄膜の作製

（東京大学工学部）H.デリン、°橋本和仁、藤嶋　昭

TiO_2 Thin Film Deposited by Pulsed Beam CVD Method

H. Döring, K. Hashimoto, and A. Fujishima　(The University of Tokyo)

1．目的

酸化チタンは水溶液中光照射下でも安定なn型半導体であり、光触媒反応、光電極反応などに数多く使われている。さらにこれは誘電率、屈折率が大きいなどの特徴を持っているため、その薄膜は薄膜コンデンサーや反射防止膜、導波路などの材料としても興味ある物質である。良質の薄膜を得る手法としては、真空スパッタリング等の方法があるが、本研究においては単原子層エピタキシャル成長を目指して、ダブルビームパルスCVD法を開発した。

2．実験

本実験で行った酸化チタン合成のCVD反応は以下の化学式で表される。

$$Ti(OR)_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4ROH$$

有機チタン化合物としてはチタンテトライソプロポキシド(TTIP)を用いた。背圧10^{-4}Torrの真空中に温度をコントロールした基板を設置し、その上にTTIP気体と水蒸気をパルスビームにし、交互に導入した。キャリヤーガスはTTIPには乾燥窒素、水蒸気には空気を用いた。パルスビームインジェクターは市販の自動車の燃料噴射器を改良して用いた。一度のパルスで導入した分子数はTTIPが2.6×10^{-7} mol、水が5.3×10^{-6}である。図1におのおののパルスビームを導入する時間チャートを示した。

3．結果と考察

図2に本装置を用い、490 分間（2270±10サイクル）成膜した時の膜厚と基板温度の関係を示す。基板温度上昇に従い膜厚の増加がみられる。このようにして作製した薄膜の紫外可視吸収スペクトルは紫外部のみに強い吸収がみられ、Taucプロットからバンドギャップを見積ると3.08eVとなり、酸化チタンが生成していることが確認された。TTIPの熱分解温度は180 ℃であり、本実験を行った範囲では熱分解による酸化チタンの生成は起きていないと予想される。また図2の右軸は1サイクル当りの平均膜厚増加量を示している。Ti原子とO原子の結合距離は、アナターゼで1.91Å、ルチルで2.01Åであるが、今回の実験で得られた最も大きな成長速度でも1.5Å／サイクルである。すなわち、本実験では1サイクル当り1層の酸化チタン層の成長（原子層エピタキシー）は達成されていない。これはTTIPの吸着量が温度上昇により減少しているためと考えられる。光誘起反応と組合せ、より低温で成膜を行うことにより単原子層エピタキシャル成長が可能になると予想される。

図1

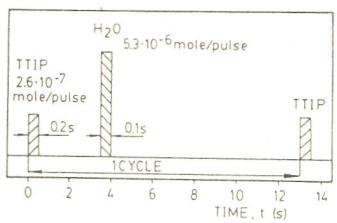
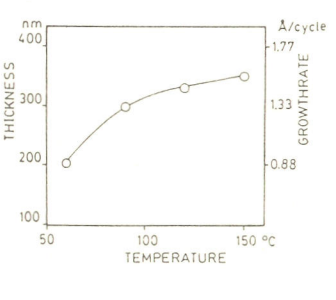


図2



1E11

ＣＶＤ法によるバナジウムホウ化物皮膜の作成

室蘭工大工学部　○三上博史、佐藤忠夫、嶋影和宣

Formation of Vanadium Boride Film by CVD Method

H. Mikami, T. Sato and K. Shimakage (Muroran Inst. of Tech.)

１．目的　金属ホウ化物は高融点、高硬度を有し、電気伝導性、耐熱性、耐食性にも優れた化合物であることから、酸化物、炭化物及び窒化物系セラミックスに続く次世代の機能性セラミックスとしてその開発が注目されている。本研究では金属ホウ化物皮膜生成に関する研究の一環としてバナジウムホウ化物皮膜をＣＶＤ法により基板上へ生成させることを試みた。

２．方法　本研究ではバナジウムホウ化物を$VOCl_3$及びBCl_3をH_2ガスにより還元する方法で基板上に生成させた。装置は基板を取り付けたヒーターを装填した石英製の反応容器とH_2ガスをキャリアとする$VOCl_3$及び BCl_3の供給系から構成されている。基板には耐水研磨紙により#1000まで研磨した軟鋼板(150mm×15mm×1.2mm)を使用した。基板温度は基板中央部に取り付けた熱電対を介して温度コントローラーにより制御した。$VOCl_3$はシリコンオイル循環器により110℃に保持し、BCl_3は氷が充填されたジュアービンで0℃に保持した。実験条件は以下の通りである。すなわち、反応管への$VOCl_3$供給量は4.4×10^{-4}mol/min、BCl_3 の供給量は8.8×10^{-4}mol/minで、$VOCl_3$とBCl_3の混合モル比を1:2の一定とし、基板温度は600'～950℃、反応ガス中の水素と反応原料中の塩素と酸素のモル比H/(Cl+O)は20～40である。

３．結果　基板上へ生成した化合物をＸ線回折により同定した結果、基板温度600℃の場合の生成物はおもにVCl_3であり、700℃ではVCl_2、VCl等の塩化物及びV_3B_4等のホウ化物であったが、いずれのH/(Cl+O)モル比においてもVB_2の生成は認められなかった。750℃以上の場合は、H/(Cl+O)モル比20の条件ではおもな生成物はFeBであったが、H/(Cl+O)モル比30以上の条件でVB_2の生成が認められた。特に基板温度850'～950℃、H/(Cl+O)モル比35以上の条件でVB_2は皮膜状に形成することが認められた。生成皮膜のマイクロビッカース硬度を測定した結果、H/(Cl+O)モル比が高いほど硬度が増加することが判明し、H/(Cl+O)モル比40の条件で合成した場合にはマイクロビカース硬度2000程度の高硬度の皮膜が生成することが分かった。これらの結果より、ＣＶＤ反応によるVB_2合成に関しては、反応温度及びH/(Cl+O)モル比が重要な因子であることが判明した。本研究において高硬度のVB_2皮膜を作成するための最適条件は、反応温度900℃、H/(Cl+O)モル比40であった。

1E12

ＭＯＣＶＤ法における窒化ホウ素膜析出機構

日本大学文理学部・中村勝光

Deposition mechanism of boron nitride films by MOCVD

K. Nakamura : Nihon University

1.目的　トリエチルホウ素（TEB）をホウ素原料としてアンモニアとのCVD反応により窒化ホウ素薄膜が生成することはこれまでの研究[1]により明らかである。しかしこの反応および析出機構に関してはほとんど解かっていない。本報告ではこの点を少しでも明らかにするために、TEBの熱分解によって析出する物質（膜）がどの様なものであるかを知ることを主な目的として、次にこの物質とNH_3との反応を調べることにより窒化ホウ素の析出過程に関する知見を得ようとするものである。

2.方法　TEBの熱分解膜をArとH_2をキャリヤーガスとして用い400℃~700℃の範囲でシリコン基板上に析出させた。析出した膜の内500℃で析出した膜についてNH_3との反応性を調べるため、２種類の実験を行った。まずこの 500℃でのTEBの熱分解によって得られた膜を、NH_3気流中で700℃~1000℃の間で熱処理を行った。次に同様に500℃で析出した膜をNH_3気流中で、500℃で析出に要したと同様の時間熱処理を行い、その後NH_3を雰囲気から除いて析出時に用いたキャリヤーガスの雰囲気でやはり600℃~1000℃の間で熱処理を行った。このようにして得られた析出物は膜厚を測定し析出速度を求めた。また赤外吸収スペクトルを測定し膜中に存在する結合を調べた。析出物の組成については EPMAによってホウ素、炭素、窒素の分析を行った。

3.結果　TEBの熱分解をArとH_2の雰囲気で行った場合、膜の析出速度の温度依存性は、400℃でAr、H_2雰囲気においてそれぞれ430Å/minと25Å/minと大きく異なっており、しかもAr雰囲気においては全体として温度の上昇に伴って減少し700℃では50Å/minになるのに対して、H_2雰囲気では600℃付近に約300Å/minの極大値を示し800℃で70Å/min程度になる、かなり異なった結果を示した。すなわち500℃以下の温度ではH_2中でのTEBの熱分解の方がAr中より熱分解が進むことが解かる。

Fig.1,2 にAr、H_2雰囲気でのTEBの熱分解により析出した膜の赤外吸収スペクトルについて、その熱分解温度の影響を400℃から700℃の間で調べた結果を示す。両スペクトルには1000~1400cm^{-1}の吸収は温度の上昇に伴って大きくなるが2800cm^{-1}のところの吸収は550℃以上では見られなくなる。しかしFig.2の2500cm^{-1}の吸収はAr雰囲気での熱分解膜には見られず、この位置にB-H結合による吸収があることから、熱分解によってエチル基が脱離したところに水素が置換していることが解かる。アンモニアとの反応については当日述べる。

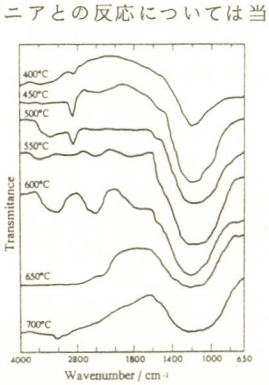


Fig.1 Infrared spectra of films deposited by pyrolyzing of TEB in Ar atmospher

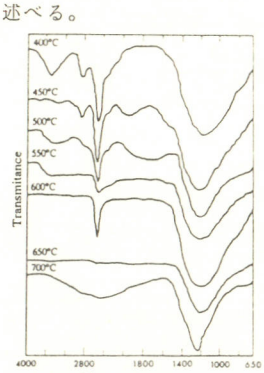


Fig.2 Infrared spectra of films deposited by pyrolyzing of TEB in H_2 atmospher

(1) K. Nakamura, J. Electrochem. Soc., **133** 1120 (1988)

1E17

マイクロ波プラズマＣＶＤ法によるダイヤモンド合成とそのモルフォロジー

（千葉工大）高谷松文，（日本製鋼所・中研）○坂本幸弘，三浦　毅

Diamond Synthesis by Micrpowave Plasma CVD and its Surface Morphology

M.Takaya*,Y.Sakamoto**,T.Miura**(*Chiba Institute of Technology,**Japan Steel Works Ltd.)

１．目的　近年、気相からのダイヤモンド合成が盛んに試みられ、各種合成法でダイヤモンドの生成が確認されている。その一つであるマイクロ波プラズマＣＶＤ法は無電極放電を用いている為に不純物の混入が少なく、また、装置構造も簡単であり長時間運転においても安定している等の長所がある。しかし、生成速度が遅いという短所も有する。本報告は、種々の反応ガスによる生成速度とその表面モルフォロジーについて調査したものである。

２．方法　ダイヤモンドの合成は、マイクロ波プラズマＣＶＤ法を用い、CH_4-H_2系，CH_4-O_2系，$C_2H_2-H_2$系、$C_2H_2-O_2$系及び$CO-H_2$系の反応ガス系を用いた。各種反応ガス系による代表的なダイヤモンド合成条件を表１に示す。生成物は、ＳＥＭによる表面観察，Ｘ線回折，ラマン分光分析，ＲＨＥＥＤによる評価を行い、更に、合成中のプラズマの発光分光分析も行った。

表1 ダイヤモンド合成条件

ガス系	原料ガス (SCCM)	希釈気ガス (SCCM)	C：H：O	マイクロ波出力 (W)	圧力 (Pa)
CH_4-H_2	CH_4：3	H_2：100	1.42：100：0	400	5.3×10^3
CH_4-O_2	CH_4：50	O_2：12	25：100：12	400	5.3×10^3
$C_2H_2-H_2$	C_2H_2：2	H_2：100	1.96：100：0	400	5.3×10^3
$C_2H_2-O_2$	C_2H_2：50	O_2：45	100：100：90	400	5.3×10^3
$CO-H_2$	CO：20	H_2：100	10：100：10	400	5.3×10^3

３．結果　生成物の代表的なＸ線回折パターンを図１に示す。立方晶ダイヤモンド（ＡＳＴＭ６－６７５）の［１１１］，［２２０］，［３１１］及び［４００］に相当するピークが認められ、生成物はダイヤモンドであることが確認される。図２は生成物のラマンスペクトルを示す。若干の非ダイヤモンド成分の混入も認められるものの、１３３２ｃｍ$^{-1}$にダイヤモンドに相当するピークが顕著に認められる。また、ＲＨＥＥＤパターンは、立方晶ダイヤモンドにほぼ一致する回折リングを示しており、ダイヤモンドであることが認められた。各反応ガス系によって、それぞれダイヤモンドの生成する炭素源濃度領域及びその時の生成速度，表面モルフォルジーは異なっていた。また、合成中のプラズマの発光分光分析を行った結果は、①各種反応ガス系でＨα，Ｈβの原子状水素の共通した発光が認められた。②炭化水素と酸素を用いた系では原子状酸素の発光が認められなかった。③炭化水素と酸素を用いた系でＣＯからの発光が認められた。④生成速度の速い系（CH_4-O_2系，$C_2H_2-O_2$系）では、生成速度に寄与するといわれるC_2[1]からの発光が顕著であり、更に、ＯＨの発光も認められた。以上の結果より反応ガス系によるダイヤモンドの表面モルフォロジー，膜質及び生成速度の違いがプラズマ中に存在するイオン，ラジカル等の違いによることが考えられる。

１）柴田隆行，太田進啓，藤森直治；ｐ．３８０，第５１回応用物理学術講演会講演予稿集

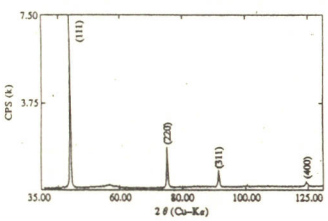


Fig.1 XRD pattern of synthesized diamond (Sub; Si)

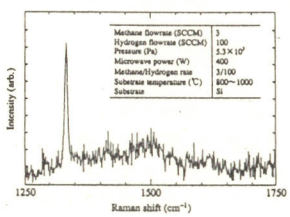


Fig.2 Raman spectrum of synthesized diamond

1E18

プラズマＣＶＤにより作製した非晶質炭素膜の評価

（関東学院大工，*ニコン）　○高井　治，高橋岳史，清水紘治，板垣　誠*，杉村博之*

Characterization of Amorphous Carbon Films Prepared by Plasma CVD

O. Takai*, T. Takahashi*, K. Shimizu*, M. Itagaki**, H. Sugimura** (*Kanto Gakuin Univ., **Nikon Corp.)

１．目　的　非晶質炭素膜は炭化水素類と水素との混合ガスを原料として，プラズマＣＶＤにより作製される。この膜は硬さ，耐摩耗性，潤滑性，光学特性，耐環境性等に優れ，光学部品，エレクトロニクス部品，機械部品等への応用が期待されている。しかし，作製膜には通常数ＧＰａの大きな圧縮応力があり，応用上問題となっている。本研究では，レーザ光の反射を用いた方法により基板のたわみを測定し，薄膜の内部応力を評価する新しい測定法により，非晶質炭素膜の内部応力を測定した。圧縮応力の低下をめざし，成膜条件と内部応力との関係を検討した。また，作製膜の水素濃度を求めた。

２．方　法　試料の作製は，平行平板電極方式の高周波プラズマＣＶＤ装置で行った。基板には，３０ｍｍ角のシリコン単結晶板を使用した。原料ガスには，メタンと水素との混合ガスを用いた。流量，混合比，圧力，ＲＦパワーおよび基板温度を変化させ，膜厚約１μｍの各種非晶質炭素膜を作製した。

内部応力の測定は以下のようにして行った。レーザ光をコリメータにより平行光にした後，円孔をあけた板を通し，試料に入射させた。入射光が試料表面で反射した像をスクリーン上で観察し，撮影した。円孔をあけた板としては，直径１．５ｍｍの孔をｘ軸，ｙ軸上に１０ｍｍ間隔で多数あけた板を用いた。スクリーンには１ｍｍ間隔で基準線を描いた。最初試料の位置に精度の良い平面鏡を置き，その反射スポットを撮影した。次に測定試料を試料位置に置き，その反射スポットを撮影した。両者の差より，スポットの移動距離を測定した。この移動距離より，計算により内部応力を求めた。

膜の化学組成はＲＢＳおよびＨＦＳにより決定した。

３．結　果　各種成膜条件を変化させ，内部応力を求めた。全ての条件下において内部応力は圧縮性を示した。メタン濃度を６％から８０％まで増加させると，圧縮応力もそれにともなって増加した。図１に基板温度と圧縮応力の関係を各メタン濃度において示した。メタン濃度が１０％のとき，１００℃を極小とした曲線になり，メタン濃度が２０％から８０％までは，基板温度が１００℃または２００℃で極大となる曲線となった。また，ＲＦパワーを３００Ｗから９００Ｗまで変化させたとき，圧縮応力は７００Ｗで極小となる曲線となった。作製膜の圧縮応力の最小値は１４０ＭＰａであり，メタン濃度２０％，圧力１０Ｐａ，ＲＦパワー７００Ｗ，基板水冷の条件で得られた。圧縮応力が小さくなるのは，①メタン量が少ないとき，②大きなパワーを与えたとき，③メタン量に依存する，ある基板温度のときである。作製膜の組成は，ＣとＨとであり，Ｈ量は２９－４１ａｔ％であった。

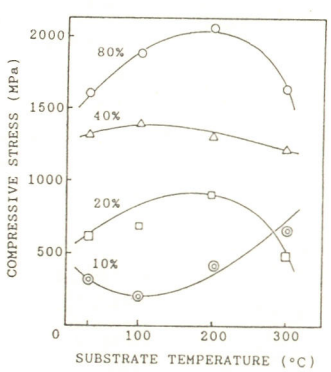


図１　基板温度と圧縮応力の関係

1E19

イオンプレーティング法によるＺｎ－Ｍｇ合金薄膜の作成と評価

名古屋大学工学部　○加藤和照、沖　猛雄

Film Characteristics and Deposition Condition in Reactive Ion Plating of Zinc-Magnesium alloy

K. Kato,T. Oki　(Faculty of Engineering, The Univ. of Nagoya)

1　緒言

近年、材料の耐食性に対するニーズは高まる一方である。そのため表面処理鋼板の需要が大きくなってきている。表面処理鋼板の中で代表的なものの一つがＺｎ系合金めっき鋼板である。このＺｎ系合金めっきの中には、Ｍｇを添加するものもある。

本研究では、ドライプレーティング法の一つである熱電子活性化方式のイオンプレーティング法によりＺｎ－Ｍｇ合金薄膜を作成し、膜組成及び蒸着パラメータによる耐食性の変化並びに薄膜のモルフォロジー、結晶配向性の変化を観察した。

2　実験方法

本実験では、熱電子活性化方式のイオンプレーティング装置を用いた。基板としては鋼板を用い、蒸発金属には、９９．９９％Ｚｎ並びに９９．９９％Ｍｇを用いた。得られた薄膜については、ＥＰＭＡにより組成を測定しアノード分極曲線をとり耐食性を評価した。さらに薄膜表面のＸ線回折、表面及び断面のＳＥＭ観察を行った。

3　実験結果

（１）　アノード分極曲線に対する組成と蒸着パラメータの影響

様々な組成と蒸着パラメータ下で作成された薄膜について、３％食塩水中で腐食生成物存在下でのアノード分極曲線を得た。組成による分極曲線の変化をＦｉｇ．１に示す。これによりＭｇを添加することで不働態保持電流値が低下している事がわかる。但し、その添加量には最適値が存在した。このようなＭｇ量の最適値は他の蒸着パラメータにも存在した。また組成を一定にして一つの蒸着パラメータのみを変化させた場合にも最適値が存在した。

（２）　モルフォロジーに対する組成と蒸着パラメータの影響

様々な組成と蒸着パラメータで作成した薄膜のモルフォロジーをＳＥＭ観察した。これによるとＭｇの添加により結晶粒の微細化がみられた。またバイアス電圧、アルゴンガス圧の増加は粒の微細化に効果があった。

（３）　配向性に対する組成と蒸着パラメータの影響

様々な組成と蒸着パラメータで作成された薄膜の配向性をＸ線回折法により調べた。

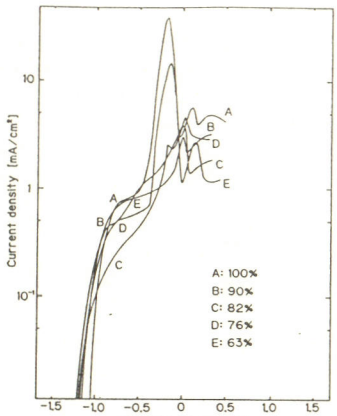


Fig. 1　Changes of polarization curves of Zn-Mg films deposited at different composition ,measured in 3% NaCl solution.

これより膜の配向性が各蒸着パラメータに依存する事がわかった。

4　結言

本研究により防食ドライめっきとしてＺｎ－Ｍｇ合金が有効であることがわかった。またＭｇ量、蒸着パラメータに最適値が存在することも明らかになった。さらに、この合金系での耐食性は膜のモルフォロジーや配向性と密接な関係を持つことが明らかになった。

1E20

酸素－アセチレン燃焼フレーム法によるＤＩＡＭＯＮＤ－ＬＩＫＥ　ＣＡＲＢＯＮ皮膜の生成

名古屋大学工学部　○吉川　博道　　沖　猛雄

Deposition of Diamond-Like Carbon Thin Film by C_2H_2-O_2 Flame

H. Yoshikawa,　T. Oki　(Faculty of Engineering,The Univ. of Nagoya)

1．緒言

ｉ－カーボン膜は、硬度、絶縁性、熱伝導性、化学的特性が優れており、ダイヤモンドに近い性質を有している。また、ダイヤモンド膜と比較した場合、より低温での生成が可能なため基板への温度の影響が少なく、加えてダイヤモンド膜が激しい凸凹を生じるのに対して表面が平滑である利点を有している　。

本研究では、酸素－アセチレン（O_2／C_2H_2）燃焼炎を用い膜を生成し、各種パラメータの影響について調べた。また、炎を移動させることにより大面積への成膜も試みた。

2．実験方法

基板には焼結ＳｉＣ（直径１３ｍｍ，厚さ３ｍｍの円盤状）を用い、水冷された銅ブロック（１０×６×３ｃｍ）の上に導電性樹脂材料ドータイト（藤倉化成株式会社製）を用いて接着した。トーチは酸素－アセチレン用の田中式（田中製作所製１０１Ｋ型）を用いた。　大面積への成膜は、２分ごとに数ｍｍトーチを移動させることにより得た。

また、実験時間は、基板をあらかじめ目標温度まで上昇させてからトーチを設置し、炎が吹き付けられた時点を実験開始として測定した。基板温度は銅ブロックの基板直下に取り付けたアルメルークロメル熱電対によって測定した。

基板上析出物はＳＥＭで観察し、Ｘ線回折、レーザーラマン分光分析法を用い組成の同定を行った。

3．実験結果

生成された皮膜には少なからずダイヤモンドが含有されていた。処理時間６０分における各基板温度でのラマン分光分析の結果を図１に示す。ここで１３３３ｃｍ$^{-1}$に見られる鋭いピークはダイヤモンドで、１５５０ｃｍ$^{-1}$付近のブロードなピークはＤＬＣである。これより基板温度が高くなるにつれダイヤモンドの比率が多くなることが確認された。また３００℃においては１５７５ｃｍ$^{-1}$付近に黒鉛のピークがみられた。Ｘ線回折においても基板温度が高くなるにつれダイヤモンドの結晶面の強度が強くなっていることより同様の結果を得た。またＳＥＭ観察により、基板温度の上昇と共に粒子としての成長がみられ、生成した膜の平滑性が失われる傾向を示した。

トーチを移動することにより得られた通常より広い面積の膜は、ＳＥＭ観察とラマン分光分析の結果よりほぼ均一な膜であることが確認され、比較的簡単にＳｉＣ上へ大面積の膜の生成が可能であることが解った。

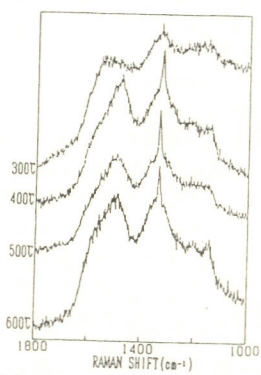


Fig.1　Raman spectra of the thin films deposited at various substrate temperatures.

1E21

亜鉛めっき層およびその酸化クロム処理層へのイオン注入効果

○高橋勝緒[1)]，M.S.Nikolova[2)]，関口敦[3)]，岩木正哉[1)]（理化学研究所[1)]，ブルガリア科学院物理科学研究所[2)]，東京理科大理工[3)]）

Effects of Ion Implantation on Electrochemical Properties of Zn- and Chromated Zn-electrodeposited Layer

○ K.TAKAHASHI[1)], M.S.NIKOLOVA[2)], A.SEKIGUCHI[3)], M.IWAKI[1)]

(RIKEN[1)], Inst.of Phys.Chem. Bulugalian Acad.of Sci.[2)], Sci.Univ.of Tokyo[3)])

1．目　的

亜鉛めっきは鋼板の腐蝕抑制に多用されており、その腐蝕抑制のためクロム酸化物を付与する表面処理方法がしばしば用いられている。本報では、このような電気化学的に活性な亜鉛めっき層や、その表面に付与した酸化クロム層に及ぼすイオン注入効果を検討した。

2．実　験

純鉄に数10μm厚の亜鉛を電着させた試料、および、その表面をクロム酸浴中での化学処理により酸化クロム層（淡黄色）を付与した試料を作成した。これに、Ar^+，N_2^+，およびO_2^+を加速エネルギー 150 keV，注入量 1.5－2 x10^{17}ions/cm^2 でイオン注入した。これら注入および未注入試料を電極として、0.5 M Na_2SO_4 水溶液中でサイクリックボルタンメトリー（CV）により、電気化学的特性を調べた。CV 測定前後の表層組成をX線光電子分光で測定し、また表面の形状変化を実体顕微鏡および電子顕微鏡により観察した。

3．結　果

図1に CV により測定した、亜鉛めっき層および酸化クロム処理層への窒素イオン注入の効果を示す。A，Bが亜鉛めっき層、C，Dがその酸化クロム処理したものであり、A，Cが未注入、B，Dが窒素注入した試料電極についての結果である。

-1.1Vより正の電位領域で、亜鉛のアノード溶解電流が見られるが、いずれの場合もイオン注入によりその低下が見られる。CV の電位掃引繰返しに伴い、亜鉛めっき-注入層は容易にアノード溶解するのに対し、酸化クロム層は溶解しにくい。

亜鉛めっき層に対するAr^+およびO_2^+注入は、アノード溶解の活性化をもたらす。また、クロム酸化層に対しては、Ar^+が活性化を、N_2^+，O_2^+注入が不活性化の効果を持つ。

これらの活性化は注入による表面層の粗れが主因であり、不活性化は、注入によりち密なクロム酸化層が形成されるためと考えられる。

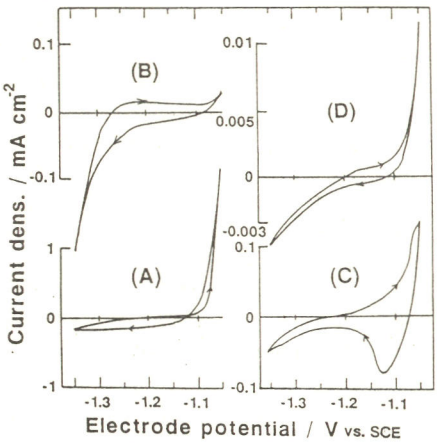


Fig.1 Cyclic voltammograms for Zn-electrodeposited with(B) and without(A) N_2^+ implantation, and chromated Zn with(D) and without(C) N_2^+ implantation in a 0.5M Na_2SO_4 aqueous solution. CV at the 3rd potential sweeps, sweep rate=10 mV/s.

1E22

Ｚｒイオン注入した鉄表層の組成解析

千葉工業大学[1)]，東京理科大学理工学部[2)]，理化学研究所[3)]
o高橋 淳[1)]，早川 利治[2)]，湯浅 真[2)]，関根 功[2)]，岩木 正哉[3)]，高橋 勝緒[3)]

Surface Characterization of Zr-implanted Iron

Chiba Inst. of Tech.[1)], Science Univ. of Tokyo[2)], RIKEN[3)]
J.Takahashi[1)], T.Hayakawa[2)], M.Yuasa[2)], I.Sekine[2)], M.Iwaki[3)], K.Takahashi[3)]

［　目的　］

イオン注入法により、基板材料表層に異種元素を埋め込むことは、材料の表層特性を制御する上で有効な方法となっている。我々は、鉄および鉄－クロム合金へZrを注入したときのアノード溶解抑制効果を調べ、その著しい効果を前回に報告した。今回は、注入層の組成をオージェ電子分光（ＡＥＳ）およびＸ線光電子分光（ＸＰＳ）により測定し、表層組成とアノード溶解抑制効果の関係を検討した。

［　方法　］

被注入試料に、純度99.9 % の純鉄を使用した。イオン注入は、Zrを加速エネルギ-100 keV，注入量1～10x10^{16} ions/cm^2，電流密度 約0.1 A/cm^2，真空度 約1x10^{-4} Pa，ターゲット温度 室温，で行った。注入層の組成解析のために、Zr注入した試料は、ＡＥＳ を用いて深さ方向濃度分布を測定し、また、その結合状態を ＸＰＳ を用いて測定した。なお、Zr注入した試料の鉄のアノード溶解は、サイクリックボルタンメトリー（ＣＶＭ）を用いて測定した。

［　結果　］

ＡＥＳ測定による、Zrを10x10^{16} ions/cm^2 注入した試料表層の深さ方向の組成分布を図 1 に示す。最大濃度は約20 % であった。表層にはZrの他にＣおよびＯが存在し、Ｏは最表面に、ＣはZr注入深さと同程度まで、かなりの量が混入していることがわかった。次に、Zrを6x10^{16} ions/cm^2 注入した鉄のZr$_{3d}$ に基づくＸＰＳスペクトルを図 2 に示す。最表面のピークは182.2 eV、注入層では179.2 eV であった。これらはそれぞれZrO_2、金属Zrを示すものと思われる。また、C$_{1s}$の結合エネルギーから、Ｃは注入層で金属炭化物として存在していると思われる。以上のことから、注入により試料表層はＦe-Ｚr-Ｃ三元系の準安定物質に改質され、鉄のアノード溶解が抑制されることがわかった。

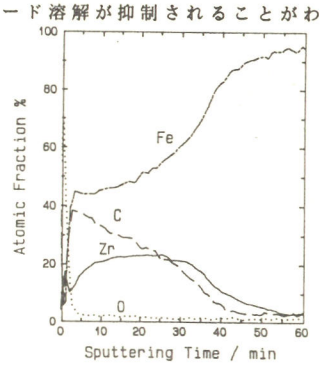


Fig. 1 AES depth profiles for 10x10^{16} ions/cm^2 Zr-implanted iron.

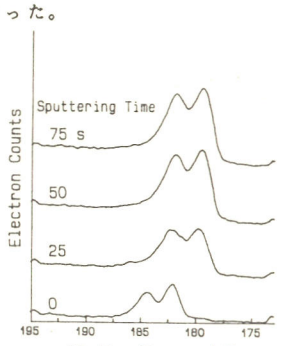


Fig. 2 XPS spectra of Zr$_{3d}$ for 6x10^{16} ions/cm^2 Zr-implanted iron.

窒素イオン注入したクロムの耐食性と表面構造

1E23 千葉工業大学　寺島慶一　峯岸知也　関根一夫　東洋製罐グループ綜研　松坂菊生

Relationship between Surface structure and Corrosion resistance of nitrogen implanted in Chromium.

K.Terashima*, I.Minegishi*, K.Sekine*, K.Matsuzaka** (*C.I.T., **Corporate Reseach & development Toyo Seikan Group)

1．緒言　金属表面の改質技術としてｲｵﾝ注入法が注目を集め、これまで多くの材料に対しての改質が試みられている。著者らは先に電析ｸﾛﾑ皮膜の耐食性及びｱﾌﾞﾚｯｼﾌﾞ摩耗に及ぼす窒素ｲｵﾝ注入の影響を報告した[1)]。本研究では遷移金属系窒化物の化学的安定性を検討する立場から、試料をｽﾃﾝﾚｽ鋼の重要構成金属であるｸﾛﾑを選定し、非酸化性酸溶液中での耐食性に及ぼす窒素ｲｵﾝ注入の耐食性と構造変化への影響を調査することを目的とした。

2．実験方法　試料は、純度99.9%以上の純Crを用いた。窒素ｲｵﾝ注入は、室温において加速電圧90keV、注入量は3×10^{17}～1×10^{18}個／cm^2とした。注入試料の電気化学的測定は、先に報告したのと同様である[1)]。電解液はｱﾙｺﾞﾝ脱気した常温の0.05MH_2SO_4を用いた。測定は、ｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘｰ法（以下CVMと略記）、電極電位掃引領域-0.8V~0V（SCE）、掃引速度200mV/minで行ない、CVM後の試料表面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。表面生成物の同定は、X線回折法（XRD)を用いた。また、窒素ｲｵﾝ注入材の深さ方向の分布は、ﾗｻﾞﾌｫｰﾄﾞ後方散乱分析法（RBS）で行なった。

3．実験結果　純Cr未注入材のCVMでは、-0.76Vからｱﾉｰﾄﾞ溶解の活性領域に入り、電位の上昇とともに電流密度が急激に増大し、-0.62Vにおいて900μA/cm^2に達した。さらに電位を上げていくと、電流密度は急激に減少し、その後-0.34Vで不動態電位領域に入り、0Vまで6μA/cm^2を保持した。次に窒素注入材では純Crに比べ自然電極電位および活性溶解電位が貴な値になり、活性溶解の電流が低下し、不動態化の臨界電流密度が３桁小さい。さらに注入材は-0.1~0Vまでの不動態域での保持電流が小さくなる点が純Crとは異なる。図１に窒素ｲｵﾝ注入材および未注入材のCVMで得られた電位掃引回数とﾋﾟｰｸｱﾉｰﾄﾞ電流密度との関係を示した。未注入材に比べ窒素ｲｵﾝ注入材では、15回のｻｲｸﾘｯｸでもわずかづつ電流が増加するのみであった。CVM後の試料表面をSEM観察したところ、未注入材は全面腐食形態であるに対して、注入材の表面状態は余り凹凸もなく、多少のﾋｯﾄが見られる程度で、腐食はほとんど進行しないと考えられる。X線回折の結果より、3~5×10^{17}ではCr_2N相、1×10^{18}の注入量ではCrN単相であった。図２にRBSによる窒素注入材の深さ方向分布を示す。全ての注入量で窒素濃度はｶﾞｳｽ分布を示し、最大窒素濃度は3×10^{17}で約30%、5×10^{17}で約42%、1×10^{18}では約59%であった。

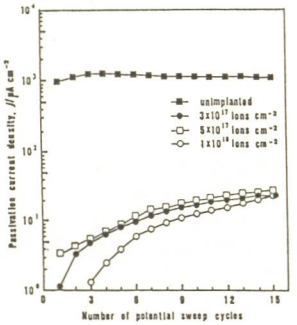


Fig.1 Relationship between the anodic peak current density and number of potential sweeps.

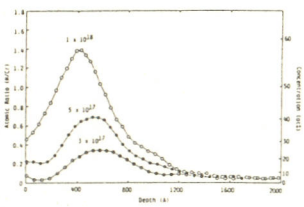


Fig.2 Concentration depth profiles for nitrogen implanted by RBS measurements.

1）寺島慶一，峯岸知也，松坂菊生，佐藤信行；金属表面技術，39，592（1988）

ゾル-ゲル法による機能性薄膜

特 1E24

(名大工)　平野眞一

Sol-Gel Processing of Functional Ceramic Films
S. Hirano (Nagoya Univ.)

1．目的

セラミックス膜は、基質の表面改質あるいは保護膜として、また、電磁気・光学特性を利用した機能性膜として数多くの工業製品に応用されており、今後も一層多くの分野で利用されるといわれている。セラミックス膜作成技術は、非常にバラエティーに富むが、本講演では、主に、高機能性セラミックスの合成法として注目されているケミカルプロセシングの一種であるゾルーゲル法をとりあげ、機能性セラミックス膜のプロセシングと評価に関する演者らの最近の研究成果を述べる。

2．方法

ゾルーゲル法は、主に、金属アルコキシド、有機金属化合物あるいは金属塩から生成する溶液またはゾルのゲル化とそのゲルの加熱によってセラミックスを合成する方法であり、組成の均一性の向上、組織の制御のし易さ、プロセス温度の低温化、機能の高度複合化、形状付与性などの点で優れた特徴を有している。

図1に、有機金属化合物を原料としたセラミックスの合成フローチャートを示す。演者らは、原料の一種である金属アルコキシド（金属をM，アルキル基をR，金属の価数をnとするとM（OR）nで表され、M－O－Cの結合を有する化合物）の反応を制御することによって、縮合中間体を経て、化学組成を制御した複合酸化物薄膜の低温合成が可能であることを見出した。

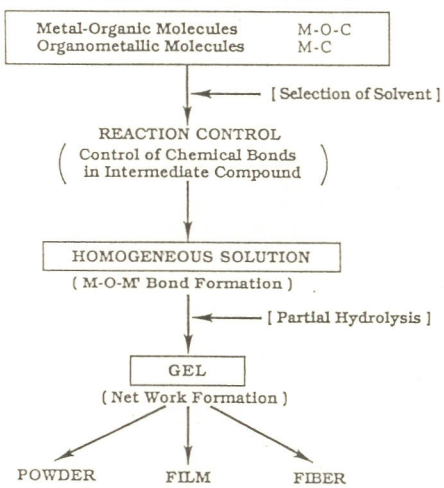


図1　機能性セラミックス膜のゾルーゲルプロセシング

3．結果

ゾルーゲル法を応用することによって、これまでに、数多くの膜作成またはコーティングが工業化されている。この方法は、大面積、複雑形状基質への均一コーティングにも適応できる特徴を有しており、窓ガラス材等への光学コーティングへの応用はよく知られている。類似した応用として、TiO_2 熱線遮断膜、ZrO_2保護膜、反射防止膜、TiO_2-SiO_2 ヘッドアップディスプレイ膜などがある。

ゾルーゲル法の特徴を利用することによって、最近合成が可能になった多成分系セラミックスの重要なグループはエレクトロニックセラミックスである。$LiNbO_3$（LN），（Pb，La）（Zr，Ti）O_3（PLZT），（Sr，Ba）Nb_2O_6（SBN），K（Ta，Nb）O_3（KTN）などの透明誘電体膜は、集積回路における誘電体としてのみでなく、不揮発性メモリーとして、また今後は電気光学素子、光スイッチ素子、光導波路素子としての応用が期待されている。さらに、この方法によって、電子伝導膜、エレクトロクロミック膜、超伝導体膜、触媒機能膜など各種の機能性膜を合成することができる。

例えば、$LiNbO_3$について、演者らは、中間化合物として$LiNb(OC_2H_5)_6$を合成した後、部分加水分解反応による縮重合過程を経て得たゲル膜を、水蒸気と酸素の混合気流中で結晶化することによって、２５０℃で均一な化学量論性の$LiNbO_3$結晶化膜の合成が可能であることを見出した。このプロセシングは他の多成分系セラミックスの合成にも有効な方法である。図2に、Si基板上に合成した$LiNbO_3$膜を、また図3に、強誘電性を表す$LiNbO_3$膜のD－Eヒステリシス曲線を示す。また、適切な基板の選択によって、配向成長した$LiNbO_3$膜の合成が可能となっており、その新しい応用が検討されている。

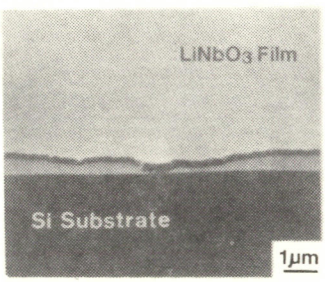


図2　Si基板上に合成した$LiNbO_3$膜の破断面写真

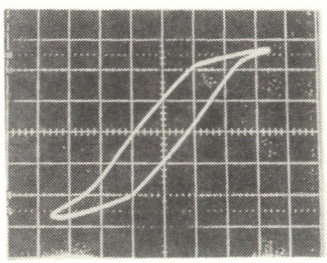


図3　Si（111）上に結晶化した$LiNbO_3$膜のD－Eヒステリシス

近い将来、このようなケミカルプロセシングによってつくられる機能性セラミックス膜の多くが実用化されることが期待されており、さらに、無機－有機ハイブリッド機能性膜の開発も進んでいる。

1，5－ジアミノナフタレン電解重合膜の電気化学的特性

1E27　（東京農工大学・東工大総合理工*・日本女子大**）○小山　昇、直井　勝彦、大坂　武男*、斎藤　美保**、中村　節子**

Electrochemistry of polymer film coated electrode prepared by electropolymerization of 1,5-diaminonaphthalene.

N.Oyama, K.Naoi, T.Ohsaka*, M.Saito**, S.Nakamura**

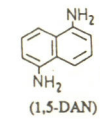
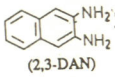
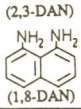
(Tokyo Univ. of Agr. & Tech, Tokyo Inst. of Tech.*, Japan Woman's Univ.**)

1.目的　これまでに我々は、様々なポリアミノ芳香族化合物の電解重合による薄膜被覆電極の作製及びその特性について報告してきた[1,2]。ここでは、ナフタレン環の1,5位にアミノ基を有する1,5-ジアミノナフタレン(1,5-DAN)の電解酸化重合により得られた薄膜被覆電極の電気化学的挙動について検討した結果を報告する。

2.実験　Poly(1,5-DAN)薄膜被覆電極は、20mM 1,5-DAN及び0.2M $NaClO_4$を含むアセトニトリル(AN)溶液中または、10mM 1,5-DAN 及び1M $HClO_4$を含む水溶液中で電位掃引電解により作製した。電気化学的測定は、$NaClO_4$を含む水溶液あるいはAN溶液中で行った。

3.結果　AN溶液あるいは水溶液中で作製した重合膜（それぞれ重合膜１、重合膜２とする）は、いずれも支持塩を含む酸性水溶液中で酸化還元応答を示した。pH1.0の水溶液中での式量酸化還元電位$E^{o'}$は、重合膜１では0.15V、重合膜２では0.37V(vs. SSCE)であった。二つの膜の浸漬に用いた水溶液のpHに対する$E^{o'}$のプロットからは、中性領域を除いていずれの場合もpHが増加するに従い、$E^{o'}$は負電位側にシフトすることがわかった。pH1～5の領域で、このプロットの傾きが重合膜１については約-60mV/pH、重合膜２については約-56mV/pHであることからこの領域ではどちらの膜も、膜の酸化還元反応にプロトンと電子が１対１で関与していると考えられる。また支持塩を含む非水溶液中においては、重合膜１は酸化還元応答を示したが重合膜２は示さなかった。この溶液中に、プロトン源としてCF_3COOHを加えると重合膜２からも酸化還元応答が観察された。重合膜１および２について構造の違いがあるかどうかについて検討した。

Table 1 Formal redox potentials ($E^{o'}$) and slopes of $E^{o'}$ vs. pH plots.

	Solution of polymerization	$E^{o'}$ /V vs. SSCE	Slope of $E^{o'}$ vs. pH plots* mV/pH
 (1,5-DAN)	20mM 1,5-DAN+ 0.2N $NaClO_4$/AN (film 1)	+0.15	-60 (pH 1-5)
	10mM 1,5-DAN+ 1M $HClO_4/H_2O$ (film 2)	+0.37	-56 (pH 1-5)
 (2,3-DAN)	20mM 2,3-DAN+ 0.2M $NaClO_4/H_2O$ (pH 1.0)	-0.20	-56 (pH 1-4)
 (1,8-DAN)	20mM 1,8-DAN+ 0.2M $NaClO_4/H_2O$ (pH 1.0)	+0.16	-65 (pH 1-4)

*0.2M $NaClO_4/H_2O$中で測定

1)K.Chiba, T.Ohsaka, Y.Ohnuki and N.Oyama, J.Electroanal. Chem., 219(1987)117.

2)N.Oyama, M.Sato and T.Ohsaka, Synth. Met., 29(1989)E501.

水溶液内平衡反応を利用した薄膜形成

1E28　神戸大学工学部　○出来成人、廣井　治、青井芳史、梶並昭彦、金治幸雄

Thin film formation by using the equilibrium reaction in the aqueous solution

S. Deki, O. Hiroi, Y. Aoi, A. Kajinami and Y. Kanaji (Kobe Univ.)

1. 各種材料の表面に機能性を賦与する方法には、材料そのものの特性を変化させる方法と、基材とは異なった機能性を有する材料にて表面を覆う方法がある。後者の方法は、主に表面特性のみで、バルク特性が要求されない場合、容易に基材に付加機能を与えるには、薄膜形成法が有用である。薄膜を形成させる方法には、スパッター、蒸着、CVD等の気相法が従来、主に用いられてきた。それらは、真空や基盤の比較的高温の加熱を要し、基材が制限される。また複雑な形状の基盤材料には均一な膜形成が困難であると言う欠点を有している。一方、液体、とりわけ水溶液を用いる膜形成法は、複雑な形状の基盤上へ、室温付近の比較的低温で析出させ得る可能性を有し、期待される製膜法である。　従来より広く用いられている湿式製膜法としては、電解、無電解メッキ法があるが金属薄膜に限られる。一方、化合物膜（層）の形成法として塗布法があるが薄膜化は難しい。水溶液から種々の機能性材料の薄膜を析出させる事が出来れば、表面の機能化プロセスとして興味深い。演者らは、溶液内平衡反応をずらすことにより酸化物を析出させる液相析出法（ＬＰＤ法）[1]の析出機構に興味を持ち、種々の化合物の液相析出法による薄膜形成を試み,SiO_2薄膜の析出機構などについて報告してきた[2]。今回は、種々酸化物の薄膜析出について報告する。

2. 市販のフルオロ金属酸塩又は、フルオロ金属酸を所定の濃度になるように２回蒸留水に溶解するか、あるいは、酸化物を市販の試薬特級フッ化水素酸もしくは、酸性フッ化アンモニウム水溶液に溶解し、反応原液とした。基板としては、スライドガラス（ソーダガラス）および無アルカリガラス（コーニング#7059）を主に用いた。基板をポリエチレン製容器内にて反応原液中に垂直固定し、遊離フッ素イオンの捕捉剤(F-eater)として硼酸あるいは、金属アルミニウム板を添加した後、恒温槽中で所定時間静置し製膜させた。反応後、水洗、風乾し、試料とした。生成薄膜は、ＳＥＭ、薄膜Ｘ線回折、ＩＲ、ＶＩＳ等の測定を行う共に、一部、物性についても検討を加えた。

3. $(NH_4)_2TiF_6/H_3BO_3$水溶液系からは、一部既に報告しているように、濃度領域によって干渉色を示す透明なTiO_2（アナターゼ）薄膜が得られ、エリプソメーター測定の結果n=1.922(l=632.8 nm)であった。SEM観察によると微粒子の集合体の形状を有しており、ブロードであるがＸ線回折の結果また、結晶性を示した。また、この試料については、平板流動電位測定によりゼータ電位を求めたが、膜生成による表面被覆が確認された。

V_2O_5-HF/Al系からは、茶褐色の薄膜形成が形成された。付きまわりも良好で、セラミックスの粒子表面も均一に被覆した。生成した薄膜は、比較的透明度が高く、ガラス板上では干渉色が認められた。ＳＥＭ観察によると、微少な粒子によって構成されており、脱水による体積収縮によると思われるクラックの生成が認められた。Ｘ線回折の結果、生成薄膜は、非晶質であった。 Si単結晶基板上に製膜した薄膜についてＩＲ測定を行った結果 、V=O、V-Oの吸収が認められた。400℃における焼成により、薄膜面内で結晶成長が見られ、安定な結晶膜薄膜となる。Ｘ線回折測定によりV_2O_5に同定された。また、この生成膜は、共存するアルカリ金属イオンを取り込み、ソーダガラス基板を用いた場合NaV_6O_{15}の生成が確認された。

In_2O_3-NH_4F·HF/Al系、SnO_3-NH_4F·HF/Al系からも膜析出が認められた。

［参考文献］

1)H. Nagayama, H. Honda and H. Kawahara, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2013,(1988)

2)出来　他、日化第56春季年会講演予稿集(1988)、日化第60秋季年会講演予稿集(1990)、日化第61春季年会講演予稿集(1991)など

1E29

パルス法によるイットリウムの電析

○今橋健二，森田昌行，吉本信子，松田好晴（山口大学工学部），芳賀正記（石原薬品（株））

Electrodeposition of Yttrium by Pulsed Current Plating

K.Imahashi, M.Morita, N.Yosimoto, Y.Matuda (Yamaguchi University), M.Haga (Isihara Chemical Co.Ltd.)

1．希土類複合薄膜は機能性材料として注目されている。優れた蛍光材料の一つであるY_2O_3：Eu薄膜を電析法で作製することを目的として、前報では、まず電析の基礎挙動を調べた。すなわち、Y^{3+}を含む有機非水溶液中でのカソード反応過程およびイットリウム電析のための基礎的条件について検討した[1]。本研究では、有機溶媒を用いた浴からのイットリウムの電析にパルス法の適用を試み、電析に及ぼすパルス条件の影響等を調べた。さらに、Y_2O_3：Eu薄膜作製と関連して、イットリウムとユーロピウムの複合浴からのパルス電析についても検討した。

2．溶媒には減圧蒸留したN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を、電解質塩にはYCl_3および$EuCl_3$(添川理化学(株))を用い、これらの所定量をアルゴン雰囲気のドライボックス中でDMFに溶解したものを電析用電解液とした。電析にはビーカー型セルを用い、カソード(作用極)には銅板を、アノード(対極)にはグラシーカーボン(GC)板を使用した。析出物の化学組成は、析出試料を塩酸で溶解し、溶液中のY^{3+}を原子吸光法により定量することにより決定した。析出物の組成および状態分析には、ＥＰＭＡおよびＸＰＳを用いた。

3．表１に、0.2 mol dm^{-3} YCl_3 / DMF 浴から矩形パルス電流を用いて通電電気量 2 C cm^{-2} でパルス電析を行った時の析出電流効率におよぼすパルス電流密度および duty cycle ([on time]/[on time + off time])の影響を示す。定常分極曲線の測定においては濃度分極は比較的低い電流密度ではじまり、直流電流を用いた電析の場合には、この濃度分極のはじまる電流密度以上では電析が起こりにくかった。一方、パルス電流を用いた電析では、off time の間に電極近くでの溶液の濃度回復が起こりやすいので、沖合い濃度に近い溶液からの析出が可能になり、直流電析の場合より見かけ上高い電流密度での電析が可能となった。このことは、duty cycle が小さいとき、つまり off timeが長いときに、より高い電流密度を印加することができたことからもわかる。しかしながら、パルス電流密度の変化に対して電流効率が最大値を示したことから、種々のパルスパラメーターを含めて、最適条件があるように思われる。パルス法により得た析出物のＥＰＭＡ測定の結果からは、析出物中に存在する元素としてYとOが検出された。また、ＸＰＳ測定結果からは、析出したイットリウムは主としてY^{3+}の状態で存在することがわかり、析出物の主成分は酸化物(Y_2O_3)であると推定された。一方、イットリウムとユーロピウムの複合浴からはパルス電析法によりイットリウムとユーロピウムが共析することがわかった。

Tabel 1　Current efficiency for Y deposition at various current densities

Pulse current density (mA cm^{-2})	Current efficiency (%)	
	On time : 100 ms Off time : 400 ms (duty cycle : 0.2)	On time : 100 ms Off time : 900 ms (duty cycle : 0.1)
0.2	14.65	3.48
1	20.87	15.17
2	34.84	19.16
5	11.95	27.03
10	8.49	3.83

Electrolyte : 0.2 mol dm^{-3} YCl_3 / DMF
Electricity passed : 2 C cm^{-2}

1）松田ら，'90 電気化学秋季大会講演要旨集 p.20 (1990).

1E30

構造転写法によるＰｔポーラス薄膜の作成（III）

（東京都立大学・工）　○西尾和之，益田秀樹，馬場宣良

Preparation of Microporous Pt Films by Template Method(III)

Kazuyuki NISHIO, Hideki MASUDA, Nobuyoshi BABA, Tokyo Metropolitan Univ.

はじめに　既存の規則的な細孔構造を有する材料と、ポジとネガの２段階プロセスを組み合わせることにより、ナノスケールでの微細孔構造を作成できる[1]。本報では、新しい手法として、樹脂の充填と、触媒核の転写を用いた高アスペクト比のPtポーラス薄膜作成についての検討結果を示す。

実験　直行細孔を有する材料としてAl陽極酸化皮膜(シュウ酸)、網目状細孔を有する材料としてポーラスガラスをベースとした。作成プロセスを図1に示す 厚さ約100AのPdを斜め蒸着し、皮膜表面への触媒核付けを行った。細孔にMMAモノマーを充填し、PMMAシリンダーを作成した。この時、触媒核もPMMA側に転写され、シリンダー構造の底部に触媒を有することになる。これにPt、Niなどの無電解析出を行い、PMMAを溶解除去してポーラス薄膜を得た。

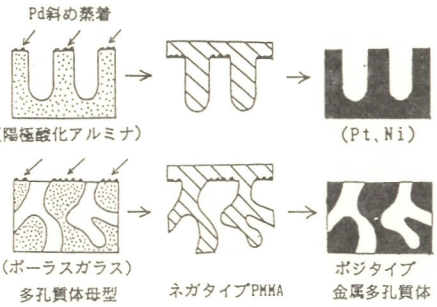


図1 ポーラス薄膜作成プロセス

結果、考察　図２に、陽極酸化アルミナをもとにして無電解析出によって得られたＰｔポーラス薄膜のSEM写真を示す。このような薄膜は、無電解析出可能な任意の金属で作成でき、また陽極酸化アルミナの細孔径、細孔深さを変えることにより構造の制御が可能である。また、金属析出を途中で中止させることにより、貫通孔を有するフィルター状ポーラス薄膜が得られた。図３にポーラスガラスをもとにして得られた多孔質構造(Ni)の電顕写真を示す。ポーラスガラスの様な網目状構も、２段階プロセスによって金属に置き換えられ、アスペクト比500以上の細孔を有する多孔質体が作成できることが確認できた。



図2 Ptポーラス
(陽極酸化アルミナベース)

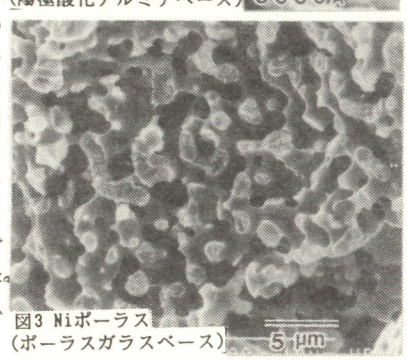


図3 Niポーラス
(ポーラスガラスベース)

1)益田ほか、表面技術、41、19(1990)電化第58回大会、P253(1991)

1E31

水面上に展開した単分子膜上への無電解メッキ（II）

（東京都立大学・工）　○益田秀樹，張　甲丹，馬場宣良
Electroless Plating of Metal Films on Long Chain Fatty Acid Monolayer Spread on Air/water Interface
Hideki MASUDA, Jia-dan ZHANG, Nobuyoshi BABA, Tokyo Metropolitan Univ.

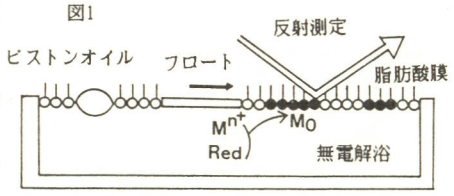
1．はじめに　気／液界面に展開した長鎖脂肪酸単分子薄膜に無電解メッキを行うことにより金属薄膜形成が可能なことを報告した[1]．この方法によれば，1)水面上に安定に保持された金属薄膜が得られるほか，2)表面圧等により脂肪酸膜の状態を変化させ，これを金属膜側に転写することにより金属薄膜の幾何学構造の制御が期待できる．本報告では，2種類の脂肪酸からなる混合膜系への金属無電解析出を検討した結果を示す．

2．実験　金属の無電解析出は，無電解メッキ液を入れたテフロン製トラフ上に長鎖脂肪酸を展開することにより行った（図1）．脂肪酸薄膜は，展開後撥水処理を施したガラスフロートを介し，ビストンオイルにより一定圧を加えた．無電解メッキ浴にはAg／ロッセル塩系，及びPb／還元剤系，長鎖脂肪酸としてステアリン酸およびオレイン酸を用いた．金属薄膜が形成される過程は，反射モードでの分光測定により，又，得られた薄膜の表面観察は走査電顕（JOEL6100）によった．

3．結果・考察

図2に水面上に形成されたAg薄膜を示す．ステアリン酸（100%）膜（図2a）では反応開始後約20minで表面に金属薄膜の形成が観測され，長時間の成長によりハンドリング可能な膜厚を有するAg箔が得られた．脂肪酸膜が存在しない場合にはAg分散微粒子が観察されるのみで均一な薄膜は観察されなかった．水面上での金属薄膜形成は，脂肪酸の混合比により析出速度及び均一性に違いが見られた（図2b）．

図1



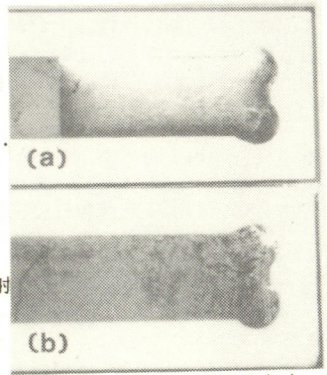
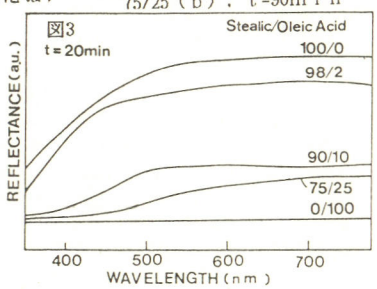


図2 ステアリン酸／オレイン酸=100/0（a），75/25（b），t=90min

図3に金属析出過程での反射スペクトル変化を示す．反応の進行とともにAgに対応した反射スペクトルが観測されるが，一定反応時間後の反射率変化は，混合膜中の脂肪酸の混合比に依存し，混合膜による金属薄膜の析出制御の可能性が示された．



1)益田ほか，表面技術協会第82回大会，p.123 (1990). Chem. Lett., 投稿中

1E32

ポリタングステン酸薄膜の光着色と、これを利用した位置選択性化学メタライジング

（横浜国大環境研）伊藤公紀、新倉宏、永園充、山岸和則、o村林眞行
Photocoloration of Polytungstic Acids and Its Application to Area-Selective Chemical Metallizing
Kiminori Itoh, Hiroshi Niikura, Mitsuru Nagazono, Kazunori Yamagishi, Masayuki Murabayashi, Inst. Environ. Sci. Technol., Yokohama Natl' Univ.

序．スピンコートと低温処理で形成できるポリタングステン酸（PTA）薄膜は、無機のUVレジストとして有用であり[1]、また屈折率が2.0以上と高く、光学材料としても興味深い[2]。最近我々は、還元剤を含むPTA薄膜が顕著な光着色反応を示すことを見いだした。現在、PTAの光硬化性と組み合わせた位置選択性化学メタライジング系を開発している。ここでは、これらの手法の基本的特性について述べる。

実験．W粉末とH_2O_2との反応溶液を80°Cで加熱し、その後乾燥させてPTA粉末を得た。スピンコート溶液は、PTA粉末0.45gと蒸留水1mlとから調製した。種々のアルコール蒸気中でPTA薄膜をUV照射することにより、あるいはグルコースなどを溶解させたスピンコート溶液から形成した薄膜をUV照射することによって、光着色を起こさせた。化学メタライジングには、通常のNi浴を用いた。

結果と考察．a.光着色　図1に、PTA膜の光着色の時間依存性の例を示す。光源は10W低圧水銀灯である。還元剤を含まないPTA膜は殆ど光着色を起こさない。これは、空気中でも光着色を示すWO_3などと異なる。吸収極大（880nm）における吸光度変化は、厚さ150nmの膜で1近くに達し、厚さ当りで比較するとWO_3の数十倍になる。これは、WO_3では反応が表面律速であるのに対し、PTAでは体積的に反応が起こるためであろう。着色は、$W^{6+}-W^{5+}$のCT吸収によると思われる。硬化させた膜では着色は1/10程度になる。メタノール蒸気中での光照射で誘導期が見られるが、グルコースを含む膜では着色の立ち上がりは速い。メタノール蒸気の出入りは速いので、メタノール蒸気の膜内拡散は誘導期の原因ではないと思われる。メタノールによって柔化した膜内では、消色剤となる酸素の拡散が速いためであろう。

b.位置選択性化学メタライジング　PTA膜の光着色と光硬化は並列して起こるので、光着色した部分は同時に光硬化しており、エッチングによって、着色したパターンのみを残すことができる。この着色パターンには還元力が蓄積されているため、適当な金属塩溶液に浸せば金属が析出する。従って図2のように、パターン上に析出させた触媒金属を用いて、位置選択性化学メタライジングを行うことができる。PTAはアルカリ溶液に溶解するので、現在のところ、中性あるいは酸性の浴を用いて、Ni金属パターンが得られている。

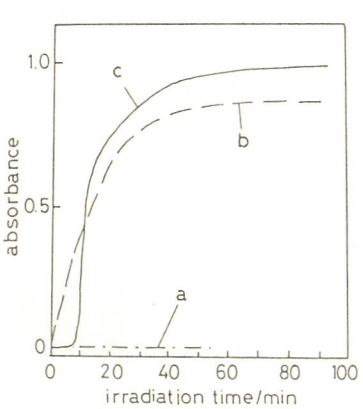


図1．PTA薄膜へのUV照射による光着色の時間変化　a)還元剤なし、b)グルコース（0.1g/ml）を含む膜、c)メタノール蒸気中

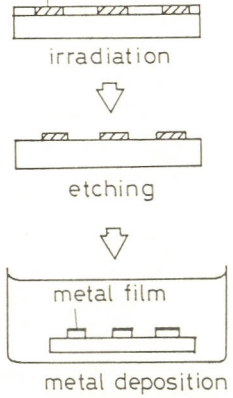


図2．PTA薄膜の光着色を利用した位置選択性化学メタライジング

1) T. Kudo et al., Inrog. Chim. Acta, 111 (1986) L27.
2) K. Itoh et al., Appl. Organometal. Chem., vol. 5 (1991), in press.

2E01

エレクトロクロミックな銅酸化物薄膜の電解析出

東京都立大学工学部　吉野隆子、砂山雅樹、益田秀樹、馬場宣良

Electrochromic Copper Oxide Film prepared by electrodeposition

T.Yoshino, M.Sunayama, H.Masuda, N.Baba (Tokyo Metropolitan Univ.)

1．目的　前報では、銅アンミン錯体溶液中からエレクトロクロミックな銅酸化物薄膜を電析によって生成したこと、およびこの薄膜がXPS,X-Ray回折の測定結果からCuOであることを述べた。　本報では、薄膜の電解析出に及ぼす1,2の考察と着消色における電解液の影響について報告する。

2．実験　前報[1]の最適条件より、0.005M $CuSO_4$-0.015M$(NH_4)_2SO_4$の混合溶液にConc.アンモニア水を用いてpHを9.4に調整した。この電解液中で作用極にNESA硝子（旭硝子製、2Ω/□）、対極にPt板を用いて、900mV(vs.SCE)で10-20min.電解を行なった。得られた薄膜は、走査型電子顕微鏡（JXA-6100P)にて表面観察を行ない、更にアルカリ溶液中（0.1M NaOH,NaF,NaCl,NaBr)でそれぞれサイクリックボルタモグラムとその時の500nmにおける光学濃度変化を測定し酸化還元挙動と色調変化を観察した。

3．結果　Fig.1は、アノード電極上に析出したCuO薄膜の表面形態を示している。薄膜は、ほぼ60nmの粒子がコロニーとなって凝集電析しているのが観察される。構造はきわめて多孔質である。エレクトロクロミック材料は、色の変る電池と考えられる。たとえば二酸化マンガン電池の場合に電析によって生成したMnO_2がもっとも優れた性能を示すことが知られているが、これは電析によって得られる多孔質構造と構造水を含む事であると理解されている。エレクトロクロミック材料として考えたときは、電解析出による多孔質構造は、メモリー時間の増加と応答速度の増加に寄与するものと考えられる。Fig.2は、アルカリ溶液中（0.1M NaOH,NaF,NaCl,NaBr)でのCuO薄膜の酸化還元挙動と光学濃度変化を示している。NaOH中では酸化還元反応が最も大きくそれに対応して光学濃度変化も大きくなった。NaOH,NaCl,NaBr中では茶色の濃淡変化を示したのに対して、NaF中では、茶↔黄色の変化を示した。酸化還元反応に対応するサイクリックボルタモグラムと光学濃度変化の対応は、アニオン種に依存しているように思われる。

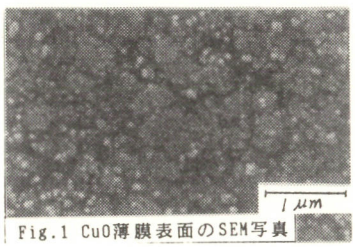


Fig.1 CuO薄膜表面のSEM写真

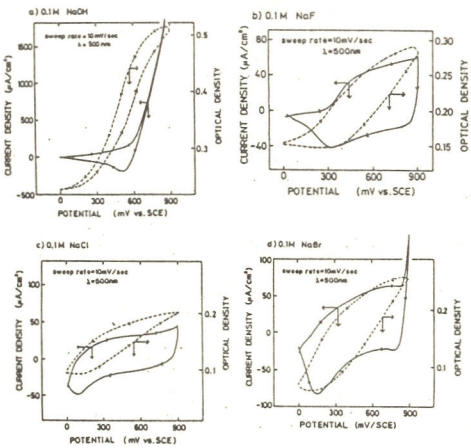


Fig.2 アルカリ溶液中におけるCuO薄膜のサイクリックボルタモグラムと光学濃度変化

文献　1）小鳴　吉野、馬場；９０年電気化学秋期大会要旨集　p.13

2E02

Ｎｉ系複合酸化物の電解合成

熊本大学工学部　○松本　泰道　・　佐々木　毅　・　本坊　壽吉

Electrochemical Synthesis of Nickel Complex Oxide

Y. Matsumoto, T. Sasaki, J. Hombo (Kumamoto Univ.)

1．緒言　電解液中に酸化物を構成する遷移金属イオン以外の金属イオン、例えばアルカリ土類金属あるいはランタノイド金属のイオンが共存すると複合酸化物膜を合成できる場合がある。例えば我々の研究室では固体電解質型燃料電池のカソード材料として有用な$LaMnO_3$および$LaCoO_3$膜や誘電体材料の$BaTiO_3$膜の電解合成に成功している。ところでNi酸化物はそのエレクトロクロミック特性や電極触媒活性を有する材料として注目されており、これらはNi^{2+}イオンを含んだ溶液を電解酸化することによって容易に作成できる。そこで本研究ではLa^{3+}, Ni^{2+}イオンを含む水溶液を電解酸化することによってLaとNiからなる複合酸化物の電解合成を試みた。

2．実験　酢酸ランタンおよび硫酸ニッケルの混合溶液（$[La^{3+}]$=0.25M, $[Ni^{2+}]$=0.025M)を電解液とした。試料極および対極に白金板を、また参照極にはAg/AgClを使用した。定電流電解および定電位電解によって酸化物を電析させた。得られた膜の分析をＸＲＤ，ＥＰＭＡ，ＸＰＳ，ＳＥＭ，ＩＲなどで行った。また、膜を塩酸に溶解した後、ＩＣＰ発光分析によって膜の組成を調べた。

3．結果と考察　定電位電解の場合、1.1 V以上の電位に於て酸化物膜が電極表面上に電析した。電解時における電流値は電解開始直後に一旦減少しその後徐々に増加して行った。電流値の増加と共に電極表面上では酸素の気泡が発生が観察された。この現象はY. D. Chenらの硫酸ニッケル水溶液からのNiO(OH)の電析の結果[1]に類似していた。ＩＣＰ発光分析によれば、酸化物はLaを含有していた。図１に1.2 Vの定電位電解における電解時間に伴う膜の組成の変化を示した。電解時間が増加するに従って膜中のLaの含有量が減少した。しかしながら、このLa/Ni比はLa-Mn, La-Co系の場合La/Mn, La/Co比が１以下であったのに対して非常に大きな値であった。また、その含有量は電解時の電位がより貴になるに従って増加する傾向にあった。

以上のように電解電位や電解時間によって膜の組成をコントロールできることが明らかとなり、適当な条件を選択することによって$LaNiO_3$やLa_2NiO_4と同一の組成を有する膜が作成できると考えられる。

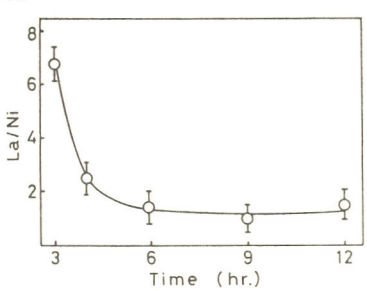


図１　電解時間に伴う膜の組成の変化

1) Yih-Wen D. Chen et al., J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 1447.

2E03

複合酸化物の電解合成におけるAg^+の添加効果

熊本大学工学部　○佐々木　毅　・　松本　泰道　・　本坊　壽吉

Effect of Ag^+ ion on Electrochemical Synthesis of Complex Oxides

T. Sasaki, Y. Matsumoto, J. Hombo (Kumamoto Univ.)

1．緒言　我々の研究室では液相からの複合酸化物膜の作成に電気化学的手法を用いる方法を研究しており、これまでのところ$Fe_{3-x}Li_xO_4$スピネル膜、$La_{1-x}Sr_xMnO_3$、$LaCoO_3$および$BaTiO_3$ペロブスカイト膜の電解合成に成功している。ペロブスカイト膜の電解合成の場合、室温で電析させた酸化物は非晶質であり、結晶化のために熱処理が必要であった。そこで、より簡便な合成のためには、熱処理を必要としない電析方法が望まれる。ところで、金属イオンを含む溶液を電解還元してメッキを行う場合、メッキ浴に別の金属イオンを少量添加することによって膜の性状などを制御できることがよく知られている。そこで、本研究では$LaMnO_3$の電解合成に於いて電解液中にAg^+イオンを添加して電解を行い、電析した酸化物膜の性状や組成に及ぼすAg^+イオンの効果について検討した。

2．実験　硝酸ランタンと硝酸マンガンの混合溶液を電解液としこれに硝酸銀を添加した。試料極および対極に白金をまた、参照極にはAg/AgClを使用した。定電流電解および定電位電解によって試料極表面上に酸化物膜を電析させた。析出した膜の分析をXRD、SEM、XPS、IR、TGなどによって行った。また、膜の組成をEPMAによって調べた。

3．結果と考察　図1に定電流電解($0.5mAcm^{-2}$)の際の電極電位の時間依存性を示した。曲線AおよびBはそれぞれ電解液中にAg^+イオンを添加したものと添加していないものを示した。電解液にAg^+イオンを添加した場合、電位プラトーは1.5 VでありAg^+を添加しない場合(1.1 V)にくらべてより貴にシフトしている。このことはAg^+イオンを添加して作成した膜の導電性がより低いことを示している。図2に電解液中にAg^+イオンを添加して作成した酸化物膜のX線回折パターンを示した。Ag^+イオンを添加せずに電解して得られた膜の場合は全く回折ピークが観測されず非晶質であったのに対して、Ag^+イオンを添加して作成した膜では図2に示す通り、複数の回折ピークが観測され膜が結晶化していることが判った。これらの回折ピークは$La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$および$Ag_7O_8NO_3$の回折ピークであると同定された。このようにLaは硝酸ランタンの結晶として非晶質のMnO_2中に取り込まれており、このような特異的な現象はAg^+イオンを添加したときにだけ観察された。

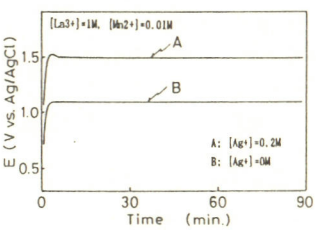


図1 白金電極電位の時間依存性

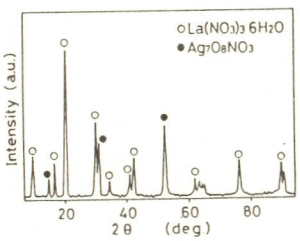


図2 酸化物膜のXRDパターン

2E04

過酸化ポリ酸から得られるMo/W混合系EC薄膜の特性

(東京大学生産研、日東電工*) ○日隈弘一郎、小笠原慶、高野早苗、斉藤史代*、岸本　昭、工藤徹一

EC Characteristics of Mo/W mixed oxide thin films derived from peroxo-polyacids

○K. Hinokuma, K. Ogasawara, S. Takano, F. Saito*, A. Kishimoto, and T. Kudo (Inst. of Ind. Sci., Univ. of Tokyo, *Nitto Denko)

1．目的　我々はこれまでに過酸化ポリタングステン酸（W－IPA）のスピンコーティング薄膜のEC特性について研究を行ってきた。また、モリブデンについても同様の過酸化ポリ酸（Mo－IPA）を得ることができ、そのスピンコーティング薄膜のEC特性についての報告を行った[1]。今回は、Mo－IPA薄膜の構造とEC特性との関係について考察した結果を報告する。また、MoとWの任意の混合比を持つ混合系過酸化ポリ酸（Mo／W－IPA）を合成し、そのスピンコーティング薄膜のEC特性について検討した結果についても報告する。

2．方法　Mo－IPA，W－IPA，およびMo／W－IPAの合成方法は以下の通りである。各種金属粉末を過酸化水素水に溶解，反応させ、過剰な過酸化水素を分解除去した後、乾燥固化させる。このIPAの水溶液を用い、スピンコーティング法によりITOガラス基盤上にIPA薄膜を成膜し、熱処理（室温～150℃）を施し電気化学セルに装着した。電解質は$LiClO_4$のプロピレンカーボネイト溶液（1mol/l）を用いた。また、IPAの構造を調べるためX線回折強度による動径分布関数の導出を行った。

3．結果　W－IPA薄膜は150℃程の熱処理で最適なEC特性を示し、熱によるEC特性の低下は180℃以上の処理で生じる。これに対しMo－IPA薄膜は100℃程の低温処理でもEC特性の低下が見られた。Mo－IPA粉末の動径分布関数の測定結果からも、100℃の熱処理によってW－IPAには見られない顕著な構造変化が見られた（Fig. 1）。W－IPAはWO_6が頂点共有した六員環を基本ユニットとするクラスター構造をとるものと考えられ熱的に安定であるが、Mo－IPAは一次元的なチェーン状モデルを考えることができ、熱により比較的容易に構造を変化させてしまうものと考えられる。MoとWの混合系IPAをもちいて混合比を任意に制御したIPA薄膜を得ることができた。この混合系IPA薄膜は熱分析や動径分布関数の結果からMo－IPAとW－IPAの混合物ではなく、新規な化合物であることが分かった。混合系IPAのEC着色膜は大きな吸光度を示し（Fig. 2）、また150℃の熱処理によっても特性の低下を生じなかった。EC特性は混合比によっても変化し、MoとWのモル比は1：1のものが最も良好であった。これは、混合比によってポリアニオン構造の安定性が変化するためであると思われる。

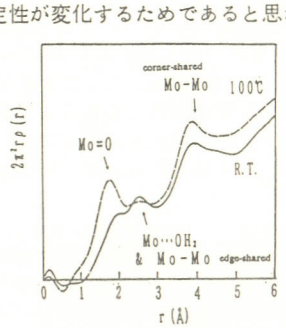


Fig. 1 Mo－IPA粉末の動径分布関数（RDF）

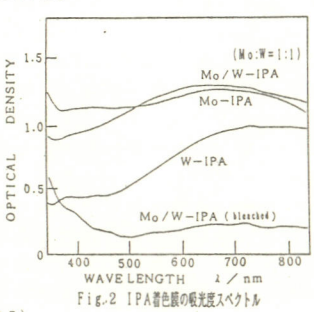


Fig. 2 IPA着色膜の吸光度スペクトル

1）電気化学協会第58回大会講演要旨集 p. 250（1991）

ＥＣＤ大型文字表示器

2E05

徳山曹達（株）　○篠原　仁、山本信幸、作田伸広、飯田喜哉

Large Size Electrochromic Display for Public Use

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

1、目的

ＥＣ物質としてWO_3を用いたＥＣＤ素子を屋外公衆表示に使用する場合、太陽光線中の紫外線によるＥＣ物質の着色（フォトクロミズム）が起こる。これは、WO_3が４００ｎｍ付近に光の吸収をもっているためであり、淡黄色の紫外線カットフィルターを用いなければ完全には抑制することができず、ＥＣＤ素子の表示品位上好ましくない。

我々は、電解質中に第３級アミンを添加することやアミン系の表面処理剤でWO_3表面を処理することによってこのフォトクロミズムをかなり抑制できることを見出だし検討を行ってきた。今回はこの結果について報告する。

2、方法

以下の方法にしたがってＥＣＤ素子を作製した。ＩＴＯ付きガラスにWO_3を真空蒸着によって成膜した表示基板上に電解質、対向電極、集電体をスクリーン印刷によって積層し、これをＩＴＯ付きガラスで挟み込み隙間を絶縁体で封止した。断面図を図１に示す。

電解質はポリエチレンオキシドに硬化剤としてポリエチレングリコールジメタクリレートを重量比にして２：１の割合で混合させたものに$LiClO_4$を１０重量％溶解させたペーストを使用し、これに第３級アミンとして２－ジエチルアミノエチルメタクリレートを０．２重量％添加した。WO_3の表面処理剤として３－アミノプロピルトリエトキシシランをディッピングによってつけた。作製したＥＣＤ素子にキセノン光を一定時間照射した。照射後のWO_3の着色を光パワーメーターで測定し未処理のＥＣＤ素子と比較した。また図２に示されるような吸収波長を持つ紫外線カットフィルターをWO_3上に取り付け同様の測定を行った。

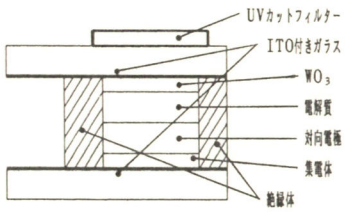


図1 ECD素子断面図

3、結果

電解質に第３級アミンを添加したＥＣＤ、WO_3に表面処理を施したＥＣＤは共に未処理のものと比べてフォトクロミズムが抑制されている。紫外線カットフィルターをつけたものも同様の結果となった。

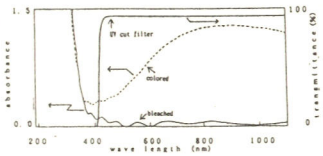


図2 紫外線カットフィルターの吸収波長

これは、紫外線照射によって発生したH^+が第３級アミン誘導体としてトラップされたためだと考えられる。

このような方法を用いることにより、ＥＣＤ素子の屋外使用への可能性が一段と高まったと考えられる。

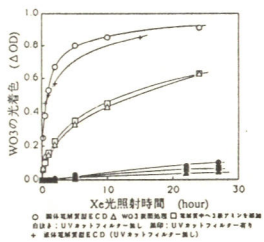


図3 ECDの光着色

アンチモン化合物蒸着膜を電解質とする透過型ＥＣＤ

2E06

（名古屋大学工学部）　○桑原勝美・山田　材・杉山幸三

Transparence-mode ECD Utilizing Antimony Compound Thin Film Electrolyte

K.Kuwabara, M.Yamada, and K.Sugiyama (Nagoya Univ.)

１．目的

アンチモン酸などの無機イオン交換体は大抵白色でプロトン伝導性を示す。著者らはこの特徴を利用してこれらを電解質とする反射型ECD について検討してきた。本研究では真空蒸着法によりアンチモン化合物透明薄膜を調製して透過型ECD を構成し、その特性を調べることを目的とした。

２．方法

アンチモン化合物としてアンチモン酸とリン酸アンチモンについて検討した。EC物質は酸化タングステン、対向電極は金である。抵抗加熱法によりITO ガラス上に酸化タングステン、アンチモン化合物、金の順に真空蒸着してECD セルとし、応答速度、しきい電圧、着消色サイクル特性などについて測定した。

３．結果

（１）アンチモン化合物蒸着薄膜　アンチモン酸は蒸着し易く、均一平滑な薄膜を調製できるが、膜厚の増大とともに金属光沢を帯びて不透明化してくる。一方、リン酸アンチモンは1000℃以上の加熱を必要とし、蒸着量や速度の適切な制御によって初めて良好な透明薄膜の調製ができた。蒸着膜は不定形で、その導電率は10^{-4}S/cm であった。以下はこの膜を用いたときの結果である。（２）矩形電圧印加時の光学密度(O.D.) ECD セルに±1.5V、0.5Hz の矩形電圧を印加し、紫外可視分光光度計(600nm) によってO.D.を測定した。着消色は1s未満で完了し、最高値の80% に至る時間を応答速度とすると、着色は約300ms 、消色は80ms以下となり消色速度の方が速い。この時の着消色注入電気量は2mC/cm²である。（３）印加電圧－O.D.特性　セルに対する印加電圧を低い方から上げて行くと1.2V辺りにO.D.値の急激な立上がりが認められ、この値以下の曲線部と急上昇後の曲線部の交点から、見掛けのしきい電圧を求めると約1.2Vとなった。（４）サイクル特性　±1.5V、0.5Hz の矩形電圧を印加すると、O.D.は数百サイクルまでは上昇し、1000回以上で落着き安定化してくるが、5000回近くなると着消色時の幅が狭くなった。サイクル初期におけるO.D.の着消色曲線に２段階の変化が認められ(Fig.1) 、この時のCV曲線はFig.2 のように２つずつの波が現れた。サイクル数が大きくなると次第に通常の波形となることから、初期と中期以降では反応機構に相異があることが示唆される。

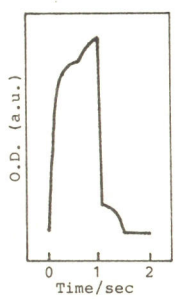


Fig.1 O.D. change at an early cycle.

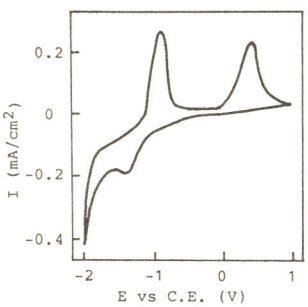


Fig.2 CV curve at an early cycle.

2E07

$ErHPc_2$／BaF_2／Au 型ＥＣＤの特性に及ぼす水蒸気の影響

名古屋大学工学部　○布目　潤、桑原勝美、杉山幸三

The Humidity Effect on the Behavior of $ErHPc_2$／BaF_2／Au ECD

○J.Nunome, K.Kuwabara and K.Sugiyama (Nagoya Univ.)

１．目的

これまでの著者らの研究により、$ErHPc_2$／BaF_2／Au型ＥＣＤは、高湿度雰囲気において、優れたＥＣ特性を示すことが明らかとなってきた。その理由として、雰囲気中の水分によるBaF_2電解質膜のイオン伝導性の向上や、BaF_2／Au界面での反応に水分が寄与していることなどが考えられる。本研究では、湿度を変化させた時の、ＥＣ特性の変化、および電解質膜の導電率の変化を詳細に測定し、雰囲気中の水分がＥＣ特性にどのように影響を及ぼすかについてを検討した。

２．方法

表題に示したＥＣＤセルは、ＩＴＯガラス上に、各々の膜を真空蒸着により作製したものである。湿度を制御するために、底部をNaOH水溶液で浸したガラス容器に、ＥＣＤセルあるいは抵抗測定用電解質膜を入れて密閉し、一定時間放置した。ＥＣ特性は、ガラス容器ごと分光光度計にセットし、±1.5V、0.25Hzの矩形電圧を印加し、665nmにおける吸光度(光学密度と定義)および電流波形を記録した。電解質膜の導電率は、交流法および直流法により測定した。

３．結果

(1) ＥＣ特性　Fig.1は、電解質膜厚1.6μｍのＥＣＤに±1.5V、0.25Hzの矩形電圧を印加しとた時の、光学密度変化および電流密度変化である。どちらも相対湿度のほぼ４剰に比例して増大している。このことより、電解質の膜厚が1.6μm程度のＥＣＤにおいては、ほぼ水蒸気で飽和した状態で、最も優れたＥＣ特性が得られることがわかる。

(2) 導電率　Fig.2に1.2～2.9μｍのBaF_2膜の導電率の湿度による変化を示す。1.2μｍと1.6μｍの場合では、導電率は湿度のほぼ３剰に比例して増大しており、大きな違いは見られない。このことは、1.6μｍ程度までは、水分が膜を均一に濡らしており、BaF_2のイオン伝導に寄与していると考えられる。しかし、2.9μｍの膜の場合は、導電率増大の度合が低い。この結果から、厚い膜では、水蒸気が膜の深部まで浸透出来ないため、導電性がある程度以上には向上しないのではないかと考えられる。

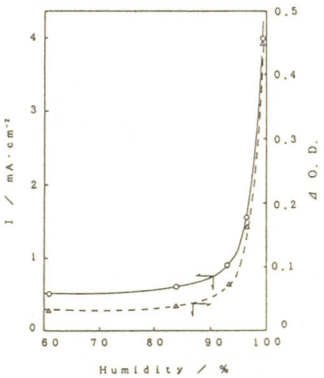


Fig.1 Current Density and Optical Density Change vs. Humidity

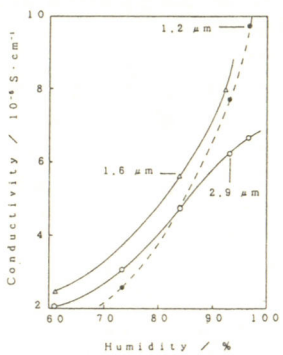


Fig.2 Conductivity vs. Humidity

2E08

フタロシアニン／有機絶縁体 ヘテロＬＢ累積膜の形成（Ⅱ）

日本大学理工学部：°鎌田義彦　加藤洋一　二戸康好　柴田昌行　山本寛　田中正一

Preparation of Hetero LB Films of Phthalocyanine/Organic Insulator (II)

College of Sci. & Technol. Nihon Univ. ° Y.Kamata, Y.Katou, Y.Nito, M.Shibata, H.Yamamoto, M.Tanaka

１．目的　エレクトロクロミック材料の中でも、とりわけ希土類ジフタロシアニン膜は多色の色変化を示すことで興味をもたれている。我々は、分子の配向制御が可能であり、単分子膜を逐次累積していく上で有利なＬＢ法を用いて、ＥＣ材料と他の機能性有機物をヘテロ多層膜化することにより、新しいタイプのＥＣ物質を形成することを目指している。

今回、ｔｔｂＬｕＨ（Ｐｃ）$_2$と非線形光学物質として注目されているパラニトロアニリンの長鎖誘導体との交互ヘテロＬＢ累積膜を形成したので報告する。

２．方法　用いた原材料は可溶性ターシャリブチル基の４つ付いたｔｔｂＬｕＨ（Ｐｃ）$_2$（三洋化成）とステアリル基のついたｐＮＡの長鎖誘導体（ｓｔｏ－ｐＮＡ）である。展開液としてクロロホルムとメシチレン（体積比３：１）混合液１０ｍｌにｔｔｂＬｕＨ（Ｐｃ）$_2$を５ｍｇ溶解したもの、そしてクロロホルム１０ｍｌにｓｔｏ－ｐＮＡとアラキジン酸（C_{20}）の混合物（モル比１：１）を１０ｍｇ溶解したものを用いた。後者を累積するとき、展開膜を安定させるため水相には$CdCl_2$を5×10^{-4}ｍｏｌ／ｌの割合で溶解した。

３．結果・考察　ｓｔｏ－ｐＮＡ：C_{20}の水面上での占有面積はπ－Ａ曲線より２１Å^{2}であり、ガラス基板上に累積したホモ膜はＹ型で、Ｘ線回折（ＸＲＤ）によればＣｄの面間隔は約６０Åであった。また、ｔｔｂＬｕＨ（Ｐｃ）$_2$の水面上での占有面積は１６０Å^{2}であり、ホモ膜はＺ型で、面間隔は約１９Åとなった。これよりヘテロ膜界面ではフタロシアニン１分子に約４分子のｓｔｏ－ｐＮＡが接することになる。

図１にヘテロ膜形成時の累積比変化示す。また、得られた膜の代表的ＸＲＤダイアグラムを図２に示す。ｓｔｏ－ｐＮＡは、Ｘ型的な傾向を示している。ＸＲＤピークから求められる面間隔約５１ÅはｔｔｂＬｕＨ（Ｐｃ）$_2$とｓｔｏ－ｐＮＡが各１層ずつ累積した構造に対応している。しかし、ｓｔｏ－ｐＮＡのホモ膜と比べると高次の回折ピーク強度は弱く、界面には乱れが存在している。また、再現性の点でもまだ改善すべき点は多く残されている。

前回報告したステアリン酸カドミウム塩ヘテロ膜の結果[1]と比べると、より安定したヘテロ膜が形成できることがわかった。得られた膜の諸物性については当日報告する。

最後に、ｐＮＡ誘導体を提供頂いた沖電気工業（株）基盤研　宮本裕生氏に感謝致します。

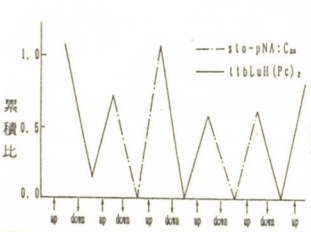


図１　ヘテロ膜形成時の累積比変化

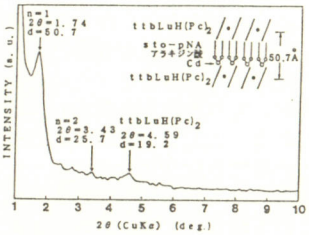


図２　ヘテロ膜のＸＲＤダイアグラム（各８層）

1)加藤、鎌田、二戸、山本、田中；1990年電気化学秋季大会講演要旨集，p16(1990).

バソフェナントロリン誘導体錯体薄膜被覆電極の電気化学的挙動

2E09

（東京農工大工） o 川瀬　一哉 ・小山　昇

Electrochemical Behavior of Iron(Ⅱ/Ⅲ)／Bathophenanthroline Derivative Complex Polymer Film Modified Electrodes.

o K.Kawase, N.Oyama (Tokyo Univ.of Agr.& Tech.)

（目的）鮮明な赤色を呈するEC材料としてトリス（バソフェナントロリン）鉄（Ⅱ）錯体を用いた修飾電極を以前報告した。[1] しかし消色速度が遅いなどの問題点があった。ポリカチオンを用いてこの錯体を電極上に固定した修飾電極は、酸化還元反応により可逆的に赤色、無色の色変化を示し赤色単独の表示材として有用である。そこで、この応答速度や成膜性・膜安定性などの問題を解決するために電解酸化重合可能な置換基として水酸基を導入したトリス（バソフェナントロリン誘導体(bphend)）鉄（Ⅱ）錯体を合成し、この薄膜被覆電極を作製した。本報告では、この電極のエレクトロクロミー特性及び電気化学的挙動について詳しく調べた結果について述べる。

（実験）配位子バソフェナントロリン誘導体及びその鉄錯体[$Fe(bphed)_3$] SO_4は文献[2]に従い合成した(Fig.1)。この錯体及び0.1M 過塩素酸ナトリウム塩を含む水溶液電解液を用いてITO電極上に電解酸化重合法を用いて薄膜を作製した。

（結果）0.1M 過塩素酸ナトリウム塩を含むアセトニトリル溶液中におけるバソフェナントロリン誘導体錯体薄膜被覆電極の酸化還元反応（FeⅡ/Ⅲ）に対するサイクリックボルタモグラム及び周波数－電位曲線をそれぞれFig.2に(A)及び(B)として示す。薄膜はアセトニトリル溶液中で Fe（Ⅱ）/ Fe（Ⅲ）に相当する可逆な酸化還元応答を示しその式量酸化還元電位は 0.99V(VS.SSCE)であった。印加電圧により Fe（Ⅱ）で赤色状態及び Fe（Ⅲ）で無色状態となりエレクトロクロミー特性の駆動が可能である。また Fig.2の(B)より酸化電流が流れるにつれて周波数は次第に減少することがわかる。これは、酸化に伴って膜内に過剰に生成する正電荷を電気的に補償するために膜内へ陰イオン(ClO_4^-)が挿入し、他方還元反応では取り込まれた陰イオンが膜内から放出することを示唆する。このとき酸化還元反応に伴う周波数の差（⊿ｆ）及び薄膜電極上での錯体の電気化学的活性サイトの濃度（Γ）との比較から、活性サイト当りに移動する陰イオンの質量 meqが評価できその値は 95.3 g/molであった。さらに、ポテンシャルステップ・クロノアンペロメトリー法を用いることにより膜中での電子移動の見かけの拡散係数（Dapp = 1.48×10^{-8} cm^2/s）を評価した。

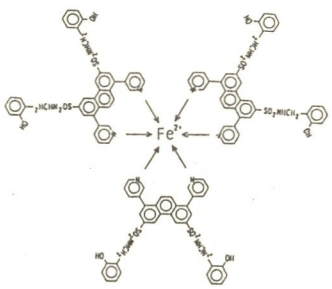


Fig. 1

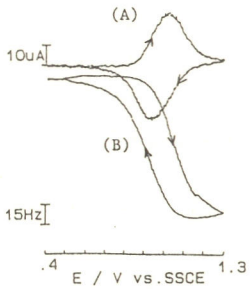


Fig. 2

Fig.1 Structure of [$Fe(bphed)_3$] $^{2+}$ complex.

Fig.2 Cyclic voltammogram and frequency-potential curve for [$Fe(bphed)_3$] $^{n+}$ polymer film coated quartz crystal electrode in 0.1M $NaClO_4$ acetonitrile solution. Scan rate: 5mv/s.

文献

1) N.Oyama, T.Ohsaka and M.Nakanishi, J.Macromol.Sci-Chem.,A24,375 (1987).

2)白井汪芳；第15回高分子錯体研究会講座要旨集 ,37,(1990).

特 2E10

アドバンスト・グレージングの課題

旭硝子（株）ニューガラス開発研究所　　永井順一

Towards Advanced Glazings Based On Electrochromics

Junichi Nagai,　Advanced Glass R & D Center, Asahi Glass Co., Ltd.

1．はじめに

アドバンスト・グレージングは、光学特性を自由に制御できる調光材料を窓に用いたもので、居住者のアメニティと太陽エネルギーの有効利用による省エネルギー効果が期待される夢の窓の総称である。ここでは　調光材料のひとつであるエレクトロクロミック(EC, Electrochromic)による調光窓について概観し、将来の展望を述べる。

2．調光窓の構造

図1～2は青色系統の発色を示す WO_3膜を用いた調光体の断面を示す。２つの透明電導膜(ITO)で、WO_3膜、電解質、対極（CE)を挟んだ構造が基本となる。図1は５層の薄膜を積層したもの、図2は電解質フィルムを２枚の基板で挟んだもので、２つのITO間に電圧を印加すると次式の反応：

(WO_3側) $xM^+ + WO_3(clear) + xe^- \Leftrightarrow MxWO_3(blue)$

(M=H, Li, Na)

(CE 側) $Mx(CE) \Leftrightarrow xM^+ + (CE) + xe^-$ or $(CE) + xA^- \Leftrightarrow Ax(CE) + e^-$

(A=OH, etc)

がおこり、可逆的な着消色が可能となる。透過率の変化を光学的密度差△ODであらわすと

$\triangle OD = \eta Q$　　（η：着色効率、Q：注入電荷量）

であり、典型的な電流型素子である。

フォトクロミック、サーモクロミック、液晶調光などの調光材料とＥＣの決定的違いは、光散乱を伴わずに且つ通電量で透過率を任意に制御できることである。

3．窓としての課題

EC調光窓の光学特性は、他に類をみないものがあるが、窓としては、大面積化と寿命という問題がある：

①大面積化：このような電流型素子では、ITOのIR-dropにより大面積になるほど応答性が遅く、面内での着色が不均一になりやすい。図３は各種サイズの調光体の透過率変化を等価回路によりシミュレートした結果である。いわゆるフルスケール(2x2m)の窓で、10分程度で透過率変化70% ⇔ 10% を期待しようとすると、ITOのシート抵抗R=1Ω/□が必要となり、低抵抗ITOの開発が必要である。

②寿命の問題：調光素子の駆動環境は、薄膜を用いたデバイスのなかでも極めて厳しく、太陽光の直射下で電極反応をせざるをえない。高耐候性材料の開発と寿命予測の手法の確立が必要となるだろう。

4．まとめ

図４には調光硝子を随所に使った未来の街角を描いてみた。まだ窓としては未熟なところもあるが、いずれ調光材料学が創設され、「人と環境にやさしい究極の窓」の実現を促進することを希望する。

【参考文献】

１）馬場宣良、山名昌男、山本寛編著：エレクトロクロミックディスプレイ、産業図書(1991)

２）C.M.Lampert and C.G Granqvist編著：Large-Area Chromogenics, SPIE, Vol. IS-4(1990)

３）金原粲編：薄膜－その機能と応用、日本規格協会(1991)

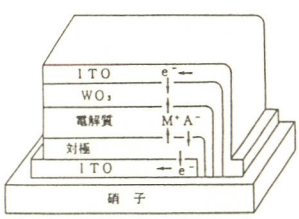


図1　薄膜積層型調光素子

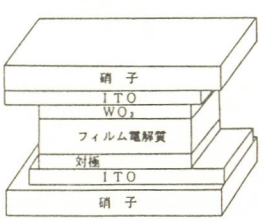


図2　ラミネート型調光素子

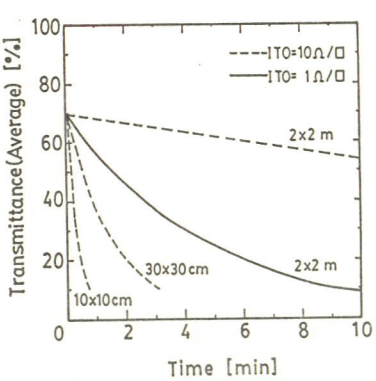


図3　調光素子の透過率変化

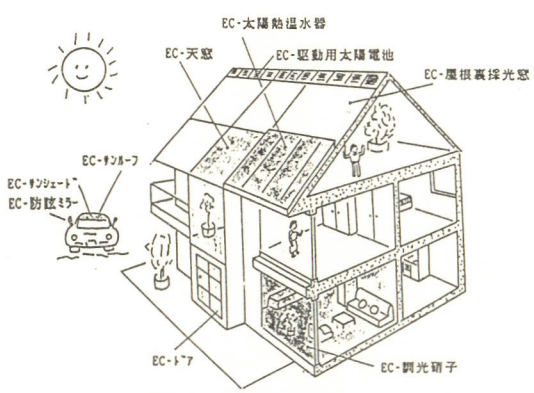


図4　調光窓の用途

特 2E17

電極表面反応の振動分光学的解析

東北大学工学部　大澤雅俊

In Situ Infrared and Raman Spectroscopic Studies of Electrochemical Reactions

Masatoshi Osawa (Faculty of Engineering, Tohoku University)

1. はじめに

サイクリックボルタンメトリーをはじめとする通常の電気化学的諸法だけでは電極表面で起こる全反応過程を理解することは困難な場合がある。赤外・ラマン分光といったいわゆる振動分光は、こうしたブラックボックスに文字通り"光"を当てることができる研究手段の一つである。その特徴は、(1) in situ 測定が可能である、(2) 情報分解能（分子識別能力）が高く、電極上分子の吸着構造ならびに配向状態の解析が可能、といった点にある。細かくみると、赤外とラマンにはそれぞれ異なった特徴があり、通常の振動分光でそうあるように、電極系に応用する場合でも互いに"相補関係"にある。ここでは、各々の特徴を例を挙げて紹介する。

2. ラマン分光

プローブとして紫外～近赤外光を用い、また水やガラスのラマン散乱が弱いので、電極系の測定手段として極めて有利である[1]。但し、一般に測定感度が低いのが泣き所である。これを補う方法として「共鳴ラマン効果」の利用がある。共鳴ラマン効果とは、分子の電子吸収帯に含まれる波長の光をラマン励起光源として用いれば、電子遷移に共鳴してラマン散乱強度が飛躍的に増大する現象である。一般には、Ar や He-Neレーザーを光源とした分光システムがほとんどなので、色素がその主な測定対象となる。紫外レーザーが利用できれば、ほとんどの分子が対象となる。また、例え可視領域に吸収を持たない分子であっても、電極表面に吸着して可視領域にCharge-transfer(CT)バンドが現れる場合もあり、可視光レーザーで共鳴条件となる。Fig. 1は、Pt 電極表面におけるヘプチル・ビオロゲンの1電子還元反応の時間分解ラマンスペクトルである。還元生成物は550nmを中心とする吸収を持つので、Arレーザの514.5nm光を励起光として用いた。5msという短時間の測定でも構造解析に十分なS/Nを持つスペクトルが測定できる。

ラマンの低感度を克服する第2の手段として、表面増強ラマン散乱（Surface Enhanced Raman Scattering : SERS）の利用がある。これは、Ag・Au・Cuなどの表面に吸着した分子のラマン散乱強度が、自由分子に比べて、10^4~10^8倍も増大する現象である。これを利用すれば、単分子以下の超微量吸着種の測定も極めて容易である。SERSの機構は現在でもまだ確定されていないが、金属表面の粗さによって入射光ならびに散乱光が増大する機構（電磁気学的機構）と、金属表面と吸着分子間でCTが起こり、一種の共鳴ラマンとなる機構（化学的機構）があると考えられている。通常の測定では、2つの機構が同時に作用した場合に強いラマンスペクトルが測定される。こうした機構の複雑さ故に、SERSには以下の様な問題点が生ずる。(1)適用できる金属が限られる。(2)分子の吸着が弱くCTが起こらない場合、あるいはCTが起こっても励起波長がCTバンドからずれている場合にはSERSは弱い。従って、スペクトルが観測されないといって、分子が電極上に存在しないとは結論できない。(3)レーザー光照射によって、光化学反応が起こる場合がある。例えば、銀電極に単分子吸着したp-nitrothiophenoleのニトロ基はCTに伴ってアミノ基に光還元される。こうした問題点にもかかわらず、SERSの有用性は動かし難く、要は使い方次第である。例えば、Ag・Au・Cuは重要なめっき材料であり、それらの析出過程の研究に有用である。また、(3) については、光電気化学という観点から、新たな展開が期待できる。

ところで、Fig. 1で示したように、時間分解測定が容易に行えるのがラマンの大きな特徴のひとつであり、反応の追跡には不可欠な要素である。ここでは、光電子増倍管からのシグナルのカウントにゲートをかけることにより時間分解を行っている[2]。マルチチャンネル検出器を用いても同様な測定ができる。パルスレーザーとの組み合せれば、psからnsの時間分解も可能で、電子移動過程の研究等で今後の発展が期待される領域である。

3. 赤外分光

赤外光を金属表面にすれすれに入射する高感度赤外反射法は、単分子吸着層から比較的厚い膜まで分析できるスタンダードな表面分析手段である[3]。電解液層を数μm程度に薄くすれば、これを電極系に応用することができ、Pt電極表面におけるメタノール酸化の際の被毒種の解析などで目覚しい成果を挙げている。また、修飾電極のキャラクタリゼーションにも有効である。例えば、Fig. 2aは、1M硫酸中のPt電極に吸着したCOのスペクトルである。一方、電極をナフィオン膜で被覆すると、b に示すように、高波数側に新たなバンドが現れる。電解液にNa^+などのカチオンを加えると、c に示すように、高波数側のバンドが減少する。ナフィオン膜中にPt微粒子を分散させても同じ結果が得られる[4]。COのピーク波数はpHの低下と共に高波数側にシフトするので、高波数バンドは、スルフォン酸基周辺にできる、カチオンが濃縮されたいわゆる"イオンクラスター"と接したPt表面に吸着したCOに帰属できる。この測定では、COを膜中の環境を調べるためのプローブとして用いているが、修飾膜自体の電気化学的挙動を直接調べることもできる。

赤外分光では、ラマン分光とは異なり、適用できる電極あるいは分子に対する制限が比較的少ない。但し、電解液層を薄くしなければならないという制約によって、電位分布が不均一である、拡散が妨げられる、といった新たな問題が生じる。従って、拡散過程を含む反応のダイナミックスを追跡する手段としては問題がある。

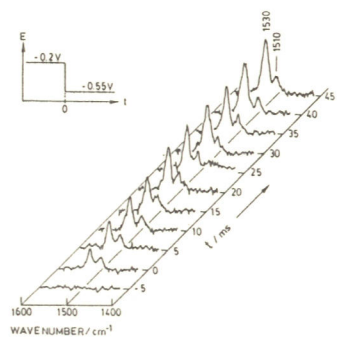


Fig. 1 Time-resolved resonance Raman spertra at Pt electrode during one-electron reduction of heptylviologen in 0.3M KBr solution. Time resolution was 1 ms. $\lambda_0 = 514.5$ nm (70 mW).

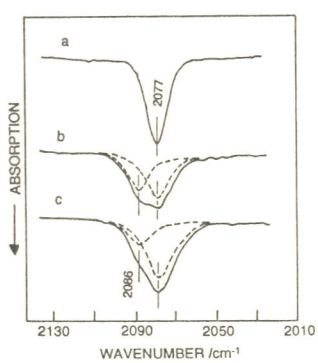


Fig. 2 Infrared spectra of CO adsorbed on bare(a) and Nafion-coated(b, c) Pt electrode in 1 M H_2SO_4. For spectrum c, 1 M Na_2SO_4 was added into the solution. E=0 V(Ag/AgCl).

4. おわりに

電極反応の研究手段として振動分光法が登場して十年以上になるが、他の分析手段に比べて、それほどの地位を占めるには至っていない。振動分光法の持つ高いポテンシャルを考えると残念なことである。その原因の一つに、測定の難しさがあるかと思われる。しかし、最近の装置の高性能化によって環境が変化しつつある。また、赤外分光でSERSによく似た現象がみられることが明らかになるなど、新たな発展が生まれつつある。

［参考文献］

[1] 大澤雅俊：表面技術、**41**, 34-39 (1990).　[2] M. Osawa and W. Suëtaka, J. Electroanal. Chem., **270**, 495-464 (1989).　[3] 大澤雅俊：ぶんせき、181-189 (1991). [4] M. Osawa et al., J. Electroanal. Chem , 270, 495-464

特 2E19

可視・紫外反射スペクトル法による電極表面反応の解析

横浜国立大学工学部　仁木克己

Study of Reactions on Electrode Surfaces using Electroreflectance Spectroscopy

Katsumi Niki, Department of Physical Chemistry, Yokohama National University

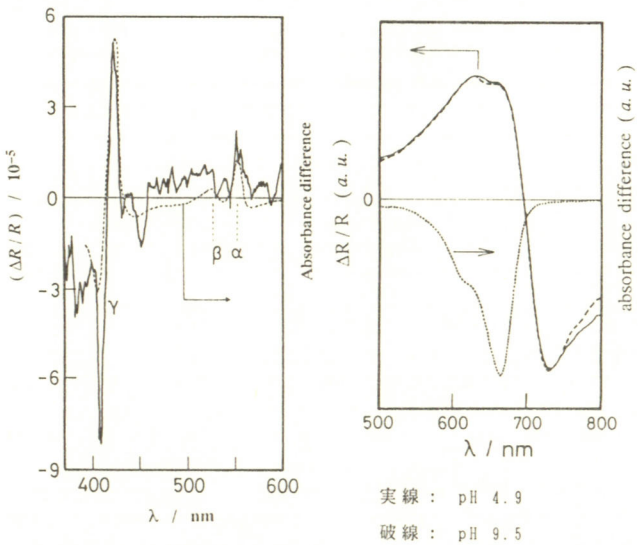
1．はじめに　電極電位に交流変調を与え、電極／溶液界面における紫外・可視領域の光吸収の交流変調に伴う変化を反射率の変化として測定する方法を可視・紫外反射スペクトル法（エレクトロリフレクタンス、ＥＲ）という。ＥＲ応答は、反射光強度の交流成分を反射光強度の平均値で割った値（ΔR/R）として定義される。ΔR/Rは実数成分と虚数成分とを持ち、単分子吸着層のＥＲ測定ではΔR/R = 10^{-5}かそれを上回る感度が必要となる。ΔR/Rを高感度で測定する方法、および、ＥＲスペクトル（ＥＲＳ：一定直流電位 E_{dc}でのΔR/Rの入射光波長λに対するプロット）とＥＲボルタモグラム（ＥＲＶ：λを一定にしたときのΔR/R の E_{dc}に対するプロット）[1] とから電極表面反応に関するどのような情報が得られるかについて述べる。

2．測定方法　光学窓つき３極式セル中の電極の表面に単色光を照射し、反射光を光電子増倍管で検出し、ロックインアンプでＥＲ応答を求めた。10^{-5}オーダーのΔR/Rを短い時定数で測定するためには、迷光の遮断、除振、高度に安定な光源を用いること、および、光電子増倍管印加電圧を負帰還制御して反射光の平均強度を一定にすることが必須である[2]。

3．ＥＲスペクトル　紫外可視領域に吸収帯を持つ酸化還元種が、電極表面に吸着している場合、あるいは、電解質溶液中に溶解している場合を考える。ＥＲ応答には、①電極自身の吸収変化、②吸着種または溶液種の酸化還元反応（ファラデー過程）による吸収変化（E''近傍でのみ観測される）、および、③非ファラデー過程による応答とがある。②の場合には、実際に電子授受反応している種の還元体の吸収スペクトルから酸化体のそれを差し引いた形のＥＲＳが得られる。③の応答としては、Stark 効果として知られるエレクトロクロミズム（吸着種の吸収スペクトルが電極表面電場によって変化する現象）による応答が報告されており[3]、その場合には、１次微分型吸収スペクトルが得られる。また、吸着種の可逆的脱吸着や配向変化も③のＥＲ応答を与え得る。

電極上に吸着したチトクロムのE''におけるＥＲＳは、図１に示すように、溶液中で測定した還元体の吸収スペクトルから酸化体のそれを差し引いて得られる差スペクトルに類似していた。類似の程度から、吸着した状態と native な状態との構造の比較ができる[4]。チトクロムの場合のＥＲＳと差スペクトルとの良い対応は、以下に述べる色素の例などから考えると、ペプチド鎖の存在により活性中心（ヘム）の表面電場による電子構造変化が小さいためであると思われる。

一方、パイロリティックグラファイト(BPG)電極上に吸着したフェノチアジン系色素の E''でのＥＲＳは、溶液中での差スペクトルとははっきり異なり、一見、Stark 効果による１次微分型に似ている。しかし、ＥＲ応答が零になるλが E_{dc}によってシフトしないこと、振幅の大きな方形波変調を用いてもスペクトルの形が変化しないことから、ＥＲＳは吸着種の差スペクトルに対応することがわかった。例えば、図２に示したように、メチレンブルー（MB）の場合、溶液中では無色である還元体が、BPG電極上に吸着した状態では強い吸収帯を持つことがわかった。なお、HOPG電極／MB溶液界面では、１次微分型でない非ファラデー過程によると思われるＥＲＳが得られている。



（左）図１　銀電極上に吸着したチトクロムｃ₃のＥＲＳ
（右）図２　BPG電極上に吸着したメリレンブルーのＥＲＳ
（図１の破線、図２の点線は溶液中での差スペクトル）

4．ＥＲボルタモグラム　電流－電位測定では大きなバックグラウンドのために反応がはっきり見えない場合（例えば、単分子吸着したチトクロム）でも、ＥＲＶでは明瞭なピークを得ることができ、ＥＲＶは非常に感度の高いボルタンメトリーであるといえる。最近の我々の研究で、②によるＥＲ応答が得られる電極において、ＥＲ応答の実数および虚数成分の両方を E_{dc}を掃引しながら測定することにより、速度論的なパラメータなど電子移動過程に関する多くの情報が得られることが明らかになった[1]。本方法では、光吸収特性が異なる反応種を区別できるので、触媒反応系や複合系の研究に強力な武器になる。既に我々は、２つの酸化還元対が同時に反応している場合に、おのおののＥＲＶを得ることに、λを選ぶこと、およびＥＲ応答の測定位相を選ぶことによって成功している。

［参考文献］ 1. Sagara et. al., *Langmuir* 7, 1005 (1991). 2. 相樂ら、分析化学、印刷中。 3. Pleith et. al., *Electrochim. Acta*, 31, 1001 (1986). 4. Sagara et. al., *Langmuir*, *in press*.

特 2E21

ＳＴＭによる配列制御分子性超薄膜の直接観察

（特）理化学研究所・国際フロンティア研究システム　原　正彦

Direct Observation of Ordered Organic Ultrathin Films by Scanning Tunneling Microscopy

Masahiko Hara (The Institute of Physical and Chemical Research)

１．目的

近年、走査型トンネル顕微鏡（ＳＴＭ）を有機分子系に適用するトレンドが起き、その報告件数も急激な上昇を示している。しかし、他の手法によっても解析されている表面構造の確かな半導体～金属系に比べ、有機分子系のＳＴＭ像は高電導性分子以外は不確かな内容が多く、誤認とも判別出来ない状況が未だに続いている。本報告では、基板表面で配列制御された有機分子性超薄膜を対象試料として、「確かな」有機分子系ＳＴＭ像に基づき、基板表面・界面の議論への展開を目指した研究の現状と問題点を述べる。

２．方法

有機分子系ＳＴＭ研究の中で、すでにＳＴＭが解析手法として位置付けされ、確かなＳＴＭ像から、議論が展開しつつある物質系の一つが液晶分子系である。これは、液晶分子が、ＳＴＭ観察で最も重要な要素である、基板表面において「２次元でオーダーを有する試料」を、分子自身の熱揺らぎによって、比較的容易に形成出来る物質系だからである。

本研究ではMoS_2単結晶基板上に液晶分子を吸着させた後、温度を変化させることによって拡散展開し、数分子層程度の膜厚を有する配列制御分子性超薄膜を形成し、観察対象試料とした。ＳＴＭ測定は定電流モードで行ない、高周波のノイズのみをカットする画像処理を行なった。

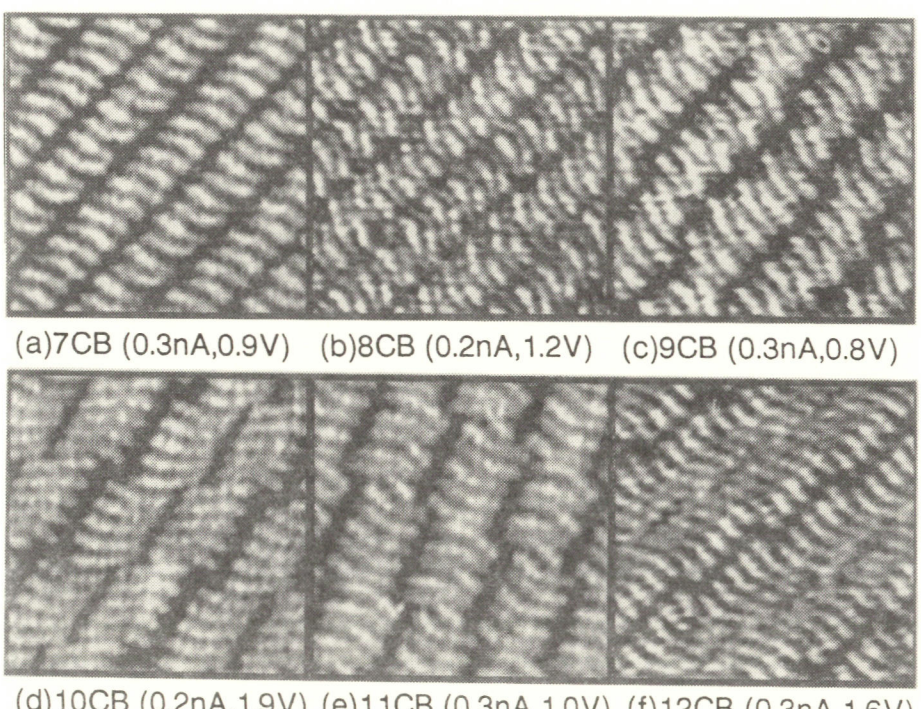
３．結果

下図に、MoS_2上に成長させたシアノビフェニル系液晶（ｎＣＢ：アルキル鎖長ｎ＝７～１２）のＳＴＭ像を示した。カッコ内は測定条件の定電流値と印加電圧値である。それぞれ、１０nm x １０nmのＳＴＭ像を示したが、棒状の分子が１分子ずつ規則正しく配列している様子がわかる。

基板界面近傍において液晶分子が基板の構造の影響を受けて、あるオーダーを持って配列したものをアンカリング構造と称するが、その詳細な議論はＳＴＭを用いてのみ検討出来る対象の一つである。特に、基板構造との関係や分子長の異なる同族列分子のシステマティックな検討では、超薄膜における相構造形成・相転移問題等の基礎物性についても、多くの新しい知見が得られるであろうと期待されている。さらに、反強誘電性液晶の配列構造の解明や、機能性を担う特異基、例えば不斉炭素やダイポールの直接観察も試みられている。

４．おわりに

基板表面における有機分子系、特にマクロ分子系のＳＴＭ観察には、まだ多くの問題が残されている。しかし最近、有機分子配列変化のリアルタイム観察等も始められていることから、ＳＴＭを用いた動的観察が一般的な手法になるのも時間の問題と考えられる。



図．MoS_2上のシアノビフェニル系液晶（ｎＣＢ：ｎ＝７～１２）のＳＴＭ像　（日立製作所日立研・岩壁 他との共同研究）

特 2E23

機能素子を目指した導電性高分子の機能化

京都大学工学部分子工学　　清水　剛夫

FUCTIONALIZATION OF CONDUCTING POLYMER TOWARD MOLECULAR FUNCTIONAL DEVICE

Takeo SHIMIDZU (Kyoto University, Division of Molecular Engineering)

１。はじめに

導電性高分子の機能は、次の４つに大別できよう。

（１）導電性有機材料としての電気伝導性

（２）共役分子構造に由来する諸機能

（３）機能分子の材料化のためのマトリックス

（４）極微細構造構築による量子機能材料

これらのうち、（１）は、導電性をもつ有機材料としての電気伝導性の向上を中心目的としている。（２）は、エレクトロクロミズムや、非線形光学機能など、共役分子構造にもとずく光学機能や光電子機能を研究対象としている。（３）は、分子の機能発現が分子の電子構造あるいは電子状態の変化にもとずくことから、その機能を温存して包埋し材料化できる唯一の導電性マトリックスとしての有用性を対象としている。（４）は、超格子、量子サイズ効果、さらにそれに由来する非線形光学特性など、極微細構造による材料機能の制御という近未来的研究である。

本講演では、導電性高分子の新しい研究分野であり、分子素子を指向した研究として（３）ならびに（４）に重きをおいて行なっている演者らの研究を中心に述べる。

２－１。機能分子の導入による導電性高分子の機能化

分子は多種多様であり、それぞれ分子固有の機能をもっている。この機能は、分子がもっている電子構造あるいは電子状態の変化や変位によって発現する。そのため、導電性高分子を数多い機能分子の材料化のためのマトリックスに用いることは、分子がもつ機能を的確に伝達、反映する材料の構築を示唆するもので、金属やセラミックスではできない分子の導入による分子材料を可能にする。

導電性高分子への機能分子の導入にはいくつかの方法があるが、電解重合による導電性高分子合成法は機能分子をドーパントとしてそれに導入できる容易な方法である。通常、ピロール、チオフェン、アニリンなどは、適当な溶媒ならびに電解質中、電解酸化重合において、アニオン性の機能分子をドーパントとして用いると、これが導電性高分子に分子論的に容易に捕捉されて、機能分子に由来する種々の機能をもった機能化導電膜を得ることができる。それらは、エレクトロクロミズム膜、光電変換膜、化学発光膜、レドックス触媒膜、センサー膜、荷電変換膜などとして、分子機能を発現する分子材料として得られる。

２－２。導電性高分子ＬＢ積層膜

導電性高分子の構造をを分子レベルでコントロールすることは、上述の機能分子の電子情報（機能情報）を適確に反映する導電性高分子マトリックスの超素子にとって重要な課題であるのみならず、極微細構造体そのものが発現する超異方性や量子機能などの新しい機能体への展開も期待される。

導電性高分子ＬＢ積層膜は、例えば、両親媒性の長鎖アルキルピロールを基板上にＬＢ法で数百層累積して、これを電解酸化重合して得られる。得られた積層膜の直流電導度は、膜面に平行方向で10^{-1}Ｓ／ｃｍ、垂直方向で10^{-11}Ｓ／ｃｍ　であり、１００億倍におよぶ異方性を示している。このほか、両親媒性導電性高分子から、あるいは、ポリアニリン誘導体やポリチオフェン誘導体にドーパントの両親媒性を工夫してＬＢ膜構築性を与えて、それらから異方性導電ＬＢ積層膜が構築できる。

２－３。電解共重合法による導電性高分子極微細ヘテロ積層体構築

超格子は江崎らによって提唱され、任意の方向に組成変調を与えて電子構造の有効次元数を減らした機能材料と定義でき、今日では、電子の波動関数を工学的に制御する波動関数工学（Ψ-engineering）などという言葉も生まれている。当初、半導体で成功を収めて以来、金属、さらには酸化物半導体へと展開され、その対象は有機材料にまで展開してきている。ここでは、導電性高分子を対象に、演者らの行なっているメゾスコピックマテリアルへの電気化学的アプローチについて述べる。

電解共重合法は、単量体には固有の酸化還元電位があり電位変化によって共重合組成を変え得るという、高分子合成化学の分野においても重要であるのみならず、それを基板の上に堆積させることによって、任意の導電性をもつ導電性高分子を任意の厚みのヘテロ極微薄膜積層として構築することを可能にする。例えば、ピロールやチオフェンの電位－重合曲線の違いを利用して、これらの混合溶液を電位走査制御のもとで重合することにより、ピロール -- チオフェン系共重合薄膜に５０Ａオーダーの組成変調積層構造やミクロ傾斜構造を、あるいは周期構造や非周期構造を構築することができる。

３。おわりに

導電性高分子の材料機能を最大限に反映させる方法として、その機能としての構造－物性相関が期待できる電気化学的手法を用いてのミクロ構造制御は、近年の材料工学に求められているメゾスコピックマテリアルとして超格子構造薄膜のみならず、次の目標である量子細線などの極微細構造、さらに分子素子構築へのアプローチとなると期待するところである。

特 2E25

吸着種の分子間相互作用によってボルタモグラム波形はどのように変化するか

東京工業大学 大学院総合理工学研究科　徳田　耕一

How does the shape of voltammograms vary with intermolecular interactions among adsorbed species ?

Koichi Tokuda, Department of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology

1．はじめに

サイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）は電極反応の概略を知るために最も広範に用いられているが，反応が吸着を伴う場合，得られる電流－電位曲線には，様々な特異な形状を示すものがあることはよく知られている。代表的な例として，白金単結晶面電極上における水素イオンの還元吸着波とその脱着波にみられる鋭いピーク，Ag^{+}, Cu^{2+}, Tl^{+}, Pb^{2+}などのイオンがPt, Auなどの異種金属表面に単原子層以下でアンダーポテンシャル析出(ＵＰＤ)する場合のピーク、金属錯体を固定した高分子膜被覆電極におけるレドックス電極反応の幅広い波などを挙げることができる。このような波形は，吸着分子間の相互作用によるためであると説明されている。どのような相互作用で特異な波形が生じるのかをここでは考えてみることにする。

一般には，電極反応は種々の過程から成立っており，溶液中に存在するレドックス対Ｒ/ＯのＲからＯへの酸化過程においてもそれらの吸着を含む場合は電極反応過程は少なくとも次の４過程を考慮する必要がある。

$(R)_{sol} \rightleftharpoons (R)_{ad}$　　吸着過程　　(1)

$(R)_{ad} \rightleftharpoons (O)_{ad} + n\,e$　　吸着種の電荷移動過程　　(2)

$(O)_{ad} \rightleftharpoons (O)_{sol}$　　脱着過程　　(3)

$(R)_{sol} \rightleftharpoons (O)_{sol} + n\,e$　　溶液種の電荷移動過程　　(4)

ここで$_{ad}$, $_{sol}$はそれぞれ吸着種と溶液内に存在する種を表す。以下では簡単のために，主として，単純なレドックス系Ｒ/Ｏが単分子レベルで電極表面にすでに強く吸着して（あるいは固定されて）いるとし，その電極反応が (2)式で表されるときのＣＶ曲線を扱うことにする。

2．相互作用のない場合のＣＶ曲線

電極反応(2)が可逆であり，吸着種分子間に相互作用がない場合のＣＶ電流(I)-電位(E)曲線は次式で与えられる。

$$I = I_p\,\mathrm{sech}^2(\zeta/2),\quad I_p = n^2F^2A\Gamma_T v/4RT \qquad (5)$$

$$\zeta = (nF/RT)(E - E^{\circ}{}_{ad}) \qquad (6)$$

ここで，$E^{\circ}{}_{ad}$は反応(2)の式量電位，Γ_Tは全吸着レドックス種の表面濃度，Aは電極面積，vは電位掃引速度であり，その他の記号は通常の意味をもつ。例えば，吸着種Ｂ（Ｂ＝Ｒ，Ｏ）の表面濃度Γ_Bと溶液内濃度c_Bとの関係が

$$\Gamma_B = \beta_B\Gamma_{Bs}c_B/(1 + \beta_O c_O + \beta_R c_R) \qquad (7)$$

で表されるときには，反応(2)の式量電位$E^{\circ}{}_{ad}$は反応(4)のそれE°とは次式で関係づけられる。

$$E^{\circ}{}_{ad} = E^{\circ} - (RT/nF)\ln(\Gamma_{Os}\beta_O/\Gamma_{Rs}\beta_R) \qquad (8)$$

また，ピーク半値幅は$3.53RT/nF$となる。

3．相互作用のある場合のＣＶ曲線

ところが多くの場合ＣＶ曲線は単純な式(5)(6)では表せず，Frumkinの吸着等温式と類似のパラメータによって相互作用を考慮した取扱いがBrownとAnson, Laviron, KakutaniとSendaらによって提出されている。これらの扱いは，各分子が自由に場所を交換し得るといういわゆるランダム近似に基づくものであるが，さらに，吸着種分子の配列の効果を考慮する取扱いはMatsuda, AokiとTokuda[1]によって提出され，それによるとＣＶ曲線は方程式

$$\begin{aligned}\phi &= -\mathrm{d}x_R/\mathrm{d}\zeta \\ &= -2\Lambda\{\cosh(W/2zRT)/\cosh(\Delta W^{\neq}/2zRT)\}^z \\ &\quad\times[4\{x_O/(\beta+1)\}\sinh\{(W+\Delta W^{\neq})/2zRT\} \\ &\qquad + \exp\{-(W+\Delta W^{\neq})/2zRT\}]^z\, x_R\exp\{(1-\alpha)\zeta\} \\ &\quad\times[1-(x_O/x_R)\{x_R(\beta+x_O-x_R)/(\beta+x_R-x_O)\}\\ &\qquad \exp(-\zeta)]^{z/2} \end{aligned} \qquad (9)$$

を解くことにより与えられる。ここで$x_R = 1 - x_O$は$(R)_{ad}$のモル分率，zは配位数，Wおよび$\Delta W^{\neq}$は相互作用エネルギー，

$$\beta = [1 + 4x_Ox_R\{\exp(2W/zRT) - 1\}]^{1/2}$$

$$\phi = I/(nFA\Gamma_T)(nFv/RT) \qquad (10)$$

$$\zeta = (nF/RT)(E_i - E^{\circ}{}_{ad}) \pm (nFv/RT)t \qquad (11)$$

$$\Lambda = k^{\circ}/(nFv/RT) \qquad (12)$$

k°は式量電極反応速度定数，αは移動係数である。またランダム近似は$z \to \infty$の場合に相当すること，これによって様々な形状のＣＶ曲線をシミュレートすることができ，速度および相互作用パラメーターを決定できることが明らかになった。

この結果の適用例として，非常に鋭いスパイク状のピークを示す水銀電極上に単分子層として吸着したヘプチルビオロゲンの反応の解析結果は本要旨集 2C03に示してある。

速度パラメーターΛ，αが波形に影響するのは勿論であるが重要なのはW，$\Delta W^{\neq}$およびzである。吸着種ｉ，ｊ[ｉ，ｊ＝Ｒ，Ｏ，≠(活性錯合体)]の間の相互作用エネルギーをW_{ij}とすれば

$$W = W_{OO} + W_{RR} - W_{RO}$$

$$\Delta W^{\neq} = (W_{O\neq} - W_{OO}) - (W_{R\neq} - W_{RR})$$

である。Wは熱力学的な相互作用パラメーターであり，$W > 0$であるということは，ＯはＯ同士，ＲはＲ同士で隣接しているほうがＲとＯとが混在しているよりも安定であることを意味しており，その場合にはＣＶ曲線は鋭いピークをもつ。逆に$W < 0$であれば，ＲとＯとが混在するときがより安定であることを意味しており，そのような場合に，１電子過程であっても２つのピークがＣＶ曲線に現れることがある。一方$\Delta W^{\neq}$は速度論的に働く相互作用パラメーターということができ，ＯＯから活性錯合体が生じるエネルギーとＲＲから活性錯合体ができるときのエネルギーの差であって，あまり大きくはない。

4．おわりに

今後はこれらのパラメーターの分子論的意味付けの方向に進めること必要であろう。

[1] H. Matsuda, K. Aoki and K. Tokuda, J. Electroanal. Chem., **217**, 1 (1987); **217**, 15 (1987).

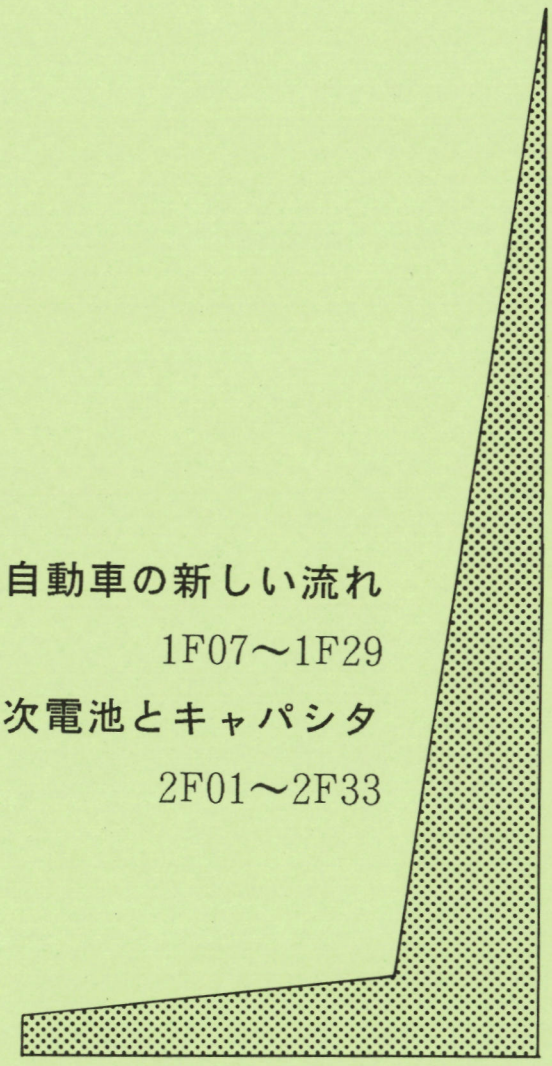
F 会 場

シンポジウム・電池と電気自動車の新しい流れ

1F07～1F29

シンポジウム・2次電池とキャパシタ

2F01～2F33



環境行政からみた電気自動車の新たな役割

特1F07

環境庁大気保全局交通公害対策室長　斉藤　照夫

New Role of Electric Vehicles for Reducing Environmental Pollution

T.Saito (Environment Agency)

電気自動車は、熱機関ではないので走行時に排出ガスをまったく出さず、レシプロエンジンのように燃焼爆発振動や機械振動がないため騒音が低いという特徴を持っており、従来から一定の評価を受けてきた。しかし、これまで環境行政の重点は、どちらかというと現在の主流であるガソリン車やディーゼル車の排出ガスをいかに低減するかという課題に置かれていた。そして、自動車産業は見事にこれをクリアしてきた。しかし、最近、電気自動車を環境保全の切り札ととらえ、将来の「環境にやさしい交通体系作り」の主役になるものとの期待が高まっている。

環境行政における電気自動車の評価の第一のポイントは、大都市の環境保全の切り札となるという点である。

大都市の二酸化窒素による大気汚染は、自動車一台毎の排出ガスを規制する単体規制を逐次強化してきたにもかかわらず依然として改善がはかばかしくない。このため、環境庁では、現在、地域全体の窒素酸化物の総量を抑制すべく最新規制適合車やより窒素酸化物排出の少ない車種への転換を内容とする法制度を検討中であり、次期通常国会に提案することとしている。

しかし、現在のガソリン車及びディーゼル車を主体とした自動車の排出ガス低減には技術的に限度があることから、将来の大都市の環境改善のためには低公害車の思い切った普及が切札として考えられている。世界的にも、米国カリフォルニア州は、大気汚染改善の見地から、１９９８年以降、一定の率で電気自動車を販売することを義務づけるに至っている。

平成元年１２月の、今後１０年程度の長期を見通した自動車単体規制強化のプログラムを示した中公審答申では、この低減目標が達成された場合でも、自動車交通量の伸びを勘案すると大都市地域における大気環境は環境基準に対してなお十分に改善されるものではないとの試算も併せて示されており、「自動車総体としての排出ガス低減の観点から、低公害車を大量普及させていくことが望まれる」としている。

このような状況の中にあって、電気自動車をはじめとする低公害車が自動車に起因する大気汚染の改善に一定の役割を果たせるような大量普及を図っていくことが急がれている。（例えば東京では窒素酸化物の約７割が自動車から排出されているが、その数％の削減のためには、東京都で数万台程度の電気自動車の普及が必要と見込まれる。）

また、大都市の道路沿道では騒音が環境基準を越え、住民から苦情が出る状況が続いており、自動車から発生する騒音の低減が求められている。早朝の牛乳配達用に電気自動車が３万台導入されている英国の例が示すようにように、騒音防止の上でも電気自動車の導入は有効である。

環境行政からの評価の第二のポイントは、地球環境保全からの観点である。

地球温暖化を防止するための国際的取組みが進んでいるが、世界の二酸化炭素の排出の４．７％（世界第４位）を占めている我が国としても、国際的な共通の努力の一環として、温室効果ガスの排出量の安定化を早急に達成する必要がある。その２割を占める自動車からの排出の安定化を図っていくうえで、走行中は二酸化炭素を全く出さず、発電と送電段階の排出を含めたトータルでみても排出量がガソリン車より少ない（環境庁の試算では、ガソリン車の約４０％）というメリットを有する電気自動車の導入は有効な手段である。政府が平成２年１０月に策定した「地球温暖化防止行動計画」では、「自動車部門を中心に、二酸化炭素排出の少ないエネルギーの利用を促進することとし、電気自動車等の導入を積極的に推進する」と定めている。

以上のような電気自動車に対する評価の高まりを踏まえ、電気自動車の大量普及を図っていくことが求められている。しかし、従来型車との価格差が大きいため需要が伸びず、需要が伸びないため生産体制が確立されず価格も下がらないという悪循環があり、これまで生産台数はそう増加を見なかった。

このような悪循環を断ち切り、低公害車の需要を拡大するためには、公共分野において率先して相当数の導入を図ることが重要であることから、政府は、平成３年度に公共業務に低公害車を導入する地方公共団体への新たな助成制度を次のとおり創設し、この助成制度を活用して本年度は自治体がかなりの電気自動車を導入した。

・環境庁では地方の公害パトロールカーや環境部局が使う車への低公害車の導入について今年度から助成

・自治省が自治体が低公害車を導入する費用を地方財政上手当できることとした。

・運輸省がハイブリッドバス導入調査について、公営バス事業者等に助成

今後は、民間も含めた電気自動車の大量普及に向けての社会環境づくりに向け、関係省庁で協力して、税制上の措置の大幅な拡充や低利融資制度の導入等の支援体制づくりに取り組んでいくこととしている。

電力業界からみた電気自動車

特 1F10

中部電力（株）電気利用技術研究所　副所長　　氏原　悦雄

Research And Development Of Electric Vehicle In The Electric Power Industry
Etsuo Ujihara (Deputy General Manager)　Chubu Electric Power Co.,Inc.

電気自動車（ＥＶ）は、エネルギー源の多様化・効率使用、電力負荷の平準化のみならず、大気汚染防止にも有効なため普及が期待されているが、現在の性能は、まだ航続距離が短く動力性能も不十分なため、普及していない。しかし、近年、地球環境保護や省エネルギーの観点から国内でのＥＶ開発がとみに活発になって、国や地方自治体もＥＶに期待を寄せており、電力会社としても研究開発を積極的に推進している。

1　電気事業におけるＥＶ開発の経緯と現状

昭和40年代から急激なﾓｰﾀﾘｾﾞｰｼｮﾝにより、排気ガス・騒音公害が社会問題化し、電気事業においては、環境保護や負荷平準化（夜間電力の有効利用）を念頭にＥＶ開発に着手した。昭和46年には、６か年計画で国の大型ﾌﾟﾛｼﾞｪｸﾄにＥＶが取り上げられ、産官学一体で軽自動車から路面バスに至る５車種13台のＥＶ開発がなされたが、コストや電池性能の面で実用に至らなかった。その後、昭和51年に（財）日本電動車両協会（電力９社が参加）が設立され、軽自動車を中心とした開発とリースによる普及活動が開始された。電力会社は、改造ＥＶ、外国製ＥＶなどの評価研究やＥＶが適用可能な近距離用途の試作車を独自開発しての実用評価を行い、中部電力においても、５台の業務用改造ＥＶの試作や英国製「ﾍﾞｯﾄﾞﾌｫｰﾄﾞ」の実用評価や、電気ｽｸｰﾀ、超小型車「ﾄﾞﾘｰﾑﾐﾆ」、ｵﾘｼﾞﾅﾙ設計の小型バンなどの独自開発を行ってきた。なお、国内におけるＥＶの普及状況は、下表のとおりである。

国内におけるＥＶの普及状況

車種	国内［平成1年度調査］
オンロード車	
三・四輪車	959台
二輪車等	105台
オフロード車	
ゴルフカー	約 1,300台
遊覧車	約 200台
ﾌｫｰｸﾘﾌﾄ等	約 12万台
ゴルフカート	約 12万台

注　全国の車両普及台数　約 6,000万台

電気事業（当社）［平成3年3月末］
オンロード車　84　(11)
オフロード車　55　(11)
研究用 8　(4)

（日本電動車両協会資料による）

2　ＥＶ普及の効果

（１）エネルギー源の多様化、有効利用への貢献

ＥＶが利用できる動力源は、火力、水力、原子力などいろいろな種類のエネルギー源が利用できる。

またＥＶとガソリン車のエネルギー効率を原油レベルから比較すると

ＥＶ：18%、ガソリン車：13%

であり、エネルギーの有効利用に貢献できる。

［エネルギー総合工学研究所「電気自動車用電池調査報告書」より］

（２）ＥＶ代替による電力需要増、負荷率の向上

中部電力管内のＥＶ化対象車種の20%をＥＶ化（全車種の 8%）したとして試算すると、

→年間電力量は34億kWh 増加

→年負荷率で 2.4%向上

（３）大気汚染抑制効果

東京都における電気自動車の普及によるNO_x排出減少量（2010年を想定）

車種	排出割合	ＥＶ普及率	減少量*
軽乗用車	1.2	38	0.46
一般乗用車	26.9	17	4.57
ＬＰＧ乗用車	7.8	0	0
軽・小型貨物車	27.0	42	11.34
普通貨物車	28.1	18	5.06
バス	4.0	50	2.00
特殊車	5.0	20	1.00
合計	100.0	24	24.43

注：減少量＝排出割合×ＥＶ普及率

（単位：%）

［エネルギー総合工学研究所「電気自動車の導入とその社会、環境・エネルギー的インパクトの研究」報告書より］

3　ＥＶの課題

ＥＶは、前記のとおり優れた利点を持っており今後の普及が期待されるが、現在のＥＶには、性能において、一充電走行距離・最高速度・加速登坂能力の向上、取扱性では、荷物積載量の拡大、エアコン装備による快適性の追及、充電・補水等のメンテナンス容易化、電池残存容量計の高精度化など実用面での多くの課題があり、電池性能の高性能化が望まれている。また価格も、現在高価（ガソリン車の３倍以上）なため、まず計画的導入により製造コストの低減を図り、現在の性能レベルでもＥＶが適用できる分野を探してそれに適した車両開発を行うことにより着実な需要の創出が必要である。

4　電気事業における今後の展開

電力会社は、これまでＥＶ普及のための先導的な役割を果たすべく努力してきた。

今後の展開は、

- ＥＶの実用性向上のための研究を更に進める。
- 開発したＥＶは自ら積極的に業務用車両に導入して評価し、社会に有効性の認識を確実に定着させるべくＰＲしていく。
- ＥＶの本格的普及のため、インフラ整備（充電スタンド、電池交換、点検整備など）への支援や深夜電力利用のための制度化などの施策を進める。

など、さらにＥＶ普及に向けて取り組み、エネルギーの効率使用等に貢献していく。

特 1F17

トヨタにおける電気自動車開発

開発企画部　大川正尋

Development of Electric Vehicle in Toyota MotorCorpolation

Masahiro Okawa R&D Planning Div.Toyota Motor Corpolation

1.まえがき

電気自動車は環境問題の改善、エネルギー源の多様化の観点から実用化が期待されてきているが、性能・コスト等で改善すべき課題が多く、限定用途を除き本格的に普及するには至っていない。

しかしながら、環境問題がクローズアップされてくる中で不十分な性能を認めつつ、早期に電気自動車を普及させようという動きが強まりつつあり、自動車メーカー各社もこれに応えるため鋭意開発を進めている。

ここでは、トヨタ自動車における電気自動車の開発状況の概要について紹介する。

2.電気自動車の位置付け

環境問題は大都市域の環境問題と地球的規模の環境問題に大別される。電気自動車の普及は主として前者の改善策として期待されているが改善効果からみればディーゼル貨物車次いでガソリン貨物車の代替が望ましい。

一方、電気自動車は電池のエネルギー密度の制約から大量の電池搭載を必要とするため搭載量が制約され、一充電走行距離も短い。

従ってこれらを考えると電気自動車の導入分野としては日当り走行距離が短く、軽積載の用途に限定される。電気自動車以外にも代替エネルギー車としては表1に示すようにそれぞれ異なる特徴を有するものが開発されつつあり効果的な環境改善を図るためにはこれらの代替エネルギー車を含めた総合的な方策の検討が必要である。

表1　代替エネルギー源の評価

	HC	CO	NO_x	スモーク	CO_2	比出力	最高速	安全	燃料経済性	航続距離
ガソリン車	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
電気自動車（日産）車	○	○	△	×	○-●	△	●	○	○	●
メタノール車	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△
メタノール改質ガス車	○	○	△-○	○	○-●	△	○-●	△	○	△
ガスタービン車	○	○	△	○	○	○	△-○	○	○	△
天然ガス車	△	○	○	○	○-●	△	○	×	×	×
水素自動車（水素吸蔵合金）	●	●	○	●	●	△	○	△	×	×
電気自動車	●	●	●	●	●	△	-	○	×	×

＊1 ガスに関しては燃料製造段階での発生量は含まない
＊2 航続距離は同一タンク容積での比較

3.電気自動車の課題と解決方策

ここ数年の開発努力により、電気自動車の技術は着実な進歩をとげているが、表2に示すようにまだ多くの課題を残しており、電気自動車の概念を変えるまでには至っていない。

表2　電気自動車の主な問題点と対応可能性

問題点	主な原因	対応策	解決の見通し
・コストが高い	・イニシャルコスト：需要が少なく少量生産	・本格普及に至るまでの間の需要喚起 ・生産方式の見直し、開発	・さらに検討の余地あり
	・部材費 電池等価格が高い	・電池の長寿命化	・可能性あり
・1回の充電で走行できる距離が短い ・充電確認が不安	・電池重量が重く電池搭載量が制限される ・単位重量当たり蓄電可能量に限界がある	・単位重量当たり蓄電可能量を増大させる研究 ・急速充電システム、カセット電池交換システム等の外部充電システムの開発	・現状より改善の可能性はあるが、革新技術によらなければガソリン車との総合は不可
・車両重量が重い	・前上 ・電気自動車用の各装置設計が低品・コスト向にになされていない	・コンポーネント重量低減化の研究 ・システムの最適設計 ・新素材の開発	・かなりの重量低減可能
・各車速度、加速等の性能が劣る	・電池重量当たり取出力が小 ・モーター制御機能がマッチ	・高定の改善の研究	・現状でもかなり改善されており、ガソリン車相当のものにしうる
・電池の管理が難しい	（室内用） ・容量計の性能不十分	・容量計の信頼度向上研究	・前上
	（充電時） ・電池の充電管理が困難	・メンテナンスフリー電池の開発、自動充電装置の開発	・可能性あり
・エアコン、パワステ）の設定 A／T ・回転	・電力消費により一充電走行距離が短くなる	・単位重量当たり蓄電可能量を増大する研究 ・コンポーネント高効率化 ・最適制御方法の設定	・現状より改善の可能性あり ・暖房には現状では石油ヒータを用いており、それとの組合せ設定

（出典）（財）エネルギー総合工学研究所「電気自動車に関する懇談会　報告」（昭和62年1月）を基に作成

最近の電気自動車開発の特徴をまとめると次の様になる。

①電池の搭載量を増やす事による一充電走行距離性能向上

②近未来の実用電池として新種電池の採用例増（Ni-Cd, Na-S）

③車両本体（車両重量、空力抵抗、タイヤころがり抵抗）の改善による一充電走行距離性能向上

④高効率パワートレイン（ホイールモーター等）による効率向上

⑤装備品の開発（エアコン、パワステ、A／T、車載充電器）

4.トヨタ自動車の電気自動車開発

4－1開発経緯

トヨタ自動車では、昭和46～52年の通産省大型プロジェクトへの参加を契機として電気自動車開発を進めてきているが最近の開発状況として昭和56年（'83年）より現在に至る開発概要を表3に示す。

表3　トヨタにおける電気自動車開発の経緯

	EV-10	EV-20	EV-30	EV-40	電気バン
車両	カローラII改造3ドア	カローラII改造3ドア	新規開発コミューター	新規開発ガイドカー	ライトバン改造
電池	鉛電池	鉛電池	鉛-臭素電池又は鉛電池	鉛-臭素電池又は鉛電池	ニッケル-鉄電池又は鉛電池
駆動機	DC分巻モーター	AC誘導モーター	AC誘導モーター	AC誘導モーター	AC誘導モーター
最高速（km/h）	105	100	43	20	85
一充電走行距離（km）	120	120	105	80	100
発表年	1983	1985	1987	1989	1991

EV－10、20では、主としてモーターシステムの開発を行い、EV－30、40では、特定敷地内での電気自動車のコンセプト提案を行った。タウンエース電気バンでは短距離業務用を目的とした実用車の提案を行った。

4－2タウンエース電気バンの概要

電気バンは中部電力㈱より委託を受け、開発したものである。他にヤマト運輸㈱よりの依頼により小口配送用として開発した車もあるが、電池の種類車載充電器の有無等で差はあるものの基本仕様に大きな差はないので以下中部電力㈱仕様で説明する。

車両のコンポーネント搭載状況を図1に示す。

使いやすい実用車を狙い、極力メンテナンス項目を減らす為、モーターシステムはメンテナンス不要のＡＣ誘導モーターとし、電池も補水不要な密閉式Ｎｉ－Ｃｄ電池とした。又、ヒートポンプ式エアコンの採用によりフルシーズン快適な使用を可能とすると共に車載充電器や高精度の電池残存容量計を装備し、エネルギー切れの不安を少しでも解決できる様配慮した。この電気バンは実用車としてはトップレベルの一充電走行距離を達成している。

車両の諸元性能を表4に示す。

5.あとがき

電気自動車は性能面、装備面でまだまだガソリン車に比べ大きな隔たりがあるものの着実に実用化に向かって進んでおり、現在の技術範囲でも用途を限定すれば実用化は可能と考えられる。ユーザー、自治体、メーカの良い協力により電気自動車の普及が図られていく事を期待したい。

表4　目標諸元&性能

全長　(mm) 全幅　(mm) 全高　(mm)	4360 1685 1905
モーター種類 モーター定格出力(kw) 制御方式	交流誘導電動機 20 トランジスタインバータ 制御方式
バッテリ　種類 バッテリ　電圧　(V) 入力電源　(V)	Ni－Cd 192 3相 200
最高速度　(km/h) 最小回転半径　(m) 登坂能力　tan θ 一充電走行距離 (km) (km/h 一定走行)	85 4.5 0.30 160

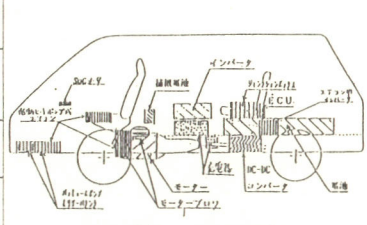


図1

特 1F20

ユーザーから見た電気自動車の新しい利用

コープ電動車両開発株式会社　ﾁｰﾌ･ﾃﾞｨﾚｸﾀｰ　内田敬之

1、CO-OP 電動トラック・一次試作車について

1）一次試作車完成引渡　　91.01.16

2）一次試作車の性能

主要項目	目標性能	達成性能
最高速度	時速８０km以上	時速１１０km以上
加速性能0~40Km	１０秒以内	８．５秒
登坂性能	tan θ0.30(16.7)	tan θ0.32(17.7)
１充電走行距離	定地走行80Km以上	定地走行100Km
主要寸法	2t･ｴﾙﾌに準ずる	2t･ｴﾙﾌに準ずる

2、今後の計画・各年度の課題（90'～94' ５ケ年計画）

目標日程	実施計画
９１，９	①一次試作車改装 1. ｿｰﾗｰ･ﾍﾞﾝﾁﾚｰｼｮﾝ　3. 発光ﾀﾞｲｵｰﾄﾞ　5. ﾊﾞｯﾃﾘｰ 変更 2. ｿｰﾗｰ 充電　4. μの削減　6. ｵﾝﾛｰﾄﾞ･ﾃｽﾄ ②二次試作
９２，３	A. 二次試作車（改造車） 1. 低床化　2. 軽量化
９２，６	B. 充電器 1. 小型化　2. 軽量化 ③三次試作
９３，３	A. 三次試作車 1. 超低床化　2. 軽量化
９３，６	B. 充電システム 1. 小型化　2. 軽量化
９４，９	④商品化

3、取り組みの経過

1）使用実態の調査（現行使用車両により）　　(90.4～9)

1. １コース当たり走行距離
2. 坂道の角度と距離
3. 加速性
4. 年間最大積載重量と平均重量

ｅｘ，配送コースの内、１走行距離４０ｋｍを越えるコースの比率

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	計
ｺｰｽ	120	152	96	72	120	104	144	88	104	112	160	1272
>40km	16	6	10	0	32	14	2	26	0	0	22	128

◎A生活協同組合では、週間配送　１２７２コース中
４０kmを越えるコースは１２８コース・１０．１%であった。

2）CO-OP 技術検討委員会発足　　(89.09.15)
91.9.12 現在委嘱委員　15 名

3）開発専門会社設立（参加34生協）　(90.07.02)
91.9.12 現在の参加生協　51生協
(1.5～2.0ﾄﾝ・トラック現在保有台数　4760 台)

3、計画の基本コンセプト

◎商売に使用できる量産車をいかにして普及するか
①マーチャンダイジング　(⇔セグメンテーション)
②マーケティング　(⇔トレード・オフ)

4、今後の課題

1）普及についてのコンセプト
①生協以外の組織・事業体への普及を図る
②３～５台を１単位とし、充電システムとのユニットとして供給する

2）量産車のコンセプト
①耐用年数１５年を目指す
②軽量化を徹底し、コストダウンを図る
③オプションの確保により量産メリットを追求する

3）バックアップシステムのコンセプト
①燃費（＝バッテリー及び充電のシステム・コスト）の引き下げ
1. 変圧器・充電機器コストを削減するシステムの開発
2. 変圧器・充電機器のスペース効率を革新する
3. バッテリー着脱システムの開発
4. 次世代バッテリーの検討
①化学電池　②車載燃料電池　③電気二重層　④ハイブリッド他
②電源体系の選択検討
①夜間電力　②自治体電力　③燃料電池　④バッテリー物流
⑤太陽電池

5、社会的インフラの整備

1）量産電気自動車の型式承認条件の変更

2）現行法規による規制の緩和

3）抵触する恐れのある関連諸法規の検討
・ex，蓄電池の多様化を前提とすると・・・・
①道路運行法　②車両保安基準　③電気保安法　④電気事業法
⑤電波規制法　⑥公害防止法　⑦消防法　⑧危険物取扱法
⑨労働安全衛生法　⑩ＣＡＡ法　⑪毒物劇物規制法　⑫電気工事保安法
⑫廃棄物処理法　⑬港湾法　⑭航空法　⑮ＵＬ規格　⑯ミル規格

4）量産電気自動車の車検制度の整備

5）税制の緩和
①消費税　②取得税　③自動車税　④自動車重量税　（保険料率）

6）財務処理条件の緩和
①償却年限の変更　②割増償却制度

特 1F23

電気自動車用電池の動向

日本電池株式会社　岡崎　一郎

Current Status of Battery for Electric Vehicles

I. Okazaki (Japan Storage Battery Co., Ltd.)

1．はじめに　―世界の中の日本

環境問題が地球存続のための問題となり、先進国の共通重要課題としてクローズアップされている。特に昨年夏のカリフォルニヤ州での1998年以降の無公害車販売を義務づける法案成立にともない、日、米、欧の自動車メーカが一斉に電気自動車の開発を加速してきている。それに伴って、実用車用の電池の開発が世界的に強化され、電池開発力のポテンシャルから、日本の電池開発が注目されている。ここでは実用車用の電気自動車用電池（以下ＥＶ用電池という）に焦点をあてながら開発動向を述べる。

2．ＥＶ用電池への要求条件

交通戦争という言葉が登場して久しいが、自動車という快適な交通手段の開発テーマの重要課題に安全性が大きく取りあげられている。実用車用のＥＶ電池に要求される条件は多様であり、それらをバランスよく達成したものが実用車電池の栄冠を勝ち取ることができる。従来やゝもすると高性能化のみを強調し、実用化に至ってない点を電池開発者は深く反省する必要があろう。次にその要求条件を列記する。

高性能化［高エネルギー密度（質量、容積当り）］、高出力密度、長寿命、高充電効率、急速充電性、メンテナンスフリー性、低コスト、安全性、リサイクル性、形状の自由度、補修容易性、他

電気自動車の実用化が環境問題改善の一つの手段として検討され、大きな期待がかけられている今日、自動車メーカ、電機メーカと実用電気自動車という前提のもとに、電池への要求条件をもう一度原点に戻って十分検討する所から再出発することが重要である。

3．ＥＶ用電池の開発状況

世界的に多くの電池の開発が精力的に続けられている。その代表的な例を下表に示す（一部推定値を含む）。

4．実用ＥＶ用電池の開発姿勢

実用ＥＶ用電池の開発には多くの関連技術開発を並行して、関係先と協同開発的に進める必要がある。

(1) 実用電気自動車のための電池評価方法の確立
　○容量試験　○充電試験　○特殊環境試験　○寿命試験

(2) 充電方法の開発
　○普通充電方法　○急速充電方法　○回生充電方法

(3) 群電池設計
　○群電池電圧　○群電池構造設計　○群電池温度制御

(4) 充電スタンド
　○急速充電　○電池交換方式　○電池点検方式

(5) その他
　○残存容量計　○寿命判定方法　○標準化　○リサイクル体制

これらの技術開発を総合的に実施しなければ電気自動車の実用化そして普及はできない。やゝもすると電池単体の一部の特性に焦点が当てられ勝ちであるが、是非関係者が関連技術開発にも注力し、電気自動車の市場創造を実現すべきである。

5．結び

地球経営上の課題となった環境問題という視点より、都市生活の長期展望に立って、電気自動車の新しい役割が探究されている。米国が仕掛け、それを受けて日欧の電気自動車の開発が世界的に加速されている。

望ましい都市生活の中での電気自動車が新しい役割をその特徴を生かして、継続的に実用化されるよう願っている。電気自動車の変化する市場のニーズを的確にとらえ、主要部品である実用ＥＶ用電池として、総合的に満足する商品を開発する必要がある。短期的見通しとしては、上記のような観点から、密閉鉛電池がＥＶ用電池の主役を演ずるであろう。（以上）

電池の種類	エネルギー密度 (Wh/kg)（将来←現状／理論値）	寿命（将来←現状）（サイクル、80% DOD）	材料費比較（鉛電池比）	開発主要国 日	米	欧	備考（実用ＥＶ用）
鉛	50 ← 40 / 170	1000 ← 500	100	○	○	○	世界的主流
ニッケル・カドミウム	60 ← 50 / 240	1000 ← 500	1300	○	○	○	一部で使用
ニッケル・鉄	60 ← 50 / 260	> 1000 ← 800	780	○	○	○	
ニッケル・水素	60 ← 50 / 280	> 1000 ← 500	1530	○	－	○	
ニッケル・亜鉛	80 ← 70 / 340	500 ← 200	630	○	○	－	
亜鉛・臭素	90 ← 70 / 430	> 1000 ← 700	350	○	○	－	
リチウム二次	120 ← 65 / 420	> 500 ← 100	2310	○	○	○	
ナトリウム・硫黄	110 ←100 / 780	> 1000 ← 350	1060 *	○	○	○	
アルミニウム・空気	170 ←105 / 2800	> 1000 ← 500	250	－	○	－	

＊ ベータアルミナを含む

電気自動車の新技術

特1F26

国立環境研究所 地域環境研究グループ　清水　浩

NEW TECHNOLOGY FOR AN ELECTRIC VEHICLE

Hiroshi SHIMIZU (National Institute for Environmental Studies)

1．はじめに

電気自動車の開発には２つの大きな流れがあった。１つは既製のエンジン自動車を改造して作るいわば改造電気自動車であり、もう１つは車体の設計から電気自動車として行うものである。このような電気自動車をここではオリジナル電気自動車と呼ぶことにする。

電気自動車は一充電走行距離、加速性能、最高速度のいわゆる動力性能がガソリン自動車に比べて劣るために実用性に欠けるということが言われてきた。その主な原因は電池の性能にあるということも又一般的な認識であった。

ところが、最新の電気技術や自動車関連技術を用いてオリジナル電気自動車を作れば、従来の電気自動車に比べて著しい高性能化が図れるということが筆者らの理論計算で明かになり、かつ、この計算に基づいて、実際の車の開発が行われてきた。

その開発の１つが新日本製鉄によるＮＡＶであり、もう１つが東京電力が主体になって行われた開発である。

ここでは、これらの開発に導入された電気自動車の新技術について報告する。

2．電気自動車の新技術

電気自動車の新技術と言えば電池とモーター系に限られるように思われがちであるが、オリジナルモデルを想定すると数多くある。

1）タイヤ

電気自動車におけるタイヤはガソリン車以上に重要な性能上の要因である。現在市販のタイヤは転がり摩擦係数が０．０１程度であるが、電気自動車のタイヤとして０．００６を切るものも開発されている。

2）空気抵抗

空気抵抗の大きさも電気自動車にとって本質的である。電気自動車用ボディーとして、Ｃｄ＝０．０２２程度のものが開発されている。

3）車体材料

ガソリン自動車同様、車体重量を軽減することは重要である。従来、ボディー材料としては冷間圧延鋼板が用いられてきたが、より軽量な高張力アルミ等の利用の可能性も出てきた。

4）モーター

従来、電気自動車モーターとしては直巻、分巻などの巻線式が用いられてきたが、より高効率な誘導モーター、さらには希土類磁石を用いたブラシレスモーターの使用も可能になってきた。

5）駆動系

ガソリン自動車では駆動系にトランスミッションと差動装置を用いるのが必須であったが、十分に小型で高効率のモーターを用いると車輪の中にモーターを埋め込むダイレクトドライブ方式のような新しい機構を用いることが可能になる。

6）コントローラー

コントローラー用のスイッチング素子にもＩＧＢＴ，ＭＯＳ・ＦＥＴなど高効率のものが使用可能になってきた。

7）電池

鉛電池に替わり得る電池としてＮｉ－Ｃｄ電池が実用化の域に入っている。Ｎｉ－Ｚｎ，Ｎｉ－Ｆｅ，Ｎａ－Ｓ等の高性能電池も実用化一歩手前のところまできている。

3．新技術を用いた新しい電気自動車

前節で述べた新しい技術を用いれば、電気自動車の動力性能は実用上遜色のないものにすることが可能な見通しである。例えば、４０Ｋｍ定速走行時における一充電走行距離が５００Ｋｍを越え、最高速度も１８０Ｋｍ／ｈに達し、０－４００ｍ加速時間も１７．５秒程度のものが実現可能なレベルである。また、エネルギー消費の面からは著しく優れた性能を得ることが可能である。ガソリン自動車と比較すると一次エネルギー消費換算で４分の１程度のエネルギー消費とすることも不可能ではない。間もなく、それらの性能を備えた電気自動車が発表となる見込みである。

4．まとめ

電気自動車技術においては電池が実用上のネックと言われてきた。だが、車体設計を十分省エネルギー型にすることにより、電池にかかる負担を大幅に軽減することが可能になる。それに伴い電池開発の目標も手の届くところに近くなる。

電気自動車の大量普及には車体設計と電池の開発との密接な共同歩調が求められる。

パネルディスカッション

＜総合司会＞

大阪工業技術試験所　高橋　祥夫

特 2F01

小型二次電池・電器開発の現状と課題

大阪市立大学 工学部　平 井 竹 次

Fundamental Aspects on Secondary Cell and Double Layer Capacitor

Taketsugu Hirai (Faculty of Engineering, Osaka City University)

1．はじめに

- 鉛（酸）蓄電池
- ニッケル・カドミウム（アルカリ）蓄電池

○ **ニッケル・水素（アルカリ）蓄電池**

○ **リチウム（非水溶媒）二次電池**

○ **電気二重層型（非水溶媒）キャパシタ**

2．多接合電極系の機能

（a）プロトン－エレクトロン反応系

phase (I)	phase (II)	phase (III)	phase (IV)	phase (V)
e^- ⇐⇒	e^-		e^- ⇐⇒	e^-
	H^+ ⇐⇒	H^+ ⇐⇒	H^+	
electronic conductor	solid matrix	electrolyte (ionic conductor)	"hydrogen electrode"	electronic conductor

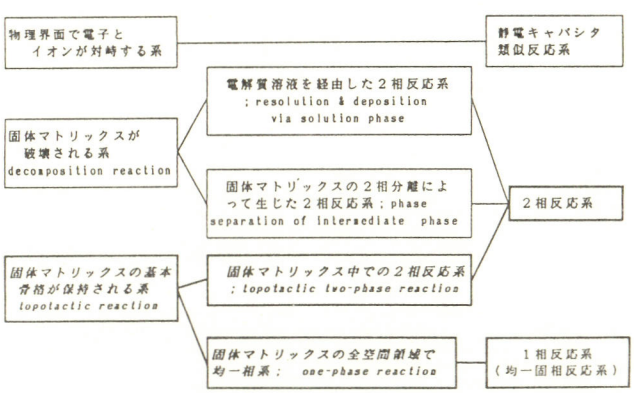
" ニッケル・水素蓄電池 "

（b）リチウムイオン－エレクトロン反応系

phase (I)	phase (II)	phase (III)	phase (IV)	phase (V)
e^- ⇐⇒	e^-		e^- ⇐⇒	e^-
	Li^+ (R^+) ⇐⇒	Li^+ (R^+) ⇐⇒	Li^+ (R^+)	
electronic conductor	solid matrix	electrolyte (ionic conductor)	"metal electrode"	electronic conductor

" リチウム二次電池 "

3．"減極能"の基本様式



Note : Rechargeable (Primary) Cell versus Secondary Cell

4．新素材と電池

○ **水素吸蔵合金**

- リチウム合金

○ **炭素系新材料**（ニューカーボン）

○ **（含リチウム）複合金属酸化物**

- 金属カルコゲン化物
- （導電性）高分子材料
- 電解質および溶媒
- イオン導電性固体

5．基礎的な諸問題

○ **電池と電器**
- 作動原理と機能
- リチウム二次電池と電気二重層型キャパシタ

○ **電池の直列接続と信頼性**
- 3ボルト級充電式リチウム電池
- 4ボルト級二次電池
- （直列接続）パック電池

○ **過充電と過放電**
- （自己）修復作用と化学的短絡環境

○ **機能材料設計と電池**
- **混合導電性固体**
- 電子導電性固体
- イオン導電性固体

近年の電子機器の発達は、それに内蔵される電池に小型軽量で高エネルギー密度な二次電池の登場を促している。したがって新しい電池が生まれる土壌は十分にある。しかし、汎用電池として育て上げるためには、研究者・技術者の総力を結集して解かなければならない課題も多いようである。これらの新しい電池群とその課題について基礎的な立場から論述する。

特 2F04

リチウム二次電池の開発の動向

松下電池工業株式会社　技術研究所　　太田　璋

Present Status of Development of Ambient Temperature Rechargeable Lithium Battery

Akira Ohta, Matsushita Battery Industrial Co.,Ltd.

1．はじめに

近年、常温型リチウム二次電池は、エネルギー密度の高さからコードレス機器の小型、軽量化を図る不可欠な電源として注目され、研究開発が活発に行われてきている。正極として、MoS_2、TiS_2 などカルコゲン化合物、遷移金属の酸化物、二酸化硫黄、電導性ポリマー、リチウム含有化合物、複合酸化物、炭素、シェブレル相化合物、R-SS-R型の硫黄固体酸化還元高分子など、負極として、金属リチウム、リチウムと合金を作るアルミニウム、ウッド合金、リチウムがインターカレーションできる炭素や酸化物など数多い研究がある。また、電解液としては、リチウム極の充放電効率の向上、デンドライト形成や不働態化の抑制、リチウム極との反応抑制のために、各種の非水溶媒と電解質の組合せや固体化を目ざしポリマー電解液が研究されている。リチウム二次電池の製品化は、これら研究成果を反映させ金属リチウム、リチウム合金、炭素を負極とするコイン型状の各種電池系から着手された。これら研究開発の内容や経緯は、総説としても数多く報告されている。[1-5]

ここでは、メモリーバックアップ用電源に本格的に使用され始めたコイン型リチウム二次電池と、実用上のひとつの障害であった安全性を向上させた金属リチウムを使用しない"Liイオン蓄電池"や"Rocking Chair"型（RC）と呼称される電池系構成が注目され、円筒型開発のひとつの流れを作りつつあるコードレス機器の主電源用リチウム二次電池の現状と実用上の課題を中心に述べる。

2．現状と課題

表1にリチウム二次電池の開発の現状を示す。リチウム二次電池の最大の特長は高エネルギー密度にある。実験室試作品、発表資料を用い電池系とエネルギー密度－サイクル寿命の関連を図1に示す。負極に金属、合金を用いる電池系は高エネルギー密度である反面、サイクル寿命は短い。原因は充電中に生成するデンドライトによる短絡、生成リチウムと電解液との反応とされ、安全性とも関連している。この改良を目指し電解液の研究が多いが、完全(100%)充放電の効率は98.0~99.0%程度であり、サイクル寿命は200~400 回である。このため、正極容量の4～5倍のリチウム負極で電池を構成している。また、リチウム金属を負極に用い、負極容量の大きな電池設計では完全充放電サイクルの途中で破裂、発火が起こりやすいことは、研究開発者や、電池メーカーではよく知られている。当社の実験から、約0.4 %の破裂、発火の確率があり、リチウム金属を用いる電池では安全性の課題や実用面では過放電されると容量が回復しないなど問題を残している。

コイン型電池は、容量も小さく、内部、外部ショート時の発熱も少ない。メモリーバックアップ用途では完全充放電（サイクル）される機会も少なく、電池設計上も負極容量を正極容量程度に減少させ破裂、発火の危険性を除いている。従って、表1のように、100%充放電サイクル寿命は短いものが多い。最近、メモリーバックアップ用以外にニカド（Ni/Cd ）に替る小型電源として、充放電サイクルに適したRC型のV_2O_5/$Li_2Nb_2O_5$ 開発、発売された。

円筒型は、Ni/Cd 、ニッケル・水素蓄電池（Ni/MH ）など充放電特性（急速）、サイクル特性、温度特性、過充電特性、過放電特性、保存後回復特性、信頼性、安全性にすぐれた競合電池系があり、製品化には多くの特性を満足させる必要がある。図2に単三型の$LiCoO_2$/Li 、$LiCoO_2$/Cの電池特性を示す。金属、合金を負極とするリチウム二次電池系はエネルギー密度では、Ni/MH の2倍以上が得られるが、他のほとんどの特性で劣る。この解決の一つとして、負極に炭素材料を用いるRC型の$LiCoO_2$/C電池が開発、発売され始め、次の充放電反応が提示されている。[6]

$$LiCoO_2 + C \xrightarrow{\text{Charge}} Li_{1-x}CoO_2 + Li_xC$$

$$Li_{1-x+dx}CoO_2 + Li_{x-dx}C \quad (\text{Charge}\uparrow\downarrow\text{Discharge})$$

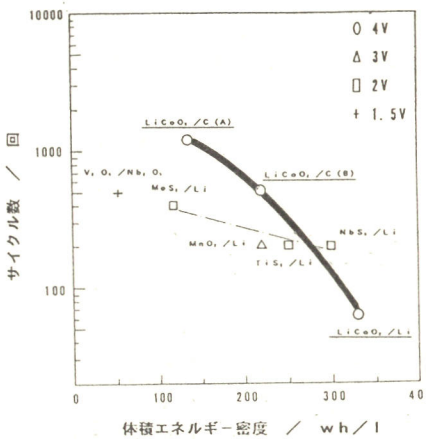


図1　各種単3型電池系のエネルギー密度とサイクル寿命の関係

この電池のエネルギー密度は現状、Ni/MH とほぼ同じであるが、リチウム二次電池の欠点とされてきた1時間率の急速充電もほぼ可能であり、サイクル寿命、安全性が格段に改良されている。RC型では、負極炭素へインターカレートするリチウム量を$Li_{0.5}C_6$程度にして電池設計がされている。この電池系を含め、正極材料に$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$ に用いる4V級電池の研究が行われている。これら電池系はLSI、CPUなどの3V動作時代に適した4V級電源として期待されている。

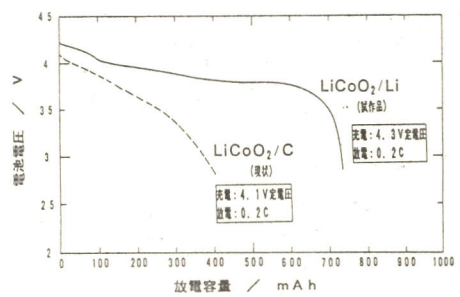


図2　単3型$LiCoO_2$／Liと$LiCoO_2$／C電池の放電特性

2・将来への課題

コードレス機器の主電源を目指した、リチウム金属、合金を負極とする安全な電池系は、今後の新電解液を含めた基礎研究を待たねばならないが、リチウム金属を用いる限り急速充電は困難であろう。RC型はリチウム二次電池の欠点を補う一つの方向であるが、この電池で最も魅力とされるエネルギー密度の低い点は未解決のままである。この解決には高エネルギー密度化が図れる合金、層間化合物など新しい負極材料の開発が待たれる。また、初充電で炭素材料に消費され、放電で有効に使用できない残存Li量を低減させる炭素材料や高電圧に耐える有機電解液の研究、過放電特性、安全性の向上など解決する研究課題は多い。

参考文献
1)K. M. Abraham, J. Power Sources, 7, 1 (1981/82)
2)K. M. Abraham, ibid, 14, 179 (1985)
3)Z. Takehara, ibid, 26, 257 (1989)
4)M. Broussly, 第9回 新電池構想部会討論会資料 (1989)
5)篠口 俊一、高橋 祥夫, 大阪工業技術試験所季報 41, No. 4, 164 (1990)
6)永浦 亨、横川 雅明, 電子情報通信学会技術報告, 90, No. 417, p. 31-36 (1990).

表1　主な常温型リチウム二次電池の開発の現状

負極・構成	電池系 正極活物質	電解液	負極活物質	形状	公称電圧(V)	公称容量 mAh	平均作動電圧	エネルギー密度 Wh/l	Wh/kg	サイクル寿命回 (充放電量%)	発表の時点・メーカー等
層間化合物	アモルファスV_2O_5	$LiClO_4$／PC	LGH(グラファイト)＋Li	コイン 20x2.5	3	15	2.5	48	16	500以上(100)	'89 東芝電池
トンネル構造物質（ロッキングチェア型）	$LiCoO_2$		C	円筒 AA	4	350	3.6	153	70	1200(100)	'91 発売
				20x50	4	900	3.6	206	83		
	V_2O_5	$LiClO_4$／PC	$Li_2Nb_2O_5$	コイン 16x1.6	1.5	8	1.4	35	9.3	500以上(100)	'91発売 松下
合金	C（活性炭）	$LiBF_4$／PC系	Li－ウッド合金	コイン 20x2.0	3	1	2.5	4.7	1.6	3000(100)	'85発売 松下
	V_2O_5	$LiBF_4$／有機電解液	Li－Al合金	コイン 23x2.0	3	30	2.85	103	31	40~60(100)	'89発売 松下
	Li含有MnO_2	－／EC, PC, DME	Li－Al－Mn合金	コイン 24x3.0	3	70	2.5	125	45	40(100)	'89発売 三洋
	MoO_3	PC主体の3成分系	Li－Al合金	コイン 20x3.2	3	20	2.6	51	15	20~30(100)	'88 富士電化
	TiS_2	$LiPF_6$／DME, 4MeDOL－HMPA	Li－Al合金	コイン 20x1.6	2	10	1.7	35	10	100(100)	'89評価サンプル日立マクセル
	ポリアニリン	$LiBF_4$／PC, DME	Li－Al合金	コイン 20x1.6	3	3	2.5	18	5.6	200(100)	'87ブリジストン
	ポリピロール		Li－Al合金	コイン 20x2.0	3	5	2.2	16	8.2		'89VARTA
金属	MnO_2	有機電解液	Li	円筒 AA	3	700	2.8	235	120	200(100)	'89展示 松下
			Li	円筒 AA	3	600	2.9	216	100	200	'88 Moli
	Mn複合酸化物	有機電解液	Li	円筒 AA	3	700	2.8	264	125	200(100)	'87ソニーET
	MoS_2	$LiAsF_6$／PC, EC	Li	円筒 AA	2	600	1.8	131	52	400	'85 Moli

ニッケル・水素電池の開発動向

特 2F07

三洋電機（株）○古川修弘

Current technology of nickel-metal hydride battery

N. Furukawa, Sanyo Electric Co., Ltd.

1．緒言

近年のエレクトロニクスの目覚ましい発展により、電子，電気機器の小型軽量化が可能になった。そしてそれらの電源として小型，軽量で高エネルギー密度である電池への要求が一層大きなものとなってきており、ニッケル・カドミウム電池にかわる高エネルギー密度の新型二次電池が望まれている。

水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素電池は、作動電圧が1．2Vとニッケル・カドミウム電池とほぼ同じで互換性があり、しかも高容量であるという特長がある。当社では容量が従来のニッケル・カドミウム電池の約1．8倍のニッケル・水素電池を開発し、1990年10月から量産を開始した。その特性を図1に示す。

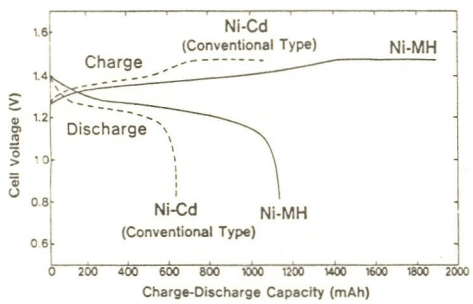


図1．ニッケル・水素電池の放電特性

2．電池用水素吸蔵合金

一般に二次電池では、高エネルギー密度であることはもちろん、優れた充放電特性とサイクル特性が要求される。ニッケル・水素電池では、これらの特性は、主として水素吸蔵合金電極の特性に支配されると考えられ、以下に示す観点から合金の開発が行なわれている。

① 電気化学的な水素吸蔵量が大きいこと

② 電気化学的な水素の吸蔵放出が速やかなこと

③ 充放電にともなう合金の酸化が少ないこと

現在電池用として実用化されている例として、希土類系とチタン・ジルコニウム系あるが、国内では主に、希土類系の多成分化した水素吸蔵合金が用いられている[1]。電池用として開発された希土類系水素吸蔵合金を用いた電極の放電特性を図2に示す。5気圧で1g当り約300mAhの放電容量が得られ、高容量電池を構成することが可能である。また、この合金ではサイクルによる放電容量の低下も1000サイクルで5％以下であることが確かめられている。

次に多成分希土類系水素吸蔵合金について、①高容量化と②反応速度について、改良を行なった例を示す。

高容量化については、$Mm(Ni\text{-}Co\text{-}Al\text{-}Mn)_x$ の化学量論比を4．5～4．8と非化学量論比にすることが効果的である。これらの組成で、電気化学的な水素吸蔵放出量は約10％増加し、優れたサイクル特性も得られている[2]。

反応速度向上については、Mo，B，W，Ta，Zr，Ti等の元素の合金中への添加が効果があることを見い出した。図3に示す様に、これらの効果は、サイクル初期の高率放電特性において顕著である。X線回折とEPMA等の解析により、これらの元素は、$CaCu_5$ と別な相に存在していることが確かめられた[3]。

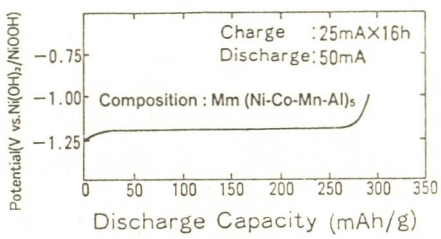


図2．電池用希土類系水素吸蔵合金電極の放電特性

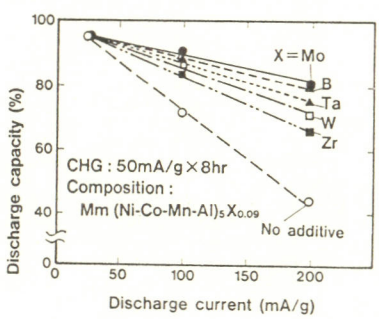


図3．種々元素を添加した水素吸蔵合金の放電特性

3．結言

ニッケル・水素電池は、今後さらに水素吸蔵合金の改良等で、より高エネルギー密度かつ高性能な電池となり、用途拡大もなされ、次世代の二次電池として、急速に普及拡大していくであろう。

参考文献

1）古川修弘，米津育郎　水素エネルギー　Vol.14 No.1 (1989)

2）N. Furukawa, M. Nogami 176th Electrochemical Society Meeting

3）古川他，第31回電池討論会要旨集，P.145 (1990)

特 2F10

電気二重層型キャパシタ開発の動向

旭硝子(株) 中央研究所　　森本　剛

Advances in developments of Electric Double Layer Capacitors

T. Morimoto (Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.)

マイクロコンピュータやICメモリを応用した電子機器では，電源の瞬断や電圧の一時的な低下によりコンピュータが誤作動を起こしたり，メモリに記録した情報が消失するというトラブルに対処するため，いわゆるバックアップ電源を回路に搭載するようになった。従来バックアップ電源にはNi/Cd電池やリチウム電池が用いられていたが，IC消費電流の低下とともに大きな放電容量を必要としなくなった背景から、ファラッド級の超大容量を有する電気二重層キャパシタがこの用途分野に急速に浸透しつつある[1]。

電気二重層キャパシタはその名のとおり１対の電極と電解液の界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積することを原理とするものである。したがって充放電反応に伴って電解質イオンの溶液内移動と電極上への物理的吸脱着だけが起こるので，充放電サイクルの繰り返しによる性能劣化はきわめて少ないという特長をもつ。

この分野での開発課題はひとつは，応用機器の軽薄短小化に伴うキャパシタ素子の小型・大容量化にあり，競合する各種電池のエネルギー密度の領域に如何に近づけるかがポイントである。もうひとつは電圧印加状態で保持される充電スタンバイ時の長期的な性能劣化を極力低減することにある。電気二重層キャパシタのエネルギー密度は，電極／電解液界面の単位面積当りの電気二重層容量と電極材料の表面積に支配される放電容量と，主に電解液の分解電圧で支配されるキャパシタの作動電圧によって決定される。また，電圧印加状態での性能劣化は電極界面での電荷授受による非可逆的な反応に起因するもので、これを抑制するには二重層電位域の広い電極／電解液システムを見いだすことが必要である。このように電気二重層キャパシタの高性能化は電解液と電極材料の素材開発に負うところが大きい。

これまでに検討された電解液としては，水溶液系と有機溶媒系の液体系と固体電解質系の三つに大別される。水溶液系では主に硫酸水溶液，固定電解質系ではAgやCuの固体電解質やイオン交換膜を用いたものが提案されているが，いずれも分解電圧が低く，作動電圧は０．８Ｖ以下である。これに対し，溶質にLi塩や第４級アンモニウム塩、溶媒にプロピレンカーボネート(PC)，γ-ブチロラクトンなどを用いた有機溶媒系は分解電圧が高く，３Ｖ前後の高い作動電圧を実現できる点が有利であると言われている。そこで著者らは，新規な有機系電解液の電解質として第４級ホスホニウム塩に着目し，それらのＰＣ溶液中における電気二重層容量の支配因子と電気化学的安定性の評価を行った[2-4]。電気二重層キャパシタは，アノード，カソードともに電極界面に形成される電気二重層への電荷蓄積を利用するものであるから，得られるキャパシタのセル容量Ｃは，アノード側の単極容量Ｃａとカソード側の単極容量Ｃｃを直列結合したときの合成容量として観測されるので，次式が成立する。

$$1/C = 1/Ca + 1/Cc \quad \cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

そこで，３電極式のモデルセルを用いて，種々の置換基をもつ第４級ホスホニウム塩を電解質を含むＰＣ溶液中において活性炭電極上のアノード，カソード単極容量Ｃａ，Ｃｃを独立に推算した。その結果カソード側の単極容量はアニオン種によらず，同じカチオン種ではほぼ同じ値が得られ，一方異なるカチオン種では，イオン半径が小さいほどカソード容量が増大する。逆に，アノード側の単極容量はアニオン種のイオン半径に支配されカチオン種には依存しないことがわかった。これらの電解質の中では，イオン半径の最も小さい$(C_2H_5)_4PBF_4$が最も二重層容量が大きく，また３Ｖ近くの電圧印加に対しても最も優れた信頼性を示した。

電気二重層キャパシタのエネルギー密度の向上を目指すもうひとつの方向は，体積当りの電極表面積を増大させることにある。これまでに電極材料としてはRuO_2などの導電性酸化物や粘土鉱物・カーボン複合体なども検討されるているが，現在実用化に至っているのはやはり活性炭材料である。そこで著者らは活性炭材料の高性能化を図るための指針を明らかにすべく，コークス系，フェノール系およびやしがら系などの種々の活性炭材料を用いて，活性炭のBET比表面積と電気二重層容量との関係を調べた[5]。キャパシタ素子の容量を決定する電極体積当りの容量密度は，比表面積が２０００～２５００m^2/g付近にピークがあり，これ以上比表面積を増加させると電極のみかけ密度の低下が大きく逆に容量密度が減少することが判明した。一方活性炭重量当りの容量密度と比表面積との間には，ほぼ直線的な比例関係が見られ，この勾配からこれらの活性炭電極上での真の電気二重層容量はおよそ４．６$\mu F/cm^2$と推算された。この値は通常の二重層容量に比べてかなり小さい値であり，電極側の半導体的性質による空間電荷層の形成に起因しているとも考えられる。また電圧印加によるキャパシタの性能劣化に対しては，活性炭上の酸素原子を含有する表面官能基量が影響しており，官能基量が少ないほど容量低下を抑制できることが示された[5]。

上述のような材料研究から得た知見に基づき，第４級ホスホニウム塩系有機電解液と細孔構造を最適化した高純度・高比表面積活性炭材料とを採用することにより，著者らは作動電圧が約３Ｖで素子体積当り最大３．７F/cm^3という超大容量を有する高信頼性電気二重層キャパシタを開発した。この値は通常のアルミ電解キャパシタのおよそ10^2～10^3倍に相当し，既に実用化されているLi／カーボン二次電池やLi／ポリアニリン二次電池のそれと同じオーダーである。

以上バックアップ電源用途を中心に開発動向を述べてきたが，最近数千Ｆの大型電気二重層キャパシタを電気自動車等のパルスパワー用蓄電源として応用する試みが発表され，注目を集めている。これは電気二重層キャパシタのもつ優れた急速充放電特性とサイクル特性を生かそうとするもので，著者らも最大５０００Ｆを越える超大型キャパシタの開発を進めている。今後は小型バックアップ電源だけでなく駆動用蓄電源への用途展開もおおいに期待されよう。

文献

1) T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, K. Kurihara, S. Ohkubo and Y. Kimura, Proceedings of the 33th International Power Sources Symposium, p.618 (1988).

2) K. Hiratsuka, T. Morimoto, Y. Sanada and K. Kurihara, Exteneded Abstracts, 40th Ieternational Society of Electrochemistry Meeting, p.1178 (1989).

3) K. Hiratsuka, T. Morimoto, Y. Sanada and K. Kurihara, Exteneded Abstracts, The Electrochemical Soc., Fall Meeting, vol.90-2, p.129 (1990).

4) 平塚　和也，真田　恭宏，森本　剛，栗原　要，電気化学，59，209 (1991).

5) 平塚　和也，真田　恭宏，森本　剛，栗原　要，電気化学，59，607 (1991).

電解重合ポリピロール／ポリスチレンスルフォネート複合膜のリチウム二次電池正極材料への応用

2F17

（早大理工）逢坂哲彌，○門間聰之，西村　賢，（日本女子大）近藤奈穂子，中村節子

Application of Electropolymerized PPy/PSS Composite Films for Li Battery Cathode Materials

T. Osaka, T. Momma, K. Nishimura, N. Kondo*, S. Nakamura* (Waseda Univ., *Japan Women's Univ.)

1．緒言　近年、カチオン移動が期待されるリチウム二次電池正極活物質として高分子アニオンを重合時に複合させた電解重合導電性高分子膜が注目されている。我々はポリスチレンスルフォネートナトリウム（PSS-Na）を支持電解質とし、水を溶媒とする重合液より得られた電解重合ポリピロール（PPy/PSS）膜について研究を行ってきた。そしてこの膜は成膜した状態ではリチウム電池電解液として有用なプロピレンカーボネート（PC）電解液中ではほとんど電気化学的活性を示さないが、ジメチルスルフォキシド（DMSO）を溶媒とする電解液中で電位掃引を行うと徐々にレドックス電気量が増し、PC電解液中でも電気化学的活性を示す様になることを報告してきた[1),2),3)]。

今回は有機溶媒中でのPPy/PSS膜の電気化学的挙動について検討すると共に、種々の膜厚のPPy/PSS膜のレドックス挙動を調べ、リチウム二次電池正極材料としての可能性について更に検討を行った。

2．実験方法　PPy/PSS膜は0.25 Mのピロールと0.1 NのPSS-Naを含む水溶液より0.55V vs.Ag/AgClにて定電位電解重合法により白金電極上に成膜した。また対照のため、0.2 Mのピロールと0.2 M $LiClO_4$を含むPC溶液より重合電位0.84V vs.Ag/Ag^+でClO_4^-をドープしたポリピロール（PPy）膜を作製した。重合量は通電電気量にて規制した。得られたPPy/PSS膜は1.0 M $LiClO_4$を含むジメチルフォルムアミド（DMF）中で2.0V vs.Li/Li^+の電位を印加した後、1.0 M $LiClO_4$を含むPC溶液中でサイクリックボルタンメトリー、および電池充放電試験を行った。サイクリックボルタンメトリーは対極、及び参照極にリチウムを用い、2.0～3.55V vs.Li/Li^+の範囲で電位を掃引した。また、電池充放電試験はリチウムを対極とした２極式セルを用い定電流法で行った。放電時の終止電圧は2Vとした。

3．結果と考察　DMSOを溶媒とする電解液中でPPy/PSS膜のサイクリックボルタンメトリーを行った場合、サイクルを繰り返すに従いレドックス電気量は増加し定常状態に達し、その後レドックス電気量は減少していく。これはPPy/PSS膜中の溶媒が水から有機溶媒へ交換されるために徐々にレドックス電気量が増加し、その後ポリピロールの活性が失われていくものと考えられる。また、電解液溶媒としてDMFを用いると、サイクリックボルタンメトリーの１サイクル目から活性は充分に高く、サイクルを重ねると定常状態を経ずに活性は劣化する。このことから、DMFはDMSOと比較して溶媒の交換能が高いものと考えられる。また、DMF電解液中で2.0V vs.Li/Li^+の電位を印加したPPy/PSS膜はPC電解液中で高い活性を示した。PC電解液でのサイクリックボルタモグラムより求められるレドックス電気量は重合量に対してFig.1のようにほぼ比例関係にあった。この事からPPy/PSS膜は厚膜にしても膜の深部までレドックスに関与していることがわかる。また、この膜を正極としたリチウム二次電池を作製したところ、Fig.2に示すように、低分子アニオンをドープしたPPy膜を用いた電池とほぼ同等の特性を示した。以上の事からPPy/PSS膜はリチウム二次電池正極材料として有望であることが示された。

文献.
1）逢坂他：１９９０年電気化学秋季大会講演要旨集，p67(1990).
2）逢坂他：第３１回電池討論会講演要旨集，p27(1990).
3）逢坂他：電気化学協会第５８回大会講演要旨集，p156(1991).

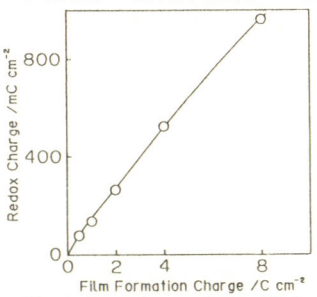


Fig. 1. Dependence of film thickness on redox charge of PPy/PSS film. Redox charges were estimated from cyclic voltammograms of PPy/PSS films in 1.0 M $LiClO_4$/PC at 1 mV s^{-1}.

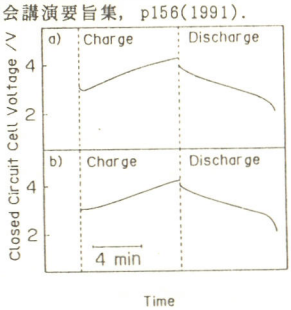


Fig. 2. Charging-discharging curves of Li secondary cells using a) PPy/PSS film and b) PPy film as cathodes. Current density was 2 mA cm^{-2}. Discharging was terminated at 2.0V.

ジスルフィド化合物を正極としたリチウム二次電池特性

2F18

（松下電器・生活システム研 *，東京農工大・工）○上町裕史 *，外邨 正*，竹山健一 *，大池弘典，塚本秀樹，直井勝彦，小山　昇

Lithium Secondary Battery with Organodisulfide-Polyaniline Composite as an Effective Positive Electrode

○H.Uemachi*,T.Sotomura*,K.Takeyama*,H.Ohoike,H.Tukamoto,K.Naoi,N.Oyama (Living Systems Research Center,Matsushita Elec.Indst.Co.,Ltd. *, Department of Applied Chemistry ,Tokyo Univ.of Agri.&Tech.)

1. 目的

ジスルフィド系化合物が，高容量の二次電池正極材料として有効であることが提唱されている[1)]。前回我々は、ポリアニリン（ＰＡｎ）修飾電極に対するジスルフィド化合物の酸化還元応答を測定することで、ポリアニリンがジスルフィド化合物に対し，電極触媒作用を示すことを報告した[2)]。今回，ポリアニリン粉末とジスルフィド化合物の複合電極を正極とし，リチウムを負極，ゲルを電解質とする全固体型ポリマーリチウム二次電池を作成し，室温における電池特性を評価したので報告する。

2．方法

ジスルフィド化合物としては２，５－ジメルカプト－１，３，４－チアジアゾール（ＤＭｃＴ）を用いた。ＬｉＣＦ３ＳＯ３を溶解したエチレンカーボネイト，スルホラン混合溶液をポリアクリロニトリルに保持させたリチウムイオン伝導性のゲル電解質（ＳＰＥ）を用いて、ＰＡｎ＋ＤＭｃＴ＋ＳＰＥ複合電極を作成した。この電極を正極とし、金属リチウムを負極とする電池を組み立て、サイクリックボルタンメトリーおよび，定電圧－定電流充放電により電池特性を評価した。

3．結果

Fig.1はＤＭｃＴ＋ＰＡｎ＋ＳＰＥ複合電極（a)およびＤＭｃＴ＋Ｃａｒｂｏｎ＋ＳＰＥ複合電極(b)のサイクリックボルタモグラムを示す。矢印はＤＭｃＴの酸化還元ピークの変化を示す。ＤＭｃＴとＰＡｎを組み合わせることで，ＤＭｃＴの酸化還元ピーク間の電位巾が小さくなり，ＰＡｎがＤＭｃＴの酸化還元反応を促進することがわかった。

Fig.2はＤＭｃＴ＋ＰＡＮ＋ＳＰＥ電極を正極としたリチウム電池の室温における定電流放電曲線を示す。 4.05Vで定電圧充電後，0.2mA/cm²で放電した。２回および３回目の充放電サイクルの容量の平均値から求めた正極当りのエネルギー密度は129mWh/gであった。ＤＭｃＴのみで換算すると321mWh/gとなる。現在代表的な二次電池としては，鉛電池，NiCd電池があげられるが，これらの実エネルギー密度は40-50mWh/gである。したがってジスルフィド化合物を用いて電池を作成すると，これらの特性を上回る高容量の電池特性が期待できる。

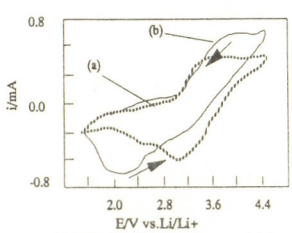


Fig1.Cyclic Voltammograms of Li/SPE/CompsiteElectrodes.
(a) DMcT+PAn+SPE
(b) DMcT+Carbon+SPE
sweep rate 0.2mV/sec

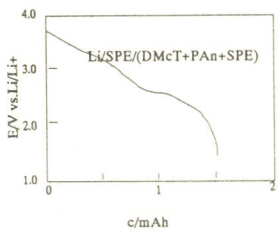


Fig2.Tipical Discharge Curve for a Li/SPE/(DMcT+PAn+SPE) Cell

1）S. J. Visco, M. Liu, and L. C. De Jonghe, Proc. Symp. Recharg. Li. Bat., 90-5, 220, 1990.
2）直井勝彦，大池弘典，免田芳生，小山　昇，第58回電気化学大会要旨集，155(1990)

2F19 リチウム二次電池用正極材料としてのカーボンの特性

（神奈川大工）○佐藤祐一、田中清久、小早川紘一

Electrochemical Properties of Carbons as Positive Electrode Material for Lithium Secondary Battery

Yuichi Sato, Kiyohisa Tanaka, Koichi Kobayakawa (Kanagawa University)

1．リチウム二次電池の正極として金属酸化物、硫化物が広く検討されているが、我々は、資源的に豊富で安価なカーボンについて検討した。

2．表面積の異なるカーボン(Table 1)に、それぞれPTFEを混合し加圧成形して、リチウム二次電池の正極として用いた。負極および参照極にはリチウム箔、電解液には1M $LiClO_4$/PCを用い、種々の電気化学的挙動を調べた。また、充放電試験後の正極から試料を採取し、ドープされているリチウムの定量（炎光光度法）及びXRD測定を行った。

Table 1 Carbon samples used in this study.

Sample	Surface area m^2/g	Packing density g/cm^3
Ketjenblack EC-J300	950	0.081
Ketjenblack EC-DJ600	1270	0.139
Active carbon A	1700	0.503
Active carbon B	2000	0.343
Active carbon C	2500	0.169

3．ケッチェンブラックEC、活性炭ともに表面積が大きい程容量が大きく、その中でもDJ600、活性炭Cは大容量であった(Fig.1)。容量はDJ600が勝っているが、充放電効率、容量低下率、正極の膨潤等を考慮すると、活性炭Cの方が優れていた。活性炭Cの電流密度と容量の関係をFig.2に示した。また、i-E曲線の測定によると、電極反応は拡散支配であった。そして、開路電圧(3.1V)から放電を行い、放電途中の数箇所で正極中のリチウムのドープ量を分析したところ、理論値と一致した(Fig.3)。従って正極の酸化還元反応は、リチウムイオンのドープ、脱ドープに基づいていると言える。また、数十サイクルさせても正極の構造に変化がないことを、XRD測定により確認した。以上の結果より、リチウム二次電池用正極活物質として、活性炭Cが評価した材料中では最も優れていた。

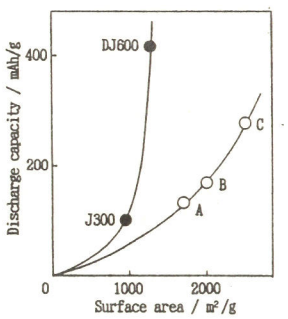


Fig.1 Dependence of discharge capacity on the surface area at the 3rd cycle of various carbons at 4.25-1.0V, 0.5mA/cm², 30°C
○: Active carbon, ●: Ketjenblack EC

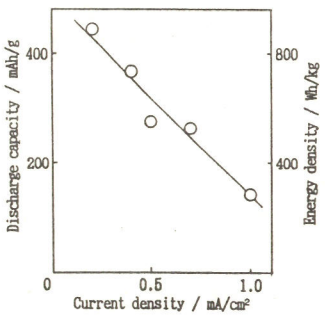


Fig.2 Dependence of discharge capacity on current density at the 3rd cycle of active carbon C at 4.25-1.0V, 30°C

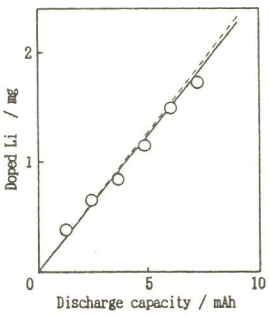


Fig.3 Relation between the amount of doped Li and the 1st discharge capacity at 0.4mA/cm², 30°C
- - - : Theoretical value

2F20 # 有機電解液中でのマンガン複合酸化物の充放電挙動

山口大学工学部 ○白神 昭 森田昌行 堤 宏守 松田好晴

Charge-discharge characteristics of modified manganese oxide cathodes in organic electrolytes

S. Shiraga, M, Morita, H. Tsutsumi and Y, Matsuda (Yamaguchi University)

1．緒言 リチウム二次電池の正極材料として、種々の金属酸化物や硫化物などが取り上げられており、なかでもマンガン系複合酸化物に関心が集まっている。有機電解液中でのマンガン複合酸化物の充放電反応は固体内での拡散過程が律速となると予想されているにもかかわらず、電解液組成が正極挙動に見かけ上大きな影響を及ぼすことも報告されている。そこで、本研究では、異なる電解質塩を用いることによる電極挙動への影響について、主としてサイクリックボルタンメトリーと交流インピーダンス法を用いて検討した。

2．実験 マンガン複合酸化物は国際共通サンプル（I.C. No. 12）の化学合成MnO_2を出発原料とし、これにLiOHを加えて、加熱焼成することにより合成した[1]。これに所定量の導電剤と結着剤を加え、加圧成型して正極とした。電解液はプロピレンカーボネート(PC)と，1,2-ジメトキシエタン（DME)を混合した溶媒に、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$または$LiCF_3SO_3$を1 mol dm^{-3}の濃度で溶解させたものを用いた。交流インピーダンスは作用極にマンガン複合酸化物を、対極と参照極にLi箔を用いた三極式セルを用いて測定した。

3．結果 マンガン複合酸化物のPC+DME溶液中でのサイクリックボルタモグラムを Fig.1に示す。ボルタモグラムの形状は電解質塩の種類に依存して変化した。Fig.2 に、それぞれの電解液中での交流インピーダンスから求めた拡散係数を、マンガン複合酸化物中のLi量の関数として示す。拡散係数は酸化物へのLi挿入量が多くなるに従って小さくなった。また、電解質塩の違いに関しては、$LiBF_4$ 以外では、拡散係数に大きな違いは表れなかった。従ってボルタンメトリーにおける挙動の違いには、電極／電解液界面の構造の影響を含め、電解液の性質が関係している可能性も考えられる。

1) 能間俊之、他、Sanyo Technical Review, 20, 70(1988).

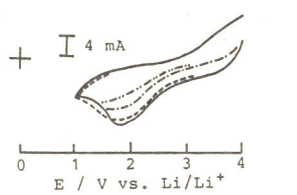


Fig. 1. Cyclic voltammograms of modified Mn oxide (from $7MnO_2$(I.C.No.12)/3LiOH) 1 mol dm^{-3} Li salts, sweep rate : 1 mV s^{-1}.
——— : $LiClO_4$
------ : $LiPF_6$
-·-·- : $LiBF_4$
-··-·· : $LiCF_3SO_3$

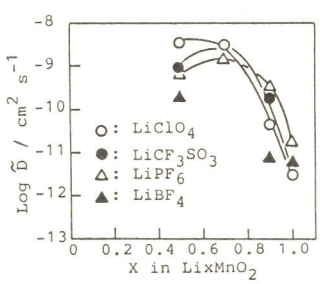


Fig. 2. Chemical diffusion coefficients for $LixMnO_2$ in PC+DME(1:1) containing 1.0 mol dm^{-3} Li salts.

リン含有カーボンのリチウム二次電池負極特性

2F21

ソニー(株) ○東　秀人　　小丸篤雄　　西　美緒

Study of carbonaceous materials containing phosphorus for an anode of lithium secondary batteries

○H.Azuma, A.Omaru, Y.Nishi (Sony Corporation)

緒言　我々はLi二次電池負極材料としてのLi吸蔵物質としてカーボンの検討を進めており、これまでに容量評価法の確立[1]及び各種カーボンに対するその適用[2]、高い容量をもつフルフリルアルコール樹脂焼成体[3]の発見についての報告を行ってきた。今回、新たにカーボン中にリンを添加することによってリチウムの充放電能力が著しく改善されることを見いだした。本報告ではリン添加による電極特性の変化を中心に報告する。

実験　試料は出発原料にフルフリルアルコール樹脂[3]を用い、これにリン酸を2～10 wt% 加え、窒素雰囲気下で1200 ℃で焼成することによって得た。これら焼成試料のリンの含有量を　ICP発光分析により、結晶構造パラメータ(d_{002}, Lc_{002})をX線回折により求めた。電極特性として、断続充放電試験[1]を用いて容量及び容量ロスを求めた。さらに、易黒鉛化性のカーボンに対するリン添加効果についてもアセナフチレンピッチ[2]を用いて調べた。

結果及び考察　図1にリン酸添加量に対する試料に残存するリンの量を示す。1200 ℃の焼成温度にもかかわらず、相当量のリンを含有していることをがわかる。このリンの含有量の増加に伴い、図2に示すような容量の増大が認められた。この際、容量ロスには大きな変化はみられず、したがって、負極材料としての特性は大きく向上したということができる。X線回折の結果（図3）からはリン酸添加量の増加に伴い、層間距離が徐々に減少していく傾向がみられたが、容量の変化には必ずしも対応していない。電極特性の変化は、構造パラメータの変化に現れないようなよりミクロな要因によっているものと考えられる。一方、アセナフチレンピッチ焼成体のような易黒鉛化性の炭素質材料に対してもリン添加による容量増大の効果がみられた。これらの結果と電位変化の様子などから、高容量が発現する機構について考察する。

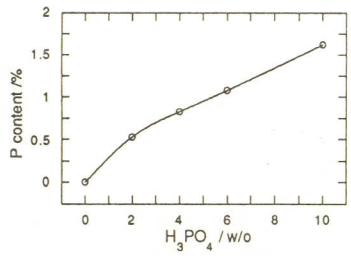


図1 りん酸添加量とりん含有量との関係

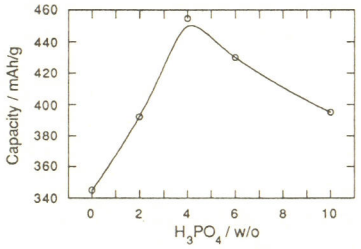


図2 りん酸添加量と容量の関係

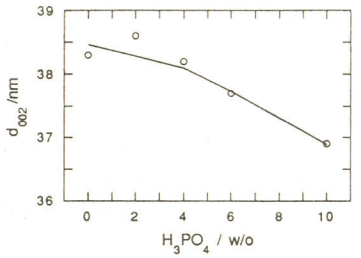


図3 りん酸添加量と層間距離の関係

1)東,井本,小丸,西 電気化学協会第58回大会要旨集,p157(1991)
2)井本,東,小丸,西 同上,p157(1991)
3)小丸,東,井本,西 同上,p158(1991)

リチウム二次電池負極用リン含有カーボンのキャラクタリゼーション

2F22

ソニー（株）○小丸篤雄　　東　秀人　　西　美緒　　青木正裕

Characterizaition of carbonaceous materials containing phosphorus for an anode of lithium secodary batteries

○A.Omaru, H.Azuma, Y.Nishi, M. Aoki (Sony Corporation)

緒言　我々は、先にLi二次電池負極材料として、高い容量を有するフルフリルアルコール樹脂焼成体の特性について報告した[1]。今回、炭素材料中にリンを含有させることが、炭素材料負極の高容量化に有効であることを新たに見いだした。本報告では、容量増加機構を解明するために、リンの存在状態について　^{31}P 核一高分解能固体 NMR 及び XPS を用いて解析し、リンを含んだ炭素材料のキャラクタリゼーションを行った結果について報告する。

実験　試料には、リン酸を4wt% 添加し、窒素雰囲気中で500～1300℃で焼成したフルフリルアルコール樹脂焼成体（以下PFA-Cと略す）を用いた。

^{31}P 核一高分解能固体 NMR 測定は、装置の GSX270 （JEOL製）に固体プローブ（GSH27T6）を装着し、^{31}P 核（観測周波数109.25MHz）について、MASGHDモード（回転数約5000min^{-1}）で室温にて行った。XPS測定は、装置に M-PROBE（SSI製）を用い、中和電子 2.0 eV、Pass Energy 100 eV とし、到達真空度 1×10^{-9} Torr にて Ar を強制導入し真空度 2×10^{-7} Torr で行った。得られたスペクトルは Gaussian 80%+Lorentzian 20% の混合波形により波形処理を行った。

熱処理された炭素材料中にはアルキル鎖の存在は考えにくいので、リンの結合している末端部分をベンゼン環と仮定して、NMR及びXPSのスペクトルを芳香族リン化合物と比較検討した。

結果及び考察　それぞれの温度で焼成した PFA-C の NMR スペクトルを図-1 に示す。焼成温度が上がるとリン酸 (0ppm) のピークは消失し、500℃でのショルダー位置（約 -10ppm ）のピークが残った。芳香族リン化合物と比較すると $(C_6H_5)_3P$ (-8.2ppm), $(C_6H_5O)_2P(=O)OH$ (-12.7ppm) が最も近かった。図-2 に同試料の XPS 測定におけるリン原子 2p 軌道スペクトルを示す。スペクトルの生データを波形処理し点線の各化合物のピーク及びその複合ピーク（実線）を得た。500℃では $(C_6H_5O)_2P(=O)OH$(134.3eV), $(C_6H_5)_2P(=O)OH$ (132.8eV) の他に $(C_6H_5O)(C_6H_5)P(=O)OH$の存在が示唆された。焼成温度が上がるに従い、$(C_6H_5O)_2P(=O)OH \rightarrow (C_6H_5)_2P(=O)OH \rightarrow (C_6H_5)_3P=O$ (132.0eV) → $(C_6H_5)_3P$ (130.5eV) → P（元素）(129.6eV) とリンは還元されていった。以上の結果より、NMRスペクトルでの -10ppmのピークは $(C_6H_5O)_2P(=O)OH$ が主であり、焼成によってバルク組成は変化しないことがわかった。一方、最表面においては、リンの還元が起こっていることが XPS により確認された。講演では、充放電過程における^{31}P 核一高分解能固体 NMR の結果を元に、容量増加機構についても考察する。

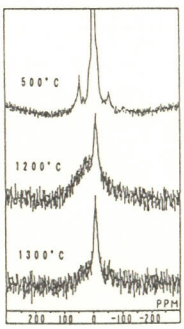


図-1 焼成温度による NMR スペクトル変化

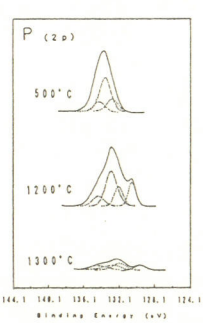


図-2 焼成温度による XPS スペクトル変化

1)小丸,東,井本,西,電気化学協会第58回大会要旨集,p158(1991)

2F23

配位高分子錯体を正極とするリチウム電池

山形大学工学部　菅原陸郎　○石川力　松木健三

Application of Metal Complexes for Cathode of Lithium Batteries

M. Sugawara, C. Ishikawa, K. Matsuki (Yamagata Univ.)

1.目　的　フタロシアニンのような高分子錯体は，非水溶媒中で充放電が可能であることが知られているが，その他の高分子錯体をリチウム電池の正極とした例はあまりみられない。そこで本研究では，ルベアン酸および2,5-ジオキシ-p-ベンゾキノン(DHQ)のニッケルあるいは銅錯体を合成し，リチウム電池の正極活物質としての挙動について検討した。

2.方　法　配位子のアルコール溶液に，等モルの金属イオンを含む水溶液を加えると，沈殿が得られた。この沈殿をろ別し，アルコールおよび水でよく洗浄した後，減圧下で乾燥させたものを試料とした。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て用いた。電解液に1M $LiClO_4$/PC-DME(1:1)を用い，定電流で充放電を行なった。

3.結　果　得られた錯体をIR，XRD，導電率によるキャラクタリゼーションを行なった。また，金属イオン含量から見積った重合度は，DHQ－Cu錯体の場合，10－25で錯体合成温度が高いほど大きくなった。DHQ－Ni錯体およびルベアン酸錯体の重合度は高々数分子であった。Fig.1に，DHQ錯体を用いたときの放電曲線を示した。Ni錯体は，2.2V付近に平坦な電位をもつ放電曲線を与え，この領域の容量は，約150 $mAhrg^{-1}$であった。この容量は金属と配位子が1:1で結合した錯体と考えると，約1電子反応に相当した。Cu錯体では，合成するときの温度（室温および75℃）により放電曲線に違いがみられた。室温で合成したものは，放電初期に電位が著しく低下し，ついで2.2V付近に平坦な電位をもつ曲線が得られた。75℃で得られたものは，2.7V付近に平坦な電位をもつ放電曲線を与え，この領域は140 $mAhrg^{-1}$まで保持され，1:1の錯体と考えた場合，1電子反応に相当した。温度を高くして合成すると，重合度およびXRDの回折強度の大きいものが得られ，放電挙動に影響を与えていると考えられるが，詳細については検討中である。Fig.2にDHQ錯体について充放電特性を測定した結果を示した。いずれの場合も，2段階の充電曲線を示したが，充電が可能であった。しかし，充放電サイクル特性は十分ではなかった。以上の結果より，75℃で合成したDHQ－Cu錯体は，放電電位が高く，また容量も比較的大きいので，電池材料として興味あるものと考えられる。

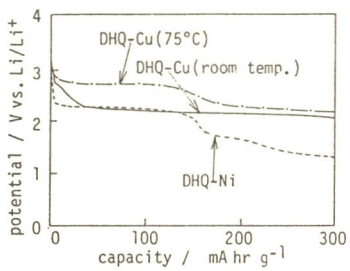


Fig.1 Discharge curves of metal complexes with 2,5-dihydroxy-p-benzoquinone at 0.5mA/cm^2 in 1M $LiClO_4$-PC+DME

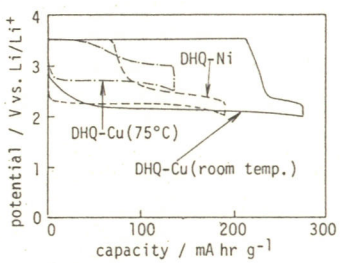


Fig.2 First discharge-charge curves of metal complexes with 2,5-dihydroxy-p-benzoquinone at 0.5mA/cm^2 in 1M $LiClO_4$-PC+DME

2F24

金属繊維不織布を電極とする二次電池

（埼玉工大工）○内山俊一、鈴木周一

High D.O.D. rechargeble batteries using metal felts

Shunichi Uchiyama and Shuichi Suzuki (Saitama Institute of Technology)

1.目的　演者らは最近カーボンフェルト電極上に試料を添加し、目的成分を100％迅速に電解出来る溶液静止型のクーロメトリックセルを開発した[1]。このように表面積の大きな集電体内に電池活物質を担持することによって、反応性の向上が図れるほか、活物質の脱離防止および耐久性の優れた二次電池の製造が可能となると考えられる。そこで本研究は主に鉛フェルトに硫酸鉛を担持した電池を試作し、電池活物質の利用効率を向上させるとともに寿命特性の良好な二次電池の作製を試み、その特性を明かにすることを目的とした。

2.実験　電解液は約10N－硫酸、隔膜にはガラスマットを使用した。また復極仕切板に鉛合金シートを用いて、2セル積層電池も試作した。これらの電池は、硫酸鉛100％の完全放電状態から立ち上げて連続充放電試験等を行った。このほか、バナジウムスラリー電池、アルカリ電池の試作も行った。

3.結果と考察　放電終止電圧を逆極性の－1Vまで行った充放電サイクル試験を行った例を図1に示す。この"硫酸鉛"電池は極性を反転させても同じ特性を示した。改良された従来型の鉛蓄電池でも、許容されるDODは50％程度であるから、今回試作した電池は、むしろ新種の二次電池と考えられる。この特性を活かす道として、複極式積層電池がある。積層電池では不規則な充放電を繰り返しているうちに、各単電池間のSOCにずれが生じ、単電池の中には、放電時に著しく深いDODに達してしまうものがでてくる。従来の鉛電池が深いDODで放置されたりすると、容量や寿命を著しく低下させるが、本電池ではこのような低下はみられず、2セル積層電池において充放電試験を行い、容量等の低下が生じないことを確認した。

以上のような特性をもつ金属フェルトを坦体として用いた硫酸鉛電池は、小型電池だけでなく、自然間欠発電設備のバックアップ用二次電池にも適していると考えられた。

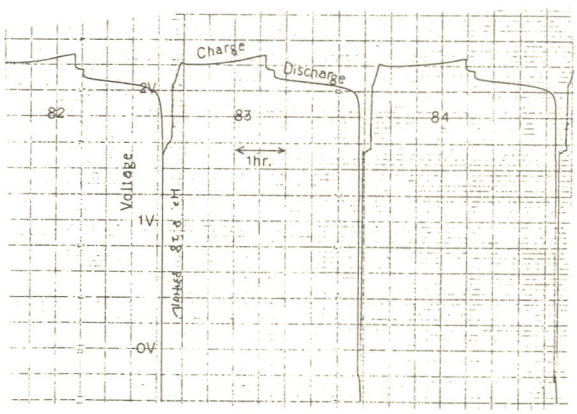


図1 鉛フェルトを用いた硫酸鉛電池の連続充放電試験結果

1)S. Uchiyama, et al., *Anal. Chem.*, 60, 1835(1988)

2F25

LaNi$_5$系水素吸蔵合金電極の酸素吸収特性

(株)日立製作所　日立研究所　○井川享子、堀場達雄、西村成興、新神戸電機(株)埼玉研究所　野村洋一、菊岡孝雄

Oxygen Recombination Reaction in LaNi$_5$ Based Alloy Hydrogen storage Electrodes.

K. Ikawa*, T. Horiba*, S. Nishimura*, Y. Nomura**, T. Kikuoka** (*Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., **Saitama Research Laboratory, Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.)

1．目的

ニッケル－金属水素化物電池において、負極である水素吸蔵合金の酸素ガス吸収性を高めることは、過充電特性、電池寿命などを向上させる上で重要な課題の一つとなっている。本研究では、負極としてLaNi$_5$系水素吸蔵合金を用い、合金組成が酸素ガス吸収性に及ぼす影響について検討した。

2．方法

検討した水素吸蔵合金はLaNi$_5$系のMm－Ni－Co－Al－Mn－Si多元系合金である。結着剤としてポリビニルアルコールを添加し、これを直径15㎜の円板状に加圧成型して電極とした。酸素ガス吸収性は、充電終了後に電池から負極を取り出し、ガラス製の真空容器内にセットし、これに酸素ガスを吹き込み、酸素圧の減少から吸収量を測定した。酸素吸収速度の比較は、20％容量損失分のガス吸収量に要する時間（以後これをT_{20}と表記する）で行った。

3．結果

8種類の組成の異なる合金について、T_{20}を測定比較した。T_{20}は、各合金のPCT線図より求められる水素吸蔵量や水素平衡圧の大小に依存しない。また、合金組成のMn／Co原子比やCo／Ni原子比などにも依存しない。しかし、図1に示すようにAl／（Al＋Mn）原子比、あるいはSi／（Si＋Mn）原子比に依存し、AlあるいはSiの置換割合が多いものほど吸収速度が大きいことがわかった。その他、撥水性結着剤の影響についても報告する。

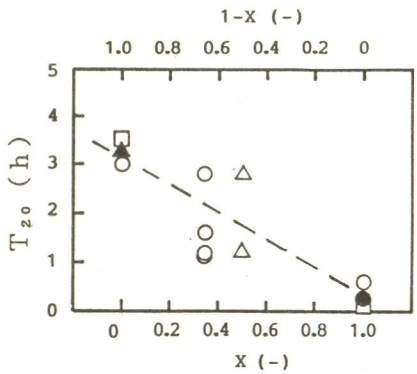


図1　LaNi$_5$系水素吸蔵合金においてAlもしくはSi置換の割合とT_{20}との関係

□；$MmNi_{2.0}Co_{2.9}Al_{0.1x}Mn_{0.1(1-x)}$
▲；$MmNi_{2.0}Co_{2.0}Al_xMn_{(1-x)}$
●；$MmNi_{2.0}Co_{2.0}Si_xMn_{(1-x)}$
○；$MmNi_{3.6}Co_{0.6}Al_{0.8x}Mn_{0.8(1-x)}$
△；$MmNi_{4.0}Co_{0.4}Al_{0.6x}Mn_{0.6(1-x)}$

xは（Al(Si)／Al(Si)＋Mn）原子比

2F26

ボールミルを用いた水素吸蔵合金の表面修飾と電気化学的性質に対する効果

古河電池㈱　開発本部・開発部　澤　春夫

Surface Modification of Hydrogen-Absorbing Alloy by Ball Milling and its Effect on Electrochemical Properties

H.Sawa (The Furukawa Battery Co.,Ltd.)

1. 目的

Zr-V-Ni系擬二元Laves相水素吸蔵合金は高容量の新たなニッケル-水素二次電池用負極材料として期待されている．しかしこれらLaves相電極は初期活性に劣り，活性化のために多くの充放電反復を要するという問題がある．本研究ではこれらLaves相電極の初期活性を改善することを目的として原料の合金粉末とニッケル粉末とをボールミル中で混合ミルし，メカニカルな方法で合金表面を改質することを試みた．

2. 方法

$Zr(V_{0.33}Ni_{0.67})_{2.4}$および$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(V_{0.33}Ni_{0.51}Co_{0.08}Mn_{0.08})_{2.4}$の組成で表される合金粉末を合金重量に対して14%のNi粉（INCO社製 #255）と振盪混合し，その混合物をステンレス製のボールミル装置（ポット容積は950ml）を用いて空気中で1－3時間ミルした．それらの混合物に対して3wt%のポリテトラフルオロエチレン粉末（結着剤）を混練し，発泡ニッケルに充填後，加圧成形して電極を作製した．電極の形状は直径20㎜，厚さ0.5㎜の円盤型で，0.85gの合金を含む．

電極は30wt%-KOH電解液中でポテンショスタットを用いて電位走査し，水素の還元吸収速度を評価した．また70mA g^{-1}の電流で充放電を繰り返し，放電容量の推移を調べた．なお比較として合金とニッケル粉を別々にミルした試料についても同様の評価を行なった．

3. 結果

カソード分極した場合ニッケル粉と混合ミルした合金試料は合金単独で同じ時間ミルした場合よりも大きなカソード電流を示し（Fig.1 a,c），水素の還元吸収に対して優れた電極活性を示した．また同じ時間混合ミルした場合でもミル開始時の合金粒径が大きいほど大きいカソード電流が得られた（Fig.1 b, d）．これらの結果はニッケル粉との混合ミル処理が単に合金粒径を小さくし，比表面積を増大させる効果のみならず，表面の改質すなわち合金表面に水素の電気化学的酸化還元反応に対して活性なニッケルを付着あるいは合金化させる効果を持つことを示唆している．混合ミル処理を施した電極は充放電初期から大きな容量を示し，活性化のための充放電サイクル数を大幅に軽減できることも明らかとなった．

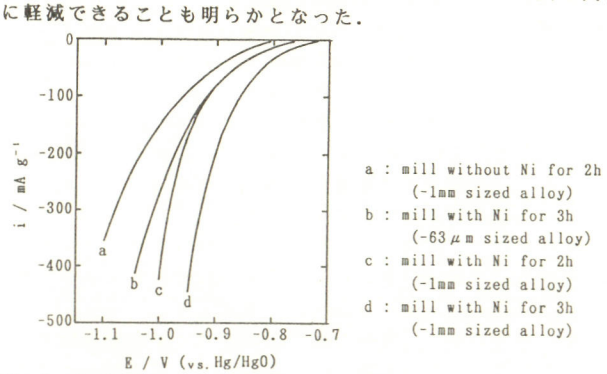


Fig.1 Cathodic polarization curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(V_{0.33}Ni_{0.51}Co_{0.08}Mn_{0.08})_{2.4}$ alloy electrodes. (scan rate 10mV s^{-1}, 30wt%-KOH, 25℃)

2F27

MmNiAl系水素吸蔵合金電極の充放電反応におよぼすCoの影響

（福井大学・工学部）　高島正之・○松村勇一・長谷川安男・鏡味秀幸

Effect of cobalt on charge-discharge reaction of MmNiAl systems alloy electrode

Masayuki.Takashima, Yuichi.Matsumura, Yasuo.Hasegawa, Hideyuki.Kagami (Fukui University)

1．目的

ニッケル－水素電池の負極として用いられる $MmNi_5$ 系水素吸蔵合金電極にコバルト粉末を添加することにより、我々は放電容量やサイクル寿命などの電池特性が向上することを発見している。　本報では水素の充放電反応に及ぼすコバルトの作用機構を明らかにするために XRD、ESCA、サイクリックボルタンメトリー等を用いて検討したので報告する。

2．方法

合金は $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ をベースにNiの一部をCoおよびFeで置換したもの および $MmNi_5$ の４種類を用い、約８mm角のサイコロ状試料とパウダー試料をそれぞれ用意した。　サイコロ状試料は表面研磨しカッターナイフで傷をつけた後にコバルトを塗布しリード線をつけ電極として、サイクリックボルタンメトリーとその前後のX線回折を行った。　また、表面にコバルトを塗布したサイコロ状試料およびパウダー試料は50mlの6N-KOH水溶液中に浸漬し、70℃で所定時間振とうしX線回折により構造変化を調べるとともに原子吸光法により溶出金属を定量した。

3．結果

Fig.1はサイコロ状試料のサイクリックボルタモグラムである。　Aは表面に傷をつけコバルト粉末を塗り込んだ試料、Bは表面研磨しただけの試料である。　Aに現れる-0.77V付近の大きなピークは6NKOH(pH=14.8)におけるコバルトの酸化反応に

$$Co + 3OH^- \rightarrow HCoO_2^- + H_2O + 2e \qquad (1)$$

対応している。　Fig.2はサイコロ状試料の一つの面について浸漬前後のX線回折パターンを比較したものである。　コバルトを塗布しない場合では、合金表面の結晶構造が変化しているが、原子吸光分析結果からアルミニウムなどの構成金属が溶出するためと考えられる。　しかし、試料表面にコバルトを塗布した場合では浸漬前後で結晶構造の変化はおこらなかった。　これは(1)式の反応が(2)式のアルミニウムの溶

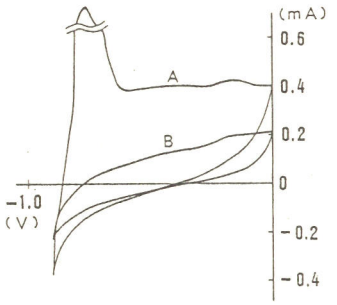


Fig.1 Cyclic-voltammograms for $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ ingot
A:with Co　B:without Co

$$Al + 4OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O + 3e \qquad (2)$$

出反応より優先的に起こるためと考えられる。

コバルトを添加することにより構成金属の溶出を抑え合金腐食の進行を抑制し、さらに溶出したコバルトは合金表面に再析出して水素の放電反応の触媒的役割も果たしていると考えた。

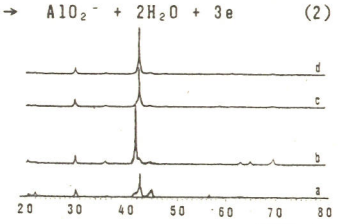


Fig.2 X-Ray diffraction patterns for $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ ingot
a:without Co before immersion
b:without Co after immersion
c:with Co before immersion
d:with Co after immersion

2F28

固体活性炭電極を用いた大容量電気二重層コンデンサ

（日本電気㈱基礎研、回路部品(事)*）　○田渕順次、斉藤貴之*、吉備ゆかり、越智　篤

Activated Carbon / Carbon Composite Electrode for Electric Double Layer Capacitor

J. Tabuchi, T. Saito*, Y. Kibi, A. Ochi (Fundamental Res. Labs., Circuit Component Div.*, NEC Corporation)

1．目的　粉末活性炭が電気二重層コンデンサの分極性電極に用いられているが、活性炭粉末間の電気的接続をとるため金属ケースで加圧する必要があった。そのため電気二重層コンデンサの大容量化は金属ケースが大きくなるため困難であった。無加圧で分極性電極として機能する粉末や繊維ではないブロック状の活性炭、即ち固体活性炭の開発を目的とした。

2．方法　フェノール系活性炭粉末と粉末フェノール樹脂を重量比で50/50、60/40、70/30の割合で混合した。これらの混合粉末を金型成型した後、窒素雰囲気下で600℃～1000℃の温度で２時間熱処理し、活性炭／カーボン複合体、即ち固体活性炭を得た。材料特性として、ＳＥＭ観察、寸法密度、直流四端子法による抵抗率、ＢＥＴ法による比表面積と細孔分布、水銀圧入法による細孔分布を測定した。コンデンサ特性として30wt%硫酸水溶液を電解液とし、ほぼ同じ大きさの電極２枚をビーカー内で相対向させ、900mVで定電圧充電後、定電流放電を行い静電容量を測定した。これを２枚の電極の体積で規格化して体積当りの容量とした。

3．結果　図１に活性炭／フェノール樹脂の比が70/30で900℃で熱処理した固体活性炭断面のＳＥＭ写真を示す。サブミクロン径のマクロ孔が形成されている。同じ試料の水銀圧入法による細孔分布は約0.5μmに分布の中心があり、ＳＥＭ観察と一致していた。このマクロ孔は活性炭／フェノール樹脂複合体が熱処理により炭化されていく過程でフェノール樹脂が分解し、ガスが発生した時の抜け穴であると考えられる。ＢＥＴ法による比表面積は約1300m^2/gで、細孔分布は20Å以下のミクロ孔が支配的であった。従って、電解液はマクロ孔を通して固体活性炭内部に浸透しミクロ孔に電気二重層を形成するため固体活性炭は分極性電極として機能する。次に、作製条件による固体活性炭の静電容量の違いを図２に示す。図２の結果より固体活性炭中の原料活性炭含有量が多いほど体積当たりの容量は大きく、熱処理温度により最大値が存在する。先に報告した[1]方法で求めた原料活性炭粉末の体積当たりの容量は37F/cm^3であり、固体活性炭の体積当たりの容量の方が大きくなった。さらに粉末活性炭を用いた電気二重層コンデンサでは困難であった 5.5V 1000Fのような大容量をもつ電気二重層コンデンサも試作することができた。

参考文献　1)斉藤、田渕　信学技報 CPM90-96(1991)



図１．固体活性炭のＳＥＭ写真

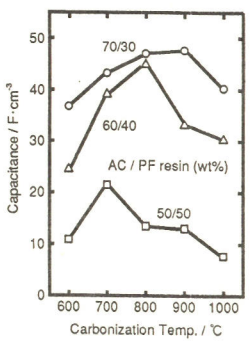


図２．固体活性炭の静電容量

2F29

活性炭厚膜電極の作製と電気二重層コンデンサ特性

(日本電気㈱基礎研、回路部品(事)*)　○吉備ゆかり、斉藤貴之*、田渕順次、越智　篤

Electric Double Layer Capacitors with Activated Carbon/Carbon Composite Thick Film Electrodes

Y.Kibi, T.Saito*, J. Tabuchi, A.Ochi (Fundamental Res. Labs., Circuit Component Div.*, NEC Corporation)

1．目的　電気二重層コンデンサの分極性電極として、大容量、低抵抗の固体活性炭電極が得られたことを先の発表で報告した。ここでは、薄型の電気二重層コンデンサに適した厚膜状の活性炭分極性電極の作製を試みた。この活性炭厚膜の電極特性をサイクリックボルタンメトリ及びインピーダンス法により調べた。また、活性炭厚膜を分極性電極に用いた電気二重層コンデンサの特性について調べた。

2．方法　フェノール系活性炭粉末、フェノール樹脂粉末及びメチルセロソルブのペースト状混合物を集電体基板上にスクリーン印刷法により成膜し、150℃で硬化、窒素雰囲気下600～1000℃で熱処理を行うことによって活性炭厚膜電極を作製した。厚膜の材料特性については、ＳＥＭ観察、直流四端子法による抵抗率測定、ＢＥＴ法による比表面積、細孔分布測定を行った。電極特性については、三電極セルを作製し、電解液に30wt%硫酸水溶液、作用電極に7.0×7.5mm²に切り出した活性炭厚膜、対極に75×50×6mm³の固体活性炭、参照電極にHg/Hg_2SO_4を用い、サイクリックボルタングラム及びインピーダンス周波数特性を測定した。コンデンサ特性については、活性炭厚膜電極２枚の間にポリエチレン製セパレータを挟んで対向させ、900mVで定電圧充電後、1mAで定電流放電を行った際の電圧降下とそれに要した時間から静電容量を求めた。

3．結果　活性炭厚膜は集電体基板上に成膜するため集電体と一体型の分極性電極が得られ、数回重ねて成膜することにより膜厚が数十から数百μmまで容易に制御することができた。活性炭厚膜は先に報告した固体活性炭とほぼ同等の材料特性を示し、抵抗率は$10^{-2}\Omega\cdot$cm以下、比表面積は約1300m²/gであった。図１に活性炭厚膜電極のサイクリックボルタングラムを示す。電極反応を示すようなピークは見られず、二重層領域のみを利用した理想的な分極性電極であり、膜厚にほぼ比例して電流密度が増加することがわかった。図２に活性炭厚膜電極のインピーダンス周波数特性のコール・コールプロットを示す。約150Hz以下では、コール・コールプロットがほぼ垂直に立ち上がることから二重層容量が支配的であることがわかった。また体積で規格化したコンデンサの静電容量は約45F/cm³と固体活性炭電極と同程度の値を示し、薄型大容量電気二重層コンデンサの分極性電極としての見通しが得られた。

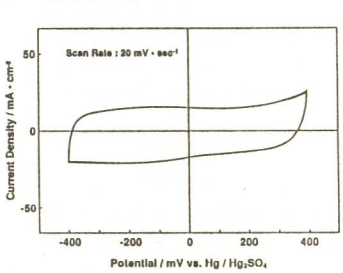


図１　活性炭厚膜電極のサイクリックボルタングラム

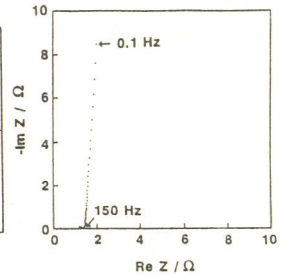


図２　活性炭厚膜電極のコール・コールプロット

2F30

電気二重層型コンデンサー用高分子固体電解質

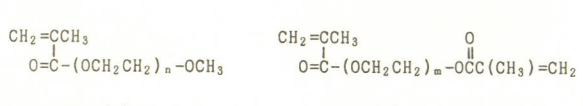
(山口大学工学部)○森田昌行，林　一成，福政猛志，堤　宏守，松田好晴

Polymeric Solid Electrolytes for Electric Double Layer Capacitors

M. Morita, K. Hayashi, T. Fukumasa, H. Tsutsumi, Y. Matsuda (Yamaguchi Univ.)

1　電気二重層型コンデンサー（キャパシタ）はメモリ・バックアップやアクチュエータ用電源として需要が拡大しており，性能改善に対する期待も大きい。現在液体電解質を用いるものが主流であるが，長期信頼性の向上をはかるため素子の全固体化も試みられている。本研究では，エチレンオキシド（EO）ユニットをもつポリメタクリル酸エステルをマトリックスとする固体電解質膜を調製し，その電気二重層コンデンサーへの適用性を検討した。

2　ポリマーマトリックスはモノマー(1)および(2)の混合物（3:1 by mol）を紫外線照射下で重合することにより得たポリエチレンオキシド=グラフト=ポリメタクリル酸メチル（PEO-PMMA）である。可塑剤としてエチレンカーボネート（EC）とスルホラン（SL）の混合物（1:1 by mol）を用い，これに所定量のアルキルアンモニウム塩（$TEAClO_4$, $TEABF_4$, $TBAClO_4$; TEA=$(C_2H_5)_4N$, TBA=$(n\text{-}C_4H_9)_4N$）を溶解したものを，重合前にモノマー溶液に加えることにより電解質の複合化を行った。電解質膜の組成は便宜的に PEO-PMMA/EC+SL-塩(x mol dm^{-3}; EC+SL中の塩濃度）として記述する。伝導度は交流法（10 kHz）により測定し，膜の電気化学的性質は両側にグラシーカーボン（GC）電極を備えた３極式セルを用いて調べた。コンデンサー特性は活性炭繊維電極を用いて評価した。



PEM (1)　　PED (2)

3　電解質の伝導度はコンデンサーの内部抵抗に直接かかわる重要な性質である。異なる塩を含む PEO-PMMA複合体（EC+SL中の塩濃度: 0.6 mol dm^{-3}）の伝導度の温度依存性（-20～60℃）を Fig. 1 に示す。伝導度は電解質塩の種類に依存し，この系ではイオン半径の小さい塩ほど高い伝導度を示した。また膜中の塩濃度が増すにつれ伝導度は高くなったが，高濃度では塩の析出により逆に低下することもあった。液体電解質に比べると１桁程低いが，これまでのポリマー系固体電解質よりも１～２桁高い伝導度が得られた。GC 電極上で測定した電流－電位曲線の結果からは，いずれの電解質膜も約 4V 以上の広い“電位窓”が得られ，コンデンサーの電解質として使用可能であることがわかった。活性炭電極を用いたモデルコンデンサーの放電容量は，電解質塩の種類，その濃度および充放電の電流密度等に依存したが，電極当たり 10～15 F g^{-1} の値が得られた。充放電のクーロン効率は 80～90 % で，この点の改善によりさらに優れたコンデンサー特性が得られるものと期待される。

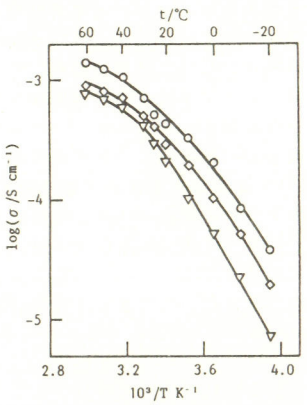


Fig. 1 Ionic conductivity (σ) of PEO-PMMA/EC+SL-alkylammonium salt (0.6 mol dm^{-3}) as a function of temperature, ○: $TEABF_4$, ◇: $TEAClO_4$, ▽:$TBAClO_4$.

リチウム二次電池用電解液の検討

2F31

（リコー中研、山口大工＊）°木村興利、加幡利幸、藤井俊茂、大澤利幸、松田好晴＊

Studies on the Electrolyte for Rechargeable Lithium Battery

O. Kimura, T. Kabata, T. Fujii, T. Ohsawa, Y. Matsuda*
(Ricoh Company Ltd., *Yamaguchi Univ.)

１．目的　ポリマー電池は充放電により電解液中のイオンを吸蔵放出するためイオン濃度が大きく変化する。このため従来型の二次電池とは異なり電解液は高濃度の電解質を必要とし溶融塩的な性質を示す。このことはリチウム負極の充放電効率にも大きな影響を与えると考えられる。本研究では高濃度電解液中におけるリチウムの充放電効率の向上及びポリアニリンの高効率充放電を目的としてポリマーリチウム電池として最適な電解液系の検討を行った。

２．方法　種々の溶媒と電解質を組合わせることにより３Ｍの高濃度電解質溶液を調製し、電解液中でのリチウムの充放電効率、電解液の比抵抗、ポリアニリンのサイクリックボルタモグラムを測定した。充放電効率は三極セルの作用極上（Ｎｉ）にリチウムを析出溶出することにより測定した。また比抵抗は電気伝導度測定セル（柳本製作所製）を用いて交流法により測定した。

３．結果　ポリアニリンのサイクリックボルタモグラムからγ-ブチルラクトン（γ-ＢＬ）系電解液中においてはポリアニリンと電解質アニオンの反応の可逆性は高くドーピングは速やかに行なわれることが示された（図１）。また、γ－ＢＬ系電解液を使用した電池系では条件により急速充電が可能であることが予想された。次にγ－ＢＬ系電解液中でリチウムの充放電特性を検討した。充放電によりリチウムの表面形態は変化し、その形態は電解質塩の種類により大きな影響を受けた。特にトリフルオロメタンスルホン酸リチウム（$LiCF_3SO_3$）において均一なリチウムの析出が見られた。$LiCF_3SO_3$／γ-ＢＬ系電解液にグライム類を添加することにより電解液の導電率は向上する。ジメトキシエタン（ＤＭＥ）の添加により比抵抗は単調に減少し３０％で約３８０Ω･cmに達する。しかし、リチウムの充放電効率はＤＭＥ添加により一時減少するが再び上昇し添加量が約５０％で極大値を持つ（図２）。γ－ＢＬに対してＤＭＥ３０～７０％を添加した高濃度電解質溶液中でポリアニリンリチウム電池は安定なサイクル特性を示し急速充電が可能であることが示唆された。

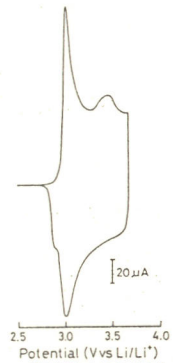


図１　ポリアニリンのサイクリックボルタモグラム（３Ｍ $LiBF_4$／γ－ＢＬ　掃引速度１０mV/s　電極面積１㎠）

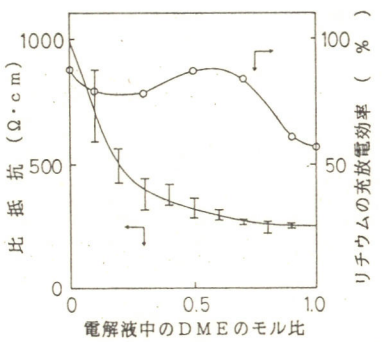


図２　γ－ＢＬ系電解液の非抵抗と充放電効率（２５℃，３M $LiCF_3SO_3$）

新規ポリアニオンを用いた導電性高分子の合成と電気化学的性質

2F32

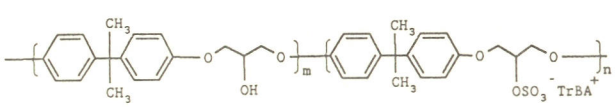
（日本チバガイギー（株）国際科学研究所・＊チバガイギーリミテッド）　W.Wernet、○山戸　斉、甲斐健一郎、大和真樹、B.Rotzinger*

Preparation and electrochemical behavior of conducting polymers containing new polyanions.

W. Wernet, ○H. Yamato, K. Kai, M. Ohwa, B. Rotzinger*　(CIBA-GEIGY (Japan) Ltd., *CIBA-GEIGY AG)

１．ポリアニリン、ポリピロールなどの導電性高分子をＬｉ２次電池の正極として用いる研究が数多くおこなわれている。しかし、従来の低分子のアニオンをドーパントとして持つ導電性高分子は、本来高分子に期待できる柔軟性、加工性といった諸特性において劣っているため、これらの材料を電池の電極として採用するには、加工性、機械的強度の改善が要求されている。今回、我々は新しいポリアニオン（ＰＡ）をドーパントとして用いることにより、機械的強度に優れたポリピロール複合体フィルムの合成に成功した。また電気化学的性質を調べ、Ｌｉ２次電池の正極材料としての可能性を検討した。

２．使用したポリアニオン（Ｓ－ＰＨＥ）はフェノキシ樹脂の水酸基を種々の割合で修飾することにより合成した。ＰＰｙ/Ｓ－ＰＨＥ膜は、０．０５Ｎの Ｓ－ＰＨＥのトリブチルアンモニウム（ＴｒＢＡ）塩と、０．２mol/l のピロールと、１vol％の水を含むプロピレンカーボネート（ＰＣ）溶液中で定電流電解重合法により作製した。膜の機械的強度は引張試験により検討し、また電気化学的挙動はＰｔ上に形成した膜の１mol/l $LiClO_4$－ＰＣ中でのサイクリックボルタンメトリー測定により検討した。



S-PHE

３．引張試験において、アニオン基の含有割合（ＭＲ＝ｎ/ｎ＋ｍ）の小さいＰＡをドーパントとして持つＰＰｙ複合体の方がＰＡの性質をより多く反映し、大きな引張破壊伸びを示した（Ｆｉｇ．１）。これは、ＭＲ値の小さいＰＡをドーパントとして含むＰＰｙ複合体の方が、複合体中にＰＡの占める割合が多いためと考えられる。引張破壊伸びは、ＭＲ値がもっとも大きなＰＡがドーパントのＰＰｙ複合体でさえ３３％を示し、従来の低分子アニオンあるいはポリスチレンスルホン酸を含んだＰＰｙに比べ、非常に柔軟性、加工性に富んだ材料であることが解った。

Ｆｉｇ．２にＰＰｙ/Ｓ－ＰＨＥ（ＭＲ＝１．０）のサイクリックボルタモグラムを示す。酸化ピーク電位、還元ピーク電位はそれぞれ－９０mV（ｖｓ.Ａｇ/ＡｇＣｌ）、－１８５mVである。これらの値はＰＰｙ/ClO_4膜の値と異なり、掃引を繰り返してもピーク電位に変化がみられないことから、ＰＡと溶液中のClO_4^-の交換は起こっていないと思われる。従って、このＰＰｙ/Ｓ－ＰＨＥは酸化還元時、ドーパントのＰＡのドープ・アンドープの代わりに、Ｌｉカチオンが電荷補償のためにアンドープ・ドープすると考えられる。

このＰＰｙ/Ｓ－ＰＨＥをＬｉ２次電池の正極に使用することにより電解液の少量化および電池の高密度化が図れ、さらに固体電解質と組み合わせることも可能なため、フレキシブルな薄型電池の開発が期待できる。

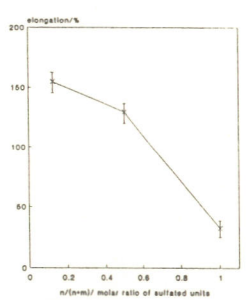


Fig.1 Elongation of PPy/S-PHEN as a function of MR=n/(n+m)

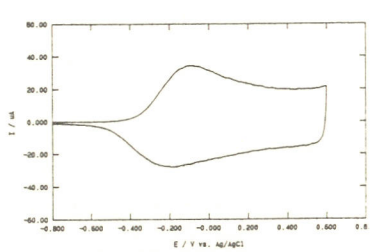


Fig.2 Cyclic voltammogram of PPy/S-PHE(MR=1.0) in 1 mol/l $LiClO_4$-PC. Scan rate: 5 mV/sec.

遷移金属カルコゲン/層状化合物の科学と工業(pt.27)オクシハライド化合物の力学的構造的特性について

2F33 (熊野寮 B/C棟内・バハードル研究室・リサーチ・オフィス B-311号) S.K. バハードル

TRANSITION METAL CHALCOGENIDES AND LAMELLAR COMPOUNDS: SCIENCE AND TECHNOLOGY,(pt 27) Structure & Dynamics of Oxyhalides

BY: Sardar Khan Bahador; *B&A research scheme for advanced energy materials and systems, Bahador research room at Kumano-dorm, Blocks B/C, Research office Rm # B-311, P.O. Box 51, Sakyo, Kyoto 606 JAPAN*

1) INTRODUCTION: The significance of studies on science and technology of transition metal chalcogenides, MCh_n, particularly dichalcogenides, MCh_2, and transition metal oxyhalides, MOX, is based on their abundance in nature and ease in preparation. It is also due to the original materials and their intercalation products' specifically interesting physicochemical properties. The design, preparation, characterization and device application of such materials particularly the kinetic & mechanism of the corresponding reactions and their utilization in energy conversion and storage systems, i.e. solar energy shemes, lithium batteries, many other catalytic processes,..., are of keen interest.

2) EXPERIMENTAL: Powders and thin films of these materials prepared using chemical, electrochemical, and plasma / high pressure assisted techniques. All instrumentations were either standard or home built ones. All materials were employed as received or purified further purposefully. Computer simulations were carried out in some cases. Characterization of the products performed employing most upto date equipments. The major part of this work is conducted abroad requiring high expenses. The author himself and of the project work is suffering extremely from the consequenses of the racistic and antinational operations in the nearmost environment since 1979.

3) RESULTS AND DISCUSSION: Beside the chalcogenides and dichalcogenides of interest, transition metal oxyhalides as lamellar substances show essence in many instances under consideration. Studies on various aspects of MOX (M= met., O= oxyg., X= halide) compounds reveals electrical conduction, intercalation reactions, phase transition, optical, magnetic. electrochemical and many more aspects of the compounds. In this talk, characteristics & device performances of some examples will be presented. The author himself is 100 % responsible for all financio-scientific aspects of this work since 1979.

4) REF: For a short biography see IUPAC, Chem.Int., 10, 85,170 (1988). (i) S.K. Bahador, Book Abst., P.161, 1991, Spring Meet.(*) Chiba Japan.(ii) Book Abst P.281, 31st Ratterv Symp. Osaka Japan 1990.(iii)Book Abst. P.606, Int.Congr.Analyt. Sci. (IUPAC), 1991 Chiba, Japan (iv) Book Abst. paper #5-283, 4th As.Chem. Congr, Beijing 1991 PRC.

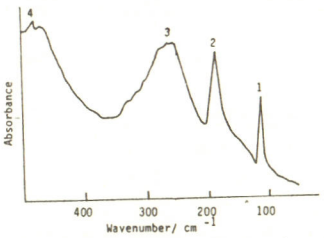


Fig.4, FTIR spectra of FeOCl at low temperature of 298 K . (1) 113 cm^{-1} Fe-Cl vib.. (2) 188 cm^{-1} intersheet deformation across the VdW. (3) 255 cm^{-1} Fe-O vib. mode. (4) 483 cm^{-1} Fe-O deformation mode.

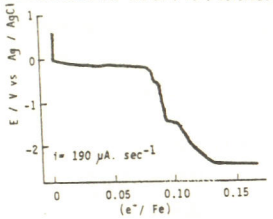


Fig. 1, Reduction of FeOCl in mixed $LiClO_4$ / DMSO electrolyte

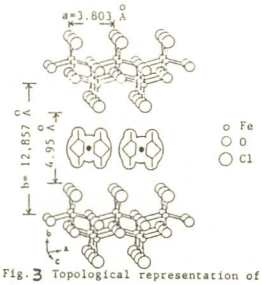


Fig.3 Topological representation of of intercalation of cobaltocene into FeOCl.The structural parameters: a= 3.803, b=25.698, c=3.335 for the layer expansion 4.94 A°.

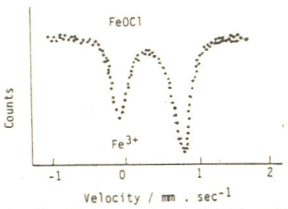
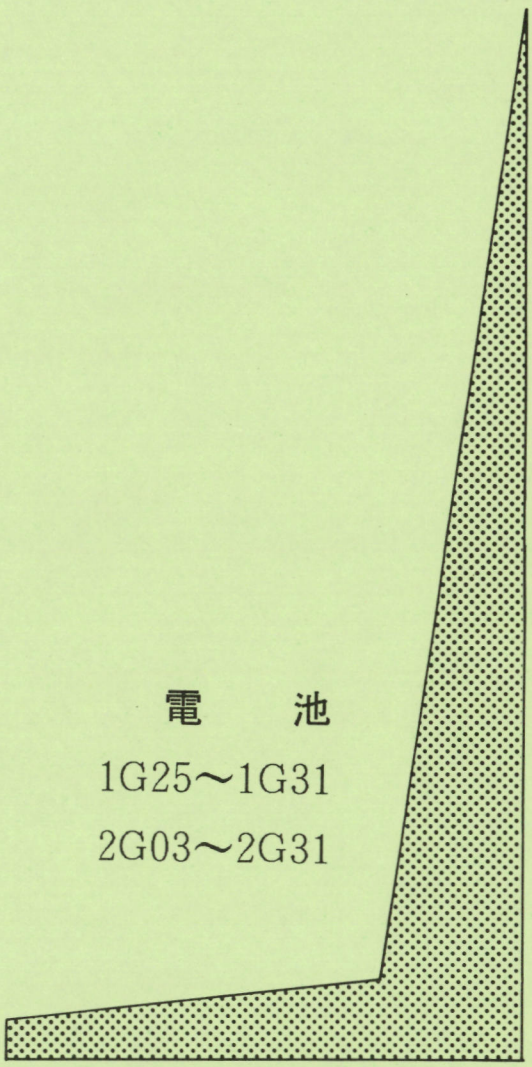


Fig.2, Mössbauer spectra of FeOCl monitored over 4.0 to 300 K temperature interval, where two paramagnetic and ordered magnetic domain states are obvious.

(* Electrochem. Soc. Japan)

G 会 場



電　池

1G25～1G31

2G03～2G31

三フッ化ホウ素錯化合物を用いたリチウム電池の放電特性

1G25　長崎大学工学部　○山口幸一，相川雄一，清水康博，江頭　誠

Discharge Characteristics of Primary Lithium Cells Employing Boron Trifluoride Organocomplexes

K. Yamaguchi, Y. Aikawa, Y. Shimizu, M. Egashira, Nagasaki University

1.目的　各種のBF_3錯塩と含窒素芳香族を活物質に用いたリチウム1次電池は、Fの還元反応のみを仮定した理論値を上回る放電容量を示した。この電池の放電機構を明らかにするために、放電特性に及ぼすBF_3錯塩（または錯塩母体）と含窒素芳香族の分子構造の影響を検討した。

2.方法　Li | BF_3錯塩（または錯塩母体）-含窒素芳香族-$LiClO_4$（溶媒：プロピレンカーボネート）| 炭素集電材＋PTFE、Tiメッシュ系セルを構成し、放電電流 1mA、終止電圧 1V で放電試験を行なった。なお、BF_3錯塩、含窒素芳香族の添加量はそれぞれ 20mg、0.40mlとし、錯塩母体はBF_3錯塩と同モル数添加した。

3.結果

表1　BF_3ピペリジン錯塩－含窒素芳香族（ピリジンおよび各種メチルピリジン）系リチウム電池の放電容量

含窒素芳香族	放電容量[C]	放電電圧[V]	効率Ⅰ[%]	効率Ⅲ[%]
2,6-ジメチルピリジン	126	1.35	332	111
2-ジメチルピリジン	121	1.35	319	106
4-ジメチルピリジン	108	1.25	285	94.9
3-ジメチルピリジン	64.6	1.25	170	56.8
ピリジン	63.7	1.30	168	56.0

効率Ⅰ；Fの還元反応に基づく効率
効率Ⅲ；Fの還元反応と錯塩母体の6個のH^+の脱離反応に基づく効率

BF_3ピペリジン錯塩と各種含窒素芳香族を活物質に用いた電池の放電容量を表1に示す。全ての電池の放電容量は、Fの還元反応のみを仮定した理論値(37.9C)を上回った。なお、BF_3ピペリジン錯塩の代わりに同じモル数のピペリジンを用いた電池でも放電可能（放電容量 27.0C）であった。この結果より、BF_3ピペリジン錯塩－ピリジン系電池では、Fの還元反応はほぼ終了し、錯塩母体とピリジン間の副反応のために理論放電容量を上回ったと考えられる。表1において、副反応の度合いはピリジンへのメチル基の導入位置によって異なっている。表2に、ピペリジンと分子中のNが1，2または3個の含窒素芳香族を活物質に用いた電池の放電容量を示す。放電容量は分子中のN原子数が2個以上となると大きくなった。一般に、含窒素芳香族分子中のNの電子密度は高いので、N原子数が増加するとH^+の受容が容易になると考えられる。正確な放電機構は不明であるが、ピペリジンからの6個のH^+の脱離反応を仮定すると、表2のピペリジン－ピリジン系以外の電池で効率は100%程度となる。また、表1に示したピリジンおよび各種メチルピリジン分子中の電子密度を単純ヒュッケル法で求めた結果、その序列は放電容量の大小関係と良く一致した。

表2　ピペリジン－含窒素芳香族（1,2または3個のNを含む6員環芳香族）系リチウム電池の放電容量

含窒素芳香族	放電容量[C]	放電電圧[V]	効率Ⅱ[%]
ピリジン	27.0	1.20	36.0
1,3-ジアジン	88.3	1.40	118
1,4-ジアジン	78.3	1.50	103
1,3,5-トリアジン	78.2	1.55	103

効率Ⅱ；錯塩母体の6個のH^+の脱離反応に基づく効率

以上の結果は、本電池系では、詳細は不明であるが、Fの還元反応以外にピペリジン－含窒素芳香族間でのH^+の授受反応が起こっていることを示唆している。また、BF_3ピペリジン錯塩の代わりに各種のBF_3錯塩を用いた電池でも、Fの還元反応のみを仮定した理論値を上回る放電容量が得られた。しかし、その値は含窒素芳香族分子中のNの電子密度の大小関係とは必ずしも一致せず、立体障害等の他の因子も影響してくることが示唆された。

モリブデン複合酸化物へのリチウムの電気化学的挿入反応

1G26

慶應義塾大学理工学部　○妹尾　直，藤田真哉，植野誠子，村主欣久，美浦　隆，岸　富也

Electrochemical Lithium Insertion into Molybdenum Oxides

T. Senoh, S. Fujita, S. Ueno, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi (Keio Univ.)

1．緒言　リチウム二次電池の正極材料として，MoO_3やV_2O_5などの層状構造を有する遷移金属酸化物が注目されている．本研究では，これらの層状化合物と比較して層間の結合が強く，逆に面内に空隙を多くもつカリウムを含んだモリブデンブロンズ$K_{0.30}MoO_3$に着目し，その単結晶および多結晶体を電極に用いて電気化学的なリチウム挿入過程の特徴を明らかにすることを目的とした．

2．方法　$K_{0.30}MoO_3$単結晶は，MoO_3とK_2MoO_4を所定比で混合し５６０℃で溶融塩電解還元することによって合成した．電気化学的測定は，主に得られた単結晶の（０１０）面を露出させた電極を使用し，電解液には１M $LiClO_4$／ＰＣ，対極，参照極には金属リチウムを用いた．

3．結果・検討　典型的な放電曲線をFig.1に示した．電流密度により分極に差がみられたが，これは放電初期に表面のリチウム濃度が急激に上昇したためと考えられ，単結晶内でのリチウムの拡散が比較的遅いことが示唆された．また，リチウム挿入を伴う還元反応が約３．１Ｖから起こり，２．３Ｖ付近には２段目のプラトーが観察された．これらの電位は，サイクリックボルタンメトリーからも確認でき，他のアルカリ金属を含むモリブデンブロンズやMoO_3にも同様の結果が得られていることなどから，それぞれ$Mo^{6+}\rightarrow Mo^{5+}$および$Mo^{5+}\rightarrow Mo^{4+}$への還元によるものと考えられた．また，電気化学的なリチウム挿入（$x<0.2$）による格子定数の変化は，X線的には顕著に認められなかったことから，ホストの結晶構造を維持したまま挿入過程が進行していることが確かめられた．次に，電量滴定と化学的方法によって得られた$Li_xK_{0.30}MoO_3$の可逆電位をFig.2に示した．電気化学的に挿入した単結晶電極と，化学的にリチウムを挿入した多結晶体電極とほぼ同一曲線上の電位を示した．電量滴定時の電位の経時変化から求めた化学拡散係数は，多結晶体電極での測定値よりは小さい10^{-10}～$10^{-12}cm^2s^{-1}$（$0<x<0.05$）程度であった．

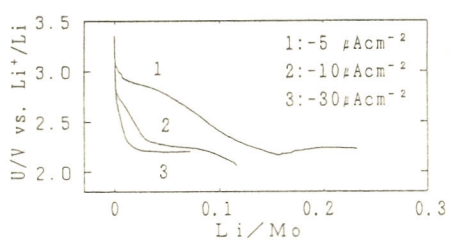


Fig.1　Discharge curves of $K_{0.30}MoO_3$

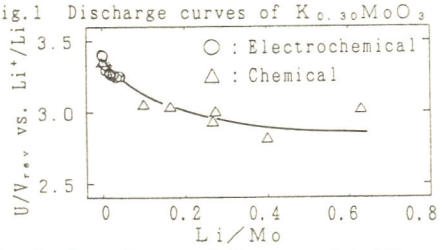


Fig.2　Dependence of U_{rev} on Li／Mo

ポリオルガノホスファゼン膜を使った空気亜鉛電池の検討

1G27

松下電池工業㈱・技術研究所　○小川昌彦，野矢重人，江田信夫，芳野公明，柳原伸行

Poly-organophosphazene Membranes for Zinc-Air Battery.

M. Ogawa, S. Noya, N. Eda, K. Yoshino, N. Yanagihara (Tech. Lab. Matsushita Battery Industry Co., Ltd.)

1.目的　空気亜鉛電池の電池特性は電池系内外への水蒸気の透過に大きく影響されるため水蒸気透過を抑制し，酸素のみを選択的に透過する膜が必要になる．本研究では比較的高い酸素透過性を示すことが知られているポリオルガノホスファゼンを用いた膜を作製し，その酸素及び水蒸気透過性を検討した後，この膜をボタン形空気亜鉛電池に用いて，電池特性について検討を行った．

2.実験　ポリジクロロホスファゼンを溶液重合により合成し，これに種々の置換基を導入してポリオルガノホスファゼンとした．このホスファゼン高分子をテトラヒドロフランに溶かした後，ＰＴＦＥ多孔膜上へ塗布することにより製膜した．

膜の酸素透過特性は，ガスクロマトグラフィーを検出手段とする低真空法により評価し，水蒸気透過特性は JIS-Z0208に準じたカップ法により検討した．得られた膜をＲ４４タイプの電池に応用し，定抵抗放電試験を行った．

3.結果　ポリオルガノホスファゼン膜の酸素及び水蒸気透過特性の評価結果を表１に示す．

得られた結果をまとめると次の通りである．

１）酸素透過速度は，どのポリホスファゼンにも大きな違いはなかったが，その中ではポリイソブチルアミノホスファゼン，ポリイソブチルチオホスファゼンが比較的良好であった．

２）水蒸気透過性に関しては置換基の違いにより

アルコキシ基　＞　アミノ基　≃　スルフィド基

の順に水蒸気の透過性が高くなった．

３）置換基の違いは，酸素透過速度よりも水蒸気透過速度に大きく影響した．

４）高分子の塗布量が多くなるにつれ

①酸素透過速度は急激に減少する

②水蒸気透過速度は緩やかに減少する

という結果となった．

５）分離比（酸素透過速度／水蒸気透過速度）は１以下のものが大半であるが，ポリイソブチルアミノホスファゼンでは分離比が２～４程度のものが得られた．

次に，良好な特性を示したポリイソブチルアミノホスファゼン膜を用いてボタン形空気亜鉛電池を試作し，電池特性を評価した．１３０Ωの放電では著しい電圧の低下がみられたものの６２０Ω放電は良好な結果が得られた．また，乾燥条件下での開封貯蔵試験でも良好な結果が得られ，ポリイソブチルアミノホスファゼン膜が水蒸気透過の抑制に有効であることが示された．

表１　酸素，水蒸気透過特性

ホスファゼン置換基	酸素透過速度 R_{O2}	水蒸気透過速度 R_{H2O}	分離比 (R_{O2}/R_{H2O})
i-BuNH, i-BuNH	10^{-4} ~10^{-3}	1~3x10^{-4}	2 ~ 4
i-BuS, i-BuS	1~3x10^{-4}	1~5x10^{-4}	1 ~ 2
i-BuO, i-BuO	10^{-4} ~10^{-5}	6~9x10^{-4}	0.01 ~ 0.1

単位：cm^3(STP)/cm^2・sec・cmHg

プラズマグラフト重合膜と空気亜鉛電池の検討

1G28

松下電池工業㈱・技術研究所　○野矢重人，小川昌彦，江田信夫，芳野公明，柳原伸行

Plasma Graft Polymerized Composit Membrane for Zinc-Air Battery.

S. Noya, M. Ogawa, N. Eda, K. Yoshino, N. Yanagihara (Tech. Lab. Matsushita Battery Industry Co., Ltd.)

1.目的　空気亜鉛電池の電池特性は水蒸気の出入りや炭酸ガスの吸収が大きく影響するため，長期にわたる使用には水蒸気や炭酸ガスの透過を抑制する必要がある．本研究ではプラズマグラフト重合法により水蒸気の透過を制御した酸素選択性透過膜の開発を試みた．

2.実験　膜の作製は広津ら[1]の方法に従い，ＰＴＦＥ多孔膜にアクリル酸をグラフト重合した．膜の酸素透過特性は，ガスクロマトグラフィーを検出手段とする低真空法により評価し，水蒸気透過特性は JIS-Z0208 に準じたカップ法により検討した．ＳＥＭ及びＸＰＳにより膜の表面分析を行った．得られた膜をＲ４４タイプの電池に応用し，定抵抗放電試験を行った．

3.結果　表１に種々のプラズマグラフト膜の酸素及び水蒸気透過特性を示した．アクリル酸をグラフトした膜（ＰＡｃ膜）の透過速度は酸素より水蒸気のほうが大きく，水蒸気を選択的に透過する膜（分離比が１以下）であることがわかった．この膜をアルカリ処理すると，特に水酸化リチウムで処理した膜（ＰＡｃＬｉ膜）の場合，酸素の透過性だけが向上するために酸素を選択的に透過する膜になることが明かとなった．表１の水蒸気透過速度において，その値に幅があるのは測定条件の相対湿度を変化させることにより透過速度が変化するためである．このような湿度依存性は親水性高分子で知られるセロハンにも認められている．また，水蒸気透過速度と相対湿度との関係はガス吸着量とガス相対圧との関係において一般に知られているＢＥＴ型の吸着等温線とよく似た形を示すことから，水分子は吸着過程を経てグラフト膜を透過すると考えられる．ＸＰＳ分析の結果，ＰＡｃ膜の場合はポリアクリル酸に起因したピークが認められるのに対して，アルカリ処理をした膜の場合はこのピークの他に素地として用いたＰＴＦＥ多孔膜に起因したピークが認められた．アルカリ処理によってグラフトポリマーのコンホメーションが大きく変化し，膜が多孔膜としての性質を帯びてくるために酸素の透過性が向上すると考えられる．ＰＡｃ膜及びＰＡｃＬｉ膜をボタン電池に組込み６２０Ωの放電試験を行うと，ＰＡｃＬｉ膜だけが良好な放電曲線を示し，放電試験の結果と表１の酸素透過速度の関係とが一致することが明かとなった．

1) T. Hirotsu and S. Nakajima, J. Appl. Polym. Sci., 36, 177 (1988)

表１　酸素及び水蒸気透過特性

膜	酸素透過速度	水蒸気透過速度	分離比
PAc	3.1 x10-5	1.5 x10-3 ~ 1.4 x10-4	0.02 ~ 0.22
PAcLi	5.3 x10-3	1.2 x10-3 ~ 5.0 x10-4	4.4 ~ 10.6
PAcK	1.7 x10-3	1.7 x10-3 ~ 1.1 x10-3	1.0 ~ 1.5
PAcCs	2.9 x10-3	1.5 x10-3 ~ 1.0 x10-3	1.9 ~ 2.9

単位：ml/ cm^2・cmHg・sec

1G29

常温作動のAl/ﾎﾟﾘｱﾆﾘﾝ型二次電池のAl極の検討

東京理科大学理工学部　小浦延幸，○矢沢千弦

Study on Al Electrode for the Al/Polyaniline Secondary Cell at Room Temperature

N.Koura and C.Yazawa (Tokyo Univ. of Sci.)

1．目的　我々はこれまで、ち密なAl電着が行え、常温で液体となる$AlCl_3$-1-ﾌﾞﾁﾙﾋﾟﾘｼﾞﾆｳﾑｸﾛﾘﾄﾞ(BPC)系溶融塩を電解液としたAl/ﾎﾟﾘｱﾆﾘﾝ型二次電池の開発を行ってきた。本研究では、Al極の電極性能向上の観点から、析出・溶解のｻｲｸﾙ特性等の基礎的知見を得ようとした。

2．方法　溶融塩電解液には、66.7mol%$AlCl_3$-33.3mol%BPC系を用い、実験はすべて乾燥窒素雰囲気ｸﾞﾛｰﾌﾞﾎﾞｯｸｽ内で行なった。充電時の析出形態、放電時の溶解形態を一度に判断すべく、両極にAlを用い、形状、電流密度(C.D.と略記)などを変化させて、浴を攪拌させながら定電流で電着・溶解のｻｲｸﾙを行った。測定温度は25℃とし、溶解・析出の通電量は2144ｸｰﾛﾝとした。

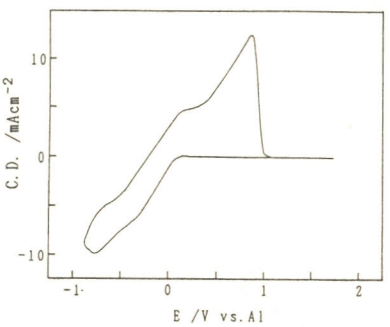


Fig.1　Cyclic voltammogram for Al electrode in the 66.7mol%$AlCl_3$-33.3mol%BPC electorolyte
Scan rate:10mV/s

3．結果と考察

Al極の溶解及び析出挙動についてｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘから検討した(Fig.1)。0～+1.0V vs.Alの電位域でAlの溶解に対応するｱﾉｰﾃﾞｨｯｸ電流が、0～-0.9V vs.Alの電位域でAlの析出に対応するｶｿｰﾃﾞｨｯｸ電流が認められた。そこで、定電流での溶解・析出のｻｲｸﾙ特性を調べた。すなわち、二次電池において良好な充放電特性を示すためには、Al極の充電時における析出と放電時の溶解が効率よく行われる必要がある。Fig.2に両極をAlとして、15mA/cm^{2}で溶解・析出させた際のｻｲｸﾙ（常に析出状態で終了させている）に対する電流効率(C.E.と略記)変化を示した。Al極をｾｯﾄ時のまま電極として使用すると、ｻｲｸﾙ数とともに効率は大きく低下していった。これは、表面の薄い酸化皮膜が影響を及ぼし、特に析出がｽﾑｰｽﾞに行われなかった事が考えられた。そこで、あらかじめ1mA/cm^{2}で予備電解を行い、酸化皮膜をとりのぞくことによって析出状態の改善を試みたところ、明らかに電流効率は向上した。しかしながら、まだ電流効率は低いものであった。そこで、添加剤を加えることによってち密な析出状態を得ればより大きな改善がなされると考え、電解液中に添加剤を加えた。その結果、効率は一段と向上した。

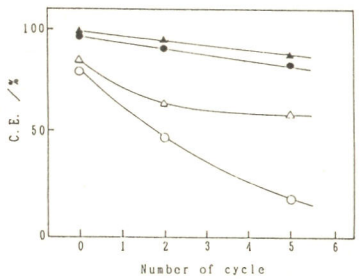


Fig.2　Current efficiency vs. cycle number for Al electrode under several test conditions.(C.D.:15mA/cm^2)

○,△:None additive
▲,●:With additive
△,▲:With anodic pre-electrolysis

1G30

アルカリ電池における $CaMnO_{3-\delta}$ 系焼結体の正極特性

(鳥取大学工学部)　江坂享男・○森本英行

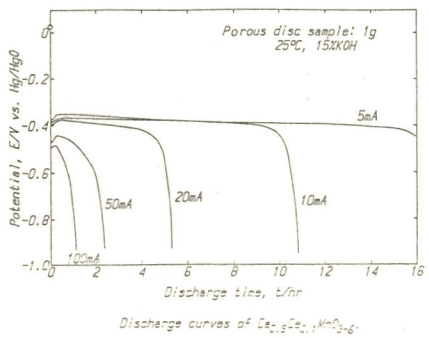
Properties of $Ca_{1-x}Ce_xMnO_{3-\delta}$ as the active material for alkaline battery

Takao ESAKA, Hideyuki MORIMOTO (Faculty of Engineering, Tottori Univ.,)

1．緒言　ABO_3で示されるペロブスカイト型酸化物のBサイトに価数変化の容易な遷移金属を含む固溶体には、結晶中の酸化物イオンが動きやすく、酸素含有量が容易に変化し、かつ高い電子伝導性を有するものが多い。このような性質を持つ酸化物は電池の新しい正極活物質として利用できる可能性がある。演者らは、先にSOFC用空気極材として見いだした$Ca_{0.9}Ce_{0.1}MnO_{3-\delta}$組成のペロブスカイト型酸化物[1]が、導電剤を混合しなくてもアルカリ電池活物質として比較的良好な特性を示すことを報告した[2]。今回はこれに引き続き、前記焼結体を正極活物質として種々の条件で放電させた場合の特性について検討した結果について報告する。

2．実験方法　$CaCO_3$,CeO_2,Mn_2O_3を出発原料とし、まずこれらの混合粉末を空気中で仮焼成(1200℃)した後細かく粉砕した。この粉末にNH_4HCO_3を33wt%混合し、600kg/cm^{2}で円板状に成型後、焼成したものを活物質用多孔質試料とした。これらの試料中の酸素含有量については、前報と同様に混合粉末および焼成粉末を熱天秤(TGA)にかけることにより検討した。これらの試料を白金リード線を付けたポリエチレン製ホルダーに詰め正極としたものを、種々の濃度のKOH水溶液に浸漬して、対極に白金板、照合極にHg/HgO電極を用いて各種条件下で放電した時の分極を測定した。

3．実験結果　上記の調製条件により、多孔度が55～65%の試料焼結体を得ることができた。この試料酸化物で構成した電極は、作成後15%KOH電解液に浸漬すると60～80mVの安定した電位を示した。図にはこれを5～100mAの定電流で放電方向に通電した際の電位/時間曲線を示した。どの場合も放電開始と共に急激な電位降下が始まるが、20mA以下の電流値では、比較的良い電位平坦性を示した。これらの電位平坦部の容量は、Mn^{4+}からMn^{3+}への変化から期待される量の80%以上であった。放電終了後、充電方向に種々電流値を変えて通電してみたが、どの場合も比較的容易に酸素発生電位に達し、その後これを放電方向に通電しても、最初の電位平坦性は全く現れなかった。放電後の活物質試料をX線回折したところ、主な回折線は最初と殆ど変わらなかったが、詳しく観察すると小さな回折線がいくつか増えており、放電に際して酸化物が若干変化するものと考えられた。講演では、電解液温度あるいは電解液濃度などを変化させた測定を行い、放電電気量との関係を検討した結果についても発表する予定である。



Discharge curves of $Ca_{0.9}Ce_{0.1}MnO_{3-\delta}$.

参考文献　1) 岩原弘育，江坂享男，浜島久幸，電気化学，57，[6] 591 (1989)
2) 江坂享男，森本英行，電気化学協会第58回大会講演要旨集 p.121，1991年

1G31 酸化物半導体光電極の特性とカラクタリゼイション(pt.50) PbO_2の力学的構造的特性に関する研究

(熊野寮 B/C棟内・バハァドル研究室・リサーチ・オフィース・B-311号) S.K. バハァドル

SEMICONDUCTING METAL OXIDE PHOTOELECTRODES:THEIR PROBED CHARACTERISTICS AND IMPLICATIONS (pt 50) Structure & Dynamics of Lead Dioxide electrodes.

BY: Sardar Khan Bahador;*B&A research scheme for advanced energy materials & systems, Bahador research room at Kumano-dorm, Blocks B/C, research office Rm# B-311, PO. Box 51, Sakyo Kyoto 606 JAPAN*

1) INTRODUCTION: On the basis of potential applicability of the refractory and transition metal oxides in ample technologies, clear under stanigs of their chemistry, physics, and thermodynamics seems essential. Design, preparation, step by step characterization and device application feasibilities of the oxides of interest have attracted attention. The author and the project work extremely suffers from the consequences of racistic & antinational operations in the nearmost environment since 1979. While details will be found elswhere, my findings with respect to PbO_2 electrodes will be presented.

2) EXPERIMENTAL: Polycrystalline powders and thin films using chemical,electrochemical & physical procedures, i.e. CVD, rf sputtering, anodic or thermal oxidation,.., were employed. All chemicals and reagents were employed as received or purified further in special cases. All instrumentations employed were either standard ones or the home built. The major portion of the work is performed abroad and some minor part is carried out in Japan in variuos research institutions requiring high expenses.

3) PESULTS AND DISCUSSION: The intrinsic and extrinsic properties of the materials are investigated in relation to their electrocatalytic and photocatalytic behaviors. Beside PEC, PVC, Ceramics, sensors, microelectronics,...., one of the potential application of these materials are in batteries primarily Lithium battery which will be taken into account. Investigations on thermodynamic properties of PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4 & PbO cathode substances carried out leading to a phase diagram in non-aqueous lithium cell, on the bases of ΔG^o, electrode potential, E, of the discharge processes for the Pb-O-Li system at constant P & T. Cell of the type: [(-) Li/Li^+, approt. electrol./ Lead oxide (+)] is used. Reactions of the type: $PbO_2 + Li \longrightarrow 1/2\ Pb_2O_3 + 1/2\ Li_2O$, $Li \longrightarrow Li^+ + e^-$ and $PbO_2 + Li^+ + e^- \longrightarrow 1/2\ Pb_2O_3 + 1/2\ Li_2O$, can be considered.The author himself is 100 % responsible for the entire financio-scientific aspects of the work since 1979.

) PEF., S.K. Bahador, in: Book Abst., 31st Batt. Symp.Jap.1990,Osaka Japan.

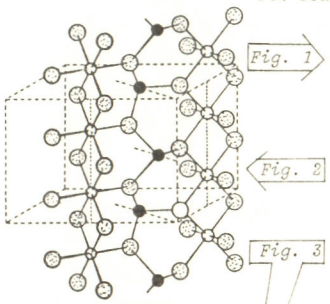


Fig. 1

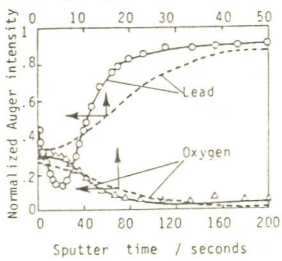
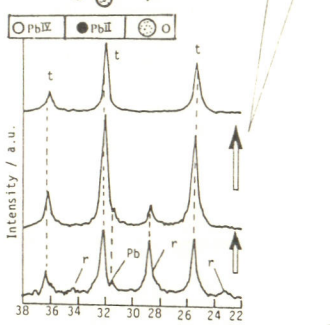


Fig. 2

Fig. 3



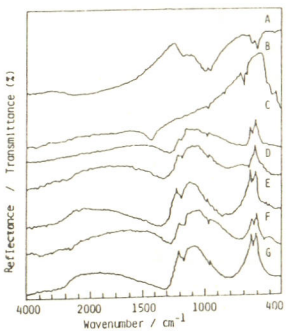


Fig. 1, AES depth profiles of Pb oxidized in dif. conditions.

Fig. 2, Crystal structure of Pb_3O_4.

Fig. 3, X-ray diffractograms of Pb-O systems.

Fig. 4, FT-IR spectra of PbO_2 thin films prepared by electrochemical, rf sputtering and CVD methods.

中空繊維芯による高分子電解質への直接加湿

2G03

山梨大学工学部　渡辺政廣，志村千代香，○佐藤泰崇

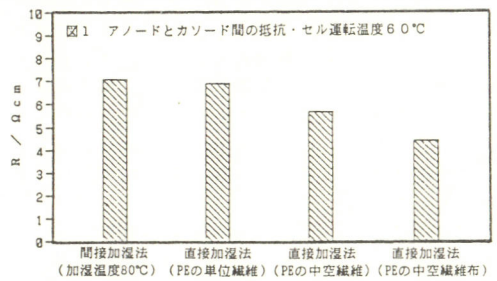
Effects of Water Supply by Wicks Consist of Porous Strings on Performances of PEFC

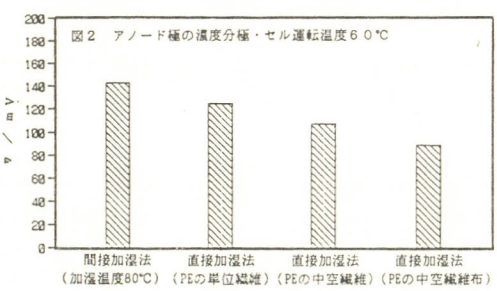
M. Watanabe, C. Shimura, Y. Satoh (Yamanashi Univ.)

〈目的〉固体高分子型燃料電池（ＰＥＦＣ）は将来の移動動力用燃料電池として期待される。しかし、固体高分子電解質膜(ＰＥＭ)に十分水分を供給しないと、イオン導電性の著しい低下を引き起こしてしまい、十分な湿度管理を必要とする。従来、反応ガスを加湿することにより間接的にＰＥＭを加湿してきた。しかし、この方法には、加湿に伴うエネルギー損失・低負荷応答性・反応ガスの希釈等の欠点がある。そこで今回、ＰＥＭ中に水分供給用の繊維を埋め込むことにより、直接電解質膜を加湿する方法を考案した。この直接加湿法と三種類の水分供給用繊維を使用して、膜抵抗や電池特性への効果の検討を行った。

＜方法＞ナフィオン１１７膜と溶液より作成したナフィオン膜(膜厚約５０μｍ)に水分供給用繊維としてポリエステルの単位繊維・ポリエステルの中空繊維（帝人(株)提供）・中空繊維芯布（ウエルキィ ニット,帝人(株)提供）を挟み込みホットプレスで三種類の直接加湿通路付電解質膜を作成した。その両側に、ガス供給層とナフィオンを添加した触媒層からなる電極をホットプレスし、電池を作成した。 この電極中の触媒量はアノード・カソード共に0.5mg Pt/cm^2である。反応ガスとして水素と酸素を常圧で供給し、カレントインタラプター（日厚計測製）を用いて電池試験・ＰＥＭ抵抗測定を行った。直接加湿は、外部のH_2Oリザーバーより蒸留水を直接供給して行った。比較試験としての間接加湿は、８０℃の蒸留水を入れた外部リザーバー中に反応ガスをバブルさせることにより行った。

＜結果＞ セル運転温度６０℃に於ける加湿方法と水分供給繊維の種類によるセル抵抗への影響を図１に示した。この図より、間接加湿法に比べて直接加湿法はセル抵抗の主要素であるＰＥＭのイオン導電性能の向上を示した。又、三種類の水分供給繊維で、最も水分を供給し易い中空繊維布が、最も高いイオン導電性能を示した。セル運転温度８０℃の場合も、同様の傾向を示した。次に、プロトンの水分同伴に伴いＰＥＭの乾燥度合の大きいアノード極での、加湿方法と水分供給繊維芯の種類による濃度分極への影響を図２に示す。間接加湿法と比較して直接加湿法は、濃度過電圧の低下を実現した。さらに、最も水分を供給し易い中空繊維布の場合、濃度過電圧が、最も低下した。このことから、直接加湿法は反応ガスの水蒸気希釈度が小さく、水分を供給し易い中空繊維芯で触媒中のナフィオンの加湿がさらに十分行われるため触媒利用率が高くなり濃度分極の低下を示すと考えられる。





2G04

リン酸形燃料電池における低温作動特性の検討

[三洋電機(株) 研究開発本部，燃料電池プロジェクト] 松林孝昌・○浜田　陽・田島　収・堤　勝
[三洋電機(株) ソフトエナジー(準)，研究センター] 古瀬彰宏・伊藤　東

Performance of Phosphoric Acid Fuel Cell in Low Temperature Range

T.Matsubayashi, A.Hamada, O.Tajima, M.Tsutsumi, A.Furuse, T.Itoh(Sanyo Electric Co.,Ltd.)

1．はじめに

三洋電機㈱では、リン酸形燃料電池システムの小型可搬型電源への適用に取り組んでいるが、小型可搬型電源においては起動性、取扱易さ、サイクル寿命等が特に要求される。現在リン酸形燃料電池は、発電効率等の面から、その作動温度は200℃程度に設定されているが、作動温度を低温化させることによって、小型可搬型電源に要求される条件を満たす新たなシステムを構築できる可能性があると考えられる。

今回、リン酸形燃料電池を低温で作動させ、低温運転時の特性について検討したのでその結果を報告する。

2．実験方法

作用面積25cm²の単セル燃料電池を作製し、60℃～190℃の温度範囲における電池性能、および電池内のリン酸挙動について検討した。電池のサイクル試験は、室温より負荷昇温（ヒーターを併用、作動温度到達時間約5分）を行い、作動温度60℃～120℃で数時間運転した後、室温で放置する（不活性ガス置換は行わない）というサイクル条件下で測定を行った。

また種々の温度で、空気極を高電位の状態で放置した際の電極性能の劣化を、ハーフセル等を用いて測定した。

3．結果および考察

図1に発電初期における25cm²単セル電池の電池性能の温度依存性を示す。電池の性能は温度低下にしたがい低下するが、作動温度60℃～120℃の温度範囲においても、100mA/cm²以上の電流密度で600mV以上の電池電圧を維持できる。電池の出力密度としては、60～100mW/cm²を得ることが可能である。

図2に低温運転における電池のサイクル試験結果を示す。約250サイクル時においても、60℃および90℃の温度で運転を行った電池の性能はいずれも安定している。特に運転温度90℃の場合には、サイクル劣化速度は-0.1mV/cycle以下と、従来の運転条件に比べると苛酷な条件下であるにもかかわらず非常に良好な結果が得られている。

小型可搬型電源に低温で作動するリン酸形燃料電池を組み合わせることにより起動性、取扱性の向上が予想される。さらに本検討により、低温作動が電池寿命・信頼性の面でも寄与できる可能性のあることが確認された。

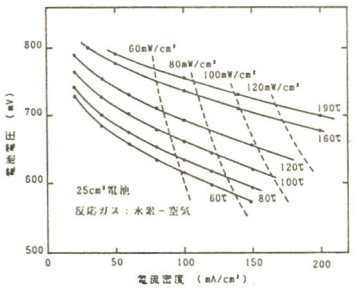


図1．電池性能の温度依存性

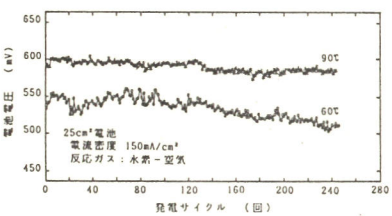


図2．サイクル発電試験結果

2G05

リン酸型燃料電池ｉＲ（オーム損）の測定法について

（三菱電機（株））○光田憲朗、光永達雄、谷口哲也、松本正昭

Ohmic-loss Measurement of Phosphoric Acid Fuel Cells

K.Mitsuda,T.Mitsunaga,T.Taniguchi,M.Matsumoto(Mitsubishi Electric Corporation)

1．緒　言　リン酸型燃料電池のｉＲ（オーム損）の測定法としては、電流遮断法やﾐﾘｵｰﾑﾒｰﾀｰによる測定が広く用いられている。しかし、大型のスタックについてこれらの方法を用いることは困難である。そこで、我々は大型のスタックについても適用可能な水素直流法をｉＲの測定法として提案し、他の測定法との比較検討を行なった。また、リン酸型燃料電池の周辺ガスシール構成の違いによるｉＲ測定値の差異を調べ、ｳｪｯﾄｼｰﾙを用いている場合には、電流遮断法やﾐﾘｵｰﾑﾒｰﾀｰ法では正確なｉＲは測定できない恐れがあることなどが明らかになった。

2．実験方法　有効面積２５ｃｍ²、ガスシール面積５６ｃｍ²の単セル２台を用い、１台はﾃﾌﾛﾝｼｰﾄを用いたﾊﾟｯｷﾝｼｰﾙとし、もう１台はﾏﾄﾘｯｸｽｼｰﾄを用いたｳｪｯﾄｼｰﾙとした。実験は２１０℃、常圧にて行なった。電流遮断法によるｉＲの測定には、ﾌｧﾝｸｼｮﾝ ｼﾞｪﾈﾚｰﾀｰ(HB104、北斗電工)、ﾎﾟﾃﾝｼｮ/ｶﾞﾙﾊﾞﾉｽﾀｯﾄ(20A、北斗電工)、ｼﾝｸﾛｽｺｰﾌﾟ(SS-6123A、岩通)を用い、ﾐﾘｵｰﾑﾒｰﾀｰによる測定では、ﾃﾞｼﾞﾀﾙﾐﾘｵｰﾑﾒｰﾀｰ(VP2811A、岩下通信)を用いた。水素直流法は燃料極、空気極の両方に純水素を流して電流を流し、このときのセル電圧の変化を調べた。又、電流遮断法とﾐﾘｵｰﾑﾒｰﾀｰ法についても同様に両極に純水素を流してｉＲの測定を行なった。

3．結果と考察　水素直流法では水素の酸化還元の過電圧が多少加わるが、セル電圧の変化の大部分がｉＲに相当する。ﾊﾟｯｷﾝｼｰﾙの場合には、電流遮断法、ﾐﾘｵｰﾑﾒｰﾀｰ法、水素直流法のいずれも近い値を示した（図１）。しかしながら、ｳｪｯﾄｼｰﾙの場合には水素直流法に対して、電流遮断法、ﾐﾘｵｰﾑﾒｰﾀｰ法で測定したｉＲの方が４割近く低くなった（図２）。これはｳｪｯﾄｼｰﾙ部でのイオン伝導が原因と考えられる。従って、ｳｪｯﾄｼｰﾙを用いている場合にはシール部でのイオン伝導を遮断しないと電流遮断法やﾐﾘｵｰﾑﾒｰﾀｰ法を用いることはできない。水素直流法では水素過電圧と水の発生がなくリン酸が濃縮されることにより、実際のｉＲよりも大きくなるが、大型のスタックでの相対的なｉＲ評価には充分に活用できると考えられる。

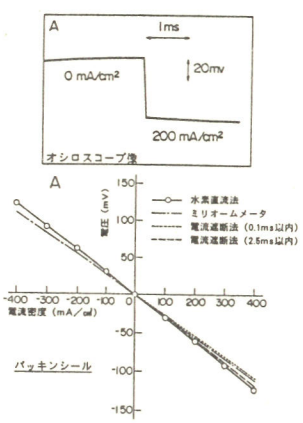


図１．ﾊﾟｯｷﾝｼｰﾙの場合のiR

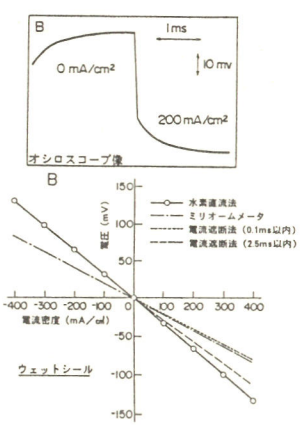


図２．ｳｪｯﾄｼｰﾙの場合のiR

2G06

リン酸型燃料電池空気極のガス拡散性の検討

○伊藤幸二，原嶋孝一，杉山智弘（ 富士電機，富士電機総研 ）

Study of Gas Diffusion on Cathodes in PAFC

○K. Ito, K. Harashima, T. Sugiyama (Fuji Electric. Co., Ltd , Fuji Electric. Corporate Research and Development Ltd.)

1．目的　リン酸型燃料電池の空気電極反応は（1)式で示される。

$$2H^+ + 2e^- + (1/2)O_2 \rightarrow H_2O \quad \cdots(1)$$

空気極触媒層のリン酸は水素イオンの媒体の役目を果たす一方で過剰に存在すると酸素ガスの拡散を阻害し電池特性低下の原因となる。本研究は，空気極触媒層の細孔容積にしめるリン酸の割合（細孔占有率）と拡散性の目安である酸素ゲインとの関係を求めリン酸量と酸素ガス拡散性に関して検討した。

2．方法　実験は有効電極面積3 cm² の空気極のハーフセルにより行った。触媒粉末を界面活性剤およびPTFE粉末とともにイオン交換水中で混合・分散した。この懸濁液をカーボン繊維基材に塗布し乾燥した後，熱処理し電極化した。触媒層中のPTFE量は45% とした。電極にはあらかじめリン酸を所定量，含浸させた状態で試験装置にセットし210 ℃, 105% リン酸中で酸素ゲインを測定した。酸素ゲインは純酸素と空気（ 流量は酸素利用率1%以下になるよう設定）を用いて求めた。また電極としてはA，B 2種類を使用した。Aは触媒担体のカーボン粒子の平均粒子径が30nmであり，細孔径分布におけるカーボン粒子により形成される一次孔のピークが19nmである。これに対しBは，カーボン粒子の平均粒子径が60nm，一次孔のピークが34nmであり両者は触媒層の細孔径分布が異なっていてこの違いの影響も併せ検討した。

3．結果　A電極は電流密度が200mA/cm² の場合はリン酸の細孔占有率が65～70% までは酸素ゲインは75mV程度でほぼ一定であるが，それ以上になると酸素ゲインは増加しはじめ100%近くになると120mV まで増加する。触媒層での酸素反応速度がより大きい300 mA/cm² についてはリン酸の細孔占有率の影響が，より大きくなり占有率が100%近くになると酸素ゲインは150mV 近くまで増加する。

B電極は占有率が50～60% をこえると酸素ゲインの増加がみられ80% 程度でA電極の100%近くの酸素ゲインと同程度の値を示しリン酸の細孔占有による酸素ガスの拡散阻害がA電極より大きかった。

以上の検討結果からリン酸の細孔占有率が50～70% 以上になると酸素ガスの拡散が悪くなり電池特性低下が生ずること，特性低下量は触媒層の細孔径分布によって異なることなどが明らかとなった。

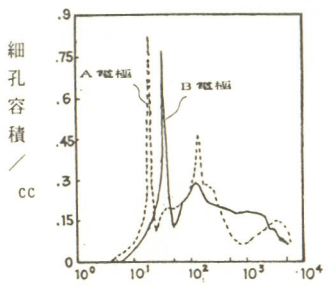


Fig1. サンプル電極の細孔径分布

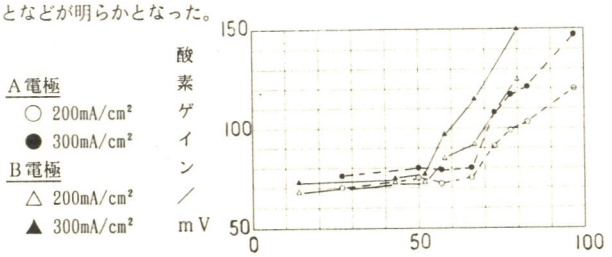


Fig 2. リン酸の細孔占有率 ｖｓ. 酸素ゲイン

2G07

リン酸型燃料電池の反応挙動の検討

富士電機㈱　○瀬谷彰利、原嶋孝一、大山敦智、鴨下友義

Effect of Load Changing on Performance of Phosphoric Acid Fuel Cell

A. Seya, K. Harashima, A. Ohyama, T. Kamoshita (Fuji Electric Co. Ltd.,)

1．目的　リン酸型燃料電池発電装置を系統連系せずに単独で使用する場合、負荷の急峻な変化に追随することが要求される。本報告では負荷が急上昇し、改質系からの燃料ガスが追随できない場合の燃料電池本体のセル特性の挙動を検討する。

2．実験　　電極有効面積2000cm²の部分積層モデルを用い、75% 負荷でその負荷での定格ガス流量で運転中に、ガス流量は変化させずに負荷を急上昇させてセル電圧の変化を測定した。

3．結果　図1にガス流量一定で6秒間負荷上昇させた場合のセル電圧の変化の例を示す。図1より、負荷変化率が大きいほど電圧の低下が大きいことがわかる。また、電圧の変化はおおよそ①電流上昇による低下(I-V)②その後のややなだらかな低下、③急激な低下の3段階に分類できる。

4．考察　図2に燃料電極のガス通路の容量を考慮して推算した負荷上昇時の水素利用率の変化を示す。図2より、負荷変化が103%までの場合は約1.5 秒、98% までの場合は約2.2 秒でそれぞれ水素利用率が100%になってしまうと推定される。これ以降は図1の③の段階に相当し、急激に特性が低下していくと考えられる。この状態では以下の反応が燃料極で進行しており、燃料極のカーボンが腐食され、燃料極に大きなダメージを与えていると考えられる。

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$$

セル電圧の酸素分圧依存性、水素分圧依存性を考慮しセル内が等電圧になると仮定して水素利用率80% と95% の場合のセル面内の電流密度分布（電流／電極面積＝平均電流密度＝1.0 ）を計算した結果を図3に示す。図3に示すように、燃料利用率が95% になると燃料ガスの下流側、特に燃料の下流で、空気の入口側の部分の燃料が欠乏し、平均電流密度の40% 程度しか電流が流れない領域が存在し、また燃料の入口部に電流が多く流れると予測される。電流が流れにくい領域は燃料ガスが欠乏しているために燃料極の分極が大きく空気極が高電位にさらされていると考えられ、空気極にダメージを与えていると推測される。以上のように75% 負荷から100 % 程度へ負荷が上昇する場合、電池本体に悪影響を与えないためには1秒以内の遅れ時間で所定量の燃料ガスを追随させる必要があると言える。さらに負荷の変化幅が大きい場合は、さらに短時間で燃料ガスが追随することが要求される。

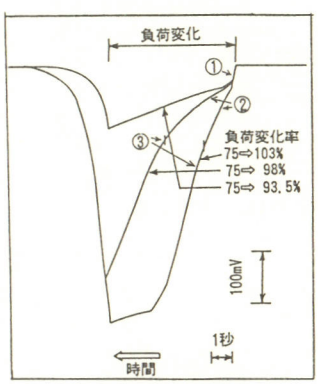


図1　負荷変化時の特性変化

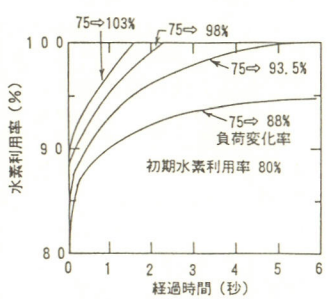


図2　負荷変化時の水素利用率変化

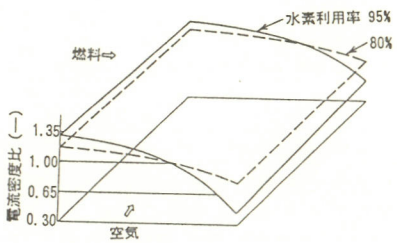


図3　セル面内電流密度分布計算結果

2G08

溶融炭酸塩燃料電池酸化ニッケルカソードの電解質層への溶解析出

東芝　総合研究所　○小川斗，大図秀行，宗内篤夫，村田謙二

NiO Dissolution and Deposition in MCFC Electrolyte Layer

T. Ogawa, H. Ozu, A. Sounai, K. Murata (Toshiba R&D Center)

1　目的　溶融炭酸塩燃料電池（ＭＣＦＣ）の寿命制約要因の一つに、酸化ニッケルカソードの溶出がある。この対策として、アルカリ土類炭酸塩の添加が有効であることを既に報告している。今回、電解質板内のニッケル分布を求め、酸化ニッケルカソードの溶出機構を検討したので報告する。

2　方法　６５０℃，１気圧の標準条件で１９００～２８００時間運転した４ｃｍ角単セルから取り出した電解質板内のニッケル分布をエネルギー分散Ｘ線分析（ＥＤＸ）で求めた。次に、この分布を説明できる酸化ニッケルカソードの溶出機構を構築した。

3　結果　図１，２に電解質板内のニッケル分布の予測値と実測値とを示す。

今回の検討により、酸化ニッケルカソードの溶出機構には、

1）酸化ニッケルがニッケルイオン経由で、溶解・析出する（電解質板中央のピーク）

2）酸化ニッケルカソードの剥離片が拡散する（カソード近傍のピーク）

という２種類があることを明らかになった。　さらに、炭酸バリウムの添加が機構１をほぼ完全に抑制できること、しかし、機構２は抑制できないことが判明した。（図１参照）

したがって、機構２の抑制ができれば酸化ニッケルカソードの溶出速度を大きく低減できる。

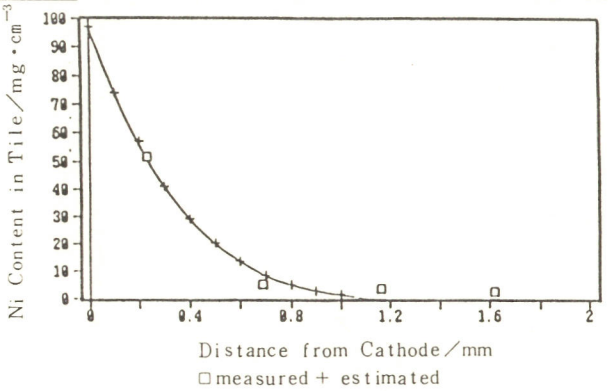


図１　$BaCO_3$ 5mol添加電解質板内のNi分析

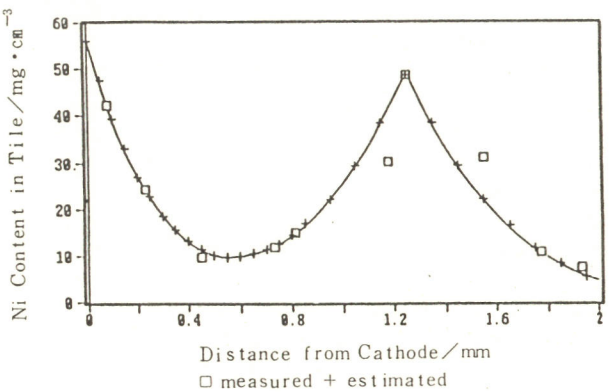


図２　$CaCO_3$ 10mol％添加電解質板内のNi分布

2G09

MCFC用Al拡散強化型Niアノードの検討 －溶融炭酸塩型燃料電池の開発（第26報）

(株)日立製作所日立研究所　○岡田秀夫、岩瀬嘉男、光島重徳、黒江 聡、岩本一男、竹内将人、西村成興

Preparation of Aluminum Diffusion Strengthened Nickel Anodes for Molten Carbonate Fuel Cells -Development of Molten Carbonate Fuel Cells (26)-

H. Okada, S. Iwase, S. Mitsushima, S. Kuroe, K. Iwamoto, M. Takeuchi, and S. Nishimura (Hitachi Res. Lab., Hitachi, Ltd)

1.目的　溶融炭酸塩型燃料電池(MCFC)用アノードは電池運転中にシンタリングや高温圧縮によるクリープ変形が起こり，これが電池性能低下要因の一つとなっている。アノードの耐クリープ特性の改善を図るため，多孔質Ni電極にAlを拡散浸透させて金属間化合物を形成したAl拡散強化型Ni電極(以下Al拡散電極)について，拡散処理条件とAl含有量ならびに電極の耐クリープ特性について調べた。

2.方法　供試電極は以下の方法で作製した。ニッケル粉末(粒径2~3μm)にバインダー(CMC)と蒸留水を加えて混練し，Niスラリーを調製した。このスラリーを金網に添着させて厚さ約0.8mmの板状に成形したあと約24時間室温で乾燥した。次に，H_2雰囲気中850℃で0.5時間焼成して多孔質Ni電極を作製した。この多孔質Ni電極をAl拡散剤($Al+NH_4Cl+Al_2O_3$混合粉末)とともにAr雰囲気中にて450~750℃で1~20時間加熱処理してAlを拡散浸透させた。

3.結果

図1にAl拡散浸透量([Al]/[Ni],atom比)とAl拡散時間の関係を示す。両対数で直線関係が成立し，Al拡散温度550℃及び650℃における勾配はそれぞれ 0.48及び 0.51となり，放物線則(1)式が成立する。

$$X=\sqrt{k\cdot t} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

X:Al拡散浸透量（atom比）
k:拡散浸透速度定数(h^{-1})
t:Al拡散時間(h)

Al拡散温度の逆数(1/T)と拡散浸透速度定数kのアレニウスプロット結果を図2に示す。500℃から750℃の範囲において良い直線関係にあるが，500℃以下では直線関係から外れる。アレニウスの式より見かけの活性化エネルギーを求めた結果Q=36.6kcal/molを得た。

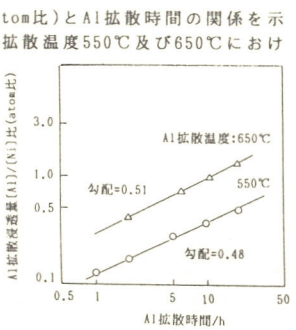


図1.Al拡散浸透量と拡散時間の関係

(1)式とアレニウスの式よりAl拡散浸透量X([Al]/[Ni],atom比)は拡散時間t,拡散温度Tの関数として次式で表わされる。

$$\log X=\log(\sqrt{A\cdot t})-Q/(2\times 2.303RT) \quad \cdots\cdots\cdots (2)$$

ここで　$A=6.57\times10^7 h^{-1}$

$Q=36.6$kcal/mol

図3にAl拡散電極のAl含有量とクリープ変形率の関係を示す。供試電極(100cm^2)に炭酸塩電解質($Li_2CO_3+K_2CO_3$)を20vol%(対細孔容積比)含浸して，68%H_2-17%CO_2-15%H_2O混合ガス雰囲気下で4kgf/cm^2の荷重をかけ，650℃で100時間保持した。試験前後の電極厚み変化量からクリープ変形率を求めた。Alを含まない多孔質Ni電極ではクリープ変形率が44%と大きいのに対して，Alを拡散浸透させた電極はクリープ変形率が著しく小さくなり，Al含有量が高い電極ほど耐クリープ特性が向上した。

本研究は通商産業省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)の委託を受けて実施したものであり，関係各位に深謝します。

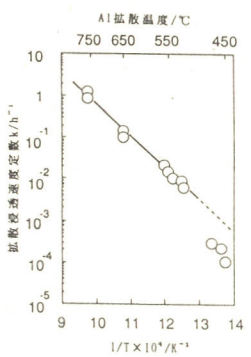


図2.Al拡散温度と拡散浸透速度定数の関係（アレニウスプロット）

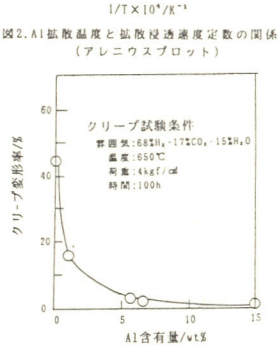


図3.Al含有量とクリープ変形率の関係

2G10

溶融塩炭酸塩の関与するNiの高温腐食
－塩組成の影響－

（横浜国大工）　○金　白云、吉武英昭、神谷信行、太田健一郎

High Temperature Corrosion of Ni with Molten Carbonate Coating
－ Effect of Salt Composition －

B. Kim, H. Yoshitake, N. Kamiya and K. Ota (Yokohama Nat. Univ.)

1．目的

溶融炭酸塩型燃料電池（ＭＣＦＣ）においては、セパレータのステンレス鋼をはじめとして、構成金属材料が、溶融塩の関与する激しい腐食環境にさらされることが判っている。特に金属上に薄く溶融塩が存在する時の異常腐食はホットコロージョンと呼ばれており、金属が非常に激しく腐食する。本研究においては、高耐食性材料の中で重要な元素であるニッケルを取り挙げ、溶融炭酸塩共存下でのニッケル高温腐食における塩組成の影響を検討することを目的としている。

2．方法

実験に用いた炭酸塩は、Li_2CO_3と$(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$二元系共晶炭酸塩であり、試験片は純度99.7%、厚さ1mmのニッケル板を6×12×1mmの大きさに切り出し、エメリー紙で表面を研磨し、水で洗って寸法を測定、中性洗剤で脱脂，エタノールで脱水、乾燥して用いた。塗布実験では混合炭酸塩をエタノールで懸濁させ、試験片に32～38mg/cm²になるように全面に塗布し，353Kで90分間乾燥した後、直示天秤で秤量し、塗布量を測定した。反応温度は873K～1173Kとし、反応時間は100時間程度とした。雰囲気は67%CO_2-33%O_2であり，腐食量は重量変化で評価し、熱天秤で連続的に測定した。

3．結果

Fig.1には重量変化測定より得られた放物線則速度定数k_pのアレニウスプロットを示す。$(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$を塗布した時は1073Kでは40時間後より、1023～873Kでは反応初期より反応は放物線則に従った。ここで温度が高くなるとk_pは小さくなっている。これは酸化ニッケルの溶解度の影響と思われる。酸化ニッケルの溶解度は高温になると減少する。ここで溶解度が低い高温では安定な酸化皮膜の成長が容易となり、これにより物質移動が抑制されて、放物線則速度定数k_pが小さくなると思われる。反面、Li_2CO_3の場合は反応初期より、いずれの温度でも放物線則に従った。Li_2CO_3中では$(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$と同じように酸化ニッケルの溶解度は高温になると減少するが、その溶解度が$(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$の10分の1程度に過ぎず、いずれの温度でも安定な酸化皮膜の成長が起こり、塩が存在しない場合と同様に、通常の温度依存性を示していると思われる。さらにニッケル試料が異なると、$(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$中923K同一雰囲気下で、より激しい腐食のホットコロージョンが観察された。このように、ニッケルの腐食は、塩の組成とともに、試料ニッケルの性質が大きく影響することが判った。

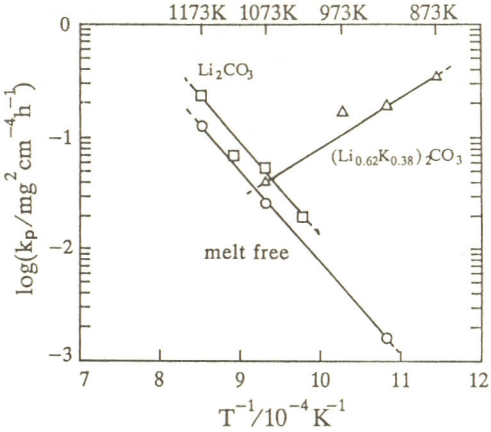


Fig.1 Arrhenius plots of the parabolic rate constant(k_p) of Ni under 67%CO_2-33%O_2.

2G11

溶融炭酸塩中におけるNiの電気化学的腐食（Ⅰ）
―― 雰囲気の影響 ――

（横浜国立大学　工）　○浅野秀二、髙井貴裕、吉武英昭、神谷信行、太田健一郎

Electrochemical Behavior of Ni in Molten Carbonate
—— Effect of Gaseous Composition ——

° S.Asano, T.Takai, H.Yoshitake, N.Kamiya, K.Ota (Yokohama Nat.Univ.)

1．目的

現在開発が進んでいる溶融炭酸塩型燃料電池（ＭＣＦＣ）は、構成材料の耐久性などの問題がある。特に、電解質タイルとセパレータ板のウェットシール部及び電極に接する集電部などで溶融炭酸塩による腐食が著しい[1]。本研究では、溶融炭酸塩中においてニッケルの耐食性について、電気化学測定、及び腐食速度の測定を用いて電位との関連で検討することを目的とした。

2．方法

炭酸塩は62mol%Li_2CO_3-38mol%K_2CO_3となるように全量100gで秤量及び配合を行った後、常法により精製し使用した。作用極には2mm径のニッケル線、参照電極と対極にはそれぞれ2mm径の金線を用い、溶融塩中に浸漬して用いた。電気化学測定はＣＶを用い、腐食速度は溶融塩中の溶解度を測定して求めた。雰囲気についてはO_2分圧を0.1～0.7atm、CO_2分圧を0.1～0.7atmに変化させＡｒバランスで全圧1atmとした。

3．結果及び考察

Fig.1は、923K、CO_2分圧0.7atm、O_2分圧0.3atmで、-500mVにおいて定電位電解をしたときニッケルイオンの溶出の径時変化である。約50hで溶解度は一定に達し、その時の値はモル分率で約32×10^{-6}となった。この値は溶融炭酸塩中における酸化ニッケルの溶解度とほぼ同じ値となっている。反応面積が明確ではないので正確な値は不明であるが、この図の初期の溶解曲線から腐食速度を求めると3.5mgNi/cm²·hとなった。

次にFig.2には同条件でのニッケルのサイクリックボルタモグラムを示す。Fig.1の条件の-500mVでは9.5mA/cm²の腐食電流が予想される。これより腐食速度を考えると10.4mgNi/cm²·hとなり、溶解曲線からの値と同程度であると考えられる。また、アノードピークとしては-0.7V、-0.5V、-0.35Vでピークがみられる。これらのピークの雰囲気依存性について報告する。

参考文献

1） R.A. Donado, G. Marianowski and J.R. Selman, J.Electrochem.Soc., 131, 11(1984)

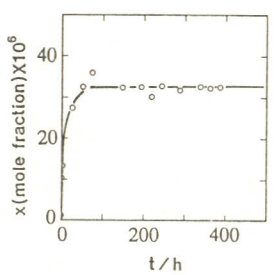


Fig.1 Dissolution of Ni electrode in Li/K=62/38 carbonate melt at T=923 K under P_{CO_2}=0.7 atm, P_{O_2}=0.3 atm and E=-0.5 V vs ROE.

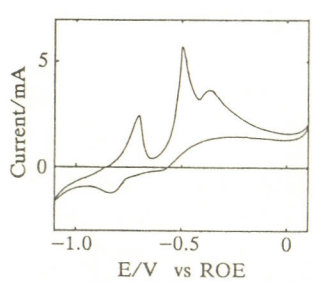


Fig.2 Cyclic voltammogram in Li/K=62/38 carbonate melt under P_{CO_2}=0.7 atm, P_{O_2}=0.3 atm at 923K.

溶融炭酸塩型燃料電池の開発(17)

2G12

実セル内の金属部材の腐食に及ぼす電解質中のLi/K比の影響

三菱電機（株）中央研究所　○藤田　洋司、平井　千賀、漆畑　広明、佐藤　一直、村橋　俊明

Effect of Li/K Ratio of Electrolyte on Corrosion of Metallic Materials in MCFC Single Cells.

Y.Fujita, T.Hirai, H.Urushibata, K.Sato, T.Murahashi (Mitsubishi Electric Corporation)

【目的】酸化ニッケル空気極の溶出抑制策のひとつとして電解質中の炭酸リチウムと炭酸カリウムの比（L/K）を大きくすることが試みられている[1]。このような電解質組成の違いが、セル内の金属部材腐食に与える影響を評価、比較することを目的とする。

【方法】炭酸リチウムと炭酸カリウムのモル比を50/50、62/38、75/25に変化させた電解質を含み、燃料極側のコルゲート板がインコネル600、空気極側の穴あき集電板、コルゲート板がSUS316Lで構成されている電極面積25cm²のセルを運転後、分解し次のような手法によって材料分析をおこなった。

①断面の観察による材料侵食量の測定。

②XRDによる酸化物の同定。

③湿式法による材料の腐食により消耗された電解質量の定量。

【結果】Fig.1に電池運転時間と燃料極側のコルゲート板材料の平均侵食量の関係、Fig.2に電池運転時間と空気極側の穴あき集電板材料の平均侵食量の関係をしめす。□●▲はL/K比がそれぞれ50/50、62/38、75/25である炭酸塩を添加した場合を示す。

炭酸塩のL/K比を50/50から75/25まで変化させても今回用いた金属部材の侵食量にはおおきな変化は生じていない。Fig.3に示すように空気極側の穴あき集電板の腐食による電解質の消耗にも大きな変化がなかった。ただしL/K=75/25の場合、燃料極側のコルゲート板の腐食による電解質のロスは通常より大きな値を得ており詳細な検討を要する。

またXRD分析の結果、今回の電解質組成の範囲ではL/K=62/38の場合[2]と同様に、燃料極側のコルゲート板表面には遊離したNiと$LiCrO_2$が生成し、空気極側のコルゲート板表面には$LiFeO_2$を主とする鉄酸化物が生成している。これらの結果より燃料極側におけるインコネル600、空気極側におけるSUS316L材料の腐食に関しL/K=75/25の組成の電解質の影響は大きくないと考えられる。

1)加藤，光島，神谷，太田，電気化学第55回大会講演要旨集
A125 (1988)

2)藤田，漆畑，佐藤，村橋，'89電気化学秋季大会講演要旨集
2Y06 (1990).

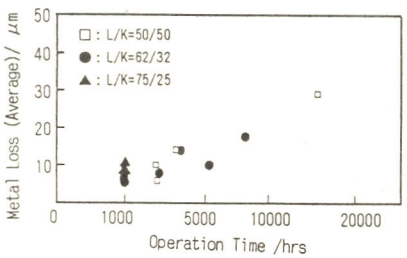


Fig.1 Metal Loss of Anode-side Corrugated Plate (Inconel600)

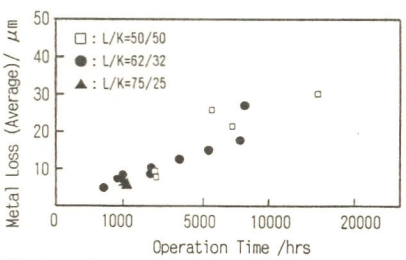


Fig.2 Metal Loss of Cathode-side Perforated Plate (sus316L)

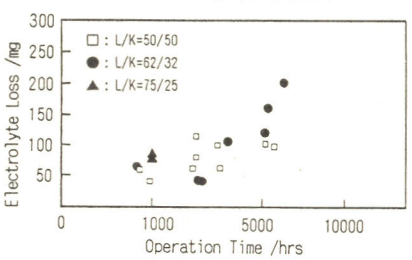


Fig.3 Electrolyte Loss of Cathode-side Perforated Plate in a 25 cm² Single Cell (sus316L)

2G17

固体電解質型燃料電池の空気電極反応特性

（ＮＫＫ）○渡辺裕一、中川大隆、常泉浩志、横須賀剛一

Air Elctrode Reaction Properties of SOFC

Y.Watanabe, H.Nakagawa, H.Tsuneizumi, G.Yokosuka(NKK)

1．目的　固体電解質型燃料電池の空気電極反応には反応部までのガス拡散過程と反応部近傍での解離吸着反応および表面拡散の過程があると考えられており[1]、電極材料の種類あるいはその成膜方法によって中心となる反応過程が異なると思われる。

本研究では、プラズマ溶射法で成膜したペロブスカイト型酸化物(La$SrMnO_3$)電極の界面抵抗を複素インピーダンス法により測定し、上記反応における律速過程について検討した。

2．実験方法　固体電解質($ZrO_2$8mol%Y_2O_3)には、15mmφx5mmtの焼結体(YSZペレット)を用いた。電極材料は、ペロブスカイト型酸化物$(La,Sr)_{0.9}MnO_3$(LSM)をプラズマ溶射法によってYSZペレット上に成膜した。作製した半電池は1000℃で1.0hr焼鈍後、温度、酸素分圧を変えて複素インピーダンス測定した。

3．結果　空気電極の断面のSEM観察組織は、写真１に示すように塗布法による電極に比べ緻密なものが得られた。

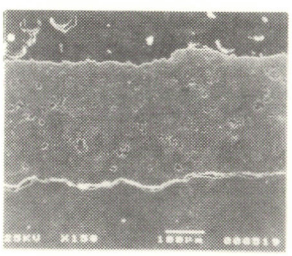


写真１　ＬＳＭ電極断面

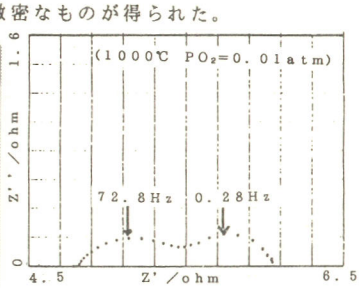


図１複素インピーダンスプロット

図１に空気電極の複素インピーダンスプロットの一例を示す。低周波側の円弧は酸素分圧の増加にともない低下し、導電率で表示すると図２のσ_eに示すように酸素分圧の一乗に比例し、酸素ガスの拡散過程の抵抗に基づくものと考えられる[2]。高周波側に現れる円弧が反応部近傍の抵抗によるものと考え、これから求めた導電率σ_gの酸素分圧依存性を図２に示す。導電率σ_gが解離吸着あるいは表面拡散にもとづくものと仮定し、それぞれの場合について、酸素分圧を変化させたときの導電率[1]および拡散部と反応抵抗部に加わる過電圧の比を計算によって求めた。これらの値を実験値と比較することによって、1000℃におけるLSM空気電極反応部での律速過程を推定することが出来ると思われる。

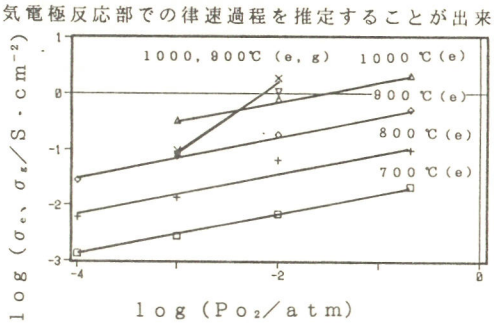


図２ LSM空気電極の導電率の酸素分圧依存性

文献:1)J. Mizusaki et.al Solid State Ionics 22(1987)313
2)J. Sasaki et.al Bull. Chem. Soc. Japan 54(1981)1688

固体電解質型燃料電池の新しい電極形状

2G18

（ＪＦＣＣ）○福井武久、川崎真司、坊ヶ内丈仁、久保幸雄
（関西電力）成田三友、竹内伸二（中部電力）吉田弘、江崎義美

New electorode form for solid oxide fuel cell

T.Fukui,S.Kawasaki,T.Bougauchi,Y.Kubo(JFCC),M.Narita,S.Takeuchi(Kansai Electric Power Co.),
H.Yoshida,Y.Esaki(Chubu Electoric Power Co.)

1．目的　ＳＯＦＣは、電極、電解質、インターコネクターなど異種材料を組み合わせて構成されている。そのため、電解質と電極との熱膨張率の差は、電極作製時、電池作動時に熱応力を発生させ、電極の剥離、電池性能の低下をきたす。本研究では、この問題を解決するため、スクリーン印刷条件を検討して新しい形状の電極を作製し、電極特性の評価を行ったので報告する。

2．方法　燃料極材料としては、著者らが開発したNiO-MgO固溶体粉末を用いた[1]。NiO-MgO固溶体（NiO/MgO=8/2）粉末は、酢酸塩の熱分解によって得た。固溶体粉末にバインダー（ポリエチレングリコール）を所定量加え、ペースト化した。電極はＹＳＺ電解質ペレット上にこのペーストをスクリーン印刷し、１４００℃で焼き付けて作製した。形状を制御するため、スクリーンメッシュの数、ペーストの濃度を変えて印刷を行った。電流遮断法、交流インピーダンス法によって電極の性能を測定した。また、電極の形状、微構造をＳＥＭ観察し、電極の特性との関係を評価した。

3．結果　＃１００、＃２００、＃３２５の３種類のスクリーンを用い、電極を作製した。メッシュの大きいスクリーンでは、電極厚み１０～２０μｍの平面形状の電極が得られた。＃１００のスクリーンで、図１に示すような凹凸形状の電極が作製された。この電極の凹部の厚みは、５～１０μｍ、凸部は、３０～４０μｍであり、凹部には、マイクロクラックが観察された。ＹＳＺと電極との熱膨張率の差によって発生した熱応力が、凹部に集中した結果、マイクロクラックが生成し、応力緩和が起こったものと思われる。図２に凹凸電極、平面形状の電極、Ni-YSZ(60vol%)サーメット電極の分極値と負荷電流密度の関係を示す。図から、凹凸形状化によって、電極性能が向上することがわかる。応力緩和によって、ＹＳＺと電極との密着性が増したため、電極反応界面が増加し、電極性能が向上したものと思われる。

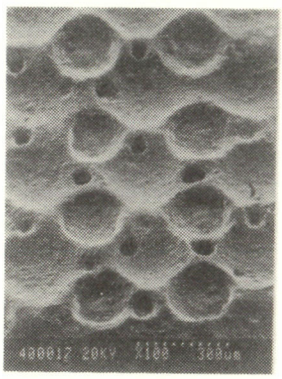


図 1　凹凸電極形状

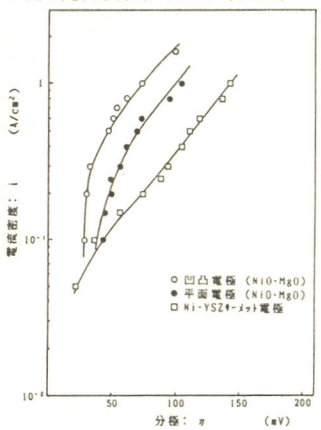


図 2　各種電極の分極特性

（参考文献）
1）川崎真司、他　電化第５７回大会要旨集 P269（1990）

通電処理によるＳＯＦＣ燃料極の特性改善

2G19

三井造船（株）　森本清幸、村田和俊、下津正輝

Effect of the Electric Current Treatment on the Characteristics of the Fuel Electrode on YSZ.

K. Morimoto, K. Murata, M. Shimotsu (Mitsuizosen Co.)

1．目的　電解質に安定化ジルコニア（ＹＳＺ）を用いた高温固体電解質型燃料電池（ＳＯＦＣ）において、〃通電処理により空気極の特性が変化する〃という報告は数多く行われている。しかし、通電処理による燃料極の特性変化については、ほとんど報告されていない。本研究では、燃料極にＮｉ－ＹＳＺサーメットを用い、通電処理による燃料極の特性変化を検討した。

2．方法　電解質には、ドクター・ブレード法で作製した８mol％イットリア安定化ジルコニア板（サイズ　３０×３０　mm、厚さ　０．５　mm）を用い、電解質の中央部　２ｃｍ²に電極材を焼き付けた。Ｎｉ－ＹＳＺサーメット粉末ペーストを燃料極側に塗布し、１４５０℃、３ｈｒで焼付け試験極とした。対極にはＬａの一部をＳｒで置換したＬａＭｎＯ₃系ペロブスカイトを用い、１２５０℃、３ｈｒで焼き付けた。また、両極の分極特性を個々に検討するため電解質側片に参照電極を設けた。

通電処理による燃料極の特性変化は、カレントインターラプター法による分極測定と交流インピーダンス測定によるコールコールプロット図から検討した。

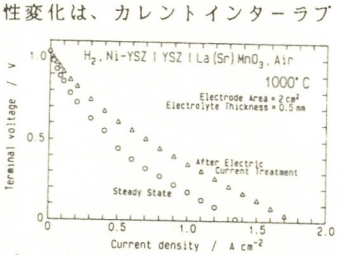


Fig.1 Performance of the hydrogen fuel cell.

3．結果　電解質膜中を酸素イオンが燃料極側から空気極側へ移動するように通電した場合、通電処理前後で電池特性が変化した（Ｆｉｇ．１）。通電処理により、特に低電流密度域におけるＩ－Ｖ曲線の勾配が小さくなり、その結果、電池の短絡電流が増大した。

Ｆｉｇ．２は、通電処理前後での各電流密度に対する参照電極～空気極間及び、燃料極間の電位を示す。通電処理により影響を及ぼされるのは主として燃料極であり、空気極の特性はほとんど変化していないことが判る。

この電池における通電処理前後の交流インピーダンス測定結果（Ｆｉｇ．３）から、通電処理により燃料極のバルク抵抗（R_b）、電極反応抵抗（R_f）共に小さくなっていることが判った。これは通電処理により、電気化学的にＮｉ－ＹＳＺサーメットの還元が進行し、触媒活性及び、バルクの導電率が高くなったためであると考えられる。

今後、前述の現象を詳細に解明する予定である。

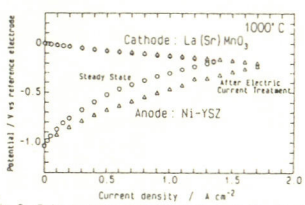


Fig.2 Polarization characteristics of the electrodes in the same cell in Fig.1.

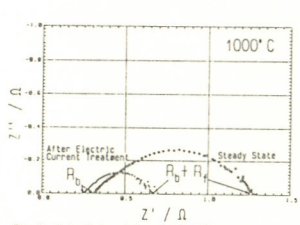


Fig.3 Cole-Cole plots of Ni-YSZ cermet electrodes.

2G20 固体電解質型燃料電池における燃料極反応と電極材料

(九大・総理工)○瀬戸口稔彦、岡本幸太郎、江口浩一、荒井弘通

Reaction and Materials of Anode for SOFC

○T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, and H. Arai (Kyushu Univ.)

1.目的　我々は以前より内部改質型燃料電池の開発を目的として燃料極材料の探索および電極反応解析を行なってきた。本研究ではNi-酸化物系電極において、酸化物の種類の影響を燃料電池を構成して検討した。また水蒸気改質反応に対する活性についても比較した。

2.方法　電解質はスリップキャスティング法で作成したYSZ厚膜、空気極には$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$を用いた。Ni系燃料極には混合する酸化物としてYSZ、$(CeO_2)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$(以下SDC)、$PrO_x$を用いた。電極の評価は酸素分圧、燃料ガス種($H_2$-$H_2O$, CO-$CO_2$, CH_4-H_2O)を種々変化させて発電特性と分極の測定を行ない、また燃料極材料を用いたCH_4の水蒸気改質反応についても評価した。

3.結果　種々の酸化物を20wt%だけ混合したNi系電極を用いて燃料電池作動条件下で分極測定を行なったところ、いづれの電極においても酸素分圧が低いほど分極導電率σ_aは小さくなり、以前報告したNi-YSZとほぼ同じ挙動を示した(Fig.1)。異なる燃料ガスを用いてもσ_aの値に大きな差は認められず、さらにCH_4-H_2Oを用いて内部改質により発電を行なったところ、同じ酸素分圧におけるσ_aはH_2-H_2O、CO-CO_2の場合と近い値を示した(Fig.1)。以上の結果から、Ni系電極において酸素の電荷移動過程が燃料極反応の律速段階に関与しており、CH_4の水蒸気改質反応は電極反応に比べて速いということが示唆される。σ_aの値はNiにサーメットとして混合する酸化物の種類に依存し、PrO_x > SDC > YSZ なる序列を示し、これらの酸化物が酸素の電荷移動過程に関与しσ_aに影響を与えたのではないかと考えられる。

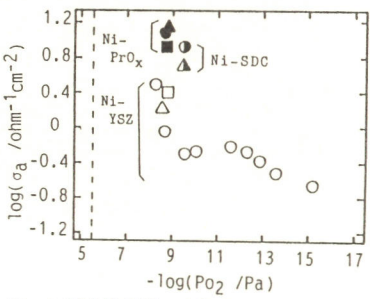


Fig.1 Ni系燃料極の分極導電率(1000℃)
○△□Ni-YSZ, ◑▲■Ni-SDC, ●▲■Ni-PrO_x
燃料 ○◑●H_2-H_2O,△▲▲CO-CO_2, □■CH_4-H_2O

これらのNi系の電極材料を用いてCH_4の水蒸気改質反応を行なったところ、Ni系電極材料はいづれも700℃以上で転化率100%を示し、内部改質用電極触媒として十分な触媒活性を有していることが分かった(Fig.2)。

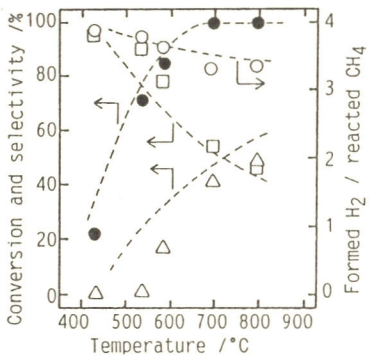


Fig.2 Ni-YSZによる水蒸気改質反応
●転化率, △CO選択率, □CO_2選択率
○水素収量 (S/C=5, SV=7000h^{-1})

2G21

中　止

2G22 ＣＶＤ－ＥＶＤ法によるイットリア安定化ジルコニア薄膜の作製

東京ガス（株）　○小山俊彦　疋田知士

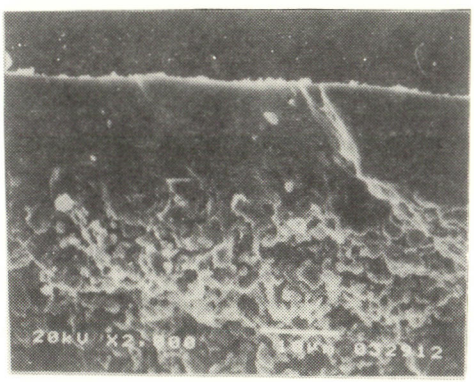
The Preparation of YSZ Thin Film on Porous Anode by CVD-EVD Method

T.Koyama, T.Hikita (Tokyo Gas Co., Ltd.)

１．目的　１０００℃という高温で作動する固体電解質型燃料電池の固体電解質として、イットリアによる安定化ジルコニアが多く使われている。しかし、１０００℃での抵抗率は約１０Ωｃｍと電池構成材料のなかで最も高い抵抗率をもつため、電池の内部抵抗低減のために薄膜化が望まれる。ＣＶＤ－ＥＶＤ法は多孔質基板上に緻密で薄く、基板との密着性の良好なＹＳＺ固体電解質を成膜する最も有効な方法の一つである。平板型ＳＯＦＣの固体電解質として燃料極を支持基板としたＹＳＺ膜を成膜し、成膜温度、成膜時間と膜厚の関係から成膜機構を検討したので報告する。

２．方法　$ZrCl_4$、YCl_3を原料とし、原料加熱温度として$ZrCl_4$は２００～２３０℃、YCl_3を５６０～７００℃とした。Ａｒをキャリアーガスとして用い、酸化剤として、H_2O、H_2、N_2の混合ガスを用いた。基板には多孔質Ｎｉ、ＹＳＺサーメット燃料極（直径２０ｍｍ、厚さ２ｍｍ）を用いた。基板加熱温度は１０００、１１００、１１５０℃で、０．５～１．０Ｔｏｒｒの圧力下で成膜した。成膜時間は１～８時間とした。作製した膜はＳＥＭによる微細構造の観察、ＸＲＤによる結晶構造の評価、ＥＤＳによる膜組成の分析を行った。

３．結果　Ｆｉｇ．１にＮｉ、ＹＳＺサーメット燃料極基板上に成膜したＹＳＺ膜のＳＥＭ像を示す。膜厚は２０μｍ程度で緻密質であり、基板との界面に剥離等もなく良好に密着していることが分かる。基板に膜が付着した状態でＸ線回折を行った結果立方晶であった。ＥＤＳの面分析の結果からは膜面のY_2O_3固溶量は７．５～１１．５ｍｏｌ％の範囲であった。ＥＤＳの局所分析の結果、膜の深さ方向のY_2O_3の分布は最大で１０％程度であり、膜表面から燃料極基板界面にかけてY_2O_3リッチの組成となっていた。



Ｆｉｇ．１　ＹＳＺ固体電解質及び燃料極断面ＳＥＭ像

2G23 電気泳動法によるYSZの薄膜化とSOFC発電特性

（大分大工）○佐藤敬二、石原達己、水原由加子、滝田祐作

Preparation of YSZ Thin Films with Electrophoretic Deposition Method and its Applications to SOFC

○K.Sato, T.Ishihara, Y.Mizuhara, Y.Takita (Faculty of Engineering, Oita University)

１．固体電解質型燃料電池(SOFC)の実用化において、固体電解質の薄膜化は重要な課題である。従来の物理的、または化学的製膜方法は大型の装置を必要とし、コストが高く、また三次元的な製膜が容易でないなどの問題点を有している。電気泳動法は溶液中の粒子のゼータ電位を利用し、電気化学的に製膜を行う方法であり、均一で大面積な酸化物膜が容易に得られ、低コストであるなどの特長を有する。本研究では電気泳動法によりイットリア安定化ジルコニア(YSZ)膜の調製を行い、得られたYSZ膜を用いて薄膜平板型SOFCを組立て、その発電特性について検討した。

２．種々のケトン類に所定量のI_2およびYSZ粉末(TOSOH TZ-8Y)を添加し、超音波懸濁して電着浴とした。1450°C、1h 焼成して得た多孔質 Ni-CSZｻｰﾒｯﾄ(Ni;50wt%)を基板としその片面に無電解Ptめっきにより電極を取り付けた。所定時間、所定電圧の直流電圧を印加してYSZの電気泳動を行った。得られたｸﾞﾘｰﾝﾃｨｽｸは室温でよく乾燥したのち、1400°C、1h焼成を行った。また、製膜－焼成のプロセスを３～７回繰り返し、YSZ膜を緻密化した。無電解 Ptめっきをｱﾉｰﾄﾞとし、ｶｿｰﾄﾞに$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$を塗布焼き付けて平板型SOFCを組み立てた。所定量のH_2Oを混合したH_2を燃料として、O_2を酸化剤として用い、800-1000°CでSOFCを作動し、その発電特性を検討した。

３．従来の研究から、YSZの電気泳動における電着浴溶媒として、ｱｾﾄﾝ、ｱｾﾁﾙｱｾﾄﾝ、ｼｸﾛﾍｷｻﾉﾝを用いると均一なYSZ膜が調製できることがわかった。とくに、ｱｾﾁﾙｱｾﾄﾝ を溶媒として用いるとYSZの電気泳動に高い電圧を必要とせず、比較的均一なYSZ膜が得られた。Fig.1に ｱｾﾁﾙｱｾﾄﾝ溶媒を用いた場合のI_2添加量とｾﾞｰﾀ電位、およびYSZ電着量の関係を示した。I_2添加量の増加とともにｾﾞｰﾀ電位は増加するのでI_2との反応で生成したﾌﾟﾛﾄﾝがYSZ粒子の表面に吸着していることがわかる。I_2添加量0.6mg/ml程度までI_2添加量の増加とともにｾﾞｰﾀ電位は増加し、それ以上ではI_2の添加量によらずｾﾞｰﾀ電位はほぼ一定値となった。一方、YSZ電着量はI_2添加量0.6mg/ml程度で最大となった。これは、I_2添加量0.6mg/ml以上では電着浴中のﾌﾟﾛﾄﾝ濃度が増加し、ﾌﾟﾛﾄﾝ自身が電荷担体となるので、YSZの電気泳動が阻害されるためと考えられる。電気泳動法により得られたYSZ膜をH_2-O_2 SOFC の電解質に応用し、発電特性を検討した。製膜－焼成を1～3回程繰り返したYSZ膜では緻密性が十分ではなく開回路電圧は0.6～0.7 Vと低くなった。一方、製膜－焼成を５回以上繰り返すと膜の緻密性が向上しほぼ理論値に近い開回路電圧を示すことがわかった。Fig. 2に電気泳動法により製膜－焼成を５回繰り返したYSZ膜を用いた1000°CにおけるSOFC発電特性を示す。開回路電圧は1.03Vとかなり高く、また最大電力密度は1.9 W·cm^{-2}という非常に高い出力が得られることがわかった。これは電気泳動法により調製したYSZ膜が5μm程度と薄く、かつ極めて緻密であることを示している。また、ACｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽ 測定から、本電池での電圧降下はおもにｶｿｰﾄﾞでの過電圧によるものであることがわかった。以上より、固体電解質の薄膜化に対し、ｱｾﾁﾙｱｾﾄﾝを溶媒に用いた電気泳動法は優れた製膜法であり、高い出力のSOFCが容易に得られることがわかった。

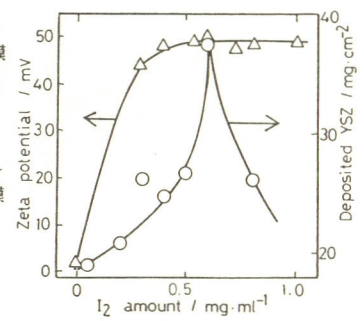


Fig.1 Effect of I_2 amount on the Zeta potential and the amount of YSZ deposition

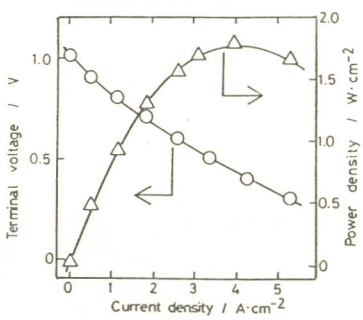


Fig.2 I-V and I-P characteristics of YSZ films prepared by electrophoretic deposition method for O_2-H_2 fuel cell at 1000°C

2G24 常圧溶射法によるＳＯＦＣの特性評価

○原田達朗　江頭真二　前田一郎　中島弘之　瀬戸口稔彦*　江口浩二*　荒井弘通*（九州電力(株)総研，*九大 総理工）

Performance of SOFC prepared by the atmospheric pressure spraying technique.

T.Harada,S.Egashira,I.Maeda,H.Nakashima,T.Setoguchi*,K.Eguchi*,H.Arai* (Kyushu Electric Power Co.Inc.,*Kyushu univ.)

1　目的

近年の環境問題に対する意識の高まりにともない，高効率，クリーンな発電方式の開発が望まれており，次世代の大型発電方式の一つとして，固体電解質型燃料電池が注目されている。

本研究では，有効電極面積約10cm²のセルを３つ直列とした横縞型円筒スタックについて作製方法，発電評価試験および耐久性の検討を行った。

2　方法

スタック基体管は，管径21*のＣＳＺ管（気孔率 37 %）を用い，空気極（$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$，厚さ100 μm），電解質層（YSZ，厚さ150 μm），燃料極（Ni-YSZ，厚さ70 μm）をそれぞれ常圧溶射法により順次積層し作製した。緻密な微構造が求められる部分にはプラズマ溶射法，多孔性が求められる部分にはアセチレンガスフレーム溶射法を採用した。

この円筒スタックを試験温度1000 ℃の条件下で，燃料として水素と窒素の混合ガスを，酸素源としては空気を用い発電試験を行い評価した。

3　結果

(1)セル構造検討

空気極，燃料極にアセチレンガスフレーム溶射を用い構造的に多孔膜とした場合，プラズマ溶射で緻密な電極とした場合の約６倍の出力が得られた。多孔質電極を直接接触させた場合には，接触抵抗が大きかったが，各単セルの接合部分にインターコネクタを採用した場合，さらに３倍の出力が得られた。

(2)膜評価

常圧溶射により緻密な膜を作成するための最適条件は，溶射距離やガス流量，組成さらに溶射粉体粒径に着目し，ＹＳＺ膜の緻密度を光学顕微鏡で評価し決定した。その結果，プラズマフレーム速度を上げ，熱量を上げることが，膜の緻密化に効果がある事が分かった。

(3)材料評価

発電特性劣化を起こしたスタックをＳＥＭ観察により検討を行った結果，劣化の原因が各層の剥離に起因することが分かった。ＣＳＺ基体管に各層を溶射し，1000 ℃で熱処理を行った前後の材料評価をＳＥＭ等により行い，層剥離原因を検討した。

(4)発電特性

最終的に本研究で得られた発電結果をFig.1に示す。開回路電圧は2.85Vで，３セルスタックの期待値3.15Vと比較して小さかった。最高出力は1.8Aで2.8Wが達成できた。今後溶射条件を検討し，電解質膜を緻密化することによりさらなる出力アップが期待される。

今後モジュール化によるスケールアップを行う場合，集電技術の向上，ガスや温度を均一に与えることを考慮して行く必要がある。

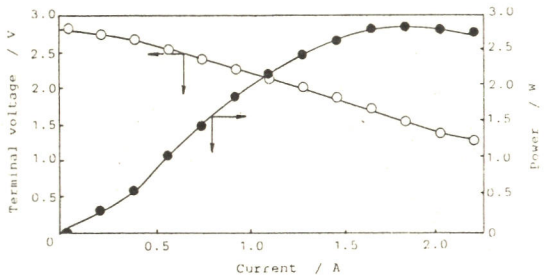


Fig.1　Performance of SOFC stack at 1000 ℃.
(H_2 : 1.6ℓ/min , N_2 : 0.35ℓ/min)

2G25 多層スラリーキャスト法による ＳＯＦＣの作製

（湯浅電池）　○奥山良一 ，野村栄一

Preparation of SOFC by MSC(Malti-layer Slurry Casting) Process

Ryoichi OKUYAMA , Eiichi NOMURA (Yuasa Battery Co., Ltd.)

1．目的　従来、円筒型ＳＯＦＣの作製方法は、ＥＶＤ法、溶射法などが主に検討されてきたが、演者らはこれに代わる方法として新たに多層スラリーキャスト法（以下ＭＳＣ法と略す）を開発し、この方法を用いて８－４７ｃｍ²の有効電極面積をもつ円筒型ＳＯＦＣの作製に成功した。本講演ではＭＳＣ法による円筒型ＳＯＦＣの作製とその問題点について報告する。

2．実験　円筒型にくり抜かれた石膏型に、３－８ｍ％のＹＳＺ微粉末を分散させたスラリーを流し込み、電解質成形体を形成した。さらにこの石膏型に酸化ニッケルとＹＳＺ微粉末を分散させたスラリーを流し込み、電解質－燃料極複合成形体を得た。この複合体を空気中、１４００－１４５０℃で同時焼成し電解質－燃料極複合体を得た。空気極はこの電解質の上にＬａ（Ｓｒ）ＭｎＯ₃をスラリー塗布し１２００－１２５０℃で焼き付けることによって作製した。

このようにして作製した円筒型ＳＯＦＣの電解質のち密性を検討するため、光学顕微鏡およびＳＥＭによる観察を行うと共に、Ｈｅリーク試験によって電解質のガス透過性を検討した。

また、この方法で作製した燃料極を５％Ｈ₂－９５％Ａｒを用いて燃料極中のＮｉＯをＮｉに還元させ、この時の発熱、収縮、見かけ気孔率などの変化を検討した。

発電特性の測定は、室温加湿水素を燃料ガスに、空気を酸化ガスに用いて、主に作動温度，１０００℃で行った。また、電極特性の評価はカレントインターラプター法、交流インピーダンス法によって行った。

3．結果　Fig.-1にＭＳＣ法によって作製したＳＯＦＣの断面の光学顕微鏡写真を示す。これより、２００μｍ程度の厚みを持つ電解質膜が均一に形成されていることがわかる。また、この電解質のガス透過性を検討したところ２×１０⁻⁹atm･cc/secの値が得られた。

Table-1に５％Ｈ₂で燃料極の還元試験を行った際の、温度変化、気孔率変化、収縮率変化を示す。これより分かるように、水素還元時においても、温度上昇は３℃以下であり、著しい発熱は認められなかった。また、燃料極に収縮は認められず、見かけ気孔率は１８．５％から３３．６％に変化した。

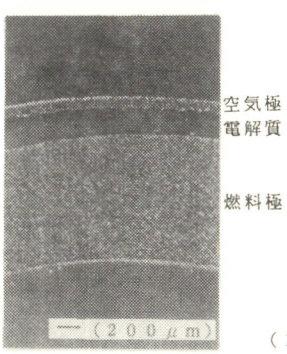


Fig.-1

Table-1
燃料極還元試験結果

試験項目	試験結果
収縮	０．３％以下
温度上昇	３℃以下
見かけ気孔率	１８．５ →３３．６％
重量減少	１０．９％

（１０００℃、５％Ｈ₂ で３時間還元）

2G26

ＥＶＤ法を用いたイットリア安定化ジルコニア膜の成膜機構

大阪ガス(株)　基盤研究所　　°佐々木博一、大歳正司、鈴木稔、梶村敦子、一本松正道

Reaction mechanism of electrochemical vapor deposition of yttria stabilized zirconia

H.Sasaki, S.Otoshi, M.Suzuki, A.Kajimura, M.Ippommatsu（Fundamental Research Laboratories, Osaka Gas Co., Ltd.）

１．目的

ＥＶＤ法を用いてイットリア安定化ジルコニア（ＹＳＺ）膜を作製した。ＥＶＤプロセスにおける成膜機構については、従来、ＹＳＺ膜内の電子の移動が律速段階であると考えられてきた。[1),2)] しかし、今回ＹＳＺ膜中のイットリア濃度分布、成膜速度の時間依存性、$ZrCl_4$／YCl_3分圧依存性、成膜温度依存性等を調べた結果、ＹＳＺ膜表面における金属塩化物と表面酸素の反応も律速段階であることが示唆された。

２．方法

成膜の原料としては、$ZrCl_4$、YCl_3を用いた。それぞれの蒸発量は、温度により独立してコントロールした。キャリアガスは、Ａｒ、酸化剤ガスとしては、H_2OとO_2の混合ガスを用いた。成膜温度は８６０～９５０℃、成膜圧力は０．６～２．７Ｔｏｒｒ、成膜時間は１～１２時間まで変化させて行った。基板としては、多孔質の（Ｌａ,Ｓｒ）ＭｎＯxチューブを用いた。成膜有効面積は、長さ２７０mm、外径１５mmΦの約１３０cm^2である。

作製した膜に対し、ＳＥＭによる断面の観察、ＥＰＭＡ、ＳＩＭＳおよびＩＣＰによる膜組成の評価を行った。ここで、ＥＰＭＡ、ＳＩＭＳによる分析においてはイットリア濃度が既知のＹＳＺペレットをリファレンスとして用いているおり、膜全体の絶対濃度についてはＩＣＰ測定の結果により確認した。

３．結果

Fig.１に、ＹＳＺ膜の深さ方向のイットリアの濃度分布をＳＩＭＳにより調べた結果を示す。図より、イットリアの濃度は膜のほぼ全体にわたって１０ｍｏｌ％で一定であることがわかる。また、Fig.２に成膜速度の時間依存性を示す。

Fig.1, Fig.２の実験結果および成膜速度の$ZrCl_4$／YCl_3分圧依存性、成膜温度依存性等の実験結果を検討した結果、下記に示すようなモデルによりすべての実験結果が説明できることが明らかになった。

（Ⅰ）ＥＶＤプロセスは、膜厚方向の電子の拡散と次式に示すＹＳＺ膜表面における表面酸素と塩化物の反応の２つの律速段階を持つ。

$$\vdash O^{2-} + ZrCl_4 \rightarrow \vdash OZrCl_2 + 2e^- + Cl_2$$
$$\vdash O^{2-} + YCl_3 \rightarrow \vdash OYCl + 2e^- + Cl_2$$

（Ⅱ）成膜速度は、塩化物の分圧と表面吸着酸素濃度に比例する。

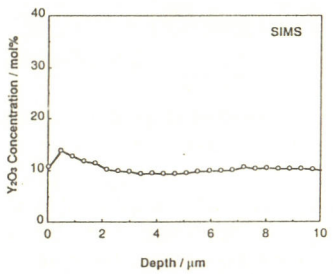


Fig. 1 The Y_2O_3 concentration distribution obtained by SIMS

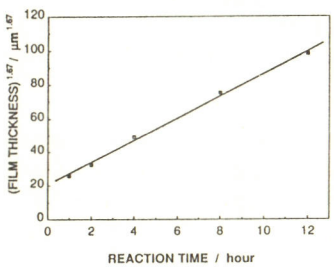


Fig. 2 The relationship between the EVD time and (film thickness)$^{1.67}$

1) U.B. Pal and S.C. Singhal, J. Electrochem. Soc., 137, 2937 (1990)
2) M.F. Carolan and J.M. Micheals, Solid State Ionics, 37, 189 (1990)

2G27

SOFC用高性能アノードの開発

大阪ガス（株）基盤研究所　o鈴木　稔、佐々木　博一、大歳　正司、梶村　敦子、一本松　正道

Development of Ru/YSZ SOFC Anode

M.Suzuki,H.Sasaki,S.Otoshi,A.Kajimura and M.Ippommatsu　(Fundamental Resarch Labs. Osaka Gas Co. Ltd.,)

目的）　SOFCの実用化のためには高出力密度で数万時間の性能維持が必要である。SOFCのアノードとしては一般的にNi/YSZサーメットが用いられているが1000°Cでの高温作動のためシンタリングの問題があり、微細な電極/電解質界面を維持することは困難である。そこで高融点金属であるルテニウムを用いたSOFCアノードを作製した。

方法）　La(Sr)MnOxよりなる自立型空気極チューブ上にCVD-EVD法により約10μmのYSZ緻密膜を作製した。その上に2-3μmの粒径の金属ルテニウムのスラリーを塗布した。そしてEVD法によりルテニウムの周囲にYSZを成長させ、厚み約50μmのRu/YSZサーメットアノードを作製した。性能評価の際には アノードを1cm x 1cm にして行なった。

結果）　Fig.1に作製したアノードと電解質との界面のSEM写真を示す。これによるとYSZはルテニウムを取り囲むように成長している。これはEVDの機構では電子の輸送が律速であることによるものである。EPMAによりZr,Ruの存在領域を調べたところ、約50μmの燃料極のうちYSZとのサーメットになっているのは電解質の界面から10μmでありそれ以上離れた領域ではルテニウムだけが存在していた。このために円筒型では重要な電極の面方向の導電性が非常に高い。

1000°C、H_2(3%H_2O)/O_2で発電を行ない交流法により電極反応に伴う抵抗を測定したところ、セル電圧0.65V(2.0A/cm^2)通電において0.06Ω cm^2であった。(Fig.2)　これにはカソードの抵抗も含まれているがほとんどがアノードでの抵抗であることがわかっている。まだ十分な耐久試験は実施していないが2A/cm^2、100時間の発電では全く性能劣化はなかった。



Fig.1 SEM of Anode/Electrolyte interface.

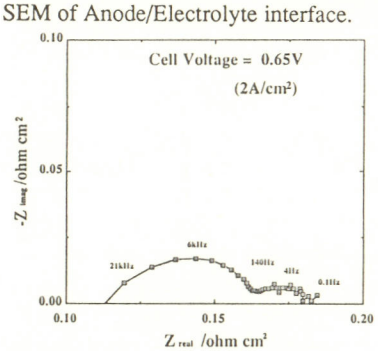


Fig.2 Impedance plot of a cell in 0.65V.

2G28

焼結性$La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$の合成

大阪ガス株式会社　基盤研究所　○梶村 敦子、佐々木 博一、大歳 正司、鈴木 稔、一本松 正道

Synthesis of sinterable $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$

A.Kajimura, H.Sasaki, S.Otoshi, M.Suzuki, M.Ippommatsu (Fundamental Reseach Labs. Osaka Gas Co.,Ltd.)

１．目的　固体電解質燃料電池（ＳＯＦＣ）のインターコネクター材料としては、アルカリ土類金属をドープしたランタンクトマイトが一般的に用いられている。しかし、ランタンクロマイトは難焼結性であるため、緻密な焼結体を得ることが難しい。今回、グリシン－硝酸塩法[1]によりＳｒをドープしたランタンクロマイト粉末を調製し、その焼結性を検討した。

２．方法　所定量の$La(NO_3)_3$、$Sr(NO_3)_2$、$Cr(NO_3)_3$、およびグリシンの水溶液を加熱濃縮し、濃縮物をさらに加熱して酸化させ、６５０℃で５時間仮焼した後、ヘキサン中に分散させて数時間超音波処理を行って、目的の粉末を得た。ＩＣＰにより組成を確認し、ＸＲＤにより結晶構造を同定した。この粉末を１軸プレスおよびＣＩＰにより加圧成型し、１３００～１５５０℃で焼成した。焼結体の焼結密度は、アルキメデス法により、電気伝導度は直流四端子法により測定した。

３．結果　上記の方法により種々の$La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$粉末を合成した。得られた粉末は、粒径が２０～６０ｎｍの非常に微細な１次粒子より成る（Fig.１）。粉末の焼結性は組成および雰囲気に大きく依存した。$La_{0.84}Sr_{0.15}CrO_x$の粉末を還元雰囲気下（５％H_2／N_2）１５５０℃で焼成したところ、焼結密度９１．４％の焼結体が得られたが、Ａｉｒ中ではほとんど焼結しなかった。Ａサイト過剰の組成は、Ａｉｒ中で比較的焼結しやすく、定比からＢサイト過剰の組成では、還元雰囲気下での焼結性が良好であった（Fig.２）。還元雰囲気下で焼結したペレットは、表面付近が特に緻密に焼結していた。得られたペレットの電気伝導度は、１０００℃で約２１［$S \cdot cm^{-1}$］であった。

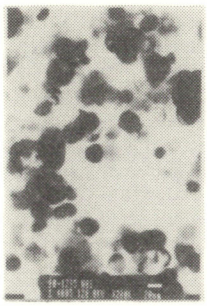


Fig.1 Transmission electron micrograph of $La_{0.84}Sr_{0.15}CrO_x$ powder prepared by glycine/nitrate process.



Fig.2 Scanning electron micrograph of pellet sintered in reduced atmosphere.

1）L.A.Chick et.al., Proceedings of the First International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells(1989)170-187.

2G29

高出力密度円筒型ＳＯＦＣセルの開発

大阪ガス株式会社 基盤研究所　°一本松正道　佐々木博一　大歳正司　鈴木稔　梶村敦子

High Power Density Solid Oxide Fuel Cells

M.Ippommatsu,H.Sasaki,S.Otoshi,M.Suzuki and A.Kajimura Fundamental Research Laboratories Osaka Gas Co.,Ltd.

１．序論

ＳＯＦＣは発電効率が高く、ＮＯｘのほとんど発生しない発電システムであり早期の実用化が期待されている。ＳＯＦＣ実用化の為には、信頼性の確立とコストの削減が必要不可欠である。コストは明らかに出力密度に反比例するから、出力密度の高いセルの開発はＳＯＦＣ開発を行う上で最も重要な課題の一つである。我々は新しく独自に開発したセルを用いて1550mW/㎠という従来の最高値を大幅に上廻る高出力密度の発電テストに成功したのでその結果について報告する。

２．セルの製作と電気化学測定

La(Sr)MnO_3自立型空気極管上にＥＶＤ法により厚さ10μmのＹＳＺ電解質膜を作製した。その上にＲｕパウダーを約50μmの厚さにスラリーコーティングした後、ＥＶＤ法により電解質上に固着させて10mm×10mmの大きさのアノードを積層した。発電テストは前の講演で示した方法で行った。

３．結果及び考察

H_2(3% H_2O)/O_2を用いて1000℃で発電テストを行った結果をFig.1に示す。このセルは最大出力密度1550mW/㎠（0.516V 3.0A/㎠）という現在まで報告された中で最も高い値を示した。実験条件等が異なるので必ずしも単純な比較は困難であるがこの値は従来報告されていた最高の値の約2.5倍、ＷＨ20kwセルモジュールでの実績値の約８倍に当たる。但し、荒井らは我々の研究とほぼ同時に0.25㎠のセルを用いて約1400mW/㎠の実験結果を報告している。このセルを用いて数回のヒートサイクルを含む数日間テストを行ったがセルは劣化を示さなかった。

インピーダンス測定を行い分極を抵抗分極と電極に於ける反応分極に分けた結果をFig.2に示す。電極に於ける分極の内カソードの寄与は非常に小さくほとんどがアノードに起因していた。また抵抗分極のうちでもＹＳＺ電解質の寄与は小さくほとんどが集電体と電極との接触抵抗であった。

今回我々が作ったセルが高性能を示す理由については必ずしもすべて明らかになったわけではないが以下に示すような理由が考えられる。

１）高融点金属であるＲｕの使用とＥＶＤによるＹＳＺの成長により非常に微細な構造を持つアノードの作製が可能となった。

２）ＥＶＤ法により成膜した10μmという非常に薄い電解質を用いた。

３）カソードの分極が非常に小さい。

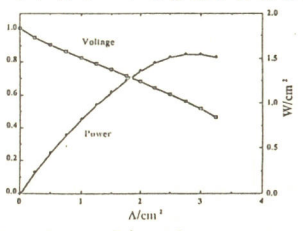


Fig.1 Current-Voltage,Power curves of a single cellat 1000℃in H_2/O_2

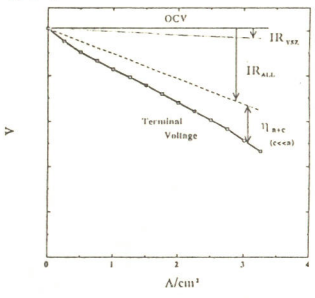


Fig.2 Current-Voltage curve of a single cell at 1000℃ in H_2/O_2

2G30 アルカリ金属熱発電（ＡＭＴＥＣ）に関する研究　Ⅰ．電極と発電特性

九州大学工学部・柴田耕司，橋本　勉，中田英喜，槌田　潔，加藤昭夫

The investigation of Alkali metal thermoelectric converter(AMTEC) Ⅰ. Electrode and performance.

K. Shibata, T. Hashimoto, H. Nakata, K.Tsuchida and A. Kato・Faculty of Engineering, Kyushu University

1．目的　アルカリ金属熱発電（ＡＭＴＥＣ）は，熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換するデバイスで，高効率，高出力密度が期待される．ＡＭＴＥＣのカソードは発電特性を大きく左右する．本研究ではＡＭＴＥＣ用電極材料，電極の構造とＡＭＴＥＣの発電特性の関係を調べた．

2．方法　従来，ＡＭＴＥＣ用電極材料として主にMoが，用いられてきた．しかし，Mo電極はＡＭＴＥＣ作動中にNaと反応して化合物を作り，電池としての性能を劣化させるため，他の電極材料の探索が行われてきた．当研究室では遷移金属の窒化物，炭化物に注目し，Naおよびβ型アルミナとの相互作用実験を行い，その結果TiN，TiC，NbN，NbCがＡＭＴＥＣ用電極材料として有望であることが分かった．これらの化合物をスクリーン印刷法で膜化し，発電特性を評価した．図１に装置図を示す．電極膜を作製したβ"－アルミナ管（日本特殊陶業製またはCeramatec製）を本体に取り付けた．上室と下室の間の気密はＯリングにより保った．β"－アルミナ管内にNaを導入し，ヒーターによって加熱した．

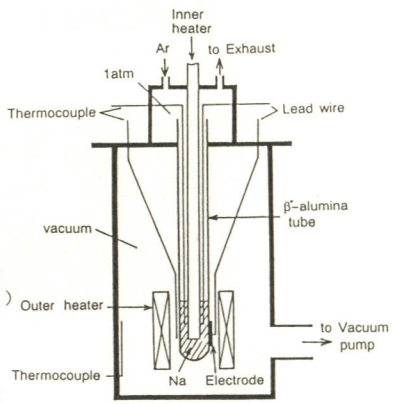


図１　ＡＭＴＥＣ装置図

上室はAr（1atm）であり，下室は真空引きした．熱電対を用いてNa温度，β"－アルミナ管温度，外壁面温度をモニターした．発電実験は650℃～800℃の範囲で行い，負荷抵抗を変化させ，出力特性を測定した．本実験では，TiN，NbN，TiC，Moの各材料による電極膜，粒子径の異なる粉体を用いた電極膜を作製し，発電実験の結果を比較した．

3．結果　各電極膜，各温度におけるＡＭＴＥＣの最大出力密度を表１にまとめた．真空度 130Pa では各電極とも 0.1～0.2 W/cm²であり，電極材料による相違はほとんど見られなかった．真空度の向上によって出力密度は向上し，TiN電極，1Paで0.18 W/cm²，NbN電極，0.037Paで 0.27W/cm² の出力密度が得られた．また，粒径の異なる２種類の原料から作製したTiC電極の場合，SEM観察によると，構成粒子の粒径と気孔のサイズは市販の粉体から作製した膜では～2μm以下，合成粉体から作製した膜では～0.15μm以下で，10倍ほど異なる．しかし出力密度はほとんど等しい．いずれの場合も，本研究で得られた出力密度は，他の研究機関の1/2～1/3である．凝縮面側の真空度が悪いこと，セルの内部抵抗が大きいことなどがその原因と考えられる．これらの問題の解決によって，出力の向上が期待される．そのためには，電極特性の解明が必要である．

表１　電極材料と出力密度

電極材料	膜厚 [μm]	Na温度 [℃]	出力密度 [W/cm²]	真空度 [Pa]
TiN(1)	2～3	800	0.16	130
(2)	2～3	800	0.18	1
NbN(1)	2～3	800	0.12	130
(2)	2～3	800	0.27	0.037
TiC(市販)	2～3	800	0.12	130
(合成)	2～3	800	0.11	130
Mo	2～3	800	0.13	130

2G31 アルカリ金属熱発電（ＡＭＴＥＣ）に関する研究　Ⅱ．電極反応の解析

九州大学工学部・橋本　勉，中田英喜，槌田　潔，加藤昭夫

The investigation of Alkali metal thermoelectric converter(AMTEC) Ⅱ. Electrode reactions.

T. Hashimoto, H. Nakata, K. Tsuchida and A. Kato・Faculty of Engineering, Kyushu University

1．目的　AMTEC（アルカリ金属熱発電）で高出力を得るためには発電中に生じる過電圧を減少させる必要がある。多孔質電極膜（カソード）は過電圧に直接影響し、AMTECの出力特性を左右することが分かっている。本研究では NbN多孔質電極膜を用いAMTECの電極反応を解析することを目的とした。

2．方法　多孔質 NbN膜をペースト法で作製し、Na温度 700～800℃で電流－電圧特性を調べた。また発電下で交流インピーダンス法およびカレントインターラプト法により電極界面で生じる分極現象を解析した。

3．結果　図1(a)に交流インピーダンス測定のCole－Coleプロットを示す。この結果からAMTECの内部抵抗は図1(b)のような等価回路に置き換えることができる。Ｒｓはオーム性の直列抵抗でβ"-アルミナのイオン抵抗や電流リード電極膜などの電気抵抗の和である。Z_1, Z_2 は分極に伴うインピーダンスであり、前者は比較的小さく電流依存性はなかったが、後者は電流値が小さいほど大きくなる傾向があった。また、多孔質電極膜側にバッファガス(Ar)を導入して雰囲気の圧力を上げると Z_1 は変化しないが、Z_2 は大きくなることが分かった。よって Z_1 は Na/β"-アルミナ界面におけるインピーダンス、Z_2 はβ"-アルミナ/NbN電極界面でのNaの移動過程における濃度分極によるインピーダンスと考えられる。ここで電極膜内のNa蒸気のクヌーセン流拡散が律速過程と仮定するとネルンストの式とクヌーセンの式から以下のような電流－電圧のモデル式が得られる。

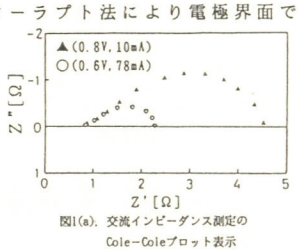


図1(a). 交流インピーダンス測定のCole－Coleプロット表示

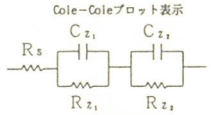


図1(b). セルの等価回路

$$V = \frac{RT_h}{F}\ln(P_h/P_m) - RoJ$$

$$P_m = \left(\frac{T_h}{T_l}\right)^{1/2} P_l + (2\pi MRT_h)^{1/2}\frac{J}{F} + \frac{3}{4}\frac{J}{F}\frac{LRT}{r\varepsilon}\left(\frac{\pi M}{2RT_h}\right)^{1/2}$$

ただし、V:電圧、J:電流密度、M:Naの分子量、T_h, T_l:溶融Na，凝縮面の温度、P_h, P_l：溶融Na、凝縮面のNa蒸気圧、R_o:オーム性抵抗、L:膜厚、r:気孔径、ε:気孔率である。

図２に電流－電圧特性の実測値とモデル曲線を示す。このモデル曲線は実測値に良く一致している。しかしバッファガス圧力が高いときは Z_2 が大きくなり出力が低下するため、上記のモデル式は電極膜側が低真空のときは有効ではない。電極膜側にバッファガスが多く存在する場合、バッファガス分子が多孔質電極膜内でのNa蒸気の拡散を妨げているか、あるいはβ"-アルミナ/NbN電極の界面付近での電子やNa⁺イオンの移動を妨げているために出力が低下すると考えられる。

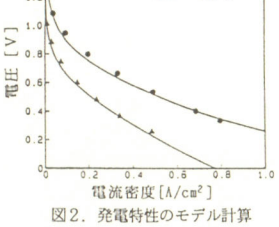


図2. 発電特性のモデル計算

H 会 場

電気化学反応

1H01～1H30

工業電解

2H05～2H12

腐食，防食，電析，表面処理

2H17～2H29

1H05

Ｐｔ単結晶電極における水素のイオン化反応

（北大理）○高　云智、葉　深、喜多　英明

Ionization of Hydrogen on Pt Single Crystal Electrode

Y.Gao, S.Ye and H.Kita (Faculty of Science, Hokkaido University)

【目的】Ｐｔにおける水素電極反応の研究は昔からなされてきた。しかし、定常分極法による水素イオン化反応のを研究は拡散過程が関与するため難しい。本報では、高速Transient 法及びＰｔ単結晶を用い、水素及び吸着水素原子のイオン化反応を調べ、反応機構と結晶表面構造の関係を明らかにすることを目的とする。

【実験】用いた白金単結晶(111)電極はClavilierの方法で当研究室で作製された。注目する結晶表面以外の寄与を低減させるため、単結晶面以外の部分を金でコーティングした。測定直前にガス炎で数秒間アニールし、これを水に入れて、クエンチし、ポルタモグラムによって単結晶面の状態を確認した。NEC-9801RAコンピューター、A/D変換器、ファンクションジェネレーターなどによって、40000Hzの高速データ収集システムを組み立てた。定電流ステップ法によって、1Mの硫酸水溶液中で電位の経時変化を測定した。

【結果】硫酸溶液をH_2で十分にbubbling してから、Pt(111)で得られた定常分極及び定電流ステップ分極の結果を図１に示す。負方向に分極させると、水素発生反応($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)は直ちに定常状態となり、定常分極と定電流ステップ分極に違いはなかった。一方、正方向($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$)に分極すると、H_2の溶解度が小さい(約1×10^{-3} M)ため、定常分極の場合では、直ちに拡散限界電流となった。しかし、定電流ステップでは、大きな酸化電流が観測できた。図２にクロノポテンシオグラムから得られた電気量の電流密度依存性を示す。0Vから分極させたときの電気量Qは電流密度の逆数と直線関係がある。この関係は$Q = n^2F^2\pi DC_0^2/(4i) + Q'$ によって表され、溶存H_2の拡散による部分と、吸着Hのイオン化による部分（Q'）の二部分を含むことを示す。50mVからステップ分極させたときのQはステップ電流密度と関係無く、約250 $\mu C/cm^2$と一定であった。N_2でbubblingした場合も、同じ結果を与えた。このことから、50mVから分極させた時に、測定された電気量は単原子層の吸着Hのイオン化によるものである。以上の結果に基づいて、H_2のイオン化及び吸着水素原子のイオン化の速度論を検討する。

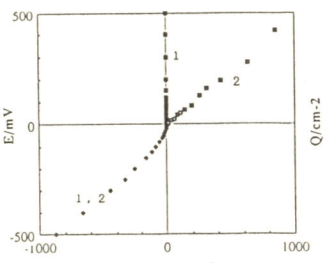


図１：白金単結晶電極の電流電位曲線
1:定常分極； 2:定電流ステップ

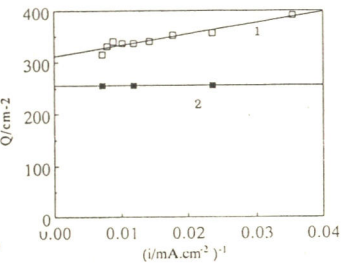


図２：クロノポテンシオグラムにおける
電気量と電流逆数の関係
1:0Vから分極； 2:50mVから分極

1H06

白金単結晶電極表面上におけるリン酸吸着種のin-situ FTIR観測

（北大理、北大触セ*）○葉　深、荒又明子*、喜多英明

in-situ observations of adsorbed phosphate species on Pt single crystal electrodes

S.Ye*, A.Aramata** and H.Kita* (*Hokkaido Univ., ** Catalysis Institute of Hokkaido Univ.)

【目的】白金電極ではアニオン特異吸着がよく知られており，リン酸イオンの吸着挙動を調べておくことが不可欠である。本研究では，白金単結晶を用い，各pHのリン酸溶液における吸着水素波およびin-situフーリエ変換赤外分光法から，アニオン吸着の電位及びpH依存性を測定し、電極界面におけるアニオン吸着挙動を明らかにすることを目的とする。

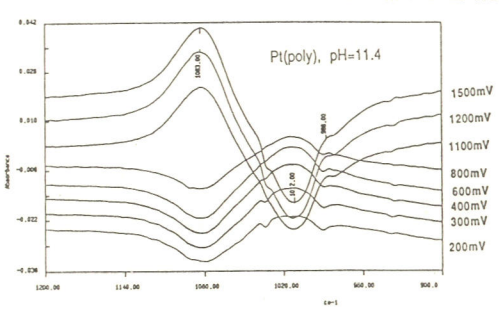
【実験】赤外分光測定はPerkin-Elmer1720Xフーリエ変換赤外分光器を用いた。白金単結晶電極は(111),(100)と(110)を使用した。各測定に先立ち，高温で数秒間アニール、クエンチし、電位制御下でセルに導入する。それぞれの電気化学的状態を確認してから，赤外窓(ZnSe)に圧着し，差スペクトルを測定した。参照極はAg/AgClで、電位はRHEに対して表示する。溶液のpHはリン酸塩の総濃度を0.1Mに保ちながら調整した。

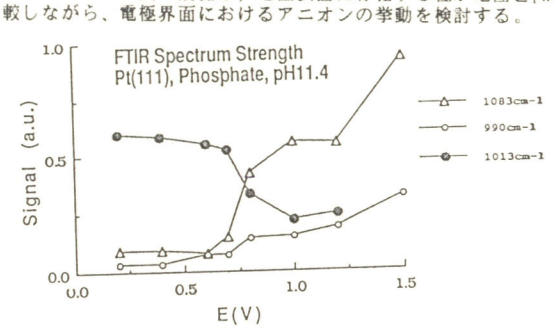
【結果】まず溶液中に存在する化学種に帰属されるスペクトルを全反射(ATR)測定より求めた。PO_4^{3-}は1005cm^{-1}強い伸縮振動があり，HPO_4^{2-}と$H_2PO_4^-$はともに1077cm^{-1}付近に吸収を示すが，947と1156cm^{-1},990cm^{-1}の吸収が特異的である。H_3PO_4は1007cm^{-1} に吸収を示す。以下の実験はこれらの赤外吸収波数を参考にして，電極での吸着種の帰属を決めた。

pH11.4のリン酸塩溶液における白金多結晶電極の反射スペクトルの電位依存性を図1に示す。1012cm^{-1}の吸収はPO_4^{3-}に，1083と990cm^{-1}の吸収はHPO_4^{2-}にそれぞれ対応する．電位を増加すると，界面のPO_4^{3-}が減少し，HPO_4^{2-}が増大し、見かけ上，界面pHが減少していることを示す。

図2にpH11.4のリン酸塩溶液中で観測されたPt(111)の各吸収ピークの電位依存性を示す。各ピーク強度(a.u.)は700mVまで殆ど変化しないが、それ以上の電位でスペクトル強度の急激な変化が現れ、1.5Vでは多結晶の結果にきわめて類似してくる。約1.5Vの酸化領域に入ると、表面の再配列が起こることと調和する。吸着されているPO_4^{3-}が減少し、HPO_4^{2-}が急激に増大する。即ち、電位増加とともに、よりプロトンが付加した種が増加することが分かった。さらに他のpH溶液と結晶面の結果についても報告し，リン酸イオンの吸着モデルを検討する。

本研究では白金多結晶と単結晶におけるリン酸イオンの吸着をpH変えながらin-situ FTIR法で観測し，電極表面に存在する種が電位とpHによって、系統的に変化することが分かった。これらの結果を電気化学的挙動と比較しながら、電極界面におけるアニオンの挙動を検討する。





1H07

白金単結晶電極における吸着ＣＯの結晶面とｐＨ依存性

北海道大学理学部　○喜多英明、葉　深、猪原秀夫

pH and Lattice Plane Dependences of CO Adsorption at Pt Single Crystal

H. KITA, S. YE, and H. NAOHARA, Dept. Chem., Fac. Sci., Hokkaidou Univ.

目的：本研究では、規定された表面構造をもつ白金単結晶電極を用いて、吸着CO酸化の面構造及び溶液pH依存性を調べ、COの吸着状態を明らかにすることを目的とした。
実験：白金単結晶はClavilier法で当研究室で作成されたが、レーザシステムを組み込んで結晶方位をより正確に決めた。Pt(111),Pt(100),Pt(110)を使用した。所定の電位(50と500mV)でCO（製鉄化学、99.9%）を3min間吸着させてから、溶存COを窒素で15min置換し、1.0Vまで電位を走査し吸着COの酸化電流電位曲線を記録した。溶液はイオン強度を0.2にしたリン酸塩緩衝液で、pHを1から13まで変化させた。電位はRHEに対するものである。
結果：図1にPt(111),Pt(100),Pt(110)における吸着CO(pH=3,50mV)のボルタモグラムを示す。Pt(111)とPt(100)は775mVに一つのピークを示すのに対して、Pt(110)はより負電位側の732と690mVに二つのピークが現れる。吸着COの状態は構造敏感である。Pt(111)のピーク電位は走査速度の対数と直線関係にある。

Pt(110)におけるボルタモグラム(50mV吸着CO)のpH依存性を図2に示す。酸性からアルカリ性へ変化するにつれて、全体にピークが負へシフトし、ピークの形もブロードとなる。pHが11を超すと，700mVに小さいなスパイクが現れ、急激な吸着状態の変化が示唆される。この変化は先に観察した多結晶におけるCO酸化のpH依存性とよく対応している。Pt(111)におけるボルタモグラムもpH11付近で大きな変化を示す。

以上の結果を総合して、いままで知られているin-situ IRの測定結果,kineticsなどの結果を参考にして比較検討する。

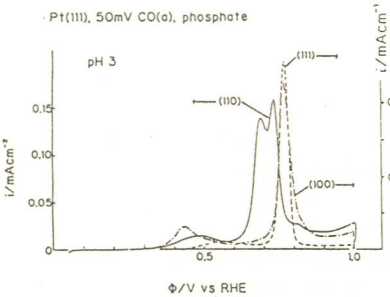


図 1

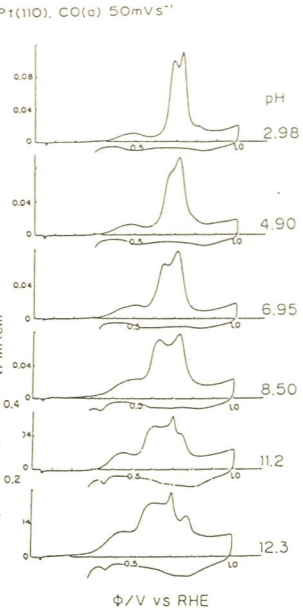


図 2

1H08

白金電極における吸着COボルタモグラムの速度論的解析

北海道大学理学部　○喜多英明、鳴海秀之、葉　深、猪原秀夫

Kinetics Analysis of the Oxidation Voltammogram of CO adsorbed at Pt Electrode

H.Kita, H.Narumi, S.Ye and H.Naohara

【目的】先に可逆的酸化還元波の代表例として、Pt(110)上の水素波の解析を行い、ピーク電流及び半値幅から吸着種間の相互作用について有用な知見がえられることを報告した。本研究では不可逆波の代表例として吸着COの酸化波を選び、その解析から酸化反応の速度論的パラメーターを求めることを目的とした。
【実験】前報による。今回はPt(111)のボルタモグラムに注目し、走査速度を変えてとった結果を対象とする。
【結果】解析は次の反応過程を想定して行った。

$$CO(a) \xrightarrow{A} X(a) + ne^-,\quad X(a) \rightarrow\rightarrow CO_2$$

基本式は次式で与えられる。

$$i = -Q_0 \cdot d\theta/dt \qquad (1)$$
$$i = \overleftarrow{k} \cdot \theta \cdot \exp(f\theta) \cdot \exp(\overleftarrow{\alpha} Fvt/RT) \qquad (2)$$

ここにθはCO(a)の吸着率、fは相互作用のエネルギー（RT単位）、$\overleftarrow{\alpha}$は透過係数、vは走査速度である。
i_p、ϕ_pとvの関係：di/dt=0の条件下で、上式より次の関係がえられる。

$$i_p = [\theta p/(1+\overleftarrow{\alpha} f\theta_p)](Q_0 \overleftarrow{\alpha} F/RT) \cdot v$$
$$\phi p = A - B - (2.303RT/\overleftarrow{\alpha} F) \cdot \log v$$

と与えられる。Aは定数であり、Bはvを含まない関数であるが、最終項に比較に十分小さい。ϕ_pとlogvの間にはよい直線が成立することになる。
ボルタモグラムのsimulation：(2)式におけるθを時間の関数として求めることにより、酸化波を描くことができる。$\theta(t)$は(1),(2)式の右辺を等置し積分することにより次式がえられる。

$$t = 2.303RT/(\overleftarrow{\alpha} Fv) \cdot \log[I(\theta) \cdot Q_0 \overleftarrow{\alpha} v/\overleftarrow{k} RT + 1]$$

ここに$I(\theta)$は$\int_0^{\theta} \theta^{-1}\exp(-f\theta)d\theta$である。えられた結果の一部を図1に示す。
これらの結果について検討する。

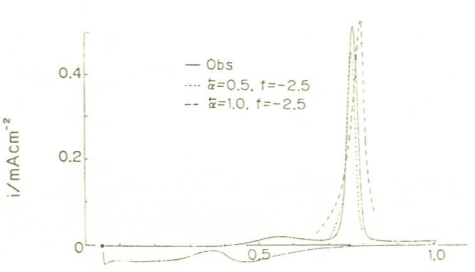


図1　Φ/V vs RHE

1H09

Pt電極上に吸着したCOの赤外スペクトル（3） ～ 水素電位領域に於いて吸着したCOの酸化挙動 ～

（立教大学理学部） ○川島 秀生、 狩野 英樹、 池澤 泰成、 高村 勉

IR Spectra of Adsorbed CO on a Pt Electrode (3) ～ Oxidation Behavior of CO Adsorbed in the Hydrogen Region ～

Hideo KAWASHIMA, Hideki KARINO, Yasunari IKEZAWA, Tsutomu TAKAMURA (Rikkyo Univ.)

［目的］ 当研究室では、酸性溶液中で二重層領域にてPt電極上に吸着したの吸着状態について、電位走査法と赤外反射分光法(IRAS)の併用によって、赤外反射法では測定することのできない化学種の存在を提唱してきた*)。

COの吸着状態は溶液のpHや吸着電位に大きく依存する事が知られている。そこで今回、酸及びアルカリ性溶液中に於いて、水素電位領域にて白金電極上へ吸着したCOについて、定電位での赤外測定と、酸化方向への電位走査しながらのCOの吸収ピークでの反射強度変化の同時測定により、COの吸着状態の検討を行った。

［実験］ IRAS測定は偏光変調法にて行った。多結晶性白金電極は直径 10mm の円板で、アルミナにて鏡面仕上げをした後、超音波洗浄・水蒸気洗浄を行って使用した。支持電解質は 1M $HClO_4$及び 0.1M NaOHを用いた。

COを吸着させる前にN_2ガスにて溶存ガスを脱気しつつ、ORCにより電極表面の活性化を行った。COの吸着電位は酸性溶液では 0.07 V (vs.RHE)、アルカリ性溶液では 0.09 V (vs.RHE)とし、定電位にてCOを吸着させた。後、バルクの溶存COをN_2ガスにて充分脱気し、電極をプリズムに押さえ付けた。

［結果］ 酸及びアルカリ性溶液について、分光計の波数をCOの吸着電位での吸収ピークに固定し、0.001 V/sec での電位のアノード走査と同時に反射強度変化を観測したものをそれぞれFig.1及びFig.2に示す。このボルタモグラムの酸化波は低電位側に現れるピークⅠと高電位側に現れるピークⅡに大別できる。ピークⅠは、二重層領域にて吸着させた場合には観測されないものである。このピークⅠと反射強度変化を対応させると、反射強度の減少は吸収強度の増大を示すので、いずれの系に於いてもlinear型COによる吸収を増大させており、酸化による吸着COの減少に対応しない。またこの酸化波は、bridge型COにも対応しなかった。酸性溶液に於いてはさらに、酸化ピークⅡとlinear型COの酸化による反射強度の急激な増大が完全には対応していない。酸性溶液に於けるbridge型COによる吸収は非常に弱く、ピークⅡの多くがbridge型COの酸化によるものとは考えられない。従って、ピークⅠ及びⅡの多くが赤外反射法では観測できない化学種の酸化によるものであると考えられる。

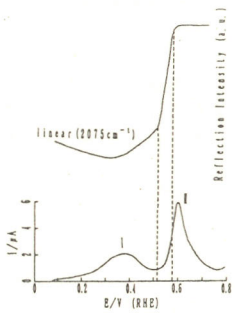


Fig. 1

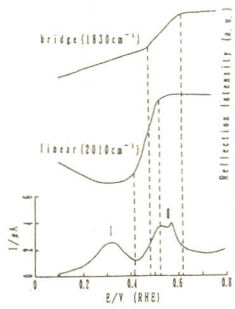


Fig. 2

*) Y.Ikezawa et.al. : Surface Scie., 218,(1989),246

1H10

ギ酸酸化における吸着種の生成及び反応特性

（横浜国大・工） ○西田伸道、 吉武英昭、 太田健一郎、 神谷信行

The Formation and Characteristics of Poisoning Adsorbates in Formic Acid Oxidation

○N.NISHIDA, H.YOSHITAKE, K.OTA and N.KAMIYA (Yokohama Nat.Univ.)

【目的】C_1燃料は、燃料電池の燃料として重要であるが、白金電極上での電解酸化の際に、触媒被毒種生成により活性が著しく低下する。本研究では、C_1燃料のうちのギ酸に関して、その触媒被毒種の生成とギ酸酸化に及ぼす影響について検討した。

【実験】吸着種については テフロン製のフローセルを用いて検討した。電極には 0.3mmφ平滑白金線、電解液は基礎液として 1MH_2SO_4を用い、ギ酸を所定の濃度になるように溶解した。実験は電極表面を清浄化した後、電解電位Eにステップし行った。その後、吸着種の酸化ピークを見るために1MH_2SO_4中で正方向に電位走査(0.05Vs^{-1})した。また、吸着種がギ酸酸化に及ぼす影響について調べるために、電解後ギ酸溶液のままで電位走査し、ギ酸の酸化ピークを記録した。

【結果及び考察】電極をクリーニング後、0.1M HCOOH中で電解し(E=0.2V,t=60s)、基礎液に取り換え正方向に電位走査するとギ酸吸着種の酸化ピークPAが現れる。(Fig.1)PAは二つのピークから成り、その電位(725mV,820mV)はCOからの吸着種のもの[1]に類似している。またこのピークは吸着温度を上昇すると負方向にシフトすることを確認した。

次に同条件で電解後、ギ酸溶液のまま電位走査すると、P_1(600mV),P_2(850mV),P_3(1450mV)、さらに1.5Vで折り返し負方向に走査するとP_4(650mV)が現れる。電解電位Eとip_1,ip_2及び吸着種の電極表面被覆率θとの関係をFig.2に示す。E=0.1～0.3Vで、ip_1はip_1^c(cyclic condition)よりも小さくなっている。一方、ip_2はip_2^cよりも大きな値をとる。これはこの電位において触媒被毒種の生成が非常に速く、電解を始めてすぐに電極が毒物で覆われ活性種の反応(P1)を阻害し、電極表面を大きく占める。そのため触媒被毒種が酸化され始める電位に達して一気にバルクのギ酸酸化(P2)が進むからであると予想される。E>0.4Vでは、ip_1とip_2値は近づきピークはブロード状になり、E=0.1～0.3Vでの表面吸着種とは異なるものが生成していると推測できる。またE>0.4Vでの吸着種に1.5Vまで電位を上げないと酸化されないものが確認された。（Fig.2斜線部がその被覆率を示す）

参考文献
1)S.WILHELM, W.VIELSTICH, H.W.BUSCHMANN and T.IWASITA J.Electroanal.Chem.,229,(1987)377

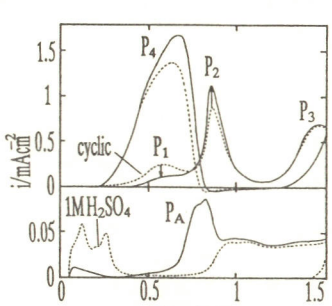


Fig.1 Relation between adsorbed species and oxidation of HCOOH,E=0.2V

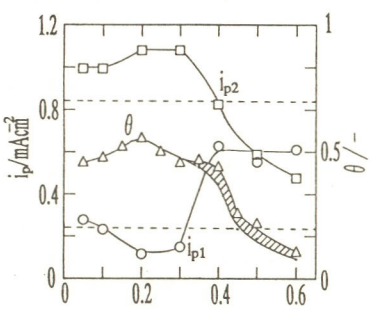


Fig.2 Dependence of i_{p1},i_{p2},θ on various hold potential

ギ酸酸化の電位振動のパターンとギ酸濃度との関係

1H11

（日立基礎研）○岡本博司・田中尚樹

Potential Oscillation Patterns for Formic Acid Oxidation Related to Formic Acid Concentration

H. Okamoto, N. Tanaka (Adv.Res.Lab.Hitachi,Ltd.)

1．目的

酸性溶液中、白金電極上でギ酸を定電流酸化すると、電位に振動が見られることはよく知られている。発表者らはこの振動の出現機構を明らかにしようとして研究を続けている[1]。現在、ギ酸酸化反応の副反応で生ずる吸着種CO（本発表ではD_1と言うことにする）の生成およびこのD_1と第二の吸着種D_2との反応を含む相互作用が重要であるものと考えている。今回、振動パターンのギ酸濃度依存性を調べたが、これも以上の考え方で説明できることが見出されたので報告する。

2．方法

試料極は白金メッシュ(2.4cm²)、電解液は種々の濃度のギ酸を含む0.5mol/lの希硫酸を用いた。各測定の直前には、1.4Vで10sの前処理を行なった。

3．結果

振動パターンはギ酸の濃度に対して図1のように変化した。0.003mol/lより低い濃度では振動は見られなかった。ギ酸濃度を増加するにつれて、まず振動周期が短くなりつぎに振動継続時間が長くなることがわかる。ギ酸濃度が10mol/lでは10h以上振動が継続した。そこで振動パターンの濃度依存性の原因を明らかにするために同一濃度でボルタモグラムを測定した。図2に示すようにギ酸濃度が増加するにつれて、電気二重層領域でのピークが分裂しその後ピーク電流が減少していくことがわかる。これは濃度増加に対してD_1の生成速度が速くなったためと考えられ、これをもとに振動パターンの濃度依存性を説明することができる。

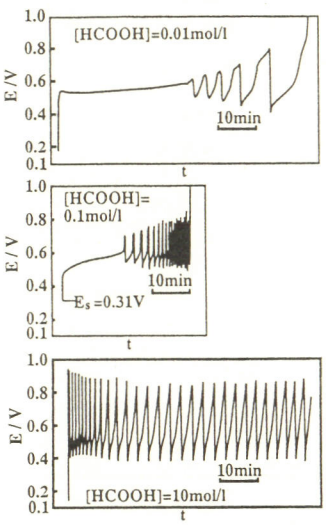


図1.代表的な振動パターンの濃度依存性

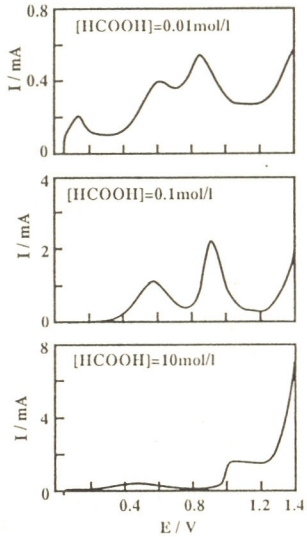


図2.ボルタモグラムの濃度依存性

【引用文献】1）電化'90秋2I10、電化58春3H17(1991)、
日化60秋3G313(1990)、日化61春2E512(1991)。

白金極におけるギ酸の電解酸化機構

1H12

徳島大工　°松井弘、片桐伸基、椚　章

Mechanism of electrooxidation of formic acid at a platinum electrode

H. Matsui, N.Katagiri, and A. Kunugi, Faculty of Engineering, The University of Tokushima

目的　白金極でのメタノールやホルムアルデヒドの電解酸化は、いずれも、反応サイト閉塞などの酸化阻害を伴った複雑な反応である。本報では、ギ酸の電解酸化においても酸化阻害が確かめられたので、メタノール酸化の場合と同様の方法でギ酸の電解酸化機構を検討する。

方法　平滑白金を作用極とし、0.1 mol dm^{-3} HCOOHを含む0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4を電解液とした。ギ酸の酸化速度は定電位酸化法で測定し、ギ酸から生ずる阻害吸着種（CO_{ad}と呼ぶ）による電極表面の被覆率は水素析出法で求めた。また、ギ酸酸化の電極インピーダンスは、白色雑音法で測定した。

結果　0.1 mol dm^{-3} HCOOHを 600秒間定電位酸化した時の酸化電流と電位の関係を図1の白丸で示す。約 0.30 - 0.45 Vの電位範囲では、電流の対数と電位の間に直線関係があった。しかし、ギ酸の酸化速度をCOで被覆されていない電極表面積当りの酸化電流｛i／(1－θ)｝で表わすと、この電位範囲では、CO被覆率が約 0.8のほぼ限界値に達しており、メタノール酸化の場合と同様に、限界被覆率の近傍でi／(1－θ)が著しく減少した。この減少の起こらない約 0.5のCO被覆率におけるi／(1－θ)と電位の関係を図1の黒丸で示す。この酸化速度は高被覆率での酸化阻害が起こらない時の酸化速度に相当し、約 0.35 - 0.60 Vの電位範囲では、電位の影響をほとんど受けなかった。この値は限界拡散電流の計算値よりもかなり小さく、アノディックストリッピング法では確認できない程電極吸着種の量はわずかであることから、ギ酸酸化の律速過程は電極へのギ酸の吸着段階であると推定される。このことを確めるために、ギ酸酸化のファラデーインピーダンスを測定した電極インピーダンスに含まれている溶液抵抗(R_s)と二重層容量(C_{dl})は高周波外挿法で求めた。得られたファラデーインピーダンス(Z_F)の複素平面プロットを図2に示す。ターフェル関係の成立する単純放電律速の場合のプロットは抵抗成分だけを示すはずであるが、図2のプロットは円弧状の曲線を示した。この曲線は反応物の吸着を伴った電子移動過程に対して提案されている等価回路で表わすことができ、その結果、ギ酸の吸着過程の遅いことが確認された。

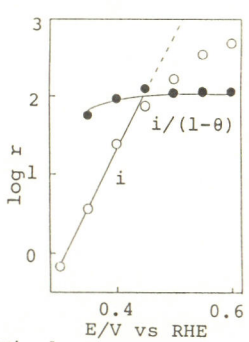


Fig.1. Dependence of HCOOH oxidation rate on potential

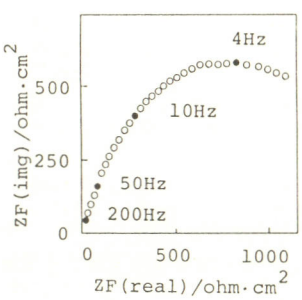


Fig.2. Complex plots of faraday impedance

1H17

油水界面イオン移動における非線型電流－電圧特性

京都大学　農学部　　○垣内隆　千田貢

Nonlinear Current-Potential Characteristic of Ion Transfer across the Oil/Water Interface

T. KAKIUCHI and M. SENDA (Kyoto University)

［目的］油水界面を横切るイオン移動は、異種溶媒間を横切るイオン移動であるために、溶媒抽出やイオンの選択的検出の基礎的過程であるのみならず、イオン溶媒和の平衡論的性質、および溶媒和、脱溶媒和をともなうイオン移動過程のダイナミックスの点から興味深い研究対象である。これまでに得られたイオン移動のキネティクスのデータは(1)見かけの速度定数(k^a)の電位(ϕ)依存性は、近似的にButler-Volmer型であるが、 $\ln(k^a)$ vs ϕ プロットはしばしばゆるやかな凸になる、(2)さまざまな一価のカチオン、アニオンの見かけの電荷移動係数(α)はいずれも 0.5±0.1である、という特徴を有する。このイオン移動過程にたいして、これまで、活性化状態を経由する律速段階の存在を仮定した説明が試みられてきた。しかしながら、界面を横切るイオン移動も、溶液内のイオン移動過程の場合と同様、活性化状態を経ないで移行すると考える方が自然である。本研究では、界面の内部層が界面両側の溶液相に比べて大きな粘度を持ち、この層を横切るイオンの移動がNernst-Planck式に従うとして、イオン移動の電流－電位特性を導くことを目的とした。

［理論］厚さ△xの内部層中でのイオンの拡散係数をDとする。この内部層と両側の溶液とのそれぞれの境界では、イオン濃度（c）、電位（ϕ）、化学ポテンシャル（μ^a）は連続であるとする。この内部層を横切るイオンの移動がNernst-Planck式に従うとすると、イオンのフラックスJは

$$J_i\int_0^{\Delta x}\exp\left[\frac{z_iF}{RT}\left(\varphi+\frac{\mu_i^\circ}{z_iF}\right)\right]dx = -D_i\left\{c_i^{\blacktriangledown}\exp\left[\frac{z_iF}{RT}\left(\Delta_0^{\blacktriangledown}\varphi-\Delta_0^{\blacktriangledown}\varphi_i^\circ\right)\right]-c_i^0\right\}$$

さらに、内部層中では $\varphi+\mu^\circ/z_iF$ が距離に応じて直線的に変化するという、膜電位の理論におけるいわゆるGoldmanの近似と同様の近似が成り立つとすると、

$$-J_i = (D_i/\Delta x)\{(ye^y/\sinh y)c_i^{\blacktriangledown} - (ye^{-y}/\sinh y)c_i^0\}$$

ここで

$$y = (z_iF/2RT)(\Delta_0^{\blacktriangledown}\varphi - \Delta_0^{\blacktriangledown}\varphi_i^\circ)$$

一方、界面を横切るイオン移動が一次反応

$$j_i/z_iF = \vec{k}c_i^{\blacktriangledown} - \overleftarrow{k}c_i^0$$

で表されるとすると、これと上に得た式とを比較することにより、

$$\vec{k} = (D_i/\Delta x)(ye^y/\sinh y)$$

$$\overleftarrow{k} = (D_i/\Delta x)(ye^{-y}/\sinh y)$$

$$k_0 = D_i/\Delta x$$

したがって、このモデルはButler-Volmer型とは異なり、電流－電圧特性は本質的に非線形である。

また、

$$d\ln(ye^y/\sinh y)/dy = 1 + 1/y - \coth y \simeq 1 - y/3.$$

であるから、標準電位における見かけの電荷移動係数はイオンの種類によらず0.5であることがわかる。

［結果］得られた結果は、上に述べた、実験的に得られる速度論的パラメーターの特徴(1),(2)をうまく説明することができる。非線形性はまた、電子移動とイオン移動を区別する有力な特性として重要である。

1H18

0.1M NaOH中における白金単結晶電極上のCu ad-atomの挙動

（山梨大工）　○岡田忠也、古屋長一

Behaviour of Cu ad-atom on Pt single crystal electrode surfaces in 0.1M NaOH

T.Okada, N.Furuya (Yamanashi Univ.)

［目的］　白金単結晶電極上のCu ad-atomはアルカリ溶液中でどのような挙動を示すであろうか。電極に0．05V（RHE）で銅を電着させてから電位を貴側に掃引し銅を徐々に溶出させる手法により検討することにした。

［実験方法］　1500℃で5秒間加熱後水素中で冷却することによって原子的平滑面とした白金単結晶電極を0．05V（RHE）でディッピングし50秒間で銅を電着させ、そして種々の電位（xV）で1分間保持後xVから0．05Vの間で三角波掃引した。スイープ速度は50mV／sである。電解液は0．1M NaOHに2×10^{-5}M のCu^{2+}を添加したものを使用した。

［結果］　Fig.に（111）面のボルタモグラムを示す。xVが0．8Vまでの波形には、0．35V（I、I'）と0．57V（II、II'）に酸化還元波が現れる。このとき水素波は次第に減少しており、これは白金表面をCu ad-atomが順次占有することに対応している。しかし、xVを1．0V以上にするとこれらの波は消失し、代わりに0．8Vに鋭い酸化還元波III、III'が現れる。このとき水素波は全く見られない。xVを1．2V以上にするとCu ad-atomは溶出し始め、ピークIII、III'は次第に小さくなる。そして0．75V付近（IV）と1．2V以上の領域（IV'）に酸素波が現れる。このとき見られる水素波から、酸素吸着による白金表面原子の再配列が起こっていることがわかる。

xVが1．1Vまでのボルタモグラムに現れた酸化還元波のうちピークI～IIとピークIIIの電気量の比が約1：2であることから、0．7Vを境にそれより卑な電位ではCu ad-atom1個に対してOH^-が約1個吸着し、貴な電位では約2個吸着するという性質があるものと考えられる。

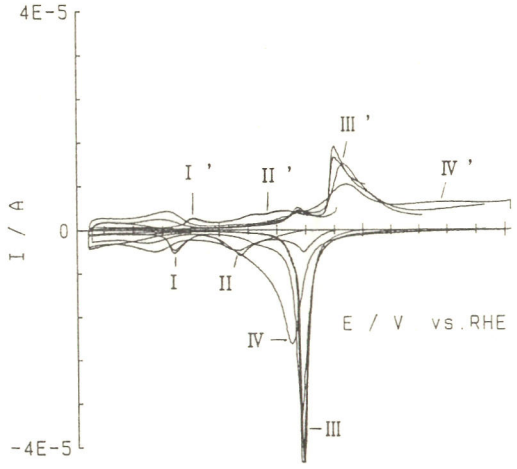


Fig.：0．1M NaOHに2×10^{-5}MのCu^{2+}を添加した電解液におけるPt（111）面のボルタモグラム

ＰＥＭ接合ガス拡散電極による各種窒素酸化物の還元

1H19

（山梨大工）○住友大輔、古屋長一

Reduction of NO_x using PEM Gas Diffusion electolode

(Yamanashi Univ.) D.Sumitomo,N.Furuya

（目的）固体高分子電解質（Nafion）とガス拡散電極を接合したＰＥＭ接合ガス拡散電極電極を用いてカソードに窒素酸化物をアノードに水素を供給して電池として作動させ窒素酸化物がどの様に還元されるかを調べてみた。

（実験方法）本装置は、固体高分子電解質(Nafion)と作動面積12.25cm²のガス拡散電極を接合したＰＥＭ電極をチタン製のセルで挟んだ構造である。陰極室には窒素酸化物（N_2O、ＮＯなど）を陽極室には水素をマスフローコントローラーを用い定流量で供給した。また水はガスと共に両気室に供給し運転した。発生したガスの分析にはガスクロマトグラフィーを用いた。セルより排出された水に含まれる物質については吸光光度計により分析した。陰極室に供給するガスの流量は50～10ml/minとし、電流密度を変化させてそのときの浴電圧と発生ガス中の成分を分析して電流効率などについて検討してみた。

（結果及び考察）Fig.1、Fig.2に陰極にＮＯを10ml/min、N_2Oを25ml/minで供給し40°Cで運転したときの浴電圧－電流密度の関係を示す。いずれの場合においても、電池として作動しており、ＮＯx還元をしながら電力を回収できることが確認できた。Fig.3に陰極気室にＮＯ、N_2Oをそれぞれ流し、各電流密度で電解を行ったときの陰極側の排出ガスの分析結果を示す。生成物としてはN_2の他に、アンモニアなどの窒素化合物になることが予想できるが、N_2Oを供給した場合はN_2以外は何も検出されず、ほぼ100%N_2に還元されていることが分かった，またＮＯについてはN_2O、N_2、NH_3などが検出されたが、そのほとんどがN_2Oであまり効率よくN_2に還元されていなかった。

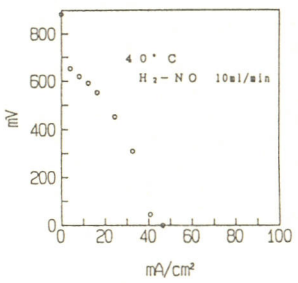


Fig.1

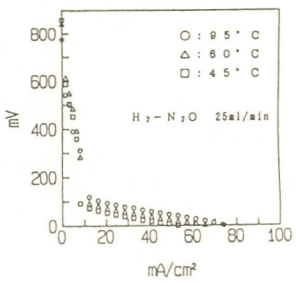


Fig.2

40°C　H_2－NO　10ml/min

電流効率％

mA	N_2	N_2O	NH_3	合計
100	1.278	65.300	0.840	67.418
200	3.247	80.163	0.263	83.673
300	13.083	89.755	0.044	102.882
400	12.187	90.203	0.097	102.487
470	13.059	85.095	0.662	98.816

Fig.3

鉄フタロシアニンを修飾したガス拡散電極による窒素固定

1H20

（山梨大工）　○酒井富雄、古屋長一

Electroreduction of nitrogen to ammonia on gas-diffusion electrodes modified by Fe-phthalocyanine

T.Sakai, N.Furuya (Yamanashi Univ.)

［目的］　鉄フタロシアニン(以下Fe-Pc)を修飾したガス拡散電極を用いた窒素の電解還元におけるアンモニア生成の電流効率は、最適電解液である1M KOHの時最大で約0.3%であった[1]。本研究ではアンモニアの生成量、及び電流効率の向上に関して、触媒担持条件の改善（担持温度、担持時間）、及び最適電解温度の設定について検討した。

［実験方法］　電解セルは、陰極にFe-Pc を、陽極に白金を0.56mg/cm²担持したガス拡散電極を使用する。電解液は1M KOHを使用した。N_2を作用極に50cc/min流し、対極はH_2で復極した。触媒担持温度を10℃，20℃，30℃とし、電解は、-0.4V 定電位電解で、電解温度を10℃，20℃，30℃として20分間(5min ×4)行い、電解後の試料溶液はﾈｽﾗｰ試薬を添加した後、吸光光度法で測定した。

［結果］　Fig.1 に、電流効率の経時変化を示す。Fe-Pc 担持温度30℃での最大電流効率は、約0.9%と、担持温度20℃での電解に比べて著しく向上している。これは、担持温度は20℃の時よりも、30℃の時の方が適切であり、Fe-Pc の担持量が多いこと、電解温度10℃が、適切であることが原因であると思われる。また、担持温度30℃における担持時間24hourの電流効率と、担持時間48hourの電流効率とを見ると、担持時間48hourでのアンモニア生成の持続性が優れていることが分かる。これは、電極表面へのFe-Pc の担持量と電解液による「濡れ」が関係していると思われる。Fe-Pc が電極の表面のみに担持していると、電解液で表面が濡れた後は反応が進まずに電流効率が低下し、それに対し電極内部まで十分に担持していると、表面が濡れた後でも電極内部のFe-Pc が働いて、再び電流効率が向上する。

1)N.Furuya,H.Yoshiba,J.Electroanal.Chem.,263(1989)171

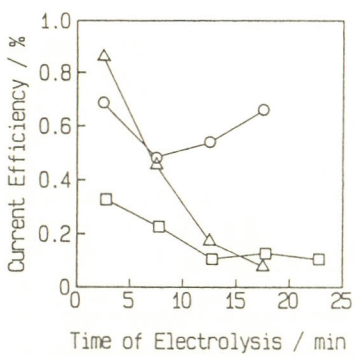


Fig.1 -0.4V定電位電解における電流効率の経時変化
電解温度10℃，担持条件30℃，24hour（△）.
電解温度10℃，担持条件30℃，48hour（○）.
電解温度20℃，担持条件20℃，12hour（□）.

Ｐｄ電極上での表面吸着種の挙動

1H21　北海道大学触媒化学研究センター　○田口　哲、荒又明子、延与三知夫

Properties of surface absobates on Palladium electrode.

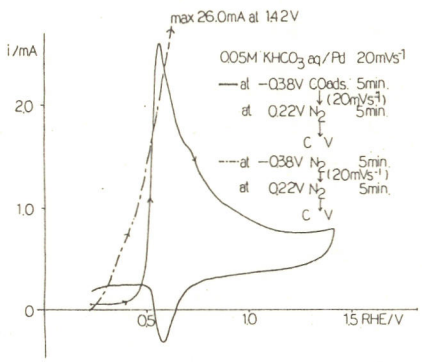
S. Taguchi, A. Aramata, and M. Enyo

(Catalysis Research Center, Hokkaido University.)

【目的】Ｐｄは水素吸蔵金属であるが、気固系では吸着ＣＯによって水素の吸収、脱離が阻害されることが知られている。また、我々は$Pd/0.05M\ KHCO_3aq$系において電気化学的にＣＯ₂が還元され、ＣＯが生成することを確認している。ここでは、$0.05M\ KHCO_3aq$および$0.1M\ H_2SO_4aq$中でＰｄ電極上に吸着したＣＯ（ＣＯadsとする）が水素吸収、脱離に与える影響、また$0.05M\ KHCO_3aq$中でＰｄ電極上に吸着したＣＯadsおよび Reduced ＣＯ₂（CO_2redとする）が水素の吸収、脱離に与える影響について比較検討をおこなった。

【実験】Ｐｄ電極にはＰｄ円盤（ 12×1mm, 99.99%purity ）を使用した。対極にはＰｔ ｎｅｔ電極、参照電極にはＳＣＥを使用した。実験は室温でおこなった。〈実験１〉セルにあらかじめ５分間ＣＯを導入し、吸着電位（-0.38～0.42Vvs RHE 0.1Vおき）で５分間分極した後、吸着電位が-0.38V～0.12Vの場合は0.22Vで、吸着電位が0.22V～0.42Vの場合はその吸着電位のまま５分間Ｎ₂を導入し、cyclic voltammetry（ＣＶ）をおこなった。〈実験２〉セルにあらかじめ１０分間ＣＯ₂を導入し、-0.38Vで５分間分極し、さらに0.22Vで３０分間および１５分間保持しＣＶをおこなった。

【結果と考察】Fig.1に〈実験１〉の条件で$0.05M\ KHCO_3aq$中において-0.38VでＮ₂(a)及びＣＯ雰囲気下(b)で分極した場合のＣＶを示す。(a)においてanodic sweepの際に流れる電流はＰｄ中からの水素の脱離によるものである。また、(b)においてanodic sweepでの0.6V付近にピークをもつ電流は、ＣＯadsの酸化電流及び吸収水素の脱離による電流が重なったものと考えられる。この結果からＰｄ電極への水素吸収は ＣＯadsによって阻害されてはいるものの、十分ではないことがわかった。また、(a)に比べて(b)ではanodic sweepの際の電流の立ち上がりが0.5V付近までおさえられていることから、ＣＯadsによって吸収水素の脱離も阻害されていることが示唆された。このような効果は0.1M H_2SO_4aq中の同様の実験でも確認された。さらに、〈実験２〉においてＣＯ₂redの生成を確認したが、ＣＯadsに比べ水素の吸収、脱離に対する阻害効果は小さかった。また、$KHCO_3aq$中ではＣＯadsのＦＴ－ＩＲスペクトルはbridged ＣＯが観測されたが、測定精度以内ではlinear ＣＯは観測されなかった。linear ＣＯが存在してもbridged ＣＯの１／５以下と推定される。



Ｆｉｇ． 1 Cyclic voltammograms of Pd electrode in 0.05M $KHCO_3aq$.

バラジウム陰極を用いた重水の電気分解とカロリメトリー

1H22　（東京農工大・東工大総合理工＊）○笠原　誠司・石田　英伸・直井　勝彦・大坂武男＊・小山　昇

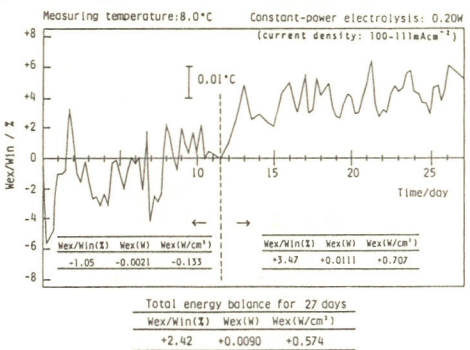
Electrochemical Calorimetry of D_2O Electrolysis using Palladium Cathode.

S.Kasahara,H.Ishida,K.Naoi,T.Ohsaka,N.Oyama(Tokyo Univ.of Agr.&Tech.,Tokyo Ins. of Tech.)

1.目的 Fleischmannらによるバ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た。たとえば、電極の種類、形状及び容積、電解様式などを変えて電解を行い、中性子測定、熱量測定、トリチウム測定およびヘリウム測定などを行ってきた。[1]また、完全密閉型電解セルで重水の電気分解を行い、精度の向上及び熱量収支の計算を単純化するために、双子密閉型熱量測定システムを確立してきた。本研究では、このシステムを用いた熱量測定などの評価を行った結果について述べる。

2.実験 陰極として、ロッド（直径 2.0mm、長さ 5.0mm）のバラジウム電極（純度99.9%以上）を用いた。陽極としては白金網を用いた。また、電解液として$0.1M\ LiOD/D_2O$及び$0.1M\ LiOH/H_2O$を適当量用いた。電解はある一定温度で２電極式定電力電解法により行い、電解電流と電解電圧との積を0.200Wと常に一定に保った。形状及び大きさが同じである２つの密閉型電解セルの両方に電解液を入れ、一方を測定用セル、もう一方を参照用セルにした。これらをサーモモジュールタイプカロリメーター内に設置し、２つのセルから発生する熱量の差を出力とした。

3．結果 8.0℃という比較的低い温度に保ち電解液として$0.1MLiOD/D_2O$を用いて熱量測定を行った時に得られる電解時間に対する過剰熱効率 （電解セルへ供給した全エネルギーに対する過剰熱の比率）をFig.1に示す。電解開始から12日以後、連続的に明確な過剰熱が観測された。 その過剰熱量は電解27日間において12.1KJであり、熱効率では+2.42%に相当する。電解開始時から27日間中に観測された過剰熱はバラジウム単位体積当り$+0.574W/cm^3$（入力電力：$12.7W/cm^3$）と計算された。また、Fig.1の点線はバラジウム陰極の中心まで重水素が到達するのに必要と考えられる電解時間である。



Total energy balance for 27 days

Wex/Win(%)	Wex(W)	Wex(W/cm³)
+2.42	+0.0090	+0.574

Fig.1 Energy balance for the electrolysis of $0.1MLiOD/D_2O$ with closed system at 8.0℃.

1) N.Oyama,T.Ohsaka,O.Hatozaki,Y.Kurasawa,S.Kasahara,N.Ohta, Y.Imai and Y.Oyama,Bull.Chem.Soc.Jpn,63,2659(1990).

2) N.Oyama,N.Yamamoto,O.Hatozaki and T.Ohsaka,J.J.App.Phys, 29,L818(1990).

1H23 陰極にＰｄを用いた電解によるトリチウム濃縮とその温度効果

東大 ｱｲｿﾄｰﾌﾟ総合ｾﾝﾀｰ[1]、東大 工学部[2]、横浜国大環境科学研究ｾﾝﾀｰ[3]、○野川憲夫[1]、野村貴美[2]、伊藤公紀[3]、村林眞行[2]

Temperature dependence of isotope effect at Pd cathodes

The Univ. of Tokyo[1]、Yokohama National Univ.[2] N.Nogawa[1]、K.Nomura[1]、K.Itoh[2]、M.Murabayashi[2]

［目的］ トリチウム（Ｔ）電解濃縮において、電流密度や温度などの条件を変えた場合の同位体効果について明らかにすることは、重要である。開発した水素同位体ガスの分析装置を用いて、Ｐｄ陰電極において発生する水素ガスを測定し同位体効果について検討した。

［方法］ H_2とＨＴ、またはD_2とＤＴを同時に連続測定する装置をFig.1に示す。電解液のＴ濃度は１０～７０ＭＢq/molである。Ｕ字管型の電解槽の陰極に、市販のＰｄ箔(5×5×0.0125mm)を取り付けた。アルゴンガスを通気し、陰極から発生するガスを乾燥剤を経てＴＣＤ（熱伝導度検出器）に導入した。その後、計数ガスとしてプロパンを加えて同時加算型の比例計数管でＴガスを測定した。電解は、２０と１００mA/cm²の電流密度、および２～６０℃の温度範囲でおこなった。

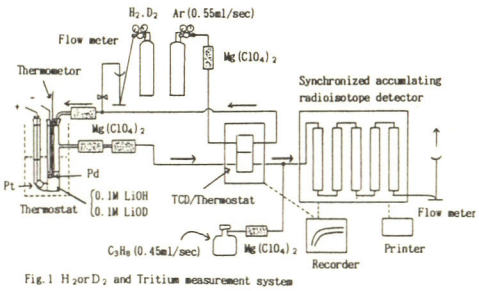


Fig.1 H_2orD_2 and Tritium measurement system

［結果］ １．D_2とＤＴの放出量の変化をFig.2に示す。電解開始直後はＤがＰｄに吸収されるため気相中のD_2量は少ないが、次第に多くなり一定値となった。一方、ＤＴは十分時間が経っても一定値になりにくかった。これは、電解によりＰｄ表面が変化することに起因すると考えられる。

２．Ｔの放出量がほぼ一定になった状態で、電解液の温度を変え０．１ＭＬｉＯＨの２０℃の値を基準として実験順にプロットしたのがFig.3である。２０℃において、重水中で発生したＴ量は、軽水に比べ約２．４倍と高く溶媒による同位体効果が観測された。また、各温度の値を比較すると、低温である程Ｔの放出量は少なく、電解液にＴが濃縮される傾向を示した。

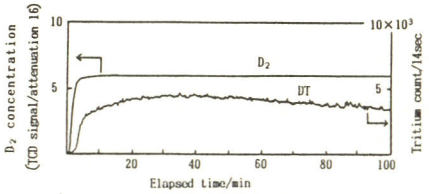


Fig.2 Releasing pattern of D_2 and DT gas during the elctrolysis
Pd:5×50×.0125, C.d.:100mA/cm², Temp.:21℃
Electrolyte :0.1MLiOD, S.A of DTO :14MBq/mol

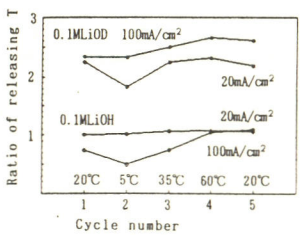


Fig.3 Temperature dependence of isotope effect

1H24 Ｐｄのパルス状電気化学的重水素吸放出反応におけるγ線発生に関する研究

（東海大工）○浜田 祐司、原 俊也、川地 正孝、松村 義人、内田 裕久、林 誠明

γ-ray radiation from Pd cathode in the D_2 absorption-desorption reactions by pulse modulated electrolysis.

Y.Hamada, T.Hara, M.Kawachi, M.Matsumura, H.Uchida, and T.Hayashi (Tokai Univ.)

【目的】

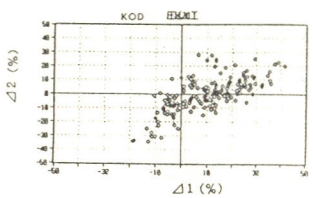
本研究グループではこれまで、塑性加工されたＰｄカソードを用いてパルス状に重水素吸収・放出反応を行なうと、ＢＧより過剰のＧＭ計数値が測定されることを当初より報告してきた［1-5］。本研究ではＰｄ電極内部または表面の欠陥（転位、応力、歪等）密度と過剰ＧＭ計数値との関連についてさらに検討することを目的として、Ｐｄ試料の加工度と、パルス状電解中に発生する過剰γ線のＧＭ計数値との関係を調べたので報告する。

【方法】

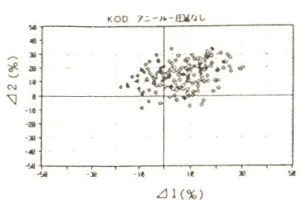
アノードにはＰｔ箔、そしてカソードにはＰｄ板を用いた。Ｐｄ板はまず10^{-6}Ｔｏｒｒの真空、８００℃で８時間焼鈍を行った。ＸＲＤ結果では格子定数が３．８９Åと標準のＰｄの格子定数と一致することを確認した後、圧延加工処理を行った。加工度は断面積減少率およびＸＲＤピーク幅の変化により評価した。パルス電解は、０～３０００ｍＡ／㎠、０～３０Ｖにて行った。γ線での計数値とセルから６ｍおよび４５ｍ離れた２ヶ所に設置したＧＭ計数管でＢＧを測定し（ＢＧ１、ＢＧ２）、ＮａＩシンチレータでセルでのγ線スペクトル測定をおこなった。

【結果】

ＢＧ１およびＢＧ２でのＧＭ計数値の変動を２００分間、１０分ずつの移動平均として計測し、セルでの計数値にに対する偏差をそれぞれ⊿１、⊿２とした、ＢＧに比較して過剰なγ線の計数値が得られた。Ｆｉｇ．１、Ｆｉｇ．２は、３２％の圧延加工をうけたＰｄおよび市販のＰｄ板から切り出したままのＰｄに関する測定結果を示してある示してある。この場合、加工度の高いＰｄからより明確な過剰γ線の計数値が得られた。ＸＲＤの結果とも合わせて詳しく報告する。



Ｆｉｇ．１



Ｆｉｇ．２

参考文献

１．内田 等 低温核融合に関する研究討論会，平成元年６月５日，東海大学湘南校舎．東海大学産業科学研究所・開発科学研究所主催．

２．内田 等 常温核融合研究会報告書（平成元年度文部省科学研究費補助金）平成２年２月，核融合特別研究常温核融合懇談会編，P.52.

３．H.Uchida et al, Proc. 40th Int. Soc. Electrochemistry, Koyoto, Sep.1989, P.1346.

４．H.Uchida et al, 2nd Int.System, Fundamentals and Applications, Banff, Canada, Sep.1990.

５．内田 等 常温核融合の検証（ミニシンポジウム）平成２年９月 東京都立大学，P.74.

1H25

アルカリ水溶液中におけるパラジウム超微粒子担持電極の水素電極反応特性

○立石直寿・西村勝憲・上野満夫・矢彦沢清允・高須芳雄（信州大学繊維学部）

Properties of Ultrafine Palladium Particle Electrodes for Hydrogen Electrode Reaction in Alkaline Solution.

N.Tateishi, K.Nishimura, M.Ueno, K.Yahikozawa and Y.Takasu (Shinshu Univ.)

1．緒言　酸性水溶液中でのPd電極の水素吸蔵量や水素電極反応などについては様々な研究がなされているのに対し[1]、アルカリ水溶液中での水素電極反応については未だ不明な点が多い。とりわけPd超微粒子については研究例が少ない。そこで本研究では、平滑な面を持つグラシーカーボン(GC)を担体とし、その表面に真空蒸着法によりPd超微粒子を作成した電極(Pd/GC)を用いて、アルカリ水溶液中での水素の吸着、吸収、脱離の挙動をPd粒子サイズ効果に着目して調べた。

2．実験方法　実験にはGC上にPd超微粒子を作成した電極(Pd/GC)と、にPd線電極を用いた。GC担体は、直径5.2mmφの円柱状のGC棒の底面を60nmφのアルミナ懸濁液を用いてバフ研磨した。電解液には1M NaOHを使用した。すべての電極にはアルカリ水溶液中での測定の前に0.005M $HClO_4$水溶液中で、0 ~ 1.4 Vの間を500 mV s^{-1}で10分間の電位走査処理を加え、Pd粒子を安定化させた。

3．実験結果　1M NaOH水溶液中におけるPd/GC及びPd電極の準定常状態の電位走査曲線を図1に示す。a）はPd/GC(蒸着量：7.0×10^{15} Pd atoms cm^{-2}）であり、b）はPd線電極である。Pd線電極では、水素の関与する酸化と還元に由来するピークがブロードであるのに対し、Pd/GC電極ではいくつかのピークに分離できた。Pd/GC電極の吸着ピーク(Pc_2)は酸性水溶液中と比較して約50 mV程度低電位側に現れた。更に、水素吸収(Pc_3)・水素発生(Pc_4)ピークも酸性水溶液中の場合と比べてかなり低電位側にシフトした。これに対し、水素分子酸化によると思われるピークPa_1、吸収水素酸化ピークPa_2、吸着水素酸化ピークPa_3はすべて酸性水溶液の場合よりも高電位にシフトした。次にカソード側の折り返し電位と水素種の酸化電気量との関係を示す(図2)。水素酸化の総電気量は○印、吸収水素酸化の電気量は●印で示した。吸着水素量は30 mV 付近で飽和に達している。この値は走査速度に関係なく、ほぼ一定であった。さらに低い電位では水素吸収反応が優勢となるため、総電気量が急激に増大した。

文献　1) N.Tateishi et al., Electrochim. Acta,36,1235(1991).

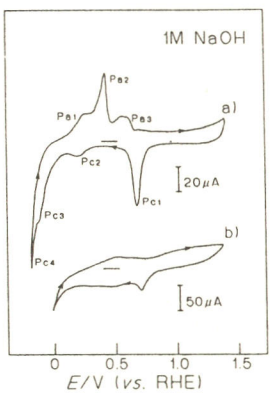


図1　1M NaOH水溶液中での電位走査曲線。走査速度:100 mV s^{-1}。
a）Pd超微粒子電極(Pd/GC)
b）Pd線電極

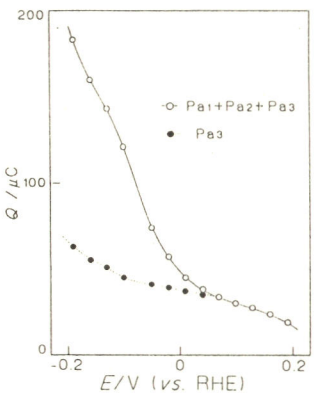


図2　Pd超微粒子電極(Pd/GC)の水素種酸化電気量とカソード側折り返し電位の関係。

酸化白金電極の還元電流の測定による水素イオンの検出

1H26

（埼玉大学、理研計器）石地　徹　（理化学研究所）高橋勝緒

Detection of Hydrogen Ion Using Electrode-reduction of Platinium Oxide

Toru Ishiji(Saitama Univ., RIKEN KEIKI)　Katsuo Takahashi(RIKEN)

1．目的

酸および酸性ガスの検出を目的として研究を行っている。電位検出法では酸化白金電極を用いた酸の検出が既に報告されている[1]。これに対し、本研究では水素イオンの存在によって促進される酸化白金皮膜の還元電流測定を利用した酸の検出を検討した。電流検出法は電位検出法に比較し、対象とする酸性ガス等の蓄積効果がなく、濃度と電流がリニアな関係を示す利点がある。今回は電気化学的に白金電極上に生成させた酸化白金皮膜を用い、還元電流の酸濃度依存性について報告する。

2．方法

0.1M硫酸ナトリウム水溶液を支持電解液として、所定量の硫酸をマイクロシリンジで添加することにより試料を調製した。直径2mmの回転円板電極を0.5M硫酸中で電解酸化した後に、各試料溶液に移しボルタンモグラムを測定し、添加水素イオン濃度と還元電流の関係を調べた。

3．結果

硫酸水溶液中において白金電極は+1.2V (vs.Ag/AgCl)付近で酸化電流を示す。この電流については、酸化白金生成あるいは酸素の吸着との解釈があるが[2]、本研究では0.5M硫酸水溶液を用い、+1.2Vにおいて白金電極を酸化させた後、水洗しても負電位側での還元電流が安定に現れることから、白金表面では酸化皮膜が形成されているものと考えた。白金電極を0.5M硫酸中で回転させ、+1.2Vの定電位で3分間酸化し、電極表面に酸化皮膜を生成させた。この電極を酸濃度の異なる電解液に移し、電極の自然電位(0.9V付近)から0Vまでのボルタンモグラムを測定した(Fig.1)。酸を添加していない0.1M硫酸ナトリウム水溶液では、酸化皮膜の還元溶出電流は得られなかった。酸濃度の増加に従い0.3V付近に白金表面の酸化皮膜の還元に伴うピーク状の電流が観測できた。0.4Vの電位において電流値は酸濃度に依存し、白金の酸化皮膜の還元電流測定を利用した酸の検出が可能であることが分かった。

1)　K.Kinoshita and M.J.Madou, J.Electrochem.Soc., 131, 1089(1984)
2)　"Encyclopedia of Electrochemistry of The Elements" ed. by A.J.Bard, Vol.5, 208, Marcell Dekker Inc.(1976)

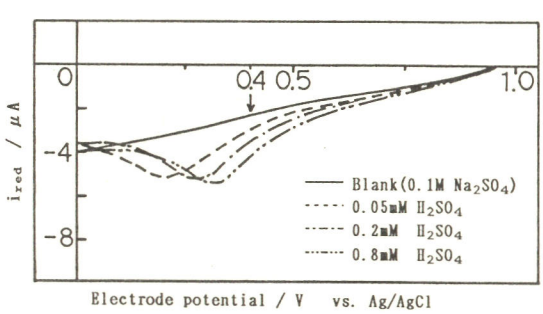


Fig.1　Volutammograms obtained by Pt-O RDE in the solution containing various concentration of hydrogen ion

ＩＴＯ電極におけるH_2O_2の電気化学発光挙動

1H27

（ＴＤＫ㈱開研、東工大・生命理工*）○田中　俊、渋江　明、神谷晋司、賀屋雅詔、相澤益男*

Electrochemiluminescence of hydrogenperoxide at ITO electrode

M. Tanaka, A. Shibue, S. Kamiya, M. Kaya, M. Aizawa* (TDK Co. R&D Center, Tokyo Inst. of Tech.*)

1．目的　中性pH水溶液中において、ＩＴＯ電極上でH_2O_2の電気化学酸化反応によって発光現象が見出された。半導体電極を極端に分極するとエレクトロルミネッセンスが発生することが知られているが[1)2)]、ＩＴＯ電極上でのH_2O_2の電気化学発光は 700～1000mV vs. Ag/AgClの電位範囲で認められた。本報ではこの新発光現象のキャラクタリゼーションを行う。

2．方法　ＩＴＯ電極（松崎真空）は膜厚約200nm、背板ガラスベース(1.1t)のものを用いた。発光測定システムはFig.1の構成とし、極微弱発光測定システム（東北電子産業）、全自動分極システム（北斗電工）を用いた。電極構成は、作用極ＩＴＯ、対極Ｐｔ、参照極Ag/AgClとした。作用極と対極は1mmの溶液層を挟んで対向させる形状とした。実験は、pH 7.0のリン酸緩衝溶液中で行い、所定電位における発光カウントを15秒間の積算によって求めた。さらに発光スペクトルは、20枚組色ガラスフィルター（入江製作所）と、専用プログラム（東北電子産業）とを利用して測定した。

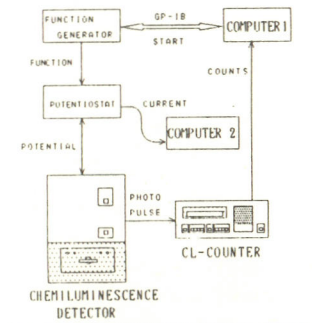


FIG.1 ELECTROCHEMILUMINESCENCE SYSTEM

3．結果　発光量の電位依存性をFig.2に示す。H_2O_2濃度は30mMとした。300mV（vs. Ag/AgCl）より電気化学ルミネッセンスの立ち上がりが見られ、700～1000mV（vs. Ag/AgCl）では一定となった。この発光プロフィールは、H_2O_2の定常分極曲線ともよい相関を示した。このことから発光メカニズムに、H_2O_2酸化過程で生成する化学種の関与が考えられる。またその発光種の検討に有効と考えられる発光スペクトルに関しては、色ガラスの組合せで３回測定し、その発光相対分布の平均値を求め、その結果をFig.3に示す。これらの結果をもとに、このＩＴＯ電極上でのH_2O_2酸化発光現象のメカニズムを検討した。

参考文献
1)H.Morisaki, and K.Yazawa, Appl.Phys.Lett.33,1013(1978).
2)R.N.Noufi et al., J.Electrochem.Soc.125,246(1978).

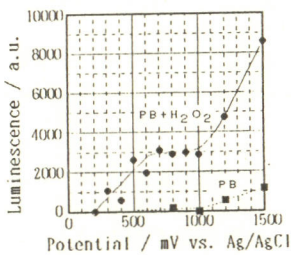


Fig.2 Luminescence Intensity vs. Potential

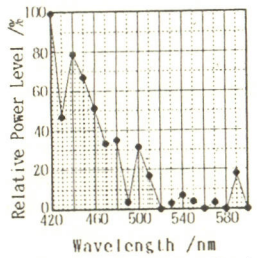


Fig.3.Spectral distribution

セラミック半導体の電極特性

1H28

新井和彦*，浜田宗光**，田口春男**，吉村　昇*（＊秋田大学，＊＊ＴＤＫ（株））

Electrode Behaviors of Ceramic Semiconductor

K.Arai*,M.Hamada**,H.Taguchi**,N.Yoshimura*（＊Akita Univ.,**TDK(Co.ltd.)）

はじめに　現在、電池及び電気分解の分野において、電気化学的に安定な固体電極の開発が求められている，本研究では、金属に代わる電極材料として、電気化学的安定性に優れている材料であるセラミック半導体に注目した。そこで、種々のセラミック半導体（n型酸化物，p型酸化物，窒化物）について、酸性及びアルカリ性溶液中における電極特性を調べ、検討した。

実験方法　本研究では、種々のセラミック半導体を作製し、試料として用いた。本研究で用いた試料を表-1に示す。リード線は、In-Ga,Auによりオーミック接触を取り、Agペーストで取り付け樹脂を用いて固化した，なお、反応電極面は自然面とした。電解液は、25℃の脱気した0.1MのH_2SO_4，NaOHを用いた。電極特性として、電位走査法（走査速度：10mV/S，走査範囲：-1.0～+1.0(V vsSCE)，対極：Pt）によるサイクリックボルタモグラムの測定を行った。測定後の試料は、走査型電子顕微鏡（SEM)および x 線回折により性状の変化を調べた。なお、実験は光及びノイズの影響を除去するために、暗室中のシールドボックス内にて行った。

表-1 セラミック半導体の抵抗率ρ

	組成(不純物 mol%)	ρ(Ωcm)
n型	$TiO_2(Nb_2O_5,0.6)$	114.46
	$ZnO(Al_2O_3)$	0.04
	$BaTiO_3(Nb_2O_5,0.2)$	3.84
	$BaTiO_3(Y_2O_3,0.3)$	5.26
	$SrBaTiO_3(Y_2O_3,0.3)$	15.25
	TiN	0.35
	NbN	0.46
p型	$NiO(Li_2O,6.0)$	6.05
	$CoO(Li_2O,0.01)$	3.75

結果および検討　図-1，図-2に$BaTiO_3(Y_2O_3)$，CoO(Li_2O)のサイクリックボルタモグラムを示す。$BaTiO_3(Y_2O_3)$は、酸性溶液中において、-0.7(V vsSCE)付近に電極物質による還元ピークが現れた，一般に、ABO_3型（ペロブスカイト構造）酸化物半導体は、酸性溶液中においてA元素がアノード溶出する傾向にあること[1)]から、溶出した元素による還元ピークであると考えられる。CoO(Li_2O)は、酸性、アルカリ性の両方において、電極物質に起因する酸化還元ピークが確認された。ピークの原因については、現在検討中である。

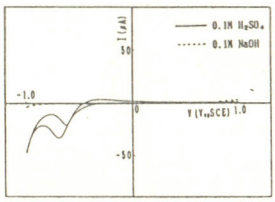


図-1 $BaTiO_3(Y_2O_3)$のサイクリックボルタモグラム

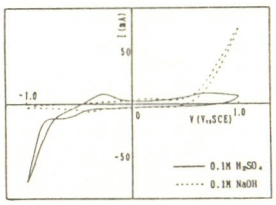


図-2 CoO(Li_2O)のサイクリックボルタモグラム

参考文献
1）電気化学便覧（第４版）；電気化学協会

1H29

核生成における非平衡ゆらぎ過程

職業訓練大学校　°只野　敦史　青柿　良一

Non-Equilibrium Fluctuation Process in Nucleation

A. Tadano, R. AOGAKI (The Institute of Vocational Training)

［目的］近年、電極表面の形状を極めて微視的に観察できるＳＴＭを始めとする新しい手法が開発され、核生成についての様々な報告がなされている。それに伴って観察された結果を理解し、新しい現象の予想を行う上で、核生成理論の新しい発展が強く期待されるところとなっている。我々は従来から界面における静電平衡が溶液粒子の熱運動によって破られる結果生じる非平衡濃度ゆらぎによって電極反応は進行するとの立場から核生成に検討を加えてきた。この立場に立つと電極反応は面方向に本質的に不均一となる結果、生成する核の形状は動力学的な最適条件に従って電極系自らが決定することになる。他方、この時電極表面に流れる電流を合計したものが我々の実測する電解電流となる。そこでここでは白金上への銀の核生成をとり上げ、実測される電解電流と理論的に予想される電解電流の比較を行うことにより核生成の動力学的検討を行った。

［実験方法］溶液には硝酸ナトリウムを支持塩とした硝酸銀溶液を用いた。電極は直径１２mmの白金板２枚を向き合わせて、それぞれ作動極、対極として用いた。自然対流を除去するように特別に設計したセルを用い、照合極にはルギン管を介した銀／塩化銀電極を使用した。核生成は臨界電位を越えた一定電位を加えることにより行い、その時得られる電流を記録解析した。

［結果］図１は、一般的に得られる核生成電流の時間変化の様子を示す。はじめに静電平衡達成の為の二重層充電電流が流れ、一端極小値に達してから今度は核生成の活性化により電流は増大し、極大に達してから最後に溶液拡散電流の形をとって時間とともに減少する。図２は核生成の活性化に伴う増大電流の傾きを過電圧に対してプロットしたものである。この電流は非平衡ゆらぎの不安定成長により生じるものと解釈され、理論計算との比較が行われ、良い一致を示した。

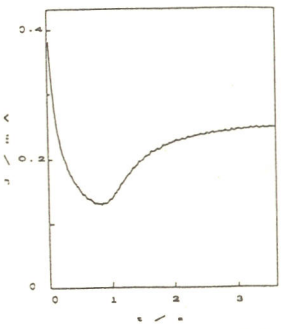


図１．核の核生成電流－時間曲線

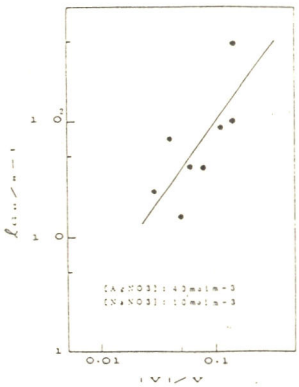


図２．成長係数・過電圧プロット

1H30

非平衡ゆらぎ過程の計算機シュミレーション

°浅沼美紀　青柿良一　（職業訓練大学校）

Computer Simulation of Non-Equilibrium Fluctuation Process

R. Aogaki, M. Asanuma (The Inst. Vocat. Train.)

「目的」電極表面の状態を解析する様々の手法の発達に伴って、実験結果を正しく解釈する為の新しい電極反応理論の展開が大きな期待とともに要求される様になってきた。しかしながら関係者の様々な試みにもかかわらずかならずしも大きな成果を上げているとは言い難いのが現状であろう。その理由の一つとしては従来の反応論が電極面方向の不均一性を一般的な形で取り入れたものでないことや反応の場である電気二重層の役割を明確にしていない点が上げられよう。我々はこの点をふまえて核生成、および孔食に体して電気二重層による静電平衡が溶液粒子の熱運動により破れることから反応が進行するという考えを適用することで従来は困難であった電極表面形状変化と反応速度を結びつける新しい理論を導いた。ここでは静電平衡の破れにより生じる非平衡濃度ゆらぎを記述する方程式を用いてこの非平衡ゆらぎが不安定成長する過程の計算機シュミレーションを行なった結果を報告する。

「方法」電極界面に発生する非平衡濃度ゆらぎは、不安定化する条件において急速に成長する不安定成分とあくまでも一定の状態で存在し続ける安定成分の２つから成っている。

界面で発生したゆらぎは時間とともに溶液内部へ拡散してゆくから、実際に反応に寄与するのはそのうちの一部となる。以上の点から、界面での非平衡濃度ゆらぎの発生を記述する式と界面でのゆらぎが反応と拡散に分割されて消費される式とを組み合わせることにより非平衡濃度ゆらぎを律する一般方程式が求まる。一般にこのゆらぎは空間での波の形で表わされるから、方程式はその波の振幅方程式という形で表わされる。従って我々が測定する反応電流は、その波の重ね合わせで記述できることになる。

「結果」図１図２はそのようにして計算した核生成電極表面と実例のＳＥＭ写真像である。今後は、さらに表面形状と反応電流の関係を計算する予定である。

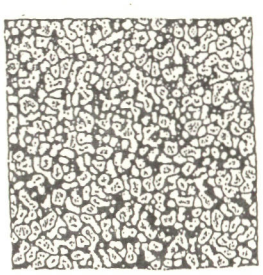


図１　Calculation

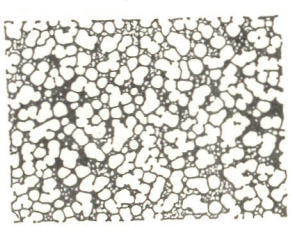


図２

SEM Photograph

2H05

溶射法で作成したマグネタイトコート電極

(東大生産研、東海カーボン㈱*)　○虫明克彦、井上英雄*、玉田興史*

Spray Coated Magnetite Electrodes

K.Mushiake, H.Inoue*, K.Tamada* (Institute of Industrial Science The Univ. of Tokyo, Tokai Carbon Co. Ltd.*)

1.目的　マグネタイト粉をチタン基体に溶射・皮膜化し難溶性電極を作成した。鋳造マグネタイト電極は今日では用途は限られている。本研究では、チタンを基体とする被覆電極の可能性とその利点を生かした利用法を検討する。

2.方法　二種類のマグネタイト(No.1、No.2)を用いた。No.2はSi、Alの含有量がやや多い。平均粒度はそれぞれ49μm、42μmである。溶射はチタン板および丸棒に厚さ500μmまで行った。基体に垂直方向の比抵抗、表面酸化比を求めた。食塩、塩酸、硫酸各溶液においてアノード方向の定常分極曲線を測定し、さらに一定時間定電流電解を行い、溶液分析により消耗速度を求めた。塩化第二鉄溶液におけるカソード特性についても調べた。

3.結果・考察　比抵抗値として0.07Ω cmを得た。マグネタイト単独の場合の文献値に比べやや大きい。これは溶射時にチタン界面に酸化物が形成されることが考えられるが、与えるオーム損は僅少である。図1は塩酸酸性食塩水でのアノード分極曲線である。図より求めた直線の勾配は 0.05V/decadeである。図2は塩化第二鉄溶液でのボルタモグラムを示す。Fe^{3+}に対する還元ピークbが見られ、図3にその限界電流値と流動条件の関係を示した。マグネタイトはFe^{3+}還元の触媒活性が大きい。

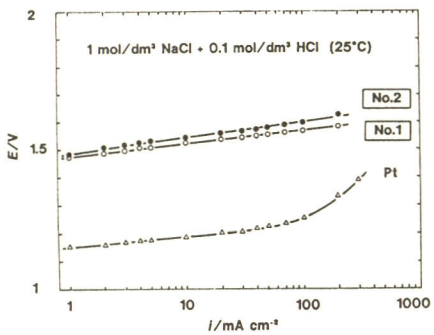


図1　酸性食塩水での分極曲線

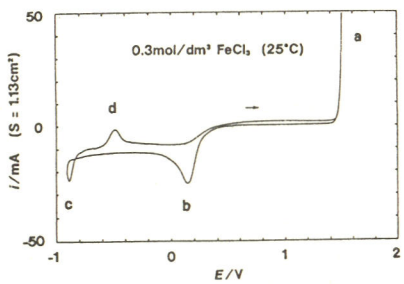


図2　塩化第二鉄溶液での分極曲線

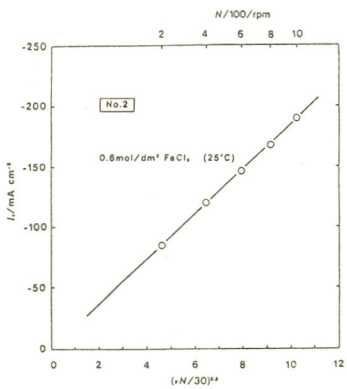


図3　Fe^{3+}還元の限界電流と電極回転数

2H06

グラスライニング型不溶性電極の開発

(東大生産研)　○虫明克彦、大野敏雄、増子　昇

Insoluble Anodes of Glass-Coated Titanium Substrate

K.Mushiake, T.Ohno, N.Masuko (Institute of Industrial Science The Univ. of Tokyo)

1. 目的　チタン基体に予めグラスライニングを行い、基体の防食と触媒に対する保持力を強化する方法で酸素発生用電極の耐久性の向上を図ることを試みた。ガラス皮膜は導通を得るためシリサイド分散系とし、また貴金属触媒はガラス溶融により密着化を図った。

2.方法　①ガラスコート：シリサイド粉とガラス粉を配合しビークルとともに混練して塗布用スラリーを作製した。直径 5mmのチタン棒を浸漬し塗布膜を形成させた。乾燥後燃焼させ、続いてアルゴン雰囲気中でガラスの溶融(880℃、0.5h)を行った。②触媒被覆：通常の熱分解法で被覆した後、ガラス膜を再溶融し冷却を待って再び被覆を行った。塗布回数は前後合わせて10回である。③防食試験：熱濃硫酸中に浸漬し重量変化を求めた。開回路状態と白金対極による電圧印加状態とについて調べた。④電解試験：硫酸およびフェノールスルホン酸(PSA) を含む硫酸溶液中で定電流電解を行い、電位を記録し耐久時間を求めた。

3.結果・考察　図1によればシリサイド分散のガラス被覆膜は電圧印加によらず硫酸に対し十分な耐食性と防食機能をもつ。つぎに高電流密度における酸素発生電解では、ガラスコート電極は直接型電極との間で耐久性に相違を示さない(図2)。電流値を下げ PSAを溶存する硫酸溶液での電解ではガラスコート電極は12～15倍の耐久時間を示す(図3)。

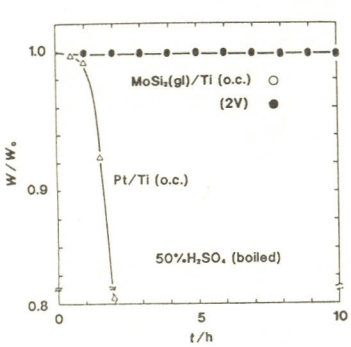


図1 熱濃硫酸における重量変化

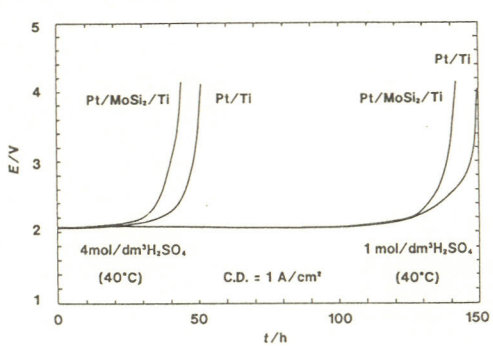


図2 アノード電位の時間変化(高電流密度)

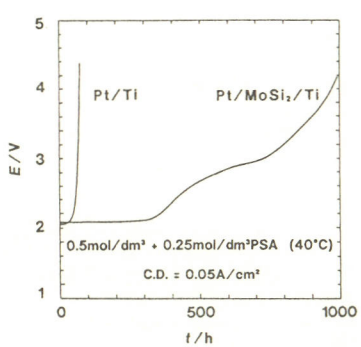


図3 アノード電位の時間変化(PSA溶存)

2H07

RuO_2電極の異種金属酸化物による複合化と電気化学特性

(阪府大・工，ペルメレック電極(株)*) ○加藤良則，中松秀司*，古川直治，岩倉千秋

Electrochemical Properties of Mixed Oxide of Ruthenium and Foreign Metals

Y. Kato, S. Nakamatsu*, N. Furukawa, C. Iwakura (Univ. of Osaka Pref., Permelec Electrode Ltd.*)

1. 目的

塩素および酸素発生反応に対して高い触媒活性を示す Ti/RuO_2系の電極は，他の適当な金属酸化物を添加することによりアノード特性がさらに向上することが期待され，すでにいくつかの研究が報告されている．本研究では，$RuCl_3$および$SnCl_4$を出発原料として調製したRuO_2および RuO_2-SnO_2複合酸化物の粉末を圧縮成形することにより錠剤型の電極を作製し，硫酸水溶液中でのアノード特性におよぼす酸化物構造の影響を検討した．

2. 実験

$RuCl_3$, $SnCl_4$ およびこれらのを混合物を 450 ℃で熱分解することにより，それぞれRuO_2, SnO_2およびRuO_2-SnO_2複合酸化物(T)を調製した．さらに，RuO_2とSnO_2 を物理的に混合した複合酸化物(M)を調製し，X線回折により酸化物の構造を調べた．複合酸化物の場合は，蛍光X線分析で組成を決定した．成形した電極は，上記の酸化物の粉末をめのう乳鉢で粉砕し，1000kgfcm^{-2}で圧縮した後，450℃で2時間焼成することにより作製した．得られた電極のアノード特性は，0.5M H_2SO_4中，30℃で測定した．この場合，参照電極には，硫酸第一水銀電極を用いた．酸化物の溶解速度は，2 Acm^{-2}で50h定電流電解した後，電解液中のRuおよびSnを原子吸光分析により定量して求めた．

3. 結果

代表的な酸化物のX線回折パターンをFig.1 に示す．複合酸化物(T) および複合酸化物(M) のどちらの酸化物も蛍光X線分析によりRuO_2:SnO_2=3:7 であることを確認している．複合酸化物(T) では，RuO_2のピークがSnO_2の影響でブロードになり低角度側へシフトしている．このことは，RuO_2とSnO_2が固溶体化していることを示唆している．複合酸化物(M)では，RuO_2(a)と SnO_2(b)のピークがそれぞれ確認され，RuO_2とSnO_2が固溶体化せず混合されたままの状態にあることがわかる．一方，定電流アノード分極曲線から，電極の活性は，RuO_2＞複合酸化物(T)＞複合酸化物(M) の順になることがわかった．RuO_2，複合酸化物(T)および複合酸化物(M)を2Acm^{-2}で50h定電流電解した時の酸化物の溶解速度の測定結果をTable.1 に示す．電解中すべての酸化物は，安定に作動し，電位変化はなかった．Ruの溶解速度は，複合酸化物(T) が最も低く，これはRuO_2が固溶体化することにより溶解が抑制されたものと考えられる．また，溶出したSn種は，原子吸光分析の検出限界以下であった．このことから，RuO_2-SnO_2 複合酸化物は，いずれもRu種のみが酸素発生反応の活性点として作用し，その副反応として選択的に溶解しているものと考えられる．

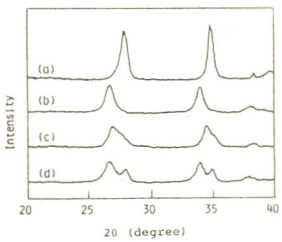


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of oxide powders: (a) RuO_2, (b) SnO_2, (c) RuO_2-SnO_2(T) prepared by thermal decomposition of $RuCl_3$+$SnCl_4$, (d) RuO_2-SnO_2(M) prepared by mixing RuO_2 and SnO_2.

Table. 1 Dissolution rate of oxides under the anodic polarization at 2 Acm^{-2} in 0.5M H_2SO_4.

Oxide	Dissolution rate (molcm^{-2}h^{-1}) Ru	Sn
RuO_2	4.4X10^{-6}	-
RuO_2-SnO_2(T)	1.2X10^{-6}	0
RuO_2-SnO_2(M)	2.2X10^{-6}	0

2H08

積層被覆二酸化鉛陽極の硫酸酸性液での特性

(化学技術研究所、ペルメレック電極(株)*、) ○植田 稔、松本 幸英*、渡邊 昭雄、関本 正生*、亀山 哲也

Some Features of a PbO_2 Layers-Coated Anode in Sulfuric Acid Solutions

○M. Ueda, Y. Matsumoto*, A. Watanabe, M. Sekimoto*, T. Kameyama (National Chem. Lab. for Industry, *Permelec Electrode Ltd.)

1．目的　不溶性アノード用として高酸化能等の特長がある二酸化鉛(PbO_2)を金属チタン(Ti)基体等に被覆・複合化して工業用電極を構成する際の問題は、電極活性の低いTi-タンタル複合酸化物(層厚約1μm)、電着応力の無いα型PbO_2(0.1mm)及び酸化タンタル微粉末を分散させたβ型PbO_2(0.5mm)のTiへの順次積層被覆により解決できた[1]。この電極について、硫酸水溶液中でのアノード電位、酸化保護膜の生成を妨げる有機物が共存する時の耐食性及びサージェント浴においてクロム(Cr)めっきの効率に影響するCr^{+3}濃度の維持能力等の特性を検討した。

2．方法　全て試料電極をアノードとして定電流電解し、対極即ちカソードとして白金(Pt)又は銅を用いた。1.53 mol dm^{-3}、333Kの硫酸水溶液での本電極、鉛電極、酸素発生用DSE及びPtをTiにめっき(3μm)した電極の各電位を硫酸水銀電極を参照して測定・比較した。次に、本電極の消耗量を上記の液中、切断面を露出した過酷な状態で測定した。比較のため、PtめっきTi電極の寿命をセル電圧が2V以上急上昇した時として測定した。又、アセトニトリル(CH_3CN)7.30mol dm^{-3}を含む313K、1.02mol dm^{-3}の硫酸水溶液中で本電極とPtめっきTi電極との寿命を比較した。酸化Cr(VI) 3.00mol dm^{-3}、硫酸41mmol dm^{-3}、333Kのサージェント浴で、本電極とDSEにおける電流密度(i)20A dm^{-2}、12時間毎に銅カソード[i=30A dm^{-2}]を交換し、所定時間毎にCr^{+3}濃度の測定と浴への成分補充とを行った。

3．結果　アノード電位は、測定した1～100A dm^{-2}の全iにて本電極が最高で、鉛電極とほぼ同電位のPtめっきTi電極とが続き、DSEが約0.5Vも低かった。図1に、硫酸水溶液で実測したPtめっきTi電極の寿命[●印]と本電極の消耗量から被覆β型PbO_2層の半量が消耗した時に終えるとして推算した寿命[△印]とをiに対する折れ線で示す。CH_3CNを含む硫酸液中、i=50A dm^{-2}での本電極の寿命は1.5～3年弱と、CH_3CNを含まない場合[図1、△の同じiの推算値と同様に長かったが、PtめっきTi電極の寿命は24時間と、CH_3CNを含まない値[図1、●]より短縮した。サージェント浴でのCr^{+3}濃度は、図2に示すように、DSEではめっき累積時間に伴って増加したが、本電極では低濃度に維持された。

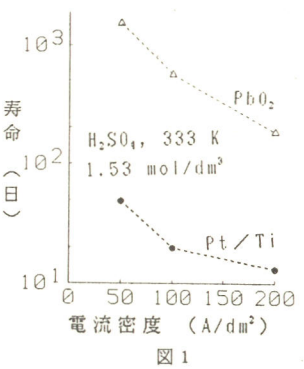


図1

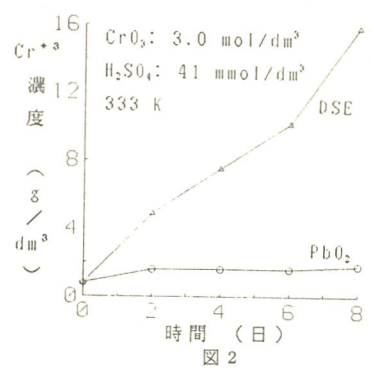


図2

[1] 渡邊ら；電化，57，139 (1989).

2H09

ニッケル基体コバルトスピネル電極に関する研究

名古屋工業大学　○飯田貴也、栗本鋭司、日根文男

Cobalt spinel electrode with nickel substrate

T. Iida, E. Kurimoto, F. Hine (Nagoya Inst. Technol.)

（序）

水電解や金属の電解採取の陽極などとして、コバルトスピネル被覆電極が注目されている。一般に電極の基体としては、チタンが用いられているが、使用中にチタン表面が酸化されTiO_2が生じ電位の上昇がみられる。そこでこの実験では、それ自体酸素過電圧が低く耐アルカリ性に優れたニッケルを基体として用いたニッケル基体コバルトスピネル被覆電極について電極触媒能や酸素発生のメカニズムについて検討した。

（電極の作製）

ニッケル板を所定の大きさに切断後表面を濃硫酸中で10秒間エッチングする。この表面に硝酸コバルトのイソプロピルアルコール溶液を刷毛塗りし、乾燥後、400℃で10分間焼成する。刷毛塗り、乾燥、焼成を10回繰り返し、最後に更に1時間焼成する。必要表面以外はテフロンテープでシールする。

（結果と考察）

ガルバノスタットにて水酸化ナトリウムの濃度を変えて分極特性を測定した(50℃)（Fig.1)。ニッケル電極に比べて電位は低い。ターフェル勾配はほぼ60mV/dec.であり、また[OH^-]に関する反応次数は1.9であった。

サイクログラムでは酸素発生の前にCo^{4+}の生成ピークがみられた。表面のCo^{4+}が酸素発生の活性サイトであると考えられる。

被覆層の厚さを変えたが分極特性は変わらなかった。

被覆層の表面をアルミナ懸濁液で研磨して表面粗度を減少させたところ電位が高くなった。被覆による表面積の増加によりこの電極の活性は高くなったと考えられる。

また酸素発生のメカニズムは次のように考えられる。

$$Co^{4+} + OH^- \rightarrow Co^{4+}OH_{(ad)} + e \quad (1)$$

$$Co^{4+}OH_{(ad)} + OH^- \rightarrow Co^{4+}O_{(ad)} + H_2O + e \quad (2)$$

$$2Co^{4+}O_{(ad)} \rightarrow 2Co^{4+} + O_2 \quad (3)$$

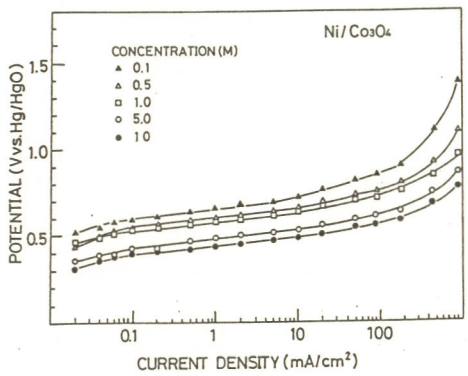


Fig.1. Steady-state polarization curves of a Ni/Co_3O_4 anode at various concentrations at 50℃.

イオン交換膜の電解特性に於ける電流密度、塩水濃度の影響

2H10

東ソー株式会社、化学研究所　○坂本健二、末松徹也、毛利隆

Effects of Current Density and Anolyte Strength on Cation Exchange Membrane Cell Performance.

K. Sakamoto, T. Suematu, T. Mouri (Chemical Research Laboratories, TOSOH, CO.)

1．目的

イオン交換膜法食塩電解特性を支配する電解条件は、電流密度、陽極室塩水濃度、及び、陰極室苛性濃度である。生産技術の点からは、高い電流密度、低い塩水濃度、また、高い苛性濃度で運転する事が望まれる。

しかし、これらの電解条件は電解特性と密接な関係にあり、また、含フッ素陽イオン交換膜（以下膜と略称する）の特性に大きな影響を与える。

我々は、電流密度や塩水濃度が電解特性に及ぼす影響を、高電密運転テスト、並びに低塩水運転テストを実施し検討した。

2．方法

小型セルを用いて食塩電解テストを実施し、電圧、電流効率、及び、透水量を測定した。（苛性濃度３３％、温度９０℃、膜：デュポン社製ナフィオン膜）

塩水濃度、または、電流密度を４～７日間毎に変動させ、電解特性の挙動を取得した。

3．結果

塩水濃度を２００～２０ｇ／ｌの範囲で変動させたときの測定結果を図に示す。（電密：4kA/㎡）

電解電圧は５０ｇ／ｌ付近までは一定値を示したが、それ以下では徐々に上昇し、２０ｇ／ｌ付近で急上昇した。

この電圧挙動をもとに、陽極側膜界面の物質移動式（式（１））を用いて、限界塩水濃度と拡散層の厚みの定量的議論を試みる。

$$D((C_0 - C_1)/\delta) + t^{S+} i/F = t^{M+} i/F \cdots (1)$$

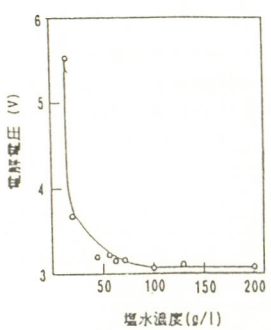
但し、D：溶液層のNaの拡散係数、δ：拡散層の厚み

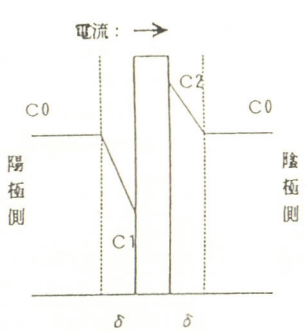
i：電流密度、F：ファラデー定数、

C_0, C_1：電解液沖合、膜界面のNa濃度

t^{S+}, t^{M+}：溶液層、膜層でのNaの輸率

なお、講演では電解特性に及ぼす電流密度（4-15kA/㎡）の影響についても議論する。





図．塩水濃度変動テスト結果　　膜近傍の電解液濃度分布

サイクリック電解による白金電極の劣化機構

2H11

（横浜国大・工）　○相原　茂、　神部　幸昭、　吉武　英昭、　太田　健一郎、　神谷　信行

Mechanism of Dissolution of Pt Electrode by Cyclic Sweep Electrolyses

○S.AIHARA, H.KANBE, H.YOSHITAKE, K.OTA and N.KAMIYA (Yokohama Nat. Univ.)

1. 目的　白金電極を用いた硫酸溶液中での電解において、有機物が混入すると白金アノードが異常消耗することがわかったが、この消耗機構を調べる上でサイクリック電解を種々の電解液を用いて行い、その時の消耗量の変化より検討を行った。

2. 実験　作用極及び対極には0.3mmφの白金線を用い、1M硫酸を基礎液として、これにアセトニトリルまたは塩化ナトリウムをを添加して電解を行った。電位はRHE基準で制御し、電極の消耗量は電解前後の電極の重量変化により求めた。

3. 結果及び考察　サイクリック電解において、走査速度を100 Vs^{-1}に固定して、走査範囲の上限電位（Eu）を変化させた場合の消耗量の変化をFig.1に示す。この結果、硫酸溶液では上限電位が2.0Vを越えるとほぼ一定になるが、これにアセトニトリルを加えると、2.5Vを越えたところから消耗量が徐々に増加した。また、硫酸に塩化ナトリウムを加えた電解では、2.0V付近で消耗量が最大になり、それを越えると消耗量は急激に減少した。そして、その系にアセトニトリルを加えると、2.5Vまでは硫酸にアセトニトリルを加えた系とほぼ同じ傾向になり、塩化物イオンの効果は現れていない。だが、それ以上の電位になるとアセトニトリルよりも塩化物イオンの影響により消耗量は減少してくる。

約2.0Vでの上限電位の範囲において、硫酸に塩化ナトリウムを添加した系の消耗量が非常に多いが、これは塩化物イオンが白金の表面において錯イオンを作り、溶解が促進されると考えられる。この系にアセトニトリルを加えると、添加する濃度が増すごとに消耗量は減っていき、1M加えるとほぼ硫酸のみ等の系と同様になった。このことから、アセトニトリルが白金表面に吸着し、塩化物イオンと白金との反応を阻害していることが考えられる。

しかし、硫酸の系にアセトニトリルを添加しても、その影響は出ていない。100 Vs^{-1}という速い速度で電解を行うと、一周目ではアセトニトリルの酸化電流が見られるが、走査速度が速いために、バルクからの供給が追いつかず、二周目以降では表面は硫酸のみの場合と変わっていないためである。

また、2.0V以上の上限電位において、塩化物イオンがある系では消耗が減少しているが、これは2.0Vを越えると、白金の表面に酸化層が形成され、これが完全に還元されずに残るために、塩化物イオンの攻撃が抑えられるためと思われる。

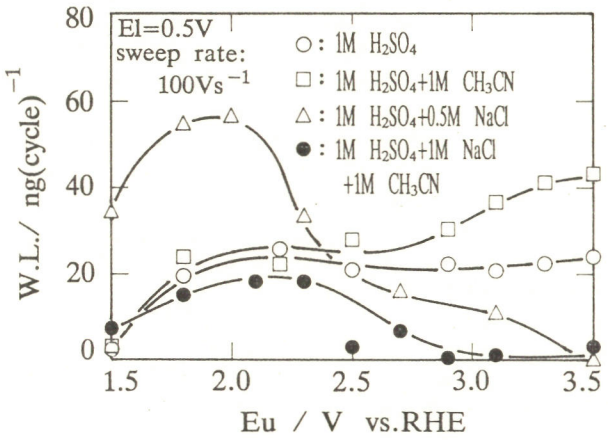


Fig.1 Effect of the upper limit potential for Pt dissolution

重水電解による熱測定とPd金属の処理

2H12

（横浜国大・工）○中村　仲、　荻野　啓、　安藤　柱、　飯田　嘉宏、　吉武　英昭、　神谷　信行、　太田　健一郎

Calorimetry of D_2O electrolysis with Pd cathode and treatment of Pd

○M.Nakamura,A.Ogino,K.Ando,Y.iida,H.Yoshitake,N.Kamiya,K.Ota(Yokohama Nat. Univ.)

1、目的

Pdカソードを用いた重水電解において、入力エネルギーより大きなエネルギーが得られるという過剰熱現象が報告されている。今回は、前回で構築した[1]システムに改良を加えたものを用い、カソードに用いるPdに各種処理を施して重水電解における熱測定を行うことを目的とした。

2、実験

Pdカソードは5mmφ×20mm(田中貴金属製)、アノードには0.3mmφ×180mmのPtを用いた。電解液は1M LiOD重水溶液を45ml用いた。セルは、再結合触媒を用いた閉鎖系とした。電解は入力エネルギーを一定とするため定電力電解装置を用いて通常10W（電流密度は200～1000mA/cm^2程度）で行い、最大で20Wで行った。熱測定は液流通方式とした。さらに、電解液温度、室温、入力電流、入力電圧を常時計測し、測定した。冷却水の流量は定期的にメスシリンダーにサンプリングして求めた。

3、結果及び考察

Pdを用いた重水電解の熱の回収率の結果の一例をFig.1に示す。電解初期から徐々に熱の回収率が上昇し、最大で15%過剰になる場合があった。今まで行った測定の最大値は9%であり、それに比べても大きい値であるといえる。セル電圧、セル電流、電解液温度の経時変化をFig.2に示す。電解開始後約600時間で電流値が一定になっていることがわかる。これは拡散係数から求めたPd中への重水素の飽和に要する時間に近い値である。約1000時間後に電解を止め、再度始めた後は、電流、電圧に初期と同様な変化がみられた。電解液温度には、電流、電圧のような変化はみられず、ほぼ一定値を示した。

入力電力を15W,20Wにした結果、過剰量は3～5%に減少した。電流値を変化させることにより異常が発生するという現象は、ここでは得られなかった。

今回は、熱回収用の循環冷却水の温度は5℃としており、室温の熱を奪うことから、計測される熱は常に100%を越える。しかし、Ptカソードを用いた実験では、この過剰量は最大10%と見積もることができる。従って、今回得られた最大の過剰量15%は今後十分な検討を要する値と思われる。

参考文献

1）中村 他　電気化学協会第58回大会講演要旨集、p.64（1991）

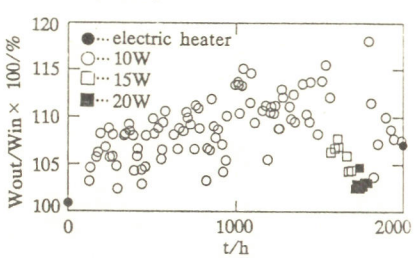


Fig.1 Heat balance of electrolysis in 1M LiOD(5mmφ)

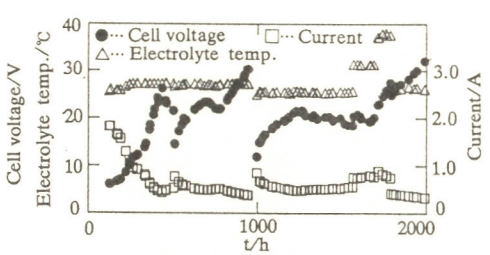


Fig.2 Cell voltage,current and electrolyte temperature in 1M LiOD electrolysis

2H17

アルカリ性溶液中での鉄の不動態化過程の酸素濃度変化に対する応答

（横浜国大工）　○吉川美雪、宮田義一、朝倉祝治

Change of passivation processes with the fluctuation of oxygen concentration in the alkali solution

○ M.Yoshikawa, Y.Miyata, S.Asakura (Yokohama Nat.Univ.)

1．はじめに　アルカリ性溶液中における鉄の不動態化過程では、溶存酸素の影響が大きく、電位は酸素濃度の変動に鋭敏に応答する。そこで酸素濃度変化に対する電位応答及び時定数を追跡し、不動態化過程との関係を調べた。

2．実験方法　試料にはSS41鋼を鏡面状態まで湿式研磨し、エッチング、脱脂したものを用いた。試料溶液には6N水酸化ナトリウム溶液を用いた。実験は、試料溶液に二酸炭酸素を除去した空気、あるいは脱酸素した窒素ガスなどを交互にバブリングすることにより酸素濃度を変化させ、このときの電位応答を測定した。

なお鉄が不動態にあるか否かは、矩形波分極抵抗法により腐食速度と比例関係にある分極コンダクタンスを測定し確認した。

3．結果・考察　図1は、空気をバブリングして溶存酸素を含む状態(A1～A4)と窒素をバブリングして溶存酸素を含まない状態(N1～N5)と、酸素濃度を変化させた時の電位応答である。また分極コンダクタンスの変化も併せて示した。電位変化から、電位応答を

$E=E0+A\exp(-t/\tau)$

で表わしたときの時定数（τ）を外挿法により求めた。電位応答及び時定数と、不動態化過程との関係を以下に述べる。

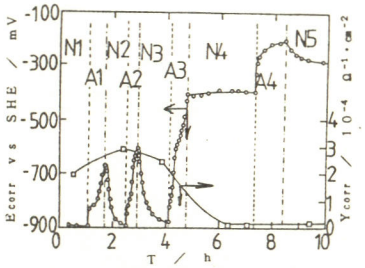


図1　酸素濃度を変化させたときの電位応答
（6M　NaOH溶液中）

（1）ステップ状に酸素濃度を上昇させたときの応答

A1からA3では鉄は活性溶解している。このときの電位曲線には変曲点があり、第一停滞電位(-850mV付近)と、第二停滞電位（-600mV付近)が認められる。さらに第一停滞電位から第二停滞電位までの時定数と、第二停滞電位以後の時定数は、ともに負になった。一方、不動態化後のA4の電位曲線にはこれまでとは異なり変曲点はみられず、時定数は正となった。

（2）ステップ状に酸素濃度を零に変化させたときの応答

不動態化前のN2,N3では電位は急激に下降する。また電位曲線は変曲点をもつ。しかしN4では電位は下降せず、時定数が無限大となる特異的な現象がみられた。この現象は約 -400mV付近で起こることが確かめられた。また不動態化後のN5での電位の下降は穏やかである。応答初期の時定数は不動態化以前では負、不動態化後には正、その遷移過程で、無限大の値をとることが明かとなった。（図2）これらの結果をまとめると下表のようになり、これから不動態化の過程を推定した。

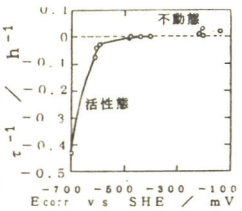


図2　酸素濃度を零にしたときの時定数と電位の関係

表　酸素濃度変化に対する応答と不動態化過程との関係

鉄の状態		活性態		不動態
ステップ状に酸素濃度を上昇させたときの応答	(電位) (時定数)	停滞電位が存在 $\tau<0$		単調増加 $\tau>0$
ステップ状に酸素濃度を零にしたときの応答	(電位) (時定数)	急激に下降 $\tau<0$	一定 τ：無限大	緩やかに下降 $\tau>0$

2H18

有機電解質溶液中におけるアルミニウムの陽極酸化

（山形大学工学部）　松木健三、菅原陸郎、○澤口彰廣

Anodic Oxidation of Aluminum in Organic electrolytes

K. Matsuki, M. Sugawara, ○A. Sawaguchi (Yamagata Univ.)

1．目的

アルミニウム電解コンデンサーの駆動用電解液には，一般にエチレングリコール－有機カルボン酸塩系が用いられている。近年、さらにコンデンサー特性を向上させるための電解液の開発研究がなされ，新しい有機電解液としてγ－ブチロラクトンに種々の電解質を溶解したものが注目されている。本研究ではこのような電解液中におけるアルミニウムの陽極酸化について，電気化学測定および生成した皮膜のキャラクタリゼーションにより検討を行なった。

2．方法

電解液にはフタル酸テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＰ）およびマレイン酸テトラエチルアンモニウム（ＴＥＡＭ）をγ－ブチロラクトンに溶解したものを用いた。また、比較のためにアンモニウムアゼレート（ＡＡＺ）－エチレングリコール溶液でも試みた（三菱油化（株）製）。アルミニウムは 純度９９．９９％の箔を用い，見かけの有効面積を０．５ｃｍ²とした。　アノード酸化は電流密度１０ｍＡ／ｃｍ² の定電流法によって行ない，アノード電位の経時変化を測定した。また，電気化学測定は乾燥窒素雰囲気のドライボックス中，室温にて行ない，電解液中の水分はカールフィッシャー法により定量した。生成させた酸化皮膜は静電容量測定，ＸＲＤ，ＸＰＳ，ＳＥＭなどによりキャラクタリゼーションを行なった。

3．結果

Fig.1 にそれぞれの電解液中で定電流陽極酸化したときの電位－時間曲線を示した。このように，陽極酸化時の挙動は電解液により異なる挙動を示していることがわかる。ＴＥＡＭを溶解させたγ－ブチロラクトン溶液中（曲線ａ）では電圧が時間とともに上昇し，１００Ｖを越えた付近から皮膜の絶縁破壊による急激な電圧の降下が見られる。一方，ＴＭＡＰ－γ－ブチロラクトン溶液（曲線ｂ）では電圧が緩やかに上昇し，約１００Ｖを越えると電圧が振動しはじめるが，皮膜の絶縁破壊には至らなかった。ＡＡＺ－エチレングリコール溶液（曲線ｃ）では７０Ｖ付近から周期的な振動を伴った電圧の上昇が観測された。したがって，いずれの電解液の場合も生成した陽極酸化皮膜の耐電圧は１００Ｖ以下であるといえる。また，どの場合も陽極酸化に伴い電解液が褐色に変化するとともにアルミニウム電極上に析出物の生成が認められ，反応前後でのサイクリックボルタモグラムも副反応が起きていることを示唆した。

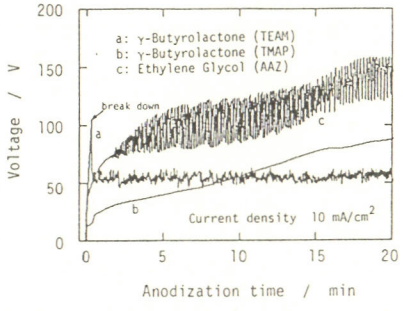


Fig.1　V-t curves of Al electrode in organic electrolytes.

さらに，ＴＥＡＭ－γ－ブチロラクトン溶液中，５０Ｖ以下の電圧で化成した皮膜の静電容量を測定した。すると，静電容量は電解液中の水分量に依存しており，水分量が ０．１％以上では，水溶液中で化成した場合とほぼ同じ値を示した。しかし，水分量が ０．１％以下の電解液中で化成すると，静電容量は大きな値を示した。

2H19

銅表面における直鎖アルキルチオール類の自己集合膜の作製・評価と腐食抑止能

慶應義塾大学理工学部　○山元　裕一　西原　寛　荒牧　国次

Preparation of Self-Assembled Layers of Alkanethiols on Copper Surface and Their Protection Abilities against Corrosion

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

1．緒言　チオール類はイオウ原子の強い吸着によって金および銀表面上に容易に固定化できることが知られている。この作用が銅表面においても生じることを確認し、腐食抑制に応用することは興味深いところである。

本研究では、吸着によって生じた膜の評価を交流インピーダンス法により行い、中性水溶液中での腐食抑止能について検討した。また、チオール類の銅への吸着の状態を明らかにするために、ＳＥＲＳ分光法，ＸＰＳによる表面解析を行った。

2．方法　n－アルキルチオールを吸着させた銅電極は、電解還元を施した銅電極を5mM RSH エタノール溶液に浸して吸着させて作製した。この過程はすべて窒素下で行った。こうして作製した修飾電極を以下の測定に用いた。

①種々のRSHを用い、吸着時間の異なる銅電極で、CH_3CN溶液（支持塩：$LiClO_4$）中での電気二重層容量を交流インピーダンス法により求めた。

②種々のRSHを30分吸着させた銅電極で、0.5M Na_2SO_4水溶液に大気開放下で1時間浸漬後、電気二重層容量とファラデーコンダクタンスを交流インピーダンス法により求めた。

③$C_{12}H_{25}SH$を30分吸着させた銅電極で、ＸＰＳ測定を行った。

又、ＳＥＲＳ分光法での測定には、640.0nmの色素レーザーを用いた。まず、0.5M Na_2SO_4(pH7)水溶液中において酸化還元サイクルにより銅電極をＳＥＲＳ活性にした。次に、1mMの$C_6H_{13}SH$を含む0.5M Na_2SO_4水溶液に交換し、銅上に吸着した$C_6H_{13}SH$のＳＥＲＳスペクトルを測定した。

3．結果　RSHを修飾した銅電極について、交流インピーダンス法を用いて大気開放下で0.5M Na_2SO_4水溶液でのファラデーコンダクタンスを求め、腐食抑制率を計算した。$C_{18}H_{37}SH$を修飾した場合、約80%の抑制率を示し、このような修飾を施すことで、腐食を抑制することがわかった。次に、ＳＥＲＳ分光法により、銅表面の$C_6H_{13}SH$の吸着状態を検討した(Fig.1とFig.2)。吸着によりν(S-H)が消失し、ν(C-S)$_G$の波数が658cm^{-1}から622cm^{-1}にシフトした。これは、Cu-SRが生じていることを示している。更に、CH_3CN中で交流インピーダンス法を用いて電気二重層容量(Fig.3)を求めた。その結果、電気二重層容量は約30分で一定値を示し、表面修飾反応が完了したと考察した。又、アルキル鎖が長くなるほど電気二重層容量の減少は著しく、吸着時間とともにアルキル鎖の長さも腐食抑制に影響を与えると考えられる。

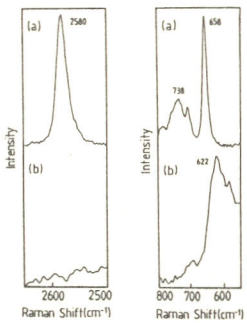


Figure 1. Raman spectra in ν(S-H) region: (a)neat $C_{18}H_{37}SH$, (b)$C_{18}H_{37}SH$ adsorbed on rough copper in 0.5M Na_2SO_4 at -0.5V vs SCE.

Figure 2. Raman spectra in ν(C-S) region: (a)neat $C_6H_{13}SH$, (b)$C_6H_{13}SH$ adsorbed on rough copper in 0.5M Na_2SO_4 at -0.5V vs SCE.

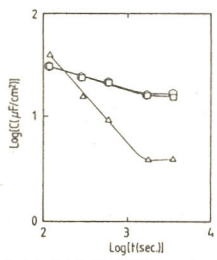


Figure 3. Logarithmic plot of electrical double layer capacitance vs adsorption time: $CH_3(CH_2)_{17}SH$(△), $CH_3(CH_2)_{11}SH$(□), $HS(CH_2)_{11}SH$(○). The capacitance was measured by AC impedance at -0.75V vs Ag/Ag$^+$ in 0.1M $LiClO_4$-CH_3CN.

電解重合膜の合成とその被覆金属の腐食抑制

2H20

（東理大・理工）　○杉山　卓、　湯浅　真、　関根　功

Syntheses of Electropolymerised Films and Corrosion Protection of These Coated Metals.

○ T. Sugiyama, M. Yuasa, I. Sekine (Faculty of Sci. & Tech. Science Univ. of Tokyo)

1．目的　近年、炭素鋼上への電解重合被膜の形成及びその防食性能について多くの報告があり、我々も各種重合性ﾓﾉﾏｰについて検討を加えてきている[1-2]。本研究ではFe,Cu,Ni,Al等の各種金属の腐食抑制を目的として電解重合膜の合成とその防食性能を評価した。

2．方法　ﾓﾉﾏｰとして表1の各種ﾋﾞﾆﾙ化合物を、支持塩として過塩素酸ｱﾝﾓﾆｳﾑ(NH_4ClO_4)を用いた。電極には4種の金属（軟鋼(SS 41),Cu,NiおよびAl,2×2 cm）を用い、CV法によって被覆させた。被覆した電極を大気開放下3%食塩水中に3時間浸漬後交流ｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽ測定を行い、腐食抑制能を評価した。

3．結果　電解重合被覆電極の交流ｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽ測定結果を表1に示す。SS 41について最も効果のあったのは2-ﾋﾞﾆﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝであった。これを用いCu,NiおよびAlに被覆させたところ、Alでは電解後黒色の酸化物で覆われてﾎﾟﾘﾏｰは生成されなかったが、CuおよびNiでは密着性の良いﾎﾟﾘﾏｰが生成した。Niはそれ自身が高い耐食性を持っており、被覆による効果はあまり見られなかった。ﾎﾟﾘ(2-ﾋﾞﾆﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝ)で被覆したCu電極のﾅｲｷｽﾄﾌﾟﾛｯﾄ（図1）は抵抗が10^2および10^4ｵｰﾀﾞｰの2つの容量性ﾙｰﾌﾟから成っていた。特に、低周波数側のﾙｰﾌﾟは電荷移動抵抗(R_{ct})と二重層容量(C_{dl})の緩和過程に基づくものであり、そのC_{dl}値はﾌﾞﾗﾝｸのそれに比べてかなり低くなっており、腐食に関与する面積が減少したものと考えられる。これよりﾎﾟﾘ(2-ﾋﾞﾆﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝ)で被覆したCuはSS 41と同様有効な防食性を示した。

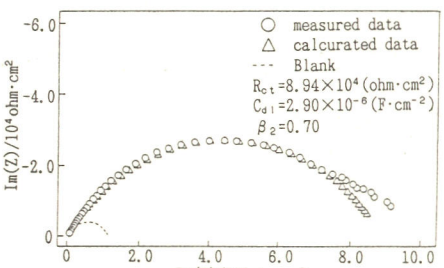


Fig.1 Frequency response of copper coated by poly(2-vinylpyridine).

Table 1 Corrosion inhibition of metals coated by electropolymerization

Composition of solution	Metal	Potential range (V vs.Ag/AgCl)	R_{ct} (kohm·cm^2)
Blank	SS 41	-	1.25
	Cu	-	11.1
	Ni	-	247
2-Vinylpyridine 0.25M	SS 41	-0.75～-1.5	9.06
NH_4ClO_4 0.05M	Cu	-0.5 ～-1.5	89.4
Water:MeOH=9:1	Ni	-0.5 ～-1.5	511
	Al	-0.8 ～-1.8	-
4-Vinylpyridine 0.25M	SS 41	-0.5 ～-1.2	5.67
NH_4ClO_4 0.05M	Cu	-0.5 ～-1.5	25.7
Water			
Acrolein 0.75M	SS 41	-0.8 ～-2.0	1.15
NH_4ClO_4 0.05M	Cu	-0.5 ～-1.5	9.53
Water			
1-Vinylimidazol 0.25M	SS 41	-0.5 ～-1.2	1.36
NH_4ClO_4 0.05M	Cu	-0.5 ～-1.5	8.33
Water			

（参考文献）1)関根　功，他，日本化学会第59春季年会講演予稿集，4A104 (1990) 2)関根　功，他，電気化学協会第57回大会講演要旨集，3J01 (1990)

2H21

亜鉛金属葉の成長過程に及ぼすｐＨの影響

藤枝卓也°、樋口俊一、高橋祥夫（大工試）

Effect of pH on Zinc Metal Leaf Growth

T.Fujieda,S.Higuchi and S.Takahashi (Daikoshi)

1．目的

硫酸亜鉛水溶液とこれと実質的に混合しない有機溶媒との液-液界面での金属葉の成長機構、特に有機溶媒の役割を明らかにするため、ＣＣＤカメラとシュリーデン光学系を組み合わせたその場観察装置を作製した。今回は金属葉形成条件を明らかにするため、水溶液のｐＨ，有機溶媒の種類等を変えて金属葉の成長速度、形態及び界面の動きをその場観察した。

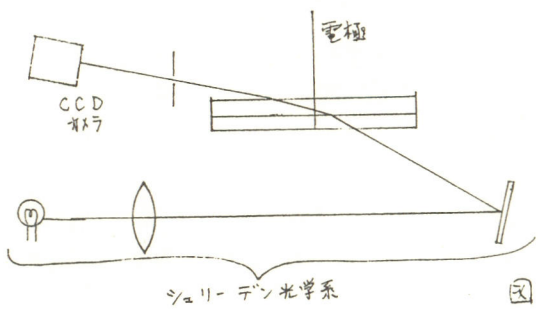
2．実験

電解液は２Ｍ硫酸亜鉛(99.9%)水溶液、有機溶媒は酢酸ブチル(98%)、ヘキサンからヘキサデカンまでの炭化水素を１回蒸留して用いた。下図に電解セルと観察系を示す。図でおよそ$\alpha \leq 15°$の時、液－液界面の観察が可能であった。

3．結果

金属葉は電解電圧２Ｖ～８Ｖで再現性良く形成する。金属葉の厚みは１μｍ以下で、電圧を上昇させるとより薄くなった。金属葉形成はこの厚み以下の液-液界面の特異性が関与していると考えられる。また、電圧の上昇とともにマクロな形態はＤＬＡタイプから隙間の全くない緻密な膜に変化した。同様な変化がｐＨを４．５から２へ下げてゆくと見られた。その影響の受け方から(Ⅰ)4.5-3.0,(Ⅱ)3.0－2.5,(Ⅲ)2.5-2.0,(Ⅳ)2.0－の各ｐＨ領域に分けられる。Ⅰの領域ではいわゆるＤＬＡタイプの金属葉が得られる。Ⅱの領域では金属葉の形態がＤＬＡタイプから緻密な膜へと変化し、成長速度もそれに応じて大きく低下する。Ⅲの領域では激しい水素発生が起こり、クーロン効率は９５％以上から８０％以下に低下する。また、金属葉が有機溶媒に接触している側に見られる金属光沢は失われる。領域Ⅳでは金属葉は形成されず、通常見られる樹枝状のデンドライトだけが成長する。

金属葉ができないように電極の先端を水溶液の中に深く入れ、電解を行うと、電極と二種類の液体が交わっている極く近傍の液－液界面が周期的なリズムで乱れ、そこから、屈折率が周辺と大きく異なる領域が環状に広がってゆくのが観察された。原因は現在のところ不明であるが、電圧が高いほどその周期は速くなり金属葉の成長機構との関係をさらに調べている。



図

2H22

常温型溶融塩浴からのＡｌの電解精錬

東京理科大学理工学部　小浦延幸，○長瀬孫則

Electrorefining of Al from Room Temperature Molten Salts Bath

N.Koura and M.Nagase (Tokyo Univ. of Sci.)

1．目的

我々は、常温で行える高純度Al精錬の基礎的研究を目的として、$AlCl_3$－1-ﾌﾞﾁﾙﾋﾟﾘｼﾞﾆｳﾑｸﾛﾘﾄﾞ(BPC)系溶融塩からのAlの厚電着に関する研究を行ってきた。本研究では、$AlCl_3$－1-ｴﾁﾙ-3-ﾒﾁﾙｲﾐﾀﾞｿﾞﾘｳﾑｸﾛﾘﾄﾞ（EMIC）系溶融塩を用いた電解液の検討及び添加剤の効果にも注目し、厚電着において平滑な電着面が得られる電解条件を見い出そうとした。

2．方法

溶融塩電解液は、ﾓﾙ比2:1の$AlCl_3$-BPC溶融塩、またはﾓﾙ比2:1の$AlCl_3$-EMIC溶融塩とした。添加剤にはｵﾙﾄﾌｪﾅﾝﾄﾛﾘﾝ（OP）、電極は回転電極を用いた。電着状態はSEMにより評価し、添加剤の効果の検討は、ｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾓｸﾞﾗﾑ（C.V.）、または交流ｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽ測定から行った。

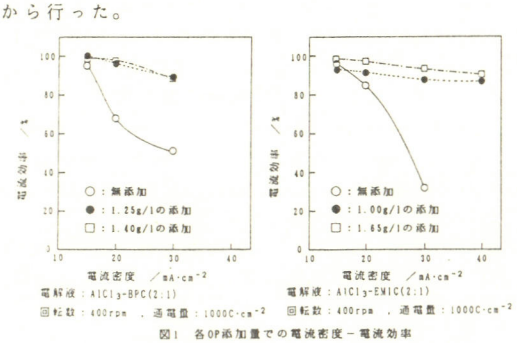


図1　各OP添加量での電流密度－電流効率

3．結果

OP試薬をそれぞれの添加量で添加したときの電流密度と電流効率の関係を図1に示す。OP試薬を添加することにより電流効率が著しく向上するとともに、非常に平滑な電着面が得られた。しかし、すべての添加量において、電流密度が大きくなるに従って電流効率は減少した。また、C.V.においてもOP添加量による変化が認められ、Alの析出反応の電流は、添加量の増加に従って小さくなった。BPC系とEMIC系とを比較すると、EMIC系溶融塩から得られたAlは広い電流密度域(10～40mA/cm²)で平滑であり、電解液としてEMIC系溶融塩の優れていることが示された。

OP試薬の添加効果を詳細に検討するため、交流ｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽ法を用いて、OP添加量がｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽ軌跡に与える影響を調べてみた(図2)。OP添加量が増加するに従って、反応抵抗が小さくなっていることが認められ、このことより、OP試薬がAlの電析反応に何らかの影響を与えていることが示唆された。また、ﾊﾟﾗﾒｰﾀ値より、電解浴中のOPの定量を試みた。

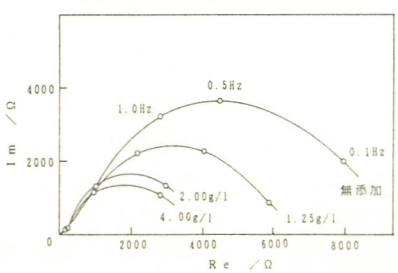


図2　各OP添加量でのインピーダンス軌跡

2H23

常温型溶融塩浴を用いるNb－Al合金の電析

東京理科大学理工学部　小浦延幸，○加藤俊雄

N.Koura and T.Kato (Tokyo Univ. of Sci.)

Electrodeposition of Nb-Al Alloy by using an Ambient Temperature Molten Salts Bath

1．目的

現在、Nb_3Al超伝導体を作製するにあたり、複雑な加工法が採られている。そこで、電着法によるNb-Al合金の作製を検討した。電着法の利点としては、カソードの形状を変えることによって、様々な形状に容易に加工できること、また単一工程でのNb_3Al作製の可能性のあることなどが挙げられる。電着浴としては、当研究室において研究を進めてきた$AlCl_3$-1-ブチルピリジニウムクロリド（BPC）系溶融塩を基本浴とし、この系からの合金電着について検討した。

2．実験

実験はアルゴン雰囲気で行った。電解液は$AlCl_3$、BPC、$NbCl_5$を秤量し、それらを攪拌しながら混合することにより調製した。カソードとして銅を、アノードとしてアルミニウムを用いた。また参照極にはG4ガラスフリット付きパイレックスチューブ中に66.7mol%$AlCl_3$-33.3mol%BPC溶融塩を入れ、99.99%Al棒を浸漬したものを用いた。電着は定電流または定電位で行い、得られた電着物を定量分析した。

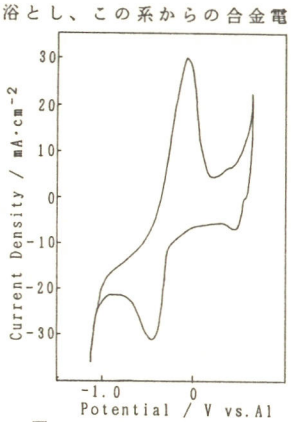


図1　$AlCl_3$:$NbCl_5$:BPC=1.3:0.1:1浴のサイクリックボルタモグラム

また、電着浴の酸化還元挙動を調べるため、サイクリックボルタモグラムの測定も行った。

3．結果

$AlCl_3$:$NbCl_5$:BPC=1.3:0.1:1浴のサイクリックボルタモグラムを図1に示す。レスト電位から卑な方向に走査すると二段波が現れ、第一段波ではNb又はNb合金の還元が、第二段波ではAlの還元の起こっていることが予測された。

そこで、この浴を用いて、様々に浴温、電流密度を変えて電解した結果の一例を表1に示す。このように、電流密度の低い方が電析物中に占めるNb含有率は高いことが分かった。そこで、さらに電流密度を下げて電着したところ、得られた電着物はドロ状となった。また、浴温を上げることにより、電着物中のNb含有率は高くなった。しかし、さらに浴温を上げて電着を試みたところ、逆に電析状態は悪くなった。

表1　電析物中のNb含有率

浴温 (℃)	電流密度 (mA/cm²)	Nb含有率 (wt.%)
90	10	12.3
110	10	16.7
	20	4.7
140	10	19.3

$AlCl_3$:$NbCl_5$:BPC=1.3:0.1:1

2H24

無電解ニッケルータングステンーリンめっきの析出機構

（大阪工業大学）　○東　正志・栩野　公士・田村　英雄

Masashi AZUMA, Kouji TOCHINO and Hideo TAMURA (Osaka Institute of Technology)

DEPOSITION MECHANISM OF ELECTROLESS Ni-W-P ALLOY PLATING

1．目的　無電解Ni－W－Pめっき膜は電子材料、耐食性材料などの機能性めっき膜として注目されている。しかしながら、その析出機構についてはまだ不明な点が多い。この報告では、様々な条件下でめっき膜を析出させた結果より、析出機構について考察する。

2．実験　Ni－W－Pめっき浴として硫酸ニッケル(7g/l)－タングステン酸ナトリウム(35g/l)－次亜リン酸ナトリウム(10g/l)－クエン酸ナトリウム(40g/l)を用いた。またNi、Wのみのめっき浴として同様の濃度のニッケルめっき浴、タングステンめっき浴を用いた。析出用の基板には金属パラジウムをスパッタして活性化させたポリイミドフィルムを用いた。析出させためっき膜は硝酸に溶解し、ICPによって定量、析出速度、Ni、W及びPの含有率を計算した。

3．結果　図1は無電解Ni－W－Pめっき膜中のNi、W析出量のめっき時間依存性である。めっき膜は析出時間にしたがって厚くなる。Niの析出速度はほぼ一定なのに対してWの析出速度は著しく減少した。この結果は、Ni－W－Pめっき膜では析出初期にはWの含有率が高く、その後W含有率が著しく減少することを示す。さらに、15秒間めっきしためっき被膜について、XPSを用いて膜の深さ方向の組成分析を行った結果、基板に近いところではNi含有量が多いことがわかった。これらのことより、このめっき浴を用いた場合、基板の上には、まずごく薄いNi層が析出し、その上にW－Ni混合層が析出して行くものと考えられる。この際、析出量が多くなるに従って、混合層中のW含有量が少なくなっていくことが示された。また、図1中にはWを含まない浴から析出させたNi－Pめっき膜の析出速度をあわせて示した。このめっき浴からのNi析出速度は合金めっき浴中での値の10分の1程度であった。このことは、Niの析出反応にW金属が何らかの触媒作用をしていることを示している。

図2は、5分Niめっき膜（Ni－Pめっき浴中）上への、種々の溶液からのW金属の析出量を示したものである。還元剤を含まず、タングステン酸イオンのみを含む溶液からもWが析出することは、Ni金属の溶解反応を伴う局部電池機構でW金属が析出することを示している。また、W析出後のめっき浴中にNiイオンが含まれていることも確認できた。還元剤とタングステン酸イオンを含む溶液からのWの析出はさらに速くなる。これらのことより、次亜りん酸はNiイオンをNi金属に還元し、そのNi金属の溶解にともなってW金属が析出していくことが明らかになった。

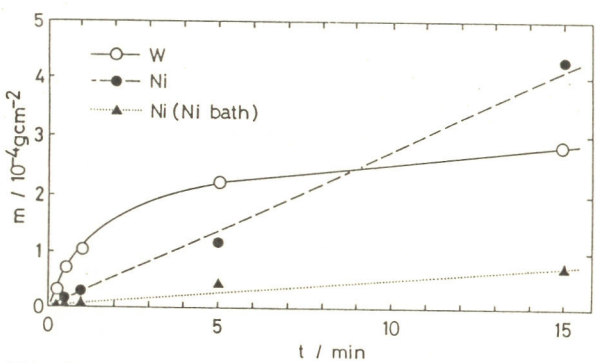


図1．W－Ni－P浴及びNi－P浴からのW、Ni析出量

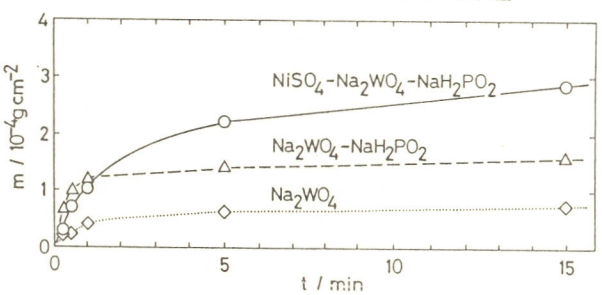


図2．5分Niめっき膜上への、種々の溶液からのW金属析出量

2H25

等方性選択エッチングによるシリコンのマイクロマシーニング

°岩崎靖和 、 内山誠 、 野尻秀智 （ 日産自動車（株）電子研究所 ）

Silicon Micromachining by Isotropic Preferential Etching

Y.Iwasaki, M.Uchiyama, and H.Nojiri (Nissan Motor Co., Ltd.)

＜1．背景と目的＞

フッ酸、硝酸および酢酸の混酸水溶液は、シリコンの等方性エッチング液として、半導体プロセスに広く使用されている。特にその容量混合比が1：3：8のものは、シリコンの高不純物濃度の部位のみを選択的に溶解する等方性選択エッチング液として、デバイス形状の評価等に用いられている。

この等方性選択エッチングは、半導体センサ等を形成するマイクロマシーニング技術として有用と考えられる。本系に対しMuraokaらは、エッチング反応で生成する過剰な亜硝酸イオンを、過酸化水素水を用いて除去する手法により、エッチング特性を制御する方法を開発した。[1] しかし、等方性選択エッチングの反応系は複雑であり、場合によっては、エッチング反応そのものが全く進行しないということもある。

我々は、この等方性選択エッチングをマイクロマシーニングに広く適用するために、そのエッチング特性の制御を、亜硝酸塩水溶液を添加することによって行なう方法を試みたので報告する。

＜2．実験方法＞

等方性選択エッチング液によるエッチング特性を評価するためのテストサンプル（図1）を、通常の半導体プロセスにより試作し用いた。パターンサイズは、ライン幅20～50μm、トレンチ幅30～50μm、長さ1800～2000μmである。

エッチング液は、49wt%フッ酸、69wt%硝酸および99．5wt%酢酸を、容量比1：3：8で混合したものを用いた。

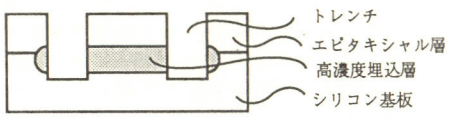


図1．テストサンプル断面模式図

エッチング液のモニター方法は、エッチング液中に浸漬された白金電極と金電極との異種金属極間電位差をエレクトロンメータで測定する手法とし、エッチングは、電極間電位差が、常に一定となるように添加液（1M亜硝酸カリウム水溶液）を加えながら行った。

エッチング形状の評価は、へき開後、断面のSEM観察により行った。

なお、エッチングは室温で行ない、エッチング液をマグネティックスターラーにより撹拌した。

＜3．結果＞

エッチング液(1.2L)に添加液（1M亜硝酸カリウム水溶液）を加えていったときの、白金-金電極間電位差の変化は、図2の通りである。白金-金電極間電位差が、常に0mVとなるように添加液を加えながらエッチングを行ったところ、テストサンプルの高不純物濃度の埋込層のみが選択的にエッチングされた。

なお、添加液の添加を行なわずに、いわゆる処女液でエッチングを試みた場合には、エッチングは全く観察されず、また、添加液を加え過ぎた場合には、選択性のないエッチングが観察された。

亜硝酸イオンが過剰に発生する場合の制御[1]と異なり、半導体センサプロセスのように、高不純物濃度の被エッチング部が微小であり、従って亜硝酸イオン濃度が低い、ないしは皆無な場合であっても、等方性選択エッチングの制御法を電気化学的に行なえることが分かった。

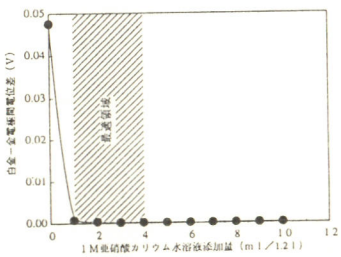


図2．亜硝酸塩の添加による電位変化

1) H.Muraoka, T.Ohhashi, and T.Sumitomo,"Controlled Preferential Etching Technology," in H.Huff and O.R.Burgess,eds., *Semiconductor Silicon*, (Electrochemical Society, Princeton, NJ 1973).

2H26

シリコンウエハの電解エッチング

（職訓大、 国立リハビリ研） °渡部精一， 青柿良一， 八尾板仁， 山内 繁

Electrochemica Etching Process

S.Watabe, R.Aogaki, M.Yaoita*, S.Yamauchi* (The Inst.Vocat.Train., *Natl.Rehab.Center)

［目的］電子デバイスの発展は同時にシリコンの微細加工技術の発展を促した。その結果、初期において主流であった溶液中での湿式エッチング法は加工上の不確定性が大きいために、その座を現在では気相中のドライプロセスに明け渡している。一方、こうして培われた微細加工技術を生かして従来の機械加工による製品に替わる超微細加工製品を作りだそうとの機運が高まってきている。溶液中での加工はその物質移動速度の大きさから気相中での加工より加工速度において優れており、この点で数10ミクロン程度の深さで掘り下げる必要の多いこれらの加工において、再度湿式エッチングが取り上げられるようになってきた。そこで、ここではシリコンウエハの電気化学的湿式エッチング過程の解明を目指して、その溶解機構の基礎的検討を行ったので報告する。

［実験方法］試料としては（100）面からなるP型シリコンウエハを所定の形に切り出し作動極とし、対極には白金板を用いた。照合極としてはルギン管を介した銀／塩化銀電極を用いた。エッチング浴としては、40wt%カ性カリ溶液を用いた。エッチングは臨界孔食電位を越えて一定電位ステップを加えることにより行った。

［結果］図1にアノード方向に電位操作を行った時の電流－電位曲線を示す。マイナス側の電流は水素発生、プラス側の電流はシリコンの溶解に対応している。図2に、このときのコール・コール プロット示す。小半円は酸化皮膜の溶解に対応し、大半円はシリコン下地の溶解に対応している。

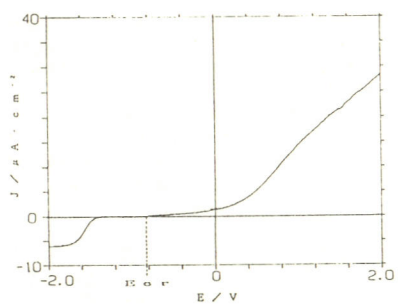


図1．電流－電位曲線

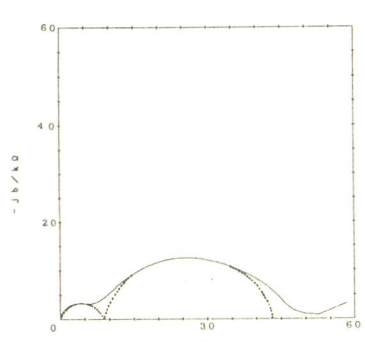


図2．コール・コール プロット

2H27

微小白金電極の電解エッチング加工

（職業訓練大・埼玉工大*・国立リハ研**）○青柿良一，久米智*，内山俊一*，矢尾板仁**，山内繁**

Electrochemical Etching for a Micro Platinum Electrode

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

1．目的

電子デバイス製造技術に端を発した微細加工技術への関心は、新しい駆動装置の開発やセンサの微小化など多方面の応用を目指す方向へ向かっている。ところで、我々は従来から白金黒を電極として用いる各種酵素センサ（ＥＥＥセンサ）の開発を行なってきた。それと平行して、これらのセンサの微小化を行なうべく、白金表面のエッチング技術の開発や白金黒の析出形状の制御や密着性向上技術の開発を行なってきた。水溶液中での白金の電解エッチングでは、その操作が極めて容易といった利点とともに、介在するイオン種によりそのエッチング形状を様々に制御出来るという特徴がある。そこで、ここでは電極表面の高機能化を目指し、主として硝酸イオン＋塩素イオン系エッチング液を用いてエッチング効率と表面形状の関係を検討したので報告する。

2．方法

エッチングにおけるイオン種の役割を調べるために、硝酸イオン，塩素イオン等からなるエッチング液を調製した。腐食試験を除いて、電解エッチングには50μｍφの白金線をガラスキャピラリーに封じ、先端を研磨して同一の面積を持った電極を製作して使用した。エッチング終了後、硫酸酸性溶液中でサイクリックボルタンメトリーを行なわせ、水素吸着高さを求めることによって電極表面積の増加率を評価するとともに、ＳＥＭによる表面形状観察を行なってエッチング面の評価を行なった。

3．結果

図１は、各種イオン溶液中９０℃で２時間白金を放置した後、その重量減を測定することで行なった腐食試験の結果である。腐食においては、塩素イオン，硝酸イオンの他に水素イオンが重要な役割を果たしている。一方、図２における６０℃での定電流パルスを用いた１２時間の電解エッチングの結果では、これらのイオンは必ずしも共存する必要はなく、電気化学的溶解において補助的役割を果たしていることが知れる。そしてエッチング形態には多様なものが出現する。図３はその一例である。

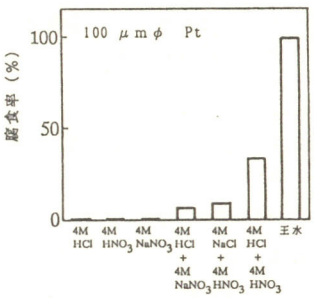


図１ 各種溶液の腐食効果

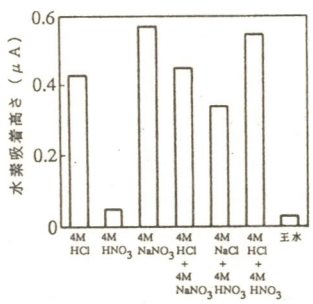


図２ 各種溶液中でのエッチング効果

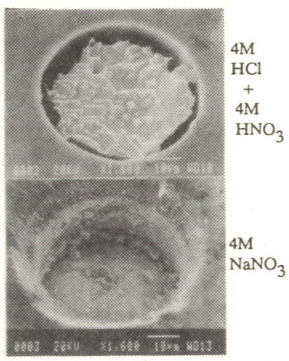


図３ エッチング形態の例

2H28

Ni－TiO_2分散めっき皮膜の光電気化学的キャラクタリゼーション

○高橋忠昭、阿部一浩、吉原佐知雄、佐藤栄一（宇都宮大工）

Photoelectrochemical Characterization of Ni－TiO_2 composite film

T. Takahashi, K. Abe, S. Yoshihara, E. Sato (Utsunomiya Univ.)

1．緒言

分散めっき法によるNi－Ti_2O_3複合電極の光電気化学的挙動については目黒らにより既に報告されている。[1]そこで我々は種々の条件においてNi－Ti_2O_3分散めっき皮膜を作製しその光電流－電位特性の違いにより分散めっき皮膜におけるTi_2O_3の分散状態を評価する事を試みた。

またＡＦＭ（原子間力顕微鏡）による表面評価も同時に行った。

2．実験方法

2-1 電解条件

めっき浴はワット浴(Table.1(a))を用いめっきの下地基板には0.5mm厚の無酸素銅板を用いた。平均粒径 0.7μmのルチル型Ti_2O_3をめっき浴に10~100g/dm³ 懸濁した。そしてスターラーによる攪拌下、定電流電解法にてNi－Ti_2O_3複合皮膜を作製した。電解条件をTable.1(b)に示す。

2-2 光電流－電位曲線の測定

めっき皮膜の光電流－電位曲線測定は次のように行った。電位はポテンショスタットを用いアノードスイープした。対極には白金電極を用い参照電極には銀・塩化銀電極（Ag／AgCl）を用いた。測定セルには光学窓を有するH管を用いた。電解液には0.1M硫酸水溶液を用い、あらかじめ45分間窒素を吹き込んで溶存酸素を除去してから測定を行った。光源にはXeランプを用い、チョッパーで断続光として試料に照射しロックインアンプにより光電流を検出しＸ－Ｙレコーダーに記録した。変調周波数は75Hz一定とした。

Table.1(a) Composition of basic bath

$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	225g/dm³
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	45g/dm³
H_2BO_3	30g/dm³
TiO_2	10~100g/dm³

Table.1(b) Plating condition

Temperature	50℃
Solution pH	4
Agitation	Mec. Agit.
Counter Electrode	Pt coated Ti
Current density	1~5A/dm²
Quantity of electricity	36C

2-3 皮膜表面及び断面の観察

めっき皮膜の表面及び断面の観察をＳＥＭ及びＡＦＭ(Digital Instruments, Nanoscope Ⅱ）により行った。

3．実験結果及び考察

めっき浴中のTi_2O_3の懸濁量の違いによって光電流－電位曲線に違いが生じた。その結果を Fig.1に示す。Ti_2O_3の懸濁量10g/dm³ の皮膜において-0.07V(vs Ag/AgCl)より光電流が生じ始めその後大きなピークとなった。Ti_2O_3の懸濁量50.100g/dm³ の時はピークはさほど顕著に現れなかった。このような懸濁量による違いは皮膜中のTi_2O_3の含有量の違いによるものだと考えられ、Ti_2O_3の懸濁量50.100g/dm³ のものは皮膜内部中にかなりTi_2O_3が分散されているためTi_2O_3自体が抵抗となってしまうため光電流が減少すると考えられる。また、一度増加した光電流が+0.08V付近で減少するのは皮膜表面にニッケルの不働態皮膜が形成されるためであると考えられる。またTi_2O_3の懸濁量50.100g/dm³ のものにはカソーディック光電流が観測された。このことは皮膜表面に部分的にｐ型特性を有するサイトがあるためと考えられる。またその後の光電流の増加に対してもTi_2O_3の分散量の影響が見られた。Fig.2 に電流密度を変えて電析した時の光電流－電位曲線を示す。電流密度が 1A/dm² のものが一番大きなピークを示し、電流密度が大きくなるにしたがってピークが小さくなっている。このように電流密度の違いによっても光電流－電位曲線に違いが見られた。このことは先に述べたTi_2O_3の添加量の違いのときと同様にめっき皮膜中のTi_2O_3の含有量の違いによるためであると考えられる。 Fig.3にアノード分極後のめっき皮膜のＡＦＭ像を示す。この様に光アノード分極後はめっき表面が溶解を起こしていることがＡＦＭにより観察された。

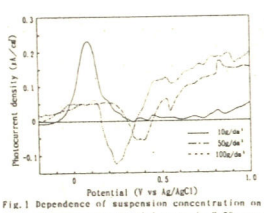


Fig.1 Dependence of suspension concentration on photocurrent-potential curve in H_2SO_4 aq.sol.

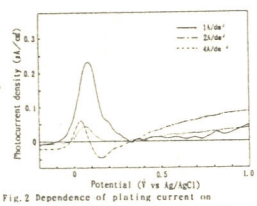


Fig.2 Dependence of plating current on photocurrent-potential curve in H_2SO_4 aq.sol.

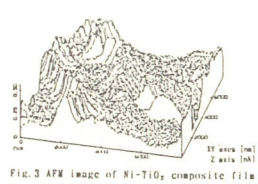


Fig.3 AFM image of Ni-TiO_2 composite film after anodization at 1V(vs Ag/AgCl)

4．引用文献

1)目黒真作，高木修，外島忍，金属表面技術，31，191(1980)

2H29

多層系における水素透過挙動の解析

（京大原子エネルギー研）　尾形幸生，作花哲夫，岩崎又衛

Hydrogen Permeation through Multilayered Materials

Y.OGATA, T.SAKKA, and M.IWASAKI　(Inst. of Atomic Energy, Kyoto Univ.)

1．目的　前報で拡散が律速の条件での二層材料中における一次元非定常水素透過挙動の数値ラプラス逆変換を用いる解析法について報告した[1]．しかし，実際に水素透過試験に用いられる試料では三層以上が現実的な状況となっている．本報ではこの解析法を二層以上の多層系に拡張する．

2．方法　多層系の一次元拡散方程式を無次元化後，濃度一定の境界条件でラプラス変換により解く．

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \alpha_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial X_i^2} \qquad 0 \leqq X_i \leqq \delta_i \qquad (i=1,n) \quad (1)$$

ラプラス変換形での各層における濃度は，

$$\bar{C}_i = g_i e^{\sqrt{p/\alpha_i}X_i} + h_i e^{-\sqrt{p/\alpha_i}X_i} + \frac{1}{p}(A_i X_i + B_i) \qquad (2)$$

ここで係数g_i，h_iは境界条件より決まる定数である．

これらの像関数を細野の方法[2]により数値逆ラプラス変換して原関数を得る．

$$f(\tau, a) = \frac{e^a}{\tau}\sum_{n=1}(-1)^n \mathrm{Im}\left[F\left(\frac{a+(n-0.5)\pi j}{\tau}\right)\right] \qquad (3)$$

3．結果　二層系においては初期条件でのA$_i$,B$_i$ および解の係数g$_i$,h$_i$がpの関数として容易に求まり，そのまま数値逆変換できた．しかし三層以上の系では陽にそれらの係数を pの関数として求めることが困難になり，境界条件から得られる連立方程式の組を解いて係数を決定することになる．pとτには1:1の対応がないので，ひとつの時間τにおける濃度Cを求めるのに(3)式の各n値毎に複素数の係数の組g$_i$,h$_i$ を計算する必要がある．この係数とp=(a/τ)+j{(n-0.5)π/τ}から近似逆変換像関数を求め，(3)式から原関数のひとつの級数項が得られる．この操作を適当な n値まで繰り返して所用の原関数の値が得られる．

このようにして計算した濃度計算は，二層の場合に可能な，係数を直接求めてから逆変換を行う方法によって得られる結果と一致した．五層系における水素濃度分布の経時変化の一例を図１に示す．水素移動下流側で定常濃度分布達成の遅れの様子が再現される．この手法を使うことによって物性が既知の基板上に複合した薄膜層など，単独では測定困難な試料中の物質移動挙動の解析が可能になる．ただし条件によってはg$_i$，h$_i$を求める際の係数行列が特異に近くなり解が得られず，改善が必要である．

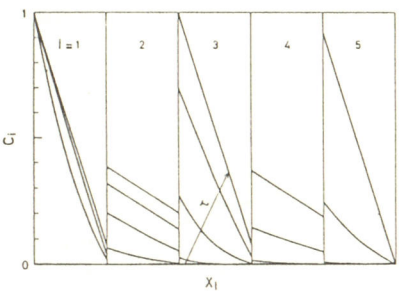


図１　五層材料中での濃度分布の経時変化
時間：τ = 0, 0.16, 0.41, 1.0, 6.5
条件：γ =0, k$_1$=k$_2$=k$_3$=k$_4$=5,
δ$_1$=δ$_2$=δ$_3$=δ$_4$=δ$_5$=1,
α$_1$=α$_3$=α$_5$=1, α$_2$=α$_4$=5.

文献
1) 尾形，作花，岩崎：電化58回大会要旨集，3C13，84 (1991).
2) 細野敏夫：Bit, 15, 1158 (1983).

I 会場

シンポジウム・地球環境，エネルギー問題と電気化学

1I07～1I32

2I01～2I26

特 1107

化合物半導体を用いる湿式太陽電池

（岐阜大学・工学部）　上野康定

Photoelectorochemical cells employing compound semiconductors

Y. Ueno (Gifu University)

1．　はじめに

化石燃料の大量消費による環境汚染の深刻化に伴って，太陽光を直接電気エネルギーに変換できる太陽電池の開発が注目されている。p-n接合をもつ固体太陽電池に加えて，半導体／Redox電解液／対極より構成される湿式太陽電池も過去十数年にわたり研究が続けられている。ここでは，化合物半導体を光電極に用いる湿式太陽電池にしぼってその発展過程を述べる。

2．研究の経過と現状

1972年，本多－藤嶋らによるn-TiO_2光アノードを用いた水の光分解の成功以来，太陽光波長分布により適合した禁制帯幅(Eg)をもち，化学的に安定な半導体光電極が広く模索されたが，半導体それ自体の光溶解を避けることはできなかった。しかし，Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体光電極で構成された電池，n-CdS or CdSe/Na_2S, S, NaOH/対極，に光照射すると，半導体の空間電荷層における電荷分離で生じた正孔は溶液界面に向かい，そこでS^{2-}を酸化し，電子は半導体バルク，導線，負荷を経て対極に至りそこでS_x^{2-}を還元してS^{2-}に戻すので，正味の電解液の組成変化を伴わずに太陽光を電気エネルギーに変換できることがわかった。このような再生型の電池は1976～1977年にかけて箕浦，Wrighton, Heller, Millerらによってほぼ同時に提案された。この種の電池では，半導体/電解液の接合による空間電荷層の形成が容易であるため，単結晶に限らず多結晶電極でもかなりのエネルギー変換効率が期待できる。Table 1にⅡ-Ⅵ族のほかⅢ-Ⅴ及びⅠ-Ⅲ-Ⅵ族系の化合物半導体電極を用いた湿式太陽電池の代表的な作動特性を示す。

このような高い電池性能を維持するために，CdX/S_x^{2-}系を中心に電解液と電極の両面から接近が試みられてきた。溶液化学の立場から，Lichtらは，ポリ硫化物系電解液を安定させているOH^-の存在が可視光吸収の増大，Redox電位の負への移行などの阻害要因となることを指摘している。また，電極反応に一見無関係なアルカリ金属イオンが，その水和水を介して，アニオンと$M^+\cdot\cdot OH^-\cdot\cdot\cdot H^+\cdot\cdot A^-$の会合体を形成し，酸化される種の移動を抑制するので，水和水分子の少ない$Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$の順にアノード反応を促進して，電池寿命の増加に影響を及ぼすと結論している。ポリ硫化物中に浸したCdSe電極は，その重量減少が検知されなくても，その表面でSe^{2-}とS^{2-}の交換が起こりCdS層を形成して正孔の移動を妨げるので，電解液に微量のSeを添加してこれを防ぎ長期安定化させる試みがHellerらによって行われている。光電極のPhoto-etchingは，表面反射率の減少，表面付近の再結合中心の除去に有効であるが，演者らは光溶解時の反応サイトの選択性や粒界部の微細構造についても研究を進めている。GaAs電極のRu^{3+}溶液への浸せき処理は，Ru^{3+}が表面準位に強く化学結合して再結合過程が起こり難い位置に準位をずらすことで電池特性を改善しているが，これは，他の組み合わせにも適用できる。これらの成果をふまえた低コストの湿式太陽電池の開発が，今後，期待される。

3．　安価な光電極材料の開発

演者らは，これまでにCdSeやⅠ-Ⅲ-Ⅵ族系の化合物半導体の均一沈澱反応による合成や電析法による半導体被膜の形成など簡便な方法を用いた安価な多結晶光電極材料の開発とこれらの光電気化学的評価を行ってきた。例えば，Cd^{2+}，と$SeSO_3^{2-}$を含む水溶液を加熱して生成したCdSe前駆体粒子を加圧成形して焼結するか，生成粒子を導電性基板上に電気泳動析出させた被膜を焼結して光応答性の高い電極を作製しており8～3.5%のエネルギー変換効率を得ている。同様な手法を，太陽光波長分布に最も適合したEg(1.5eV)をもつCu-In-S系の３元化合物半導体の合成に適用し，Cu^{2+}，In^{3+}，及び$S_2O_3^{2-}$を含む水溶液系の[Cu]/[In]を適宜調節することで，カルコパイライト型の$CuInS_2$とスピネル型の$CuIn_5S_8$，$CuIn_{11}S_{17}$をつくりわけての合成にも成功した。このようにして得た$CuIn_5S_8$焼結多結晶光電極では，亀裂を導入しやすい単結晶電極にくらべて数倍高い変換効率～3.5%を達成しており$CuIn_{11}S_{17}$についても同様な結果を得た。また，CuをAgで置換して合成した$AgInS_2$にSeを加えて焼結することにより，高度の配向性をもち，顕著な光応答性を示す$AgInS_{1.8}Se_{0.2}$の４元のカルコパイライト相 を得ている。

水溶液からの導電性基板への化合物半導体被膜の電析は，複雑な装置を要せず相対的に少ない出発物質を用いて光電極の作製が可能であり，その成果は固体太陽電池にも転用できるので興味深い。とくに，高い光応答性が報告されたいる$CuInSe_2$に対しは，構成元素からの長時間にわたる溶融成長以外に合成が困難なため，いくつかの接近が行われている。演者らは，構成元素を硫酸塩の形で含む単純な水溶液から定電位電解によりカルコパイライト型の$CuInSe_2$被膜が析出する条件を明かにし，さらに，浴中にゼラチンを添加することにより密着性の良い被膜を得ている。しかし，この種の膜中にはpとnの伝導型を示す結晶粒が混在しており，その光電流は両者の光電流の差し引き結果として現れるので，比較的低い値となる。それゆえ，今後伝導型の制御についての検討が必要である。このほか，溶融塩からのCdSeの電析やSeO_2^{2-}含む硫酸酸性水溶液中へのCd板の浸せきによるCdSe被膜の形成などによっても光応答性の高い電極を作製し評価を行っている。

4．むすび

環境保全に適合して電気エネルギーを供給できる湿式太陽電池は，電解液組成の適正化に加えて，光腐食，半導体表面でのイオン交換，再結合中心の抑制などの問題を個別的に解決し，光電極の低コスト化を目指して研究されてきたが，まだ，実用化されていない。このため，溶液層を含む電池構成の簡易化，半導体の長期安定化，および高エネルギー変換効率の達成に対して，将来，画期的な工夫が求められよう。

Table 1 Efficient liquid junction solar cells

semiconductors	Ill mW/cm²	Isc mA/cm²	Voc V	F.F.	Eff. %	References
n- CdSe (Hot pressed)	64.2	12.1	0.76	0.50	7.1	Heller et al.(1979)
n- CdSe (Hom. ppt.)	50.0	16.0	0.60	0.42	8.0	Ueno et al. (1987)
n-$CdSe_{0.65}Te_{0.35}$ (0001) face	93.7	22.2	0.79	0.69	12.7	Licht (1985)
n- GaAs (100) face	95.0	23.0	0.71	0.70	12.0	Parkinson (1978)
n-$CuInSe_2$ (Melt grown)	98	52.0	0.49		12.0	Razzini (1986)
n-$CuInS_2$ (grain size 1-2mm)	89	14.8	0.55	0.44	4.0	Cahen et al. (1985)
n- $CuIn_5S_8$ (Hom. ppt.)	100	16.1	0.40	0.53	3.4	Ueno et al. (1989)

1I09

透明な導電性超微粒子を施した新型シリコン太陽電池の高効率化

大阪大学　基礎工学部および有機光工学研究センター　○津田　亮、寺坂　永、八重真治、中戸義禮、坪村　宏

Improvement of n-Si solar cells of a new type by using transparent conductive ultrafine particles

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

1．最近、地球環境問題が重要視され、クリーンなエネルギー源として太陽電池が注目されている。現在、その実用化には作製コストの低下と効率の向上が大きな課題となっている。我々は、5nm程度の超微細な金属アイランドをつけたn型シリコン(n-Si)半導体を用いる新しいタイプの太陽電池(図1参照)を開発し、研究を行ってきた[1]。この新型電池は、構造が簡単であること、大きな開回路光電圧(Voc)を示すことなどの利点を持っている。前回、白金アイランドの代わりに透明な導電体である酸化インジウムをアイランド状につけ、金を透明導電膜として、金属アイランドを透明とすることの効果が現われることを報告した[2]。今回は金の代わりに光透過度の高い酸化インジウム錫(ITO)を透明導電膜として用いて、太陽電池特性をさらに向上させることができたので報告する。

2．単結晶n-Siを電極にし、10mMの$InCl_3$水溶液中で-1.0V～-1.5V vs.SCEの電圧をかけ、Inをアイランド状に電着した。ついで、酸素気流中で熱処理を行いInをIn_2O_3とした。この上に、電子ビーム蒸着法によりITOを45度の入射角で180nm厚に蒸着した。さらに、水素気流中350℃で１８分間熱処理を行い、電池とした(図１)。太陽電池特性は、擬似太陽光(AM1.100mWcm^{-2})を照射して測定した。

3．図２に主な太陽電池特性を示す。金の代わりにITOを透明導電膜に用いた電池(a,図１)では、金を用いた電池(b)に比べ閉回路光電流(Jsc)が28.5mAcm^{-2}と大きく増大し、7.5%という変換効率が得られた。また、H_2PtCl_6を水素還元することにより得られる白金アイランドをつけた電池(c)に比べ、電池(a)のJscは３８％大きかった。これらの結果は、ITO膜およびIn_2O_3アイランドの光透過性が良いという利点をはっきり表している。しかし、電池(a)のVocは0.44Vとあまり大きくない。これまでの研究によれば、この型の太陽電池が大きいVocを示すのは、高いバリアの形成、ならびに半導体表面の大部分(アイランドのついていない部分)が不働態化され、表面キャリア再結合が少なくなることによる。電池(a)のVocは作製後日が経つにつれて徐々に増加し、10日から14日後に最大となった。これはSi表面での自然酸化膜の成長によるものと推察される。以上のことから、(a)のVocが小さいのはSi酸化膜の形成が不充分であるためと考えられる。現在、アイランド作製後の熱処理条件を検討し、0.5Vを超えるVocが得られている。

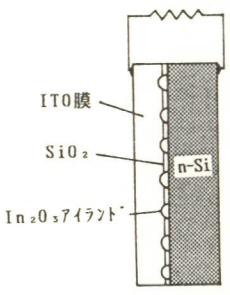


図１．太陽電池の構造

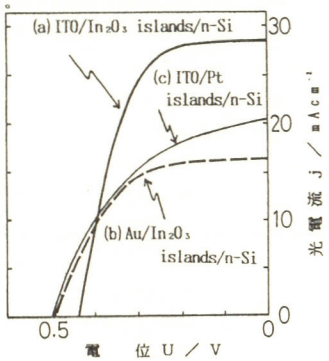


図２．太陽電池特性

1) Y.Nakato,et al.,Jpn.J.Appl.Phys.,28(1989)L261　2)三由,津田,八重,中戸,坪村,電気化学第58大会要旨,1H29(1991)

特 1I10

湿式太陽電池と太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換

大阪大学　有機光工学研究センター、基礎工学部合成化学科　中戸　義禮

Photoelectrochemical Solar Cells and Solar-to-Chemical Energy Conversion

Yoshihiro NAKATO　Research Center for Photoenergetics of Organic Materials,　Osaka University

1．序

最近、太陽エネルギーの変換では、高効率化とともに、コストの大幅な低下が最重要課題となっている。半導体電極を用いる光電気化学セル（湿式太陽電池）は、多結晶膜などの安価な半導体材料を利用できるので、将来有利になる可能性が高い。また、太陽エネルギーを貯蔵・運搬の可能な化学エネルギーに変えるという特長もある。

半導体は太陽光をよく吸収し、電荷分離の効率も高い（～100%）という特長を持つ。湿式太陽電池では、光で生じた電子・正孔が半導体表面で電子移動反応を起こす必要があり、ここを巧く制御することが高効率・高耐久性を得るには重要である。

2．有効な半導体電極の条件

ｱﾉｰﾄﾞ分極されたn-型半導体電極上で正孔が反応する場合を考えてみよう。次の条件が必要である。

1.安定性（腐食・溶解が起こらない）。

2.高ｴﾈﾙｷﾞｰ効率（伝導帯、価電子帯の表面ｴﾈﾙｷﾞｰがそれぞれ還元反応、酸化反応のﾚﾄﾞｯｸｽ電位にﾏｯﾁしている）。

3.高い反応速度（触媒能が高い）。

p-型半導体では電子が反応に与るが、同じ条件が必要である。これらの条件をすべて裸の半導体が充たすことはまずなく、普通、半導体電極の修飾（金属薄膜、高分子、有機金属錯体などの被覆）が行われる。しかし、これでも、1-3の条件をすべて充たすことは容易でなく、何をどのように修飾するかについて深い検討が必要である。

3．これまでの研究例

これまでに報告された主な湿式太陽電池の例を表１に、また、光電気化学セルを用いた光→化学変換の例を表２にまとめる。ほとんどの場合、単結晶半導体が使われているが、相当に高い効率が得られている。今後は、これらの結果を基に多結晶材料などへの展開が期待される。

表３に最近注目されている半導体電極を用いた炭酸ガスの光電解還元について幾つかの例をまとめる。ﾒﾀﾝ、ﾒﾀﾉｰﾙなどの有用な有機物が得られ、電流効率も高いものがある。しかし、エネルギー効率が低く、太陽エネルギーの変換としてみた場合にはまだ初期的段階にある。

4．有効な半導体電極の探索

n-FeS_2(ﾊﾟｲﾗｲﾄ)はE_g 0.95eV、大きい光吸収係数をもち、資源が豊富なので、有望である。現在のところ、表面準位の制御が困難で、光電圧が小さい。n-RuS_2はE_g 1.2eV、安定で、光酸素発生を起こす。Ruは高価である。

最近我々は超微小な金属ｱｲﾗﾝﾄﾞで修飾したn-Si電極が上記の３条件をほぼ充たし、理想的な電極となることを見つけだした。これからの発展が期待される。

表１　主な湿式太陽電池

半導体電極	対極	ﾚﾄﾞｯｸｽ系（溶媒）	効率(%)
n-Si	ITO	DMF/DMF$^+$(ﾒﾀﾉｰﾙ)	14.0
n-Si/Pt island	Pt	HBr/Br_2(水)	14.9
n-Si/Li·MgO/Pt	Pt	〃	13
n-GaAs(Os-modified)	Pt	Se^{2-}/Se_2^{2-} (1M NaOH aq.)	15.0
n-WSe_2(photoetched)	Pt	I^-/I_3^- aq.	14
n-$CdSe_{0.65}Te_{0.35}$	Pt	S^{2-}/S_n^{2-} aq.	12.7

DMF: ｼﾞﾒﾁﾙﾌｪﾛｾﾝ

表２　光電気化学セルによる主な太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換

半導体電極	対極	反応	効率(%)
n-TiO_2	Pt	$2H_2O \rightarrow 2H_2+O_2$	0.4-1(*)
p-InP/Rh-H alloy	--	$2H^++2e \rightarrow H_2$	13.3(**)
n-Si/Pt island	Pt	$2HI \rightarrow H_2+I_2$	7
p-Si/n-pin-pin (a-Si)/Pt	RuO_2	$2H_2O \rightarrow 2H_2+O_2$	2.93
pin-pin-pin a-Si /Pt	〃	〃	5
p-Si/n-(a-Si)/Pt	Pt	$2HI \rightarrow H_2+I_2$	10.8

(*) 0.5V のbias下。(**) 水素発生電位のシフトより計算。

表３　半導体電極による二酸化炭素の光電解還元

半導体電極	修飾法	溶媒	生成物(電流効率)
p-Si	Pdｺﾛｲﾄﾞ,導電高分子膜	水	$HCOO^-$(70-80%)
	有機錯体	〃	CO(95%)
p-GaP	裸	水	$HCOO^-$(4.8% max.70%)
	Pb付着	〃	$HCOO^-$(48%)
	裸	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｶｰﾎﾞﾈｰﾄ	CO(50%), ｼｭｳ酸
	Au,Zn,In付着	〃	CO(100%)
p-GaAs	裸	水	ﾒﾀﾉｰﾙ(7-80%),60μAcm^{-2}
	ﾆｯｹﾙｻｲｸﾗﾑ	〃	CO(71%)
p-InP	裸	水	$HCOO^-$,HCHO,CH_3OH(合80%)
	裸, Zn	非水	CO(Zn修飾で100%)
	ｷﾞ酸ﾃﾞﾋﾄﾞｹﾞﾅｰｾﾞ	水	$HCOO^-$
p-CdTe	裸	水	$HCOO^-$, CO(80%)
	〃	DMF(5%水)	CO(70%)
p-$Cu_2O \cdot xH_2O$	〃	水	ﾒﾀﾉｰﾙ(100%)
p-CuO	〃	水	ﾒﾀﾝ
p-a-SiC	〃	水	ﾒﾀﾉｰﾙ(15-17%)

特 1117

高効率太陽電池と光発電

名古屋工業大学　電気情報工学科　　梅　野　正　義

High Efficient Solar Cells and Photovoltaic Power Generation

Masayoshi UMENO,　Nagoya Institute of Technology

1）まえがき

地球環境問題が、クローズアップされ、エコノミー中心の２０世紀文明から、２１世紀のエコロジー重点文明の幕開けがなされようとしている今日、太陽エネルギーを中心とするクリーンエネルギー技術こそ、”病める地球”の窮状を救う技術開発の最重要課題となりつつある。太陽光発電技術開発の推進する意義とその重要性をまとめると次のようである。

(1)太陽光発電は未来の恒久的電気エネルギー資源である
(2)地球規模的自然環境のクリーン化
(3)地域偏在性が無く、入力エネルギーが無料である
(4)電気エネルギーという最も便利なエネルギー形態

太陽電池という半導体ハイテク技術による光発電の開発により、石油エネルギー依存度が一国のセキュリティをおびやかす時代にピリオドを打つべき時代が始まろうとしている。

2）高効率太陽電池の必要性

太陽エネルギーは未来永劫のエネルギーである。この永遠のエネルギーを世界の基幹エネルギー源とするためには、あらゆる場面において使用できる状態を実現する必要がある。さらに将来的には海洋、砂漠、また宇宙を利用した大規模な発電システムが構築されると考えられる。

特に、わが国のように国土が狭隘な地域においては、太陽電池を設置するために専用のスペースを確保することは難しく、ビルや住宅の屋上という限られた空間を利用しなければならない。また、宇宙空間において発電するためには、打ち上げ費用が非常に高いため重量当たりの発電量が多い必要があり、効率が高いことが不可欠である。しかも、大量の発電を行なうためには低コスト化をも実現しなければならない。

このように太陽エネルギーを基幹エネルギーとして位置付けていくためには、低価格で効率が著しく高い太陽電池が不可欠である。

3）超高効率太陽電池の開発

(1)研究開発の位置付け

１９７４年に発足したサンシャイン計画での太陽光発電については、その実用化を図るため、太陽電池、インバータ等の周辺機器、これらを利用した総合的なシステムについて研究開発が推進されてきた。太陽電池に関しては多結晶シリコン、アモルファスシリコンを中心に、その低コスト化を実現するための研究開発が行なわれてきた。この結果、太陽電池の価格はサンシャイン計画発足当初には２０００００円／Ｗ程度であったものが現在では６５０円／Ｗにまで低下した。今後の一層の低コスト化を進める必要があるが、普及促進策とも相俟って２０００年に太陽光発電の実用化を図るという目標の実現に見通しが得られてきた。

他方、サンシャイン計画を取り巻く情勢は、世界的なエネルギー需要の増加、ＯＰＥＣ諸国への依存度の高まりなどエネルギー問題が今後顕在化する可能性が高まっていること、エネルギー政策と密接な関連を有する地球環境問題への関心の高まり、新素材など先端技術分野の進展など大きく変化してきている。そして、２０１０年から２０年頃を目標とする中期的課題として、「化合物半導体分野等の材料技術の進展が太陽電池の変換効率向上の新たな可能性を示唆しており、これらを用いて現状の２倍程度の変換効率を実現する超高効率太陽電池の開発について、基礎研究開発から応用面までの総合的研究開発を推進する」ことが提示された。

（２）開発の現状

超高効率太陽電池の開発は、２０００年に研究室レベルで変換効率を現状の２倍程度にすることを目標に昨年度スタートした。開発は新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）から太陽光発電技術研究組合（ＰＶＴＥＣ）に依託して行われている。また、基礎的な研究については大学、電子技術総合研究所の支援を受け、産学官の緊密な連携の下で研究が行なわれているが、学術的な基盤作りと独創的な研究及び人材の養成においては、大学に大いに期待されている。

具体的には、結晶系太陽電池（単結晶シリコン、Ⅲ Ⅴ系化合物）および薄膜系太陽電池（アモルファスシリコン、カルコパイライト）について研究が進められており、現在、その目標を達成するために必要な技術の洗い出しとそのフィージビリティについて、基礎研究をもとに検討が行なわれている。表１参照。[1)]

講演では、これら高効率太陽電池と光発電の諸課題について述べてみたい。

表１　太陽電池の変換効率の現状と理論限界

材　　料	理論限界（%）〔集光時〕	到達効率（%）〔集光時〕
単結晶Si	２５～３０〔～３４〕	２４.２〔２７.５〕
多結晶Si	２０～２２	１７.３
GaAs	～２７〔～３４〕	２５.７〔２９.２〕
InP	～２６	２２.０
GaAs / GaSb ４端子タンデム	～３４〔～４１〕	〔３５.８〕
GaAs系 / Si ４端子タンデム	３８～４０〔４５～４７〕	〔３１〕
a-Si（シングル）	～１５	１２.３
$CuInSe_2$	１７～１８	１４.１
CaTe 薄膜	１８～２０	１３.１
a-Si / $CuInSe_2$ ４端子タンデム	～２０	１５.６
a-Si / 多結晶Si ４端子タンデム	～２０	１５.０

1):第２回高効率太陽電池ワークショップ予稿集（電気学会半導体電力変換技術委員会　主催）（１９９１年７月）

1I21

薄層型レドックス温度差電池の高温動作

(*1サンタマリア大学（ブラジル），*2東北工業技術試験所） レイナルド・S・ゴンサルベス*1、°池庄司民夫*2

Operation of Thin Layer Thermo Cell at High Temperature

Reynald S. Goncalves*1 and Tamio Ikeshoji*2(*1Federal University of Santa Maria, Brazil,*2Government Industrial Research Institute, Tohoku)

序　これまで、可溶性のレドックス対を用いた温度差電池を開発してきた。これらは、熱起電力は高いが、全体としての熱効率は低い。一般にこのようなゼーベック効果を利用した直接熱電変換系では、温度差を大きくするほど熱効率は温度差に比例して上昇する。そこで、ステンレス製の耐圧セルを用いて１００℃以上の温度と２０℃の間で動作させた。

方法　図１のようなステンレス製の２個のアンビルの間に白金電極およびそれを分離する厚さ１mmのテフロンスペーサーをセットし、そのスペーサーに開けた直径５ mmの孔に$K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$あるいは$FeCl_2/FeCl_3$のレドックス対を含む水溶液を満たした。レドックス対の濃度比はコンピューター解析と実験で確かめられた最適濃度比の１：１[1,2]とした。セルは、水平（上加熱、下加熱）あるいは垂直に置いた。

結果・考察　図２（白抜き）に３種類の配置における0.4 M $K_4Fe(CN)_6$/ 0.4 M $K_3Fe(CN)_6$の場合の端子電圧および最適負荷での出力密度を温度差の関数として示した。高温側電極の温度を１５０℃以上にすると大きな起電力が観測されるが、室温に戻してもこの起電力は０にならず、レドックス対が分解している。最大の出力は図３のように22 W/m²であった。高濃度、高温度差、および対流が強く起こる垂直電極のため、これまでの最大の出力（0.4 M/0.4 M、温度差５０ K）の７倍となった。しかし、より高濃度の0.8 M/0.8 Mでは、内部抵抗の増大のためむしろ出力は落ちた。イオンペアーの形成と考えられる。

1) T.Ikeshoji, S.Kimura, F.N. Bravo de Nahui, and M.Yoneya, J.Electroanal. Chem., 296,19 (1991). 2)T.Ikeshoji, F.N. Bravo de Nahui, S.Kimura, and M.Yoneya, J.Electroanal.Chem.(In press).

$FeCl_2/FeCl_3$では、温度を上げても分解せずに、起電力は可逆に変化するが、図２（黒記号）に示したように１５０℃以上では起電力が減少する。そのため、内部抵抗は$K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$の場合より小さく、0.8 M/0.8 Mの濃度で9 W/m²であった。この場合も濃度をこれ以上大きくすると内部抵抗の増大のため出力は落ちた。

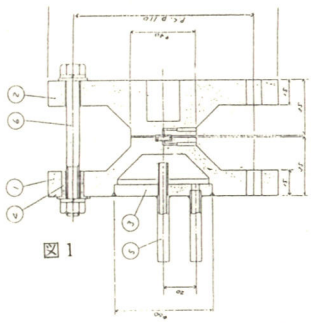
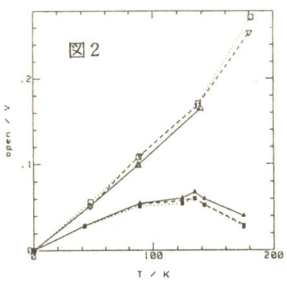
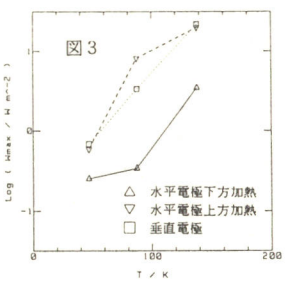


図１





1I22

光励起半導体を用いるポリビニルアルコール水溶液の分解

（名古屋工業大学・アラバマ大学*・東京大学**）°加藤民彦・佛願保男・呂 文献*・藤嶋 昭**

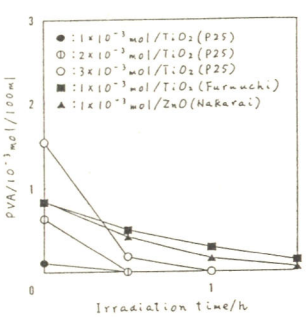
Photoelectrochemical Decomposition of Aqueous Polyvinyl Alcohol on Semiconductors

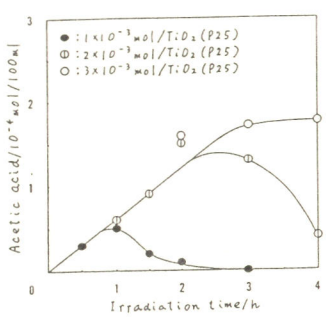
(Nagoya Inst. Technol., Univ. Alabama*, Univ. Tokyo**)°T. Kato, Y. Butsugan, B. H. Loo*, A. Fujishima**

1．織布工業で、製織性をよくするため、たて糸にのり付が行われている。のり剤にポリビニルアルコール(PVA)が多くの場合に使われていて、製織後、のりぬき工程からPVAを含む水が排出される。そこで、排水中のPVAを浄化する処理が必要となる。すでに、TiO_2の光触媒を用いたPVA処理の特許（東芝、'83）とPVAはケトンに変化するという報文（西本ら、'85）がある。本研究は、TiO_2の光励起界面で起るPVA水溶液の分解について、反応の詳細を明らかにしようとするものである。

2．PVAはナカライ社の重合度2000を用いた。半導体粉末は日本アエロジル社P25 TiO_2、フルウチ社99.99% TiO_2、ナカライ社特級品ZnOを用いた。水に、PVAのモノマー換算mmol量を溶解し、半導体粉末1 gを懸濁し、100 ml液を試料とした。酸素100 ml min^{-1}を通気しながら、100 W高圧水銀灯の光をパイレックスガラス容器壁を通して照射した。液温は水浴温度(23 ℃)に保った。PVAの分析はヨード呈色法を用いた。水中の生成物はガスクロマトグラフ装置（大倉理研801L）で分析した。

3．PVA（重合度2000）水溶液(70 °Cで溶解)にTiO_2またはZnOを懸濁し、酸素雰囲気で半導体を光励起して、PVAの分解を観測した。同時に、水中に酢酸が生成し、さらに酢酸が分解することを観測した。PVAの分解の速さは、用いた半導体の種類で異なり、P25 TiO_2（アナターゼ型）が最も速く、ナカライZnO、フルウチTiO_2（ルチル型）の順序であった。TiO_2 P25を使った場合のPVAの分解および酢酸の生成と分解に対する光照射時間の関係を図に示す。PVA水溶液にP25 TiO_2を懸濁した場合、PVAがTiO_2に対して吸着を起したと見られる結果を観測した。PVA水溶液100 mlに対しP25 TiO_2 1 gを懸濁した場合、溶したPVA 1 mmolでは、TiO_2を懸濁した後の水に溶存するPVAは0.11 mmolであった。2 mmol PVAでは0.64 mmol, 3 mmol PVAでは1.54 mmolであった。このことはP25 TiO_2の比表面積が53.2 $m^2 g^{-1}$と大であることと（フルウチTiO_2は2.50 $m^2 g^{-1}$）に関係すると考えられた。TiO_2に吸着したPVAは、光励起されたTiO_2の界面で分解して、酢酸を生成したことがわかった。酢酸も比較的速く分解して二酸化炭素まで酸化されたと考えられた。酢酸の分解を調べて、ホルムアルデヒドの生成を検出した。





1I23

グラファイト担持・酸化物修飾白金電極によるアルカリ性溶液中のメタノール陽極酸化

北海道大学触媒化学研究センター ・ ○P. C. Biswas, 延与 三知夫

Anodic oxidation of methanol on graphite-supported metal oxide-modified Pt electrodes in alkaline solutions

P. C. Biswas, M. Enyo ・ Catalysis Research Center, Hokkaido University

実験方法：白金あるいは白金を種々の方法で修飾した電極を用いるメタノールの電解酸化については多くの研究が報告されている。また白金を金属酸化物あるいは混合酸化物で修飾したものを電極とするメタノールの酸化についてもいくつかの報告がある。前に我々は In+Pb の混合酸化物や Perovskite系金属酸化物 ($La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$)がこの反応に対する白金の活性を増加させることを報告したが[1-3]，その活性はまだ不十分である。

メタノールの電解酸化に際してはＣＯ類似の自己被毒物質が生成することが知られている。他方、金属酸化物上に担持した金の超微粒子が気相でのＣＯの酸化に極めて高い活性を持つことが報告されている[4]。それで本研究では白金の修飾に金属酸化物（例えば Fe_2O_3）を用いること、および酸化物に金を担持したものを用いることがメタノールおよびＣＯの陽極酸化に有効であるかどうかを調べた。

実験結果：グラファイト担持・Fe_2O_3-金修飾白金電極はグラファイト担持白金電極よりもメタノール陽極酸化に高い活性を持つことが観測されたが（図１）、再現性は良くない。目下、活性および再現性を高めるための電極調製法などを検討中である。

1). T.Ohmori, Y.Nodasaka and M.Enyo, J.Electroanal. Chem., 281 (1990) 331.

2). P.C.Biswas, T.Ohmori and M.Enyo, J.Electroanal. Chem., 305 (1991) 205.

3). P.C.Biswas and M.Enyo, J. Electroanal. Chem., in press.

4). M.Haruta, N.Yamada, T.Kobayashi and S.Iijima, J. Catal., 115 (1989) 301.

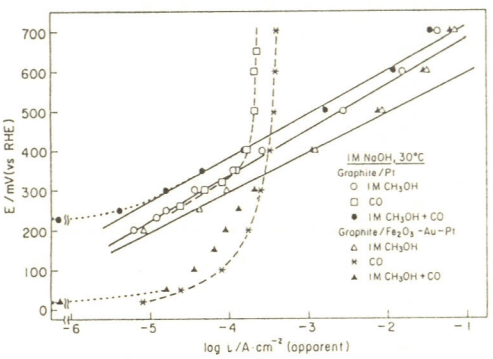


Fig.1. Tafel plots of oxidation c.d's. of CO, CH_3OH and CO + CH_3OH on a graphite/Pt and a graphite/Fe_2O_3-Au-Pt electrode.

特 1I24

PHOTOELECTROCHEMICAL UTILIZATION OF SOLAR ENERGY

R. MEMMING
INSTITUT FÜR SOLARENERGIEFORSCHUNG, SOKELANTSTR. 5, 3000 HANNOVER 1, FRG

Introduction

During the last decade, there have been efforts in many laboratories around the world to develop photoelectrochemical systems based on semiconductor materials for the utilization of solar energy. Photoelectrochemical systems are in principle applicable for solar energy conversion into electrical energy, as well as for the production of a chemical fuel. More recently photoelectrochemical methods have also been applied for the degradation of organic waste and for the synthesis of valuable chemicals. Hundreds of papers on photoelectrochemical systems and reactions have been published. In the present paper the state of the art in the field of photoelectrochemical solar energy conversion is analysed.

a) Electrochemical Photovoltaic Cells

In principle there are three types of photovoltaic devices: (i) pn-photocells (ii) Schottky type cells and (iii) regenerative photoelectrochemical cells, the first two types being pure solid state devices. The basic properties are identical for solid/solid junctions and solid/liquid junctions. In all three cases the current-voltage behavior of the cells is given by

$$j = -j_0 \left[\exp\left(-\frac{e\,U}{n\,k\,T} \right) - 1 \right] + j_{ph}$$

in which j_o is the saturation current of a reversely polarized diode, j_{ph} the photocurrent and U the applied voltage. The physics and accordingly the differences between these cells are described by j_o. In the case of pn-junction the current is determined by injection and recombination (minority carrier device) whereas for a Schottky - junction (semiconductor/metal) j_o is given by the thermionic emission model (majority carrier device). Most solid/solid junctions applied so far consist of pn-junctions. Semiconductor/metal junctions were not really applicable because only very low photovoltages have been obtained. This result is due to the fact that nobody succeeded to produce high barrier heights at such a junction, although the technique of producing cells is very simple. Most scientists explained the low barrier height by Fermi level pinning at the interface.

In the case of semiconductor/liquid junctions minority as well as majority carrier devices have been produced. The barrier height could be varied over a large energy range (comparable to the bandgap) without having any problems such as Fermi level pinning. A variety of systems have been extensively studied. Conversion efficiencies comparable to those of pure solid state devices have been obtained. There are a number of cases where the efficiency is entirely determined by the properties of the semiconductor such as diffusion length of minority carriers, doping etc. The principles of photoelectrochemical cells and results as obtained with various systems will be given.

b) Production of Chemical Fuels

In principle it would be much more interesting to produce directly a chemical fuel by photoelectrochemical methods rather than electricity. Many attempts have been made to produce hydrogen by photoelectrolysis of H_2O. The most difficult process is the oxidation of H_2O which is a four-electron step. So far photoelectrolysis of H_2O was only achieved with few large bandgap semiconducting oxides. In other cases anodic decomposition instead of H_2O -oxidation was the major process. Various strategies have been developed to overcome this problem. One way is the search for semiconducting transition metal compounds which possess valence bands derived from transition metal d-states. Some of these materials show good stability and O_2-formation has been observed. Another approach is to catalyze this process. The research in this field is still in an early stage and much fundamental research is still required. The problems of catalysis will be discussed in detail.

Hydrogen has been successfully produced by photoelectrolysis of H_2S and halides. In some cases high quantum efficiencies of up to 30 % have been requested. Many basic investigations concerning the fixation of CO_2 and the production of a useful hydrocarbon are presently under way.

c) Water Detoxification

Besides the production of electricity and fuel, photoelectrochemical reactions at semiconductors can also be used in other solar energy applications such as e. g. water detoxification.. The destruction of toxic halogenated hydrocarbon in waste water is a problem of growing importance in our industrial society. It has been shown that semiconductor particles can be used as photocatalysts which are capable of inducing the complete mineralization of many of these hazardous compounds. Mechanistic studies will be presented which have been carried out to investigate the potential use of concentrated solar illumination as the source of irradience in those photocatalytic systems.

1I28

種々の金属を担持した ZnS 超微粒子を用いる CO_2 の光触媒還元

（大阪大学工学部）○前田幸太郎、森脇　洋、井上博史、米山　宏

Photocatalytic Reduction of CO_2 at Various Metal-Loaded ZnS Microcrystallites

K. Maeda, H. Moriwaki, H. Inoue and H. Yoneyama (Faculty of Engineering, Osaka University)

1．我々は以前に、超微粒子化された ZnS を用いることにより最高 24% の量子効率で CO_2 が還元されてギ酸が生成することを明らかにした。[1] 本研究では、種々の金属を ZnS 超微粒子に担持した後、CO_2 還元を行うことによりギ酸生成の量子効率に及ぼす担持金属の効果について検討した。

2．文献1と同様の方法で調製した ZnS 超微粒子コロイド溶液 3.8 mlを石英セルにいれ、そこに 2×10^{-4} M $Me(ClO_4)_2$ (Me= Cd, Pb), $AgClO_4$ もしくは $NiNO_3$ を 0.2 ml 添加した。ホールスカベンジャーとして 2-プロパノール 0.32 ml(1 M) を加え、気相を Ar 置換した後、30 分間 Hg ランプ光($\lambda > 270$ nm) を前照射した。その後、気相を CO_2 置換し、再び 280 nm 干渉フィルターを通した Hg ランプ光を 1 時間照射した。生成物は HPLC および GC により分析した。

3．表1は、種々の金属 (5×10^{-6} M) を 30 分間前照射することにより担持した ZnS 超微粒子を用いて CO_2 の光触媒還元反応を行ったときの還元生成物と酸化生成物の量子効率を示している。いずれの場合も還元主生成物はギ酸であった。また、酸化生成物はアセトンであった。ギ酸生成の量子効率については、Cd を担持したときに最も高くなった。Pb, Ag, Ni を担持した場合にはギ酸生成の量子効率はあまり変化しなかった。

ZnS 超微粒子は 430 nm 付近にアニオン空孔での再結合に起因する蛍光ピークを示すが、各金属イオンを添加したときの 430 nm における ZnS 超微粒子の蛍光強度の変化を表2に示す。この表より、Cd^{2+} イオンを添加したときに最も強く消光されたが、Ag^+, Ni^{2+}, Cu^{2+} イオンを添加しても蛍光強度はあまり変化しなかった。これらの結果は、アニオン空孔部での金属の析出がギ酸生成の量子効率の向上に関与していることを示唆している。

表1．種々の金属を担持した ZnS 超微粒子を用いる CO_2 の光触媒還元[a)]

担持金属	量子効率 / %			
	HCOOH	H_2	HCOOH + H_2	アセトン
Cd	32.5	5.0	37.5	42.0
Pb	13.9	2.8	16.7	20.8
Ni	10.0	8.4	18.4	17.0
Ag	10.7	3.4	14.1	16.4
Cu	4.9	1.7	6.6	8.3
なし	15.2	7.3	22.5	21.7

a) 添加した金属イオン濃度：5×10^{-6} M
金属担持のための前照射時間：30 分

表2．金属イオンを添加したときの ZnS 超微粒子の蛍光変化

	I/I_0[a)]		I/I_0
Cd^{2+}	0.16	Ni^{2+}	0.86
Pb^{2+}	0.28	Cu^{2+}	0.96
Ag^+	0.92		

a) $I/I_0 = \dfrac{\text{(金属イオン添加後の蛍光強度)}}{\text{(金属イオン添加前の蛍光強度)}}$

文献

1) H. Inoue, T. Torimoto, T. Sakata, H. Mori and H. Yoneyama, Chem. Lett., 1483 (1990).

1I29

酸化錫透明導電膜を電極として用いた炭酸ガスの電気化学還元（Ⅱ）

九州工業大学　工学部　°白土　竜一、本郷　一隆、愛甲　禎久、野上　暁一

Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on SnO_2 Transparent Conductive Film Electrodes

R.Shiratsuchi, K.Hongo, Y.Aikoh, G.Nogami (Kyushu Institute of Technology)

酸化錫透明導電膜を電極として用いた場合の炭酸ガスの還元は、酸化錫膜自身が、還元され、その表面状態に応じて、炭酸ガスの還元生成物に違いが生じることが、測色による電解還元中の電極表面のその場観察や電解後の電極表面のＸＰＳ測定により明らかとなった。図1は、0.1M Na_2SO_4, pH=4, V=-1.2(V) vs.SCEで長時間電解時における H_2と CO_2 の生成速度と還元による電極表面の色変化のその場観察の結果である。　電極表面状態の変化は、５つの過程に分割できる。　図2は、CO_2 の電解還元を上記条件下18時間行なった場合の SnO_2表面のSEM 写真であり、こうした電極自身の還元による劣化の状況を示したものである。　また、還元前後のＸ線回折の結果は、主に、(200) 面強度の低下を示した。　このことは、(200) 面優先配向膜が、化学的還元に対して弱いことを示唆している。

この電極表面状態の変化に対する反応機構は、HCOOH への通常の炭酸ガス還元反応に、次の２つの反応を加えることにより説明できる。　電解初期（図1の領域１，２）において、電極表面の吸着水素 H_{ad}により表面が還元される。

$$SnO_2 + 2H_{ad} \rightarrow SnO + H_2O \qquad (1)$$

こうして得られたSnO は、炭酸ガス還元により吸着した$HCOOH_{ad}$ と反応してSn金属となる。　このとき、表面のSnO_2の結晶は、崩壊すると共に、COが発生する。（図1の領域３，４）

$$HCOOH_{ad} + 2H_{ad} + SnO \rightarrow CO + Sn + 2H_2O \qquad (2)$$

最終的には、Sn金属が表面に表れる。（図1の領域５）

以上の電極表面状態の変化は、その電流－電位特性にも影響を与える。　図3は、上記条件下で、各時間電解後の試料に対する、スイープ速度60s/V での電流－電位特性の結果である。　-0.8V 付近のピーク電流は、電極表面の還元反応の進行により、大きくなると共にブロードになる。　図4は、ポテンシャルスイープ法により、電解前と電解12時間後における、電位のスイープ速度とこのピーク電流の関係を示したものである。　図の傾きが、電解前後で異なることは、CO_2 の拡散や吸着に関する現象を反映したものであると思われる。

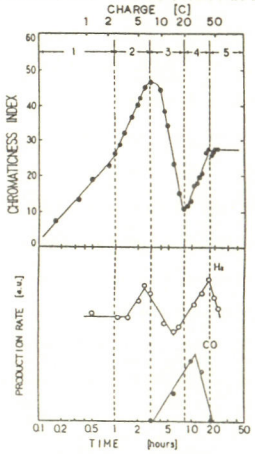


図1．電極表面の色変化と CO, H_2生成速度と電解時間の関係

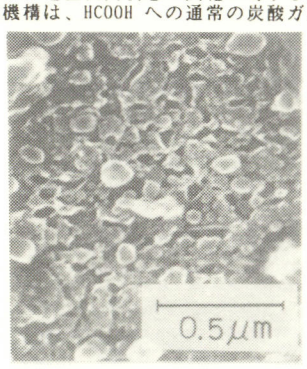


図2．18時間電解後のSnO_2電極表面のＳＥＭ写真

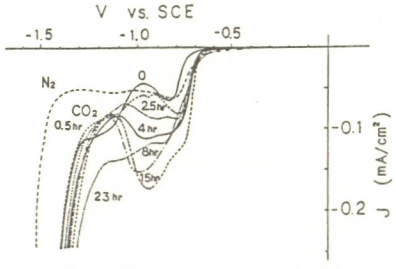


図3．電流－電位特性の電解時間依存性

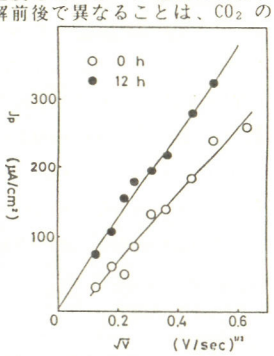


図4．電位のスイープ速度とピーク電流の関係

1130

生物電気化学反応による CO_2 固定

（熊本大・工）○谷口　功、広瀬安由利、冨永昌人

CO_2 fixation using bioelectrochemical reactions.

I. Taniguchi, A. Hirose, M. Tominaga (Kumamoto Univ.)

1．炭酸ガスの化学的固定化は地球環境の保全の観点から大きな期待が寄せられているが、加えて、CO_2 固定化を含む選択的合成の観点からも興味深い。例えば、光合成細菌の還元的カルボン酸サイクルでは 1 サイクル当たり 4 分子の CO_2が固定化される化学反応が酵素反応的に進行している。本研究ではフェレドキシンの電極反応と酵素反応を組み合わせて、還元的カルボン酸サイクルの生物電気化学的モデル化反応を試みた。

2．フェレドキシンはホウレン草の葉から取り出し精製して（A_{420}/A_{270}≒0.5）用いた。　フェレドキシンの電極反応には In_2O_3 電極を用いた。フェレドキシン-$NADP^+$-リダクターゼ（FNR: EC 1.18.1.2）や、リンゴ酸酵素（ME: EC 1.1.1.40）などはシグマ社より購入したものを用いた。酵素触媒反応についての生物電気化学的評価には主にサイクリックボルタンメトリーを用いた。

3．フェレドキシンは微量のポリ-L-リジン存在下、In_2O_3電極などの機能性電極を用いると可逆な redox 波を与える。Redox 電位は約 -0.6 V (vs. Ag/AgCl)で、その電位から自然界での還元反応に対する電子供与体としての機能が理解される。

フェレドキシンの電極反応を FNRおよびその酵素反応の基質（補酵素）である $NADP^+$の共存下で行うと、触媒電流が観測される（Fig. 1）。この触媒電流は、従来、FNR の電子移動メディエイターとして用いられてきたメチルビオローゲンを用いた場合に比べてはるかに大きく、フェレドキシンのメディエイター機能がメチルビオローゲンより優れていることが認められた。

FNR および $NADP^+$に加えて、NADPH を補酵素とする酵素反応として例えば、ME，ピルビン酸および炭酸ガスを共存させると、さらに大きな触媒還元電流が認められ（Fig. 2）図中のサイクルに従って、CO_2 が固定されるリンゴ酸生成反応が進行した。イソクエン酸デヒドロゲナーゼ（ICDH: EC 1.1.1.42）を共存させて同様にケトグルタル酸に CO_2が導入固定化されるイソクエン酸生成反応も進行する。いずれの反応もメチルビオローゲンをメディエイターにする場合よりも反応速度がはるかに大きく、還元的カルボン酸サイクルの生物電気化学的モデル化の一例として評価できる。

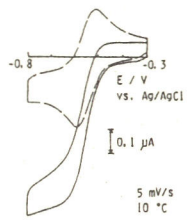


Fig. 1　Cyclic voltammograms of 81 μM Fd at In_2O_3 electrode in the absence (---) and (——) of 0.5 U/ml FNR and 0.1 mM $NADP^+$ in tris-HCl buffer solution (pH 7.5) with 0.33 M NaCl and 5 μM D-L-lys (mw. 3,600).

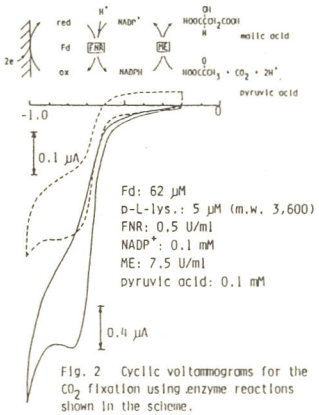


Fig. 2　Cyclic voltammograms for the CO_2 fixation using enzyme reactions shown in the scheme.
---- : no CO_2, —— : with CO_2.

1131

非水溶液中でのＣＯ₂の接触電解還元に関するボルタンメトリックな検討

（埼玉工大工）　○手塚　還、岩崎政和、矢島龍彦

Voltammetric study on electrocatalytic reduction of CO_2 in nonaqueous solutions

M.Tezuka, M.Iwasaki, T.Yajima (Saitama Inst. Techn.)

1．CO_2 の電解還元に対してある種の遷移金属錯体が接触作用を示すことは以前から報告されており、そこでは錯体がCO_2 への電子移動の仲立ち（メディエータ）としての役割を果していると考えられてきた。このメディエータとCO_2 との電子移動過程を検討する場合にはプロトン付加などの後続過程の影響が比較的少ない非水系を用いた方が好都合と考えられるが、実際に電気化学的手法を用いて定量的解析をおこなった例は必ずしも多くない。ここではサイクリックボルタンメトリ(CV)を用いてCO_2 への電子移動過程について検討した結果を報告する。

2．メディエータとしてテトラフェニルポルフィン(TPP) およびそのフェニル基のパラ位に置換基を導入したもののコバルト（II）錯体を用いた。CVはおもにグラッシーカーボン(GC)を作用電極とし、溶媒にはHMPA,DMFなど、支持電解質にはテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート(TBABF₄)を用いて、SCE を参照電極として測定した。

3．CoTPP はアルゴン雰囲気下でCVを測定すると-0.8V および-1.9V 付近に各々可逆な一電子還元波を与える。そこへCO_2 ガスを通じると一段目の波は還元、再酸化とも影響を受けないが、二段目の波は還元電流が増加し、再酸化ピークは消失した。図１にアルゴンをベースに種々の濃度に調製したCO_2 ガスを通じたときのCoTPP のCVの変化の様子を示す。CO_2 濃度が増加するにつれて第二波の還元電流(i) もしだいに増大している。CoTPP の各段の還元は Co(II) → Co(I)，Co(I) → Co(0)に対応するので，i の増加は Co(0) + CO_2 → Co(I) + CO_2^- の反応に基づく接触電流であることが示唆される。このことを確かめるためにCO_2 が存在しないときのピーク電流(i_d)に対するi の比が通気ガス中のCO_2 分圧および電位掃引速度にどのように依存するかを検討し、結果を図２にまとめた。i/i_dがあまり大きくない範囲ではそのCO_2 分圧と掃引速度に対する依存性は典型的な接触電流の特徴を示している。溶液中のCO_2 濃度を測定することにより図２中の破線の傾きから上述の電子移動過程の速度定数を算出でき、これに対するTPP のフェニル基上の置換基の効果について現在検討をおこなっている。

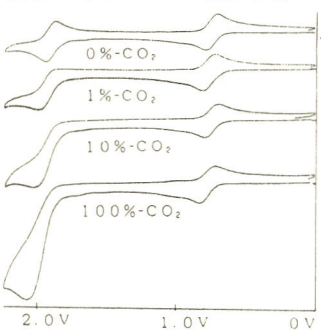


図１．CO_2 存在下でのCoTPP のサイクリックボルタモグラム
0.1M TBABF₄-HMPA
50mV/s，GC

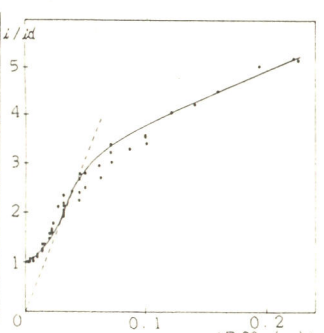


図２．i/i_d のCO_2 分圧および電位掃引速度依存性
0.1M TBABF₄-HMPA
1mmol/l Co-TPP，GC

1I32

種々のCo(II)TPP－アミン錯体固定化電極の調製とCO₂電解還元活性の検討

北大触媒化学研究ｾﾝﾀｰ、北大獣医* ○後口　隆、荒又　明子、数坂昭夫*、延与三知夫

Preparation of Co(II)TPP-amine complex fixed electrodes and their activities for CO_2 reduction

Takashi Atoguchi, Akiko Aramata, Akio Kazusaka*, and Michio Enyo
(Catalysis Research Center, Faculty of Veterinary Medicine*, Hokkaido University)

緒言：GC(ｸﾞﾗｯｼｰｶｰﾎﾞﾝ)表面に化学的に結合させたﾋﾟﾘｼﾞﾝを橋掛け配位子として、これをCo(II)TPPに配位させることにより調製した電極(CoTPP/py/GC)が、橋掛け配位子なしに直接GC表面にCo(II)TPPを吸着させることにより調製した電極(CoTPP|GC)よりも、ﾘﾝ酸buffer中でのCO₂電解還元に対して高い活性と選択性を示すことをこれまで報告してきた[1]。今回は、この橋掛け配位子の触媒活性に及ぼす効果を検討することを目的として、橋掛け配位子の異なる電極(CoTPP/pyM/GCおよびCoTPP/pipM/GC、図２参照)を調製し、これらの活性をCoTPP/py/GCのそれと比較した。

実験：CoTPP/pyM/GCおよびCoTPP/pipM/GCの調製法はCoTPP/py/GCの場合[1]とほぼ同様であるが、橋掛け配位子である4-ｱﾐﾉﾒﾁﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝおよび4-ｱﾐﾉﾒﾁﾙﾋﾟﾍﾟﾘｼﾞﾝのGC上への固定化はそれぞれの5%ﾍﾞﾝｾﾞﾝ溶液中で室温で行った。電極表面のｷｬﾗｸﾀﾘｾﾞｰｼｮﾝ、電気化学的測定法、および生成物の分析法は既報[1]のとおりである。以下電位はSCEに対して示した。

結果と考察：CoTPP/pyM/GCとCoTPP/pipM/GCの表面は、拡散反射FT-IRｽﾍﾟｸﾄﾙおよびUV-VISｽﾍﾟｸﾄﾙの観測の結果から、それぞれGC-CO-NH-CH_2-pyCoTPPおよびGC-CO-NH-CH_2-pipCoTPPの様な構造であることが確認された(図２)。これらの電極のArおよびCO_2飽和ﾘﾝ酸buffer中でのCV(ｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾓｸﾞﾗﾑ)をFig.1に示す。いずれの電極においてもCO_2を導入することによる還元電流の増加が観測されたが、還元電流の流れる電位はCoTPP/pyM/GCでE<-1.1 V、CoTPP/pipM/GCではE<-1.2 Vであった。一方、CoTPP/py/GCではE<-1.0 Vの電位領域で還元電流が観測された[1]。これらの電極をもちいてCO_2飽和ﾘﾝ酸buffer中で定電位電解を行ったときの、CO生成の電流効率(η_{CO})の電位に対するﾌﾟﾛｯﾄをFig.2に示す。この図から、これらの電極のうちCoTPP/py/GCが、より正側の電位で最も高いη_{CO}を示すことが明らかとなった。以上の結果から、橋掛け配位子の構造と電極の活性との関係を検討し報告する。

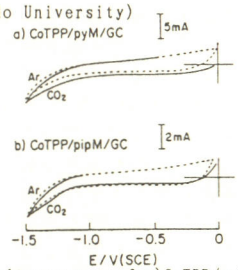


Fig.1 Cyclic voltammograms of a)CoTPP/pyM/GC and b)CoTPP/pipM/GC in phosphate buffer. Sweep rate = 20mV/sec. Room temperature.

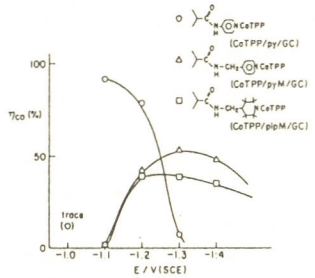


Fig.2 Plot of η_{CO} against potential.

1)T. Atoguchi, A. Aramata, A. Kazusaka, and M. Enyo., J. Electroanal. Chem., in press.

2I01

ウルトラマイクロ電極を用いた細胞内ボルタンメトリー（５）

CO_2濃度，光照射が植物内O_2濃度に与えるの影響

東北大学工学部　○末永智一・小池伸二・松本伯夫・内田　勇

Intracellular voltammetry with ultramicroelectrodes. (5). Influence of CO_2 concentration and light irradiation on intracellular O_2 concentration.

T.Matsue, S.Koike, N.Matsumoto, I.Uchida (Tohoku University)

１．単一細胞内でアンペロメトリーは，細胞内での化学反応を直接かつリアルタイムで捕らえる手法として有用である．このためには，先端径が数μm程度の電極を作製する必要がある．演者らはガラスキャピラリー内部に銀，炭素などの導電性物質を析出させることにより，この目的に合致した電極を作製し，単一細胞内での電気化学測定を行い[1]ハネモプロトプラスト内での酸素還元電流測定から光合成測定が行えることを示した．今回は溶液内総CO_2(主にHCO_3^-)濃度，光強度が細胞内O_2濃度に及ぼす影響を検討した．

２．電極は、先端部の外径が数μmのPt/カーボンリング電極を用いた．測定は，この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内に挿入し，電極電位を明らかに酸素還元の定常電流が観測される-550mV vs. Ag/AgClに固定して行った．溶液内総CO_2濃度は重曹を添加することにより変えた．光源には顕微鏡付属のハロゲンランプ(25 klx)を用いた．

３．溶液内総CO_2濃度を変えた場合の，光照射・消光による細胞内酸素還元電流の変化を図１に示した．CO_2濃度を増加させると光照射した際の還元電流増加が顕著であり，光合成が活発化していることが分かる．現在，詳細に関して検討している．応答挙動は光強度にも大きく依存した．応答挙動は迅速であるが，光強度が大きいときには電流値はピークを持ちその後定常値となるが，光強度が小さい場合にはピークは持たない．強光照射した場合は明反応→暗反応律速と変化するのに対し，弱光照射下では当初から明反応律速となっている．さらに，ヒル反応阻害型薬剤である3-(3',4'-ｼﾞｸﾛﾛﾌｪﾆﾙ)-1,1'-ｼﾞﾒﾁﾙｳﾚｱ（DCMU）を添加したところ，電流値は急激に減少し，酸素還元電流は観測されなくなった．その後光照射を行っても酸素還元電流は観測されず，DCMUにより完全に酸素生成が阻害された．

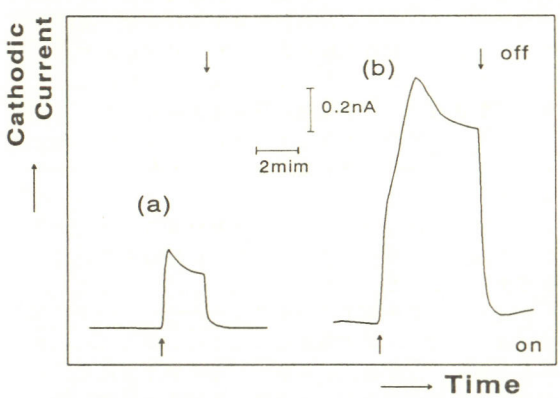


Fig. 1. Response of oxygen reduction current upon light irradiation (25 klx). HCO_3^- conc.: a, ca. 0.2 mM; b, 10 mM.

2I02

ジルコニア酸素ポンプ・ゲージを用いるNOの滴定

三神直人，金児紘征，泰松　斉（秋田大学）

Amperometric Titration of Nitric Monoxide in Inert Gases Using a Zirconia Oxygen Pump-Gauge

N. Mikami, H. Kaneko, H. Taimatsu (Akita Univ.)

1．目的：酸素イオン伝導体である安定化ジルコニアを用いた酸素ポンプ・ゲージを用いるとガスの酸化・還元滴定ができる。本研究ではNOの酸化還元滴定を試みる。還元滴定は定常状態に達するのに長時間を要する欠点があるが，H_2O添加による還元滴定の迅速化についても検討する。

2．方法：酸素ポンプ・ゲージは8mol%イットリア安定化ジルコニア管の2カ所の内側と外側に白金ペーストを焼き付け，それぞれを酸素ポンプ部，酸素センサー部としたもので800°Cに保持する。測定ガスはAr-197ppmNO混合ガスを用い，水添加の場合には，0°Cのトラップを通し飽和水蒸気圧(0.6%)を添加する。酸素ポンプ部で印加電流を制御して酸素を注入・排出し，酸素センサー部で酸素分圧を測定する。Ar-NOの直接滴定は，全圧P_T(atm)，滴定前のNO分圧$P_{NO}°$(atm)，滴定中のNO分圧P_{NO}(atm)，滴定前の酸素分圧$P_{O_2}°$(atm)，滴定中の酸素分圧P_{O_2}(atm)，系外からの酸素のもれm(mol·s^{-1})，ガス流速V(mol·s^{-1})，ポンプ電流I(A)とすると次のように表わすことができる。

$$P_{O_2} = P_{O_2}° + (P_{NO}° - P_{NO})/2 + (m + I/4F)P_T/V \qquad (1)$$

当量点はガスが完全燃焼してP_{O_2}が急激に変化するところなので，(1)式において$P_{O_2}=0$，$P_{NO}=0$としmが無視できるとすれば当量点電流I_{eq}と総酸素要求量TODの関係は次のようになる。

$$TOD = -P_{O_2}° - P_{NO}°/2 = I_{eq}P_T/4FV \qquad (2)$$

3．結果：Ar-197ppmNO混合ガスはI＝0mAではNOの不完全解離によりP_{O_2}は16.5ppmを示した。酸素を注入して酸化滴定するとP_{O_2}は徐々に増加し，1mAを超えると$P_{NO}° = P_{NO}$とした場合の(1)式に従い変化した。この条件下ではNO_2は生成しなかった。(1)式より$P_{O_2}° = 8.8$ppmとなった。逆に酸素を排出して還元滴定するとNOガスの緩衝作用によりP_{O_2}は徐々に低下し，−2.2mA～−2.3mAで急激に低下した。その値をI_{eq}として(2)式から求めたTODは115～120ppmであった。水を添加した場合としない場合のサイクリックアンペロメトリーによる滴定曲線の履歴を図1に示す。履歴幅を応答時間の尺度とすれば，水を添加すると応答時間が7倍以上短縮した。$P_{NO}°$は(2)式より水を添加しない場合で217～237ppm，水添加の場合で205～208ppmとなった。水の添加によりガスの緩衝能力が増加し，当量点における酸素ポンプの過電圧は0.3V以上低下した。このことにより，電流効率の低下が改善されたものと思われる。

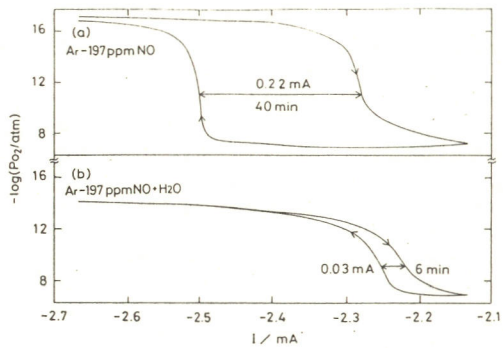


図1　Ar-197ppmNO混合ガスの滴定曲線　(a)水添加しない場合　(b)水添加の場合　流速：5.0×10^{-5}mol·s^{-1}，掃引速度：8.33×10^{-8}A·s^{-1}

2I03

酸化チタン（Ⅳ）薄膜の光触媒作用を利用した環境浄化の試み

東京大学工学部　°飯田　雅史、橋本　和仁、藤嶋　昭

Application of TiO_2 thin film for varitus photocatalytic reactions.

M. Iida, K. Hashimoto, A. Fujishima (The Univ. of Tokyo)

Ⅰ．目的

TiO_2は光照射下において強力な酸化力を示す光触媒として良く知られており、水の浄化、脱臭、殺菌などの応用が試みられている。TiO_2は生体に対し無毒で、また反応時有害なイオンが溶出しないのでクリーンなシステムとしての応用が期待できる。これまでの応用研究においては強い紫外線光源を用いて、その光触媒機能を利用するものであった。それに対し最近我々は、特に強い紫外光源を用いず、自然光下（室内光下）で反応を起こさせることを考えている。そのためには種々の材料上に広い面積でTiO_2薄膜が形成されている必要がある。本研究においてはこのような考えのもと、種々の材料に容易にかつ大面積で光活性の高いTiO_2薄膜を作製する手法を開発し、その応用を試みた結果について報告する。

Ⅱ．実験

種々の基板上へのTiO_2薄膜の作製法としてスプレー熱分解法、スピンコーティング法、ディップコーティング法を利用した。良質の膜ができる条件を探索し、その膜の紫外可視光吸収スペクトルを測定した。またこの様にして作製したTiO_2薄膜の自然光（室内光）下での光触媒能を測る一つの例として、金魚水槽中の石をTiO_2薄膜で覆い、水の濁化速度、石及び水槽の表面の汚染化度に対する影響を調べた。

Ⅲ．結果と考察

1．スプレー熱分解法を図1に示す。$TiO(CH_2COCH_2COCH_3)_2$ の0.05M のEtOH溶液を400℃前後に加熱した基板に噴霧し熱分解によって成膜させた。この場合、噴霧量や溶液濃度で膜厚の制御は容易である。この方法により、干渉色のある均質で密着力のある薄膜が得られ、成膜速度が遅いほど良質な膜質となった。またここで得られた干渉色をタイルなどの基板に装飾用に利用しても興味深いものが得られている。

2．ディップコーティングはゾルーゲル法に基づき$[(CH_3)_2CHO]_4Ti$/2N-HCl/EtOHゾルを濃度を変化させて使用した。基板をゾルに浸漬し、1.0m/mの速度で引き上げ室温乾燥でゲル膜にして電気炉で300-500℃に加熱、TiO_2膜を得た。この方法は複雑な形状の素材に薄膜をつけるには適している。

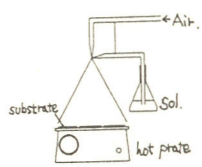


図1 スプレー熱分解法概要

3．スピンコーティング法（図3）は平面でのより均一な膜の作成に向いている。また引上げ－乾燥－加熱の繰り返しでも比較的安定な膜が得られるので膜厚を特に考慮する場合は有効であった。

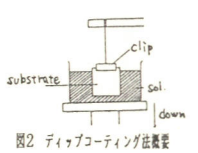


図2 ディップコーティング法概要

4．金魚水槽をTiO_2を0.3μm 程度処理した石と通常石を入れた2種類のものを用意し、光源に20W 蛍光灯を用い水の濁化、槽及び石の汚染度について効果を見てみた。通常石を入れたものは1週間後に藻の発生が認められたがTiO_2処理したものは3週間後迄は殆ど変化がなかった。水の透過率は濾過装置を用いているので大きな変化はなかったがTiO_2処理のものは比較的安定しているのに対し通常石のほうは穏やかに汚染が進行した。

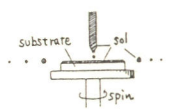


図3 スピンコーティング法概要

2104

地下水に含まれるNO_3^-の電気化学的分解除去に関する研究

（横浜国大工）　○岡崎　慎司、　朝倉　祝治

Electrochemical removal of nitrates in underground water

○ S.Okazaki, S.Asakura (Yokohama Nat. Univ.)

【目的】近年、地下水のNO_3^-による汚染が問題となっており、様々な除去法が提案されているが、いまだに確立されていない。

本来、NO_3^-は電気化学的に不活性とされているが、銅－アルミ合金であるデバルダ合金は局部電池による電気化学反応で NO_3^-を還元することが知られている。このことから銅は、NO_3^-のカソード反応材料として有効であることが予想できる。

本研究では、電極として銅を用い、NO_3^-の還元挙動と溶液のpH、電位の関係を調べ、硝酸塩除去法に関する基礎的知見を得ることを目的とした。

【方法】燐酸によって電解研磨を施した銅電極を用い、$NaNO_3$溶液を12時間定電位電解した。電極面積は$9.92cm^2$とした。溶液のpHは、酸及び緩衝液にて調節した。実験中系は、25℃、不活性雰囲気に保った。また還元生成物の濃度は、イオンクロマト、及び分光測定によって定量し、還元生成物の電流効率を決定した。

【結果】図1にpH=2.5における分極曲線と12時間電解した時の平均電流効率の関係を示す。これよりNO_3^-の還元反応によってNO_2^-とNH_4^+が生成し、pH=2.5の溶液においてはNO_3^-のNH_4^+への還元反応が主に起こっていると考えられる。分極曲線において限界電流の現れる-600mVまでは電解を行なった電位が負になるほどNO_2^-、NH_4^+に関する電流効率も高くなった。しかし限界電流の現れる電位よりさらに負の領域では、もはやNO_2^-、NH_4^+の電流効率は変化しないという結果が得られた。　次に図2にpH=9.8における分極曲線と12時間電解した時の平均電流効率の関係を示す。図よりpH=2.5の時と同様NO_3^-の還元反応によってNO_2^-、NH_4^+が生成しているがpH=9.8における電解では主にNO_3^-のNO_2^-への還元反応が起こっていることが分かる。-700mVから-900mVまではNO_2^-の電流効率が高く40%であり、NH_4^+の電流効率は10%である。しかし、-1000mV以降ではNH_4^+の電流効率が高くなり、-1600mVでは23%となる。一方、NO_2^-の電流効率は-1600mVでは9%と大きく減少した。このことから弱アルカリ性溶液中では弱酸性溶液の場合と異なり、電流効率が電位に強く依存すると考えられる。

以上の結果より、銅電極を用いたNO_3^-の還元反応は非常に高い電流効率で還元生成物を得ることができると同時にその挙動は電位及び溶液のpHに大きく左右されることが分かった。

よって、NH_4^+が主な還元生成物の場合はゼオライトを用いた処理、またNO_2^-の場合はエアレーションなどを補助プロセスとして用いることでNO_3^-の効果的な除去が可能であると考えられる。

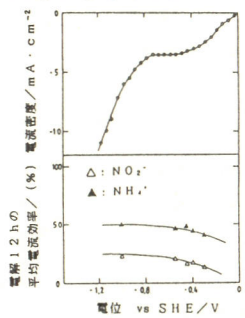


図1　pH＝2．5　における分極曲線と電流効率の関係

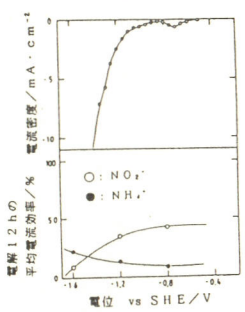


図2　pH＝9．8　における分極曲線と電流効率の関係

特 2I05

地球環境のためのガスセンサ開発

九大総合理工　山添　昇

Development of Gas Sensor for Global Environmental Protection

Kyushu University　Noboru YAMAZOE

1．はじめに

地球環境問題、特に大気汚染に関して、種々の産業、工場、自動車等から排出されている多様な環境汚染ガスが、大きな社会問題となっており、それらのガスの高感度、高選択な検出はますます重要となっている。表1に種々の環境汚染ガスをまとめて示した[1]。現在のところ、これらの汚染ガスのほとんどが大型で高価な分析機器によって測定されている。小型、安価で操作が簡単なガスセンサが、切望されており、半導体式、電気化学式、固体電解質式を中心に、開発が急がれている。ここでは、当研究室で研究中のいくつかのセンサを中心に、環境のためのセンサ開発について述べる。

Table 1. Global environmental problems and related gases

Environtal problems	Gases
Acid rain	SO_x, NO_x, HCl
Greenhouse effect	CO_2, CH_4, Fluorocarbon, N_2O, O_3
Ozone layer destruction	Fluorocarbon, O_3
Offensive odor	H_2S, NH_3

2．酸化物半導体ガスセンサ

半導体ガスセンサは、測定原理が単純でありながら、高感度であるので、可燃性ガスのガス漏れ警報器としてすでに広く普及している。半導体センサで、環境汚染ガスを検出するためには半導体材料の選択や表面修飾によりガス感度や選択性を持たせる方法がとられる。例えば、TiO_2系のNO_xセンサ[2]、S修飾SnO_2系[3]やV-Mo触媒を担持したZnO系素子[4]によるフロンガスセンサなどがある。我々は、悪臭の代表成分であるH_2Sについて、種々の表面修飾を行ったSnO_2素子について検討した結果、CuOを添加したSnO_2素子が高いH_2S検知特性を持っていることを見出した[5]。CuO(5wt%)-SnO_2素子の200℃、50ppm、H_2Sに対するガス感度（空気中の素子抵抗(Ra)と被検ガス中の素子抵抗(Rg)の比(Ra/Rg)）は、35000と非常に大きく、また、本素子は他の可燃性ガスに対してほとんど感度を持たず、H_2Sに対する優れたガス選択性を有していることがわかった。

一方、NO_xセンサについて、新しいセンサ材料の探索を行った結果、WO_3を用いた半導体センサがNOおよびNO_2に対して高い感度を示すことを見出した[6]。図1に本素子の80ppm NO_2に対する応答曲線を示すが、300℃において90%応答時間は約10秒と非常に速い。本素子は、NOに対してはNO_2の約1／5の感度を示すが、CO,CH_4,H_2にはほとんど感度がなく、NO,NO_2に対して高い選択性を持っている。

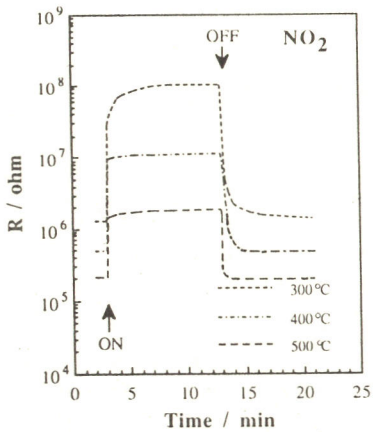


Fig. 1 Response transients of WO_3-based element to 80 ppm NO_2 at various temperature.

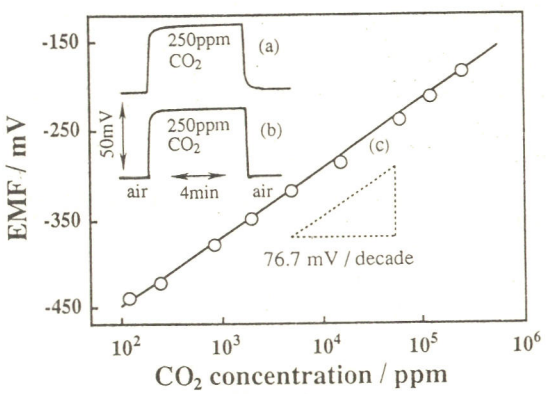


Fig. 2 Sensing performance of the element using Li_2CO_3-$CaCO_3$ (1.8:1) electrode at 550℃.
(a),(b) : Response curves to 250 ppm CO_2 in dry air (a) and in wet air (PH_2O=0.86 kPa) (b), (c): EMF vs. CO_2 concentration.

3．固体電解質ガスセンサ

環境汚染ガスセンサとしては、Na-β/β"アルミナやNASICON、LISICONなどの固体電解質と硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩などの副電極を組み合わせたNO_2[7],CO_2[8,9],SO_x[10]センサが報告されている。これらの副電極は、いずれも吸湿性の強い塩である場合が多く、水蒸気の共存下では使用できないものがほとんどである。我々は、このようなセンサの副電極を従来の単成分塩から多成分系とすることにより、水蒸気の影響を無くすることができるばかりか、応答特性に優れたCO_2センサが得られることを見出した[11,12,13]。図2にLi_2CO_3-$CaCO_3$ 2成分系電極とNASICONを組み合わせたCO_2センサの応答特性を示す。250ppmCO_2に対する90%応答、回復時間はいずれも約8秒と速く、良好なネルンスト応答を示した。しかも水蒸気存在下でも応答に全く影響が見られないことがわかる。同様な応答特性は、Na_2CO_3-MCO_3(M=Ca,Sr,Ba)系,Li_2CO_3-Na_2CO_3(M=Sr,Ba)系電極でも得られた。また、NO_2センサにおいても2成分系の硝酸塩電極が同様に有効であることを確認している[14]。このように、多成分系電極の固体電解質センサへの適用は、環境汚染ガスセンサの実用化に有効であり今後の進展が期待できる。

参考文献

1) T. Takeuchi, *Proc. of Fukuoka Int. Symp.'90*, p.307.
2) K. Satake, A. Kobayashi, T. Inoue, T. Nakahara, T. Takeuchi, *Proc. 3rd Int. Meet. on Chem. Sensors*, Cleveland, (1990) p.334.
3) 野村　徹、松浦吉展、センサ技術、9, 48 (1989).
4) M. Shiratori, M. Katsura, T. Tsuchiya, *Proc. Int. Meet. Chem. Sensors*, Fukuoka, p.119 (1983).
5) T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1991, 575.
6) M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1991,1661 .
7) G. Hotzel, W. Weppner, *Solid State Ionics*, 18/19, 1223 (1986).
8) T. Ogawa, S. Fujitsu, M. Miyayama, K. Koumoto, H. Yanagida, *J. Mat. Sci., Lett.*, 5, 285 (1986).
9) N. Imanaka, T. Kawasato, G. Adachi, *Chem. Lett.*, 1990, 2033.
10) R. Akiya, T. Jacob, *J. Appl. Electrochem.*, 18, 245 (1988).
11) S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1990, 2033.
12) N, Miura, S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, *Digest of Technical Papers, Transducers'91*, San Francisco, 1991, p. 558.
13) S. Yao, S. Hosohara, Y. Shimizu, N. Miura, H. Futata, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, submitted.
14) Y. Shimizu, Y. Okamoto, S. Yao, N. Miura, N. Yamazoe, *Denki Kagaku*, 59, 465 (1991).

2108

TiB2上でのCO2の電解還元

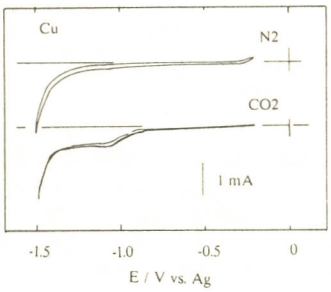
理化学研究所　○中林　誠一郎　吉良　爽

CO2 Reduction on TiB2 Cathode.

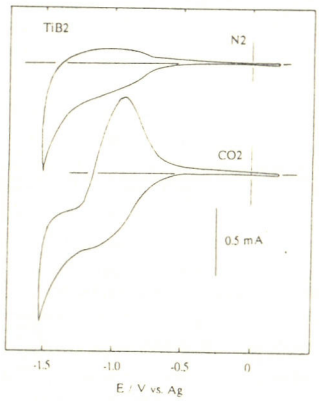
ICPR<RIKEN> S.NAKABAYASHI and A.KIRA

1.目的　本講演では、伝導性ｾﾗﾐｯｸｽを用いる新しいCO2還元用電極の設計の可能性に関して，チタンほう化物を例に検討を行いたい。

2.実験　TiB2は加圧成型して作られた多結晶固体であり端面を鏡面研磨して電極に用いた。実験には焼結助剤を含まない試料をおもに使用したが，焼結助剤を10%程度含む試料に付いても電気化学的な特性に変化は無かった。TiB2固体は金属的な電気伝導性を示し，著しく硬い材料である。電解系は通常の３電極系で、対極と作用極は、陽ｲｵﾝ交換膜を介して隔てられている。電解液は１ﾓﾙの過塩素酸ﾅﾄｳﾑを含む水溶液であり、ここに高純度の窒素ガス或は二酸化炭素ガスを吹き込んで、ＣＶ測定を行った。電解生成物の分析は現在の所，確定した結果を得るに至っていないが、電解発生した気体の定性分析からCOを確認し、400ｸｰﾛﾝ電解後のｶｿｰﾄﾞ溶液のC13NMRによる測定から、蟻酸と思われる　C1ﾋﾟｰｸを確認している。



3.結果と考察　典型的なTiB2極のＣＶをCu極と比較して図１(a,b)に示した。CO2を吹き込みながら測定を行うと，TiB2,Cuは各々、-0.7，-0.8V(vs.Ag)近くからCO2の還元電流が流れ始める。次に窒素を吹き込み，溶液中のCO2を取り除くと，各々の電極は可逆的にﾊﾞｯｸｸﾞﾗﾝﾄﾞのＣＶを与える。以下では、TiB2極の挙動，図１(b)に付いて検討を行う。図１(b)では、(1)CO2の吹き込みにより，溶液の激しい攪はんが行われているにも関わらず，0.9V近くに明瞭な再酸化ﾋﾟｰｸが観察される：(2)還元電流および再酸化電流は電位走引速度に比例して増加する（再酸化ピークに関して傾きは、2.9x10E-3Asec/voltであった。）：(3)再酸化ﾋﾟｰｸの電位は走引速度の増加(0.1v/sから0.8v/s)に依り30mv近くｱﾉｰﾄﾞ方向へ変位する：という特徴を有する。これらの結果は、全て，電極上に吸着した化学種と電極(TiB2)との間で電極反応が進行していることを定性的に示している。再酸化電流のプロットの傾きを基に，各々２電子酸化、４電子酸化を仮定してLavironの式(ip=an²F²AvL/ 2.72RT)から表面吸着量(L)を見積り，吸着分子当りの排除面積を直径5Aの円で近似すると、再酸化に関わる吸着種のTiB2表面の被覆率は0.1から0.6程度と見積ることが出来る。また、0.09V/sの走引速度のＣＶで、還元電気量の6-9割が再酸化過程で回収される。即ち，TiB2上でのCO2の電解還元は表面吸脱着過程が律速している可能性が高い。つまりTiB2上の電極過程では、大まかにLangmuir-Hinshelwood型の遅い表面反応が重要であるらしい、そこで、表面分光（例えばIRRAS）により詳細な機構の検討が出来ると考えられるが、現在のところ反応経路の詳細は明らかでない。しかし、金属ﾁﾀﾝ単体では、水素原子の表面吸着が著しく強く、電極表面へのCO2の電子交換衝突が起こり得ないのに反して、そのホウ化物は、CO2を強く表面に吸着し水素原子の付加と酸素原子の引き抜きを伴う多電子移動を効率よく行っていることはほぼ確実である。工学的には、TiB2粉体が安く手にはいる事と，電極表面の安定性が高いことから、流動床電解に依ってCO2還元のｽｹｰﾙ・ﾌｧｸﾀｰを向上できるものと考えられる。



2109

炭酸ガス還元用合金触媒の設計（15）-各種Zn，Cd，Sn含有合金について-

山梨大学工学部　○加藤昭博，柴田正実，渡辺政廣

Design of alloy catalysts for CO_2 reduction(15)-Zinc,Cadmium,Tin alloys

A. Kato, M. Shibata, M. Watanabe (Yamanashi Univ.)

〈目的〉環境問題の主因となるＣＯ2の低減、資源化とエネルギー貯蔵法の研究の一環としてその電気化学的還元の本研究を行ってきた。我々は合金化によって、これまで研究されてきた単味金属では得られない物質を、低過電圧、高効率で得る新しい触媒を設計し得ることを明らかにしてきた。この一連の低過電圧、高電流効率触媒の設計の研究の一環として、新たにZn,Cd,Snそれぞれの含有合金触媒について検討した結果を報告する。

〈実験方法〉Cu,Zn,Ni,Cd,Pbの単味及びSnとの合金系、Cu,Ni,Cdの単味及びZnとの合金系、Cu,Ni,Agの単味及びCdとの合金系による炭酸ガス電解還元能を調べた。これらの合金電極は、既知の合金メッキ法を基にして、Au電極（2.25cm²）上に電析させて得た。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。電極作成後、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、密閉系でスターラーで強く撹拌しながら任意の電位（SHE基準）で定電位還元電解を行った。気相中の還元生成物はガスクロで、液相中の還元生成物は液クロ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〉低過電圧下での還元生成物に注目すると、これらの単味及び合金電極においては、主として蟻酸及び一酸化炭素が得られた。特に合金化による選択性の著しい増大や低過電圧化が達成された合金系の単味電極及びその合金に関する結果を表にした。効果については合金化による相乗効果のあるものを○、ないものを×で表してある，Cd-Ag合金においては蟻酸及び一酸化炭素の生成電流効率の増大や生成開始電位の低下が得られた。またCd-Sn，Sn-Cu合金においては一酸化炭素の電流効率の増大蟻酸や一酸化炭素の生成開始電位の低下とがみられた。

	COの生成		HCOOHの生成	
	生成開始電位 (E/V vs SHE)	電流効率 (ε/%)(-1.25V)	生成開始電位 (E/V vs SHE)	電流効率 (ε/%) (-1.25V)
Cd	-1.15	5.5	-1.15	2.5
Ag	-1.10	5.0	-1.50	0.2
合金	-0.75	42.8	-1.05	6.2
効果	○	○	○	○
Cd	-1.15	5.5	-1.15	2.5
Sn	-1.25	0	-0.95	11.2
合金	-1.05	8.9	-0.85	10.7
効果	○	○	○	×
Sn	-1.25	0	-0.95	11.2
Cu	-1.15	5.5	-1.15	2.5
合金	-1.00	8.9	-0.85	10.7
効果	○	○	○	×

2I10 炭酸ガス還元用合金触媒の設計(16) - Ag-Sb, Ag-Cd合金組成と生成物との関係 -

山梨大学工学部　加藤昭博, ○柴田正実, 渡辺政廣

Design of alloy catalysts for CO_2 reduction (16) Relation between faradic efficiency and alloy composition

A. Katoh, M. Shibata, M. Watanabe (Yamanashi Univ.)

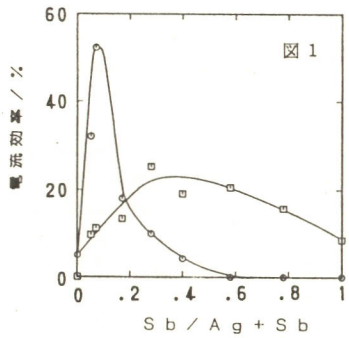
［目的］　二元系合金電極における炭酸ガス電解還元能を調べ、合金の種類と還元生成物との関係を明らかにしてきた[1,2]。メッキ法で調製した銀とアンチモンあるいはカドミウムとの合金電極で、電流効率が向上することを、前回[2]報告した。

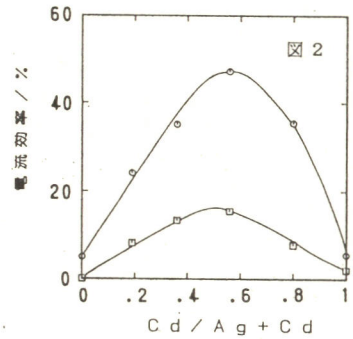
今回はAg-Sb, Ag-Cdの合金組成比を制御し、各組成比における還元生成物の電流効率を明らかにしたので報告する。

［方法］　金板電極上に銀とアンチモンあるいは銀とカドミウムとの合金を電析させた。合金層を硝酸等でエッチングし、この液をＩＣＰで分析して、合金組成比を決定した。炭酸ガス電解還元実験は講演番号2I09と同様。

［結果］　合金中のSb組成比（Sb/(Ag+Sb)）が0, 0.05, 0.07, 0.17, 0.28, 0.40, 0.58, 0.78, 1.0の合金電極について 電位-0.5V～-1.5V(NHE)の範囲で電解還元生成物を測定した。 Agメッキ電極上とSbメッキ電極上では、水素を除いて、ＣＯとギ酸が各々主生成物である。合金化により、ＣＯおよびギ酸生成過電圧が低下することが分かった。図１に電位-1.25VにおけるＣＯ（○）及びギ酸（□）生成電流効率と合金組成との関係を示す。僅か組成比 0.1程度のSb添加によって、Ag電極に比べ、ＣＯ生成電流効率が 45%以上も増大することが分かった。また、ギ酸生成電流効率は Sb組成比0.3～0.4で最大値約20%となることが分かった。

合金中のCd組成比が0, 0.19, 0.36, 0.56, 0.80, 1.0の合金電極について 電位-0.5V～-1.5V(NHE)の範囲で電解還元生成物を測定した。合金化により、ＣＯおよびギ酸生成過電圧が低下することが分かった。図２に電位-1.25VにおけるＣＯ（○）及びギ酸（□）生成電流効率と合金組成との関係を示す。合金中のCd添加量の増加に伴って、ＣＯ生成電流効率は増大し、組成比0.6で最大値約50%となることが分かった。また、ギ酸生成電流効率はCd組成比0.5で 最大値 約15%となることが分かった。





1)電化90年秋1I06, 日化61回春3A111, 3A112, 電化58回(1991)1D09.
2)電化58回(1991)1D10.

2I11 同時電析法を用いた修飾Ｃｕ電極上でのＣＯ$_2$の電気化学還元

千葉大学工学部　○村田 暁, 古賀 修, 堀 善夫

Electrochemical Reduction of CO_2 at Modified Cu Electrodes formed by in-situ Electrodeposition Method

A. Murata, O. Koga, Y. Hori (Chiba Univ.)

1．目的　CO_2の電解還元における過電圧の切下げと反応選択性の向上を目的とし、種々の電極上に異種金属を同時電析法により修飾してCO_2の還元を行い、生成物の変化について検討してきた。電極金属は還元生成物により、4グループに分けることができる。炭化水素が主生成物のCu(HC金属と略す、以下同様)、COが主生成物のAu, Ag等(CO金属)、ぎ酸が主生成物のPb, Cd等(ぎ酸金属)、水素が主生成物のNi, Fe等(H_2金属)である。ここでは、HC金属のCu電極に、In, Tlを修飾した場合の生成物分布の変化を示し、これまでの結果と比較して検討する。

2．実験　電解液としては0.1M $KHCO_3$を用いた。これに微量の金属イオンを添加し、Cu電極上に電析させながら流通法でCO_2の還元を行った。電着量および見かけの被覆率Sは拡散律速で電着が進行したと仮定して計算した。

3．結果　In単電極上でのCO_2還元においては、COの生成はわずかであるが、Cu電極上にInを修飾すると、S=1～2付近でCOの生成が30～40%程度にまで増加する。この結果はすでに報告したように、Cd[1]やSnを修飾した場合に類似している。S>3においてはぎ酸が主生成物となる。

Tl電極上でCO_2の還元を行った場合、ぎ酸とH_2が約50%ずつ生成するという報告がある[2]。そこでまず、添加するTl^+の濃度を高くし、Tlが数十層電着した状況でCO_2還元を行ったところ、ぎ酸が90%以上の電流効率で生成した。Tl電極はPb, Sn, Cd単電極と同様に、ぎ酸金属に分類できる。Tlを修飾した場合のSに対するH.C., CO, ぎ酸の電流効率の変化を図1に示す。S～1付近からぎ酸が主生成物となった。COの生成はCuおよびTl単独電極で報告されている値よりも多いが、最大10%程度であり、同じぎ酸金属のCd, Sn, Inを修飾した場合とは結果が異なる。

以上の結果を、これまでに報告した種々の金属をCu電極に修飾した場合の結果と比較し表に示す。水素金属を修飾した場合には、水素がS=1～2で主生成物に、CO金属を修飾した場合にはCOが主生成物となる。しかしぎ酸金属の場合、第5周期のPb, Tlを修飾した時には、S=1～2付近からぎ酸が主生成物となるが、一方で、第4周期のCd, Sn, Inを修飾した場合にはS=1～2ではCOが主生成物となり、電着量がさらに大きくなった場合にはじめてぎ酸が主生成物となる。同様なsp金属でありながら、S=1付近でCOとぎ酸の選択性に差が生じる現象は、CO金属とぎ酸金属の差を検討する上で興味深い。

1) Y. Hori et al., Chem. Lett., 1990, 1231 .
2) M. Azuma et al, J. Electrochem. soc., 137, 1772, 1990.

表　Cu電極上に異種金属を修飾した場合の生成物の変化の傾向

水素金属:Ni, Fe Mn, Co	S=1付近では水素の生成が増加 COの増加はみられない。
ＣＯ金属:Au, Zn	S=1付近ではCOの生成が増加
ぎ酸金属:Cd, Sn, In	S=1～2でCOのが主生成物 S>3ではぎ酸が主生成物
:Pb, Tl	S=1～2でぎ酸が主生成物 COの増加は顕著ではない

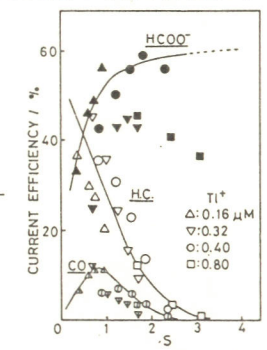


図　Tlの見かけの被覆率に対する還元生成物の電流効率

二酸化炭素の電気化学還元におけるadatom電極触媒の生成物選択性

2I12

千葉大学工学部　○古賀 修，分部 秀鋭，堀 善夫

Selectivities of adatom electrodes for electrochemical reduction of CO2.

O.Koga, H.Wakebe, Y.Hori (Chiba Univ.)

1．目的　CO_2の電解還元において，前要旨(2I11)に記したように電極金属はその主要生成物によって４つのグループに分けられる．異なった生成物を生じるグループ金属の一連の組合せ，CO金属担体－ぎ酸金属修飾の組合せでadatom電極を作製し，金属の組合せと生成物選択性との関係について検討を行った．

2．実験　0.1M $KHCO_3$溶液を用い，CO_2雰囲気下で 5mA/cm²の定電流電解を行った．微量の修飾金属イオンを電解液中に共存させ，CO_2還元を行いながら金属を電析させる反応場電析法により，電極を修飾した．詳細な実験条件は既報による．

3．結果　金属イオン共存下においてCO_2還元を行うと，生成物の電流効率は時間とともに変化した．金属イオンの種々の濃度に対する結果から，生成物の経時変化は，金属イオンが限界電流で電着するとして求めた見かけの表面被覆率に対応することが示された．これから，見かけ被覆率1のadatom電極の電極活性を求めた．主要生成物，COとぎ酸の電流効率の結果をまとめて表1に示す．表の縦に担体のCO金属，横に修飾のぎ酸金属を示した．各金属単体のCO_2還元電位[CO金属：Au(-1.14V)〉Ag(-1.37V)〉Zn(-1.54V)，ぎ酸金属：Sn(-1.48V)〉Cd(-1.63V)〉Pb(-1.76V)]から電極活性を定め，その順に表に記した．また参考にぎ酸金属Pbを担体とした結果も併記した．ぎ酸金属にぎ酸金属を修飾しても，生成物分布はほとんど変化しないが，CO金属にぎ酸金属を修飾すると，金属の組合せによって，adatom電極の生成物選択性が異なった．表から，主要生成物がCOになるか，ぎ酸になるか，系統的に分かれたので，その境界を---で示した．

ここでCO生成能が高ければ主生成物はCOとなり，低ければぎ酸となると仮定し，CO生成能が，Au〉Ag〉Zn》Sn〉Cd〉Pbの序列であるとすると，表1のadatom電極の選択性は説明できる．まず，担体金属について比較する．AuはCO生成能が最も高く，全てのぎ酸金属に被覆されてもCOが主生成物である．adatom程度のぎ酸金属が存在しても，Auの強いCO生成能に影響を与えない．Ag系においては，Pbのadatomにより，ぎ酸が生成するが，CO生成能が多少高いSn，CdではCOが生成する．ZnはPb，Cd adatomでぎ酸，Sn adatomでCOになり，CO金属のなかでCO生成能が最も低い．次に修飾ぎ酸金属について検討する．Sn adatomは，全てのCO金属上でCO生成能を有し，ぎ酸金属からCO金属へ変化した．これからSnはCO生成金属に近い．PbはAu上のadatomではCO活性に転じるもののAg上のadatomではCO活性が生ぜず，潜在的なCO活性は低い．Cdはその中間である．

以上，CO金属グループとぎ酸金属グループの組合せによるadatom電極は，金属の組合せによりCOグループあるいはぎ酸グループに規則的に変化することが見いだされ，その変化は各金属単体のCO生成能を仮定することによって説明された．

表1　adatom電極(見かけ被覆率=1)の主要生成物の電流効率(%)

担体	修飾なし		Sn 修飾		Cd 修飾		Pb修飾	
金属	CO	$HCOO^-$	CO	$HCOO^-$	CO	$HCOO^-$	CO	$HCOO^-$
Au	87.1	0.7	80.8	7.5	82.4	1:4	80.1	3.0
Ag	81.5	0.8	86.3	15.7	100.4	0.3	22.3	53.6
Zn	79.4	6.1	63.7	16.5	22.5	69.6	20.4	72.8
Pb	tr	97.5	8.5	95.6	tr	83.8	--	--

特 2I17

二酸化炭素の化学的固定

千葉大学工学部・堀　善夫

Chemical fixation of carbon dioxide

Yoshio Hori, Faculty of Engineering, Chiba University

（1）金属電極による水溶液電解質中での二酸化炭素の電解還元

CO_2 の電気化学還元について，現在まで多くの報告がなされている．水溶液電解質の一例として，$KHCO_3$ 溶液で各種金属電極を用いて行った時の生成物の分布を右の表にまとめた．この表に基づいて，金属電極を次のように4種に分類できる．［1］炭化水素を主に生じるもの（Cu），［2］CO を主に生じるもの（Au, Ag, Zn, Pd），［3］蟻酸を主生成物とするもの（Hg, In, Pb, Sn, Cd），［4］CO_2 からの生成物を生じることなく，水素のみを生じるもの（Pt, Fe, Ni, Mo, Ti など多数）．

この中でいくつかのことが注目される．Cu 電極でのみ，特異的にメタン，エチレンのほか，エタノールやn－プロパノールを生ずる．なおエタンとメタノールは，全く生成しない．さらにアセトアルデヒド，プロピオンアルデヒドの生成も報告されている．Cu 電極での CO_2 の還元において，炭化水素類を生成することは，1985 年に初めて報告されて以来，すでに多くの研究者によって確認されているが，炭化水素の生成の部分電流は，10 mA/cm^2 以上にも達し極めて早い．

Au と Ag を電極として用いると，水溶液中で CO_2 から CO まで選択的に，しかも容易に電極還元される．表に示された電極電位は，理論電解電圧と較べて，概して過電圧が高いが，その中では Au 電極の過電圧が著しく低い．

表に示された金属電極では，比較的大電流（数 mA/cm^2 程度）の電解のデータが与えられており，これらの電極ではメタノールの生成は見られない．だがここに示した他に，メタノールが生成したとする報告もある．n-GaAs, Ru, Mo, Cu-Ni 合金や，ある種の電導性金属酸化物（RuO_2, Rh_2O_3, などと TiO_2 の混合酸化物）などを電極として用いると，メタノールが生成し，CO_2 還元の部分電流は低いが，電極電位が反応の平衡電位に近く，過電圧が小さいことなど，共通な点が見られる．

（2）　非水電解質溶液を用いた二酸化炭素の電解還元

水溶液中での CO_2 の電解還元では，H_2 発生が競争反応として起こるので，これを防ぐために，非水電解質溶液を用いることが有利であるという考え方もある．このような見地から，非水溶液中での反応はかなり広く調べられている．だが多くの非水溶液系では，プロトンが不純物の水以外には含まれていないため，反応生成物としては，シュウ酸，CO あるいは水素の含有量の比較的少ないカルボン酸に限られる．これらの反応生成物の分布に対しては，電解液中に微量含まれる不純物の水が，大きな影響を及ぼすと見られるが，詳細は不明である．

非水溶媒としては，ジメチルスルホキシド（DMSO），プロピレンカーボネート（PC），アクリロニトリル（AN），支持電解質として4級アルキルアンモニウム塩が用いられることが多い．たとえば 0.1 M テトラエチルアンモニウムのプロピレンカーボネート溶液中で，各種の金属を電極として CO_2 の電解還元を行った結果が報告されている．それによれば，電極金属をおよそ次の3群に分類できる．［1］$(COOH)_2$ を選択的に生成するもの．Hg, Tl, Pb．Pb 電極ではシュウ酸を主として生じ，さらに少量ではあるが，$(COOH)_2$ がさらに還元されて，グリオキシル酸やグリコール酸などのオキシ酸を生成する．［2］CO を選択的に生成するもの．Au, Ag, Cu, Zn, In, Sn, Pt, Pd, Ni．［3］$(COOH)_2$ および CO を共に生成するもの．Cr, Mo, Ti, Fe．非水溶媒を用いた場合も，H_2 と微量の $HCOO^-$ の生成が見られるが，これらは電解液中に含まれている微量の H_2O からプロトンが供給されることによると思われる．

表　水溶液中のCO_2電解還元の生成物

電極	電位/V vs. SHE	電流密度 /$mA\ cm^{-2}$	電流効率/%								
			CH_4	C_2H_6	C_2H_4	EtOH	PrOH	CO	$HCOO^-$	H_2	合計
Cu	-1.41	5.0	29.1	0.0	30.1	6.9	2.0	2.0	9.7	10.9	91.0
Au	-1.14	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	87.1	0.7	10.2	98.0
Ag	-1.37	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	81.5	0.8	12.4	94.6
Zn	-1.54	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	79.4	6.1	9.9	95.4
Pd	-1.4	3.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.5	0.0	29	42
Ga	-1.4	4.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.9	0.0	91	97
Pb	-1.76	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.5	1.2	98.7
Hg	-1.4	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94	6	100
In	-1.55	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	-1.48	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	-1.63	5.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	13.9	78.4	9.4	103.0
Tl	-2.0		0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	53.4	46.2	100
Ni	-1.48	5.0	1.8	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	1.4	88.9	92.4
Co	-1.4	23.0	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	102	102
Fe	-0.91	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.8	94.8
Ru	-1.4	10.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	111	111
Rh	-2.0		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	2.4	99.3	103
Pt	-1.07	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8
Ir	-1.4		0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0	99	100

他にこのグループに属するもの

(Ti, Zr), (V, Nb, Ta), (Cr, Mo, W), (Mn, Re), (Al), (C, Si)

パラジウム及びルテニウム電極を用いた二酸化炭素の電解還元

2I19　（大阪大学基礎工学部及び有機光工学研究センター）○森　知広、白川友之、中戸義禮、坪村　宏

The electrochemical reduction of carbon dioxide on palladium and ruthenium electrodes

Tomohiro Mori; Tomoyuki Shirakawa; Yoshihiro Nakato; Hiroshi Tsubomura
Osaka Univ. Fac. of Engineering Science, Research Center for Photoenergetics of Organic Materials

(序)CO_2の電解還元では、電極が触媒として働くため、電極材料の検討が重要である。これまでPd電極ではH_2のほか少量のCOが生成するとされていた。我々は、市販のPd板をそのまま電極に用いる場合に比べ、この表面にPdを微粒子状に電着した場合には、COの生成効率が大きく向上することを見つけ出した。また、酸化ルテニウム電極では、Bandiが報告しているように、電流密度を小さくするとメタノールが効率よく生成することを確認した。以上の結果について、機構の考察とともに、報告する。

(実験)Pd電極は、市販のパラジウム板(99.95%)を適当な大きさに切り出し、アルミナで研磨して作製した。Pdの電着はこのPd電極上に、0.05M $PdCl_2$、1.5M HCl、0.5M Na_2SO_4を含む水溶液中で、0V vs. Ag/AgClの電位をかけることにより行った。酸化ルテニウムはチタン板の上にRuO_2を堆積させることにより作製した。市販チタン板を切り出して研磨し1/4倍に希釈したHF中でエッチしてから、0.203gの$RuCl_3 \cdot xH_2O$を含む2M HCl水溶液を滴下し、乾燥後300～400℃で加熱して、RuO_2膜を得た。

電解はパイレックス製H型2室セルで行い、電解質溶液には0.1M $KHCO_3$を用い、陰極室と陽極室は陽イオン交換膜(Nafion 417)で仕切った。陰極室はCO_2を吹き込み空気を置換した後密閉系とし、生成物はガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、及びスチームクロマトグラフィーで分析した。

(結果)表1はPd電極におけるCO_2還元の結果を、表2はRuO_2電極における結果を示す。表1で「電着時間0秒」は市販のPd板をそのまま電極に用いたときの結果である。Pd電着時間60秒のときにCOの発生が最も高くなった。SEMによるとPdは微粒子状についていた。これらの結果は、多結晶状Pdよりも微粒子状Pdの方がCO_2還元に対して高い触媒活性をもつことを示すと考えられる。RuO_2電極では、-0.60V vs. SCEで水素発生が殆ど見られなくなるが、この電位でメタノールが高い効率で生成した。また、チタン板にRuを電着し作製したRu電極を用いたときにも、やはり高い生成効率でメタノールが得られた。但し、電流密度は小さく、電流密度を上げると、H_2発生が多くなる。メタノールの生成は吸着COの還元を通じて起こっていると考えられる。

(表1)Pd電極による電解還元(-1.45V vs. Ag/AgCl、電極面積2cm²、25℃)

電着時間 (秒)	電着されたPdの量 (μmol/cm²)	通電量 (C)	電流密度 (mA/cm²)	電流効率(%) CO	HCOOH	H_2
0	0	10.2	1.37	6.9	0.0	3.7
30	0.80	8.84	1.44	13.8	2.2	0.4
60	1.29	12.5	2.08	19.6	4.6	0.3
120	2.48	24.6	3.06	12.7	1.6	7.7

(表2)ルテニウム電極による電解還元(27℃)

電極面積 (cm²)	RuO_2の量 (μmol/cm²)	電位 (V vs. SCE)	通電量 (C)	電流密度 (mA/cm²)	電流効率(%) CH_3OH	H_2
2.5	50	-0.603	0.575	0.137	71.0	0.0
1.0	5	-0.902	8.13	0.574	60.7	32.5
0.5	60	-0.605	1.13	0.054	84.3	0.0

Pd電極におけるCO_2還元触媒作用

2I20

（東京農工大工、ベルメレック電極*）○寺嶋　隆、加藤　昌明*、直井　勝彦、小山　昇

CO_2 catalytic reduction at Pd electrode

T.Terashima, M.Katou, M.Naoi, N.Oyama

1.　CO_2電解還元反応において、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)]。当研究室ではPdなどの水素吸蔵金属を電極として用い、CO_2の電気化学的還元を行ってきた。ここでは電解条件やセル構造の違いがCO_2の電解還元反応にどのように影響を及ぼすかについて検討した結果について述べる。

2.　使用したPd電極はスパイラル状のもの（電極表面積＝3.17cm^2）を、水溶液中におけるカソード電解により充分水素化した後、Ar雰囲気下、６００°Ｃ、６時間でアニールしたものを、再度カソード電解した後に使用した。またホイル状の電極を、Ar雰囲気下、６００°Ｃ、２時間でアニールした後に使用した。

3.　水素化したスパイラル状のPd電極（H/Pd=38%）を用いた時、0.1M$KHCO_3$水溶液中におけるCO_2の還元電解において、CO_2還元生成物としてCOが検出された。通電量に対するCO生成の効率は-1.4V vs. Ag/AgClで高く、水素生成の効率は過電圧の増加とともに増加した（Table 1）。またH/Pd=6%の水素化Pdを電極として用いた場合、-1.7V vs. Ag/AgClにおける電解でのCOの生成は痕跡量であった。

また加圧型のセルとホイル状の電極を用いた実験も行った。このセルは、Pdの水素を透過するという性質を利用し、ホイル状電極の片面を電解液に接触させ、逆の面から水素を供給する仕組みになっている。電極にPdを用いた場合、-1.62V vs. Ag/AgClの電解電位で通電量に対する効率が6.02%のCOが検出された（Table 2）。このときの水素生成の効率は、見かけ上115.2%であった。100% 以上の効率は、透過水素によるものであると思われる。

Table 1　Current efficiencies of formations of CO and H2 at Pd spital(H/Pd=38%) electrode.

Potential (V vs. Ag/AgCl)	Current efficiencies / % CO	H2	Total
-1.4	0.87	21.70	22.57
-1.5	0.36	47.55	47.91
-1.6	0.40	54.45	54.85
-1.7	0.42	66.97	67.39

Table 2　Current efficiencies of formations of CO and H2 at Pd foil electrode.

Potential (V vs. Ag/AgCl)	Current efficiencies / % CO	H2	Total
-1.42	—	190.6	190.6
-1.62	6.02	115.2	121.2

References
1) K.Ogura and M.Takagi, J.Electroanal.Chem., 206, 209(1986)
2) A.B.Bocarsly and C.Lin, Extd.Abst.,p.966, ECS Meeting Montreal, May(1990).

2I21

Ｐｄ水素透過電極によるCO_2の電気化学還元

（横浜国大・工）　○尾形英俊、吉武英昭、太田健一郎、神谷信行

Electrochemical Reduction of CO_2 by Hydrogen Permiating Pd Foil Electrode

○ H. Ogata, H. Yoshitake, K. Ota and N. Kamiya (YOKOHAMA Nat.Univ)

1、目的

Pd電極を用いた二酸化炭素の電解還元において、前電解による水素チャージ等の前処理により反応選択性、電流効率の向上が報告されている。これはPd中に吸蔵された水素の影響であることが示唆されている。本研究ではPd箔の持つ水素透過性を利用し、Pd箔電極の裏側から反応面に量を制御した水素を供給し、CO_2の反応性や透過水素の影響について基礎的な知見を得ることを目的とした。

2、実験

実験セルは3層からなり、電解液として中央のCO_2還元セルに1M $KHCO_3$、左右は1M H_2SO_4を用い、それぞれPd箔電極(99.9%、厚さ20μm直径9mm)、イオン交換膜によって分けられている。また、左右のセルにはPt線をカウンターとして用いた。左セルでPd箔左面をカソードとし定電流電解を行い、Pd箔の右表面（中央反応面）に水素を透過供給する。中央セルのPd箔右面をカソードとしイオン交換膜で隔てた右セルとの間で定電位電解した。CO_2は定流量で中央セルに供給し、生成物はガスクロマトグラフィーで同定、定量した。参照電極にはAg-AgCl(sat'd KCl)電極を用い、温度は5℃にて行なった。

3、結果及び考察

はじめに、CO_2還元Pd電極面への水素の透過特性を調べた。Pd裏側で電解すると表側の電位は数秒で大きく変化し、ほぼ一定の電位となった。このことは電解により生成した水素がこの時間で表側に透過したことを示しており、表側では水素の発生が確かめられた。1Acm^{-2}では表側では比較的速くPd-Hの電位に近づくが、1mAcm^{-2}では同じ時間内でこの電位よりも百数十mV貴の電位で一定であった。このことは裏側の電流密度を変えることにより表側表面の電気化学特性をかなり変え得ることを示している。またこの電流密度が異なると、CO_2還元セルでの電解条件が同じでも、流れる電流値が異なってくる。CO_2還元セルで-2.0V vs.SSCEで電解する場合、裏側の電流密度が1Acm^{-2}では11～12mAで、1mAcm^{-2}では3mA程度である。これらのことから透過水素量の影響によりCO_2還元条件が有意に異なり、水素量の制御がPd表面のCO_2還元の定量的評価のひとつの鍵となることが示される。

Pd箔左側より1mAcm^{-2}で、右側を-2.0V vs.SSCEで定電位電解したところ気相中にはH_2とCOが検出された。この生成ガス発生速度の経時変化を調べると、COに関しては電解初期には発生量が多いが急激に低下し、その後緩やかなスローブで低下していく。これはPd表面近傍まで透過してきた水素量が多い初期段階ではCOが遊離しやすく、この水素が消費されて水素量が減ってくるとCOが遊離しにくく被毒が起こっていることが考えられる。一方それに反して水素の生成効率は上がっていく。つまり電解初期では水素リッチなPd表面でCOが遊離しやすく、表面水素はこのために消費され、水素発生は抑えられる。そして被毒が起こると通常の場合、水素発生も抑えられるがこの場合は透過水素による何らかの作用で反応を促進しているものと思われる。

このようなPd表面への水素供給量が制御可能なCO_2還元セルを用い種々な条件のもとでの結果を報告する。

2I22

Cu修飾Pdを用いた炭酸ガスの電気化学還元に及ぼす吸蔵水素の影響

（東京大学工学部、電源開発*）　○大川きよみ、橋本和仁、藤嶋　昭、野口嘉一*、中山寿美枝*

Electrochemical Reduction of CO_2 on Pd Electrodes Modified with Cu

K. Ohkawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Y. Noguchi, *S. Nakayama (The Univ. of Tokyo, *Dengen-Kaihatsu)

緒言　水素吸蔵体であるPdを用いて水溶液中で炭酸ガス還元を行う場合、Pdに水素が吸蔵されているとCOやHCOOHなどの還元生成物の生成効率が高くなることを既に報告した[1]。Pdが一旦吸蔵した水素を放出させるときわめて活性の強い水素となり、このためPdと接触した水素は常温でも強い還元作用を持つことが知られている。本研究では炭酸ガス還元に特異的な活性を示すCuを表面に担持したPdを用い、Pdに水素吸蔵を行った場合と、行わなかった場合とでの炭酸ガス還元生成物の変化を調べた。

実験　炭酸ガス還元は0.1 mol dm^{-3} $KHCO_3$水溶液中で定電位で行った。カソード水素吸蔵したPd表面にCuを担持するには、吸蔵された水素によりCu^{2+}が還元されることを利用し、Cu^{2+}溶液中にPdを浸漬することにより行った。アノード水素放出したPd表面へのCuの担持はCu^{2+}溶液中でCuを電析させることにより行った。Cuの担持量は炭酸ガス還元を行った後に硝酸中に溶解し、発色剤を用いて比色法により定量した。Pdの真の表面積は吸着水素の還元波より求め、見かけのCuの被覆率を見積った。

結果　Table 1に水素吸蔵量の異なるPd上に種々のCu量を担持した電極を用いたときの-1.6 V vs. SCEでの生成効率を示す。Cuを担持しないPd（この場合のみ電解電位＝-1.7 V vs. SCE）では吸蔵水素量が多いとCOの生成効率が顕著に増大した。一方Pd上にCuを担持したものでは全ての場合でPd単身に比べHCOOHの生成効率が増加した。-1.6 V vs. SCEでのPd単身のHCOOHの生成効率はせいぜい1%程度なので、この様なHCOOHの効率の上昇はCu担持の効果であると思われる。また、ほぼ同量のCu見かけ被覆率では吸蔵水素量が多いほどHCOOHの生成効率が上昇した。HCOOHの生成がCu表面で起きているのか、あるいはCuの担持が均一でないため一部露出しているPd表面で起きているのかは現段階では明らかではないが、吸蔵水素の効果は非常に顕著であった。他方、COや炭化水素の生成効率は吸蔵水素量とは明確な相関を示さなかった。CH_4の生成効率はCuの担持量が増すと上昇の傾向がみられることから、CH_4の生成サイトは主にCu表面であろうと思われる。さらに、吸蔵水素量が少ないと水素の発生効率は小さく、炭酸ガス還元生成物の効率を合わせても100%にはるかにおよばず、流れる電流の半分以上が水素吸蔵に費やされることが示された。現在ではこの系での電位依存性を調べ、反応機構の検討や、より良い活性を示す条件の探索を進めている。

Table 1　Cuを担持下Pd上での生成物の生成電流効率/%

Cu見かけ被覆率	吸蔵水素量	電流効率 / % CO	CH_4	HCOOH	H_2	総計
0	小	0.84	0.026	nd	22.5	23.4
0	大	8.35	0.0401	3.55	85.4	97.3
4	小	3.53	0.575	14.7	28.1	48.2
3	大	4.64	0.106	19.8	51.9	76.4
>10	小	1.45	1.82	17.4	17.4	39.5
>10	大	3.13	3.83	45.0	42.3	97.2

1)大川,橋本,藤嶋,野口,三浦、日本化学会第61春季年会講演要旨集、p19

表面修飾電極による炭酸ガスの電気化学的還元（２）

2I23

（東京大学工学部）○佐伯智則・橋本和仁・藤嶋　昭（電源開発）野口嘉一・中山寿美枝

Electrochemical Reduction of CO_2 with Surface-modified Electrodes

T. Saeki, K. Hashimoto, A. Fujishima (The Univ. of Tokyo),
Y. Noguchi, S. Nakayama (Dengen-Kaihatsu)

［緒言］　炭酸ガスの電気化学的還元においては、Cu は他の金属電極と異なり、炭化水素生成に優れた活性を示すことが知られている。当研究室でもこれまでに、他の金属原子で表面修飾した Cu 電極を用いて実験を行い、バイメタルの効果や炭酸ガス還元の反応機構について報告した。本研究では、銅原子を高分散にした電極を用い炭酸ガス還元に対する電極活性を観察した。

［実験］　反応は、住友電工提供の Cu（純度５N）及び前電解により不純物を除いた 0.1M $KHCO_3$ 水溶液を用いた。修飾電極基体は東海カーボン製のグラッシーカーボン（以下 g-C）である。硝酸でエッチングしたのちカソードに分極させて表面を還元したのち、Cu^{2+} の 10μM 溶液中で定電位（-0.30 V vs.SCE）で還元して表面を修飾した。不純物の影響を考え、表面修飾時には 5N の Cu を対極に、また市販特級試薬から調製した溶液あるいは、予備電解で生成した硫酸中に 5N の Cu をアノード溶解させた溶液を用いた。

［結果と考察］　Cu 上での反応に比べて g-C 上での反応は電流密度が小さいので、本反応系は電析させた Cu の上での反応を観察するのに好都合である。g-C 上では炭化水素類はほとんど生成しなかった。一方、Cu で表面を完全に被覆すると炭化水素類の生成がみられるが、5N の Cu を溶解して調製した溶液から作成した電極においても、高純度銅電極を用いた場合の反応結果と異なる生成物分率を示した。下地の g-C の作用、ごく微量存在する不純物の影響、Cu の電析条件による表面状態の影響などが考えられ、さらに検討を要する。Cu の電析時間の短い場合には、CO_2 還元生成物の中での $HCOO^-$ の割合が高く、興味深い。なお、炭化水素生成に対する電極活性にはばらつきが大きかった。ad-atom 状 Cu の特性を観察することを目的として、修飾率の小さい領域でさらに詳しい検討を進める。

表　Cu 修飾 g-C 電極による炭酸ガス還元の電流効率

t[1]/min.	j/mAcm^{-2}	η_{H_2}	η_{CO}	η_{fm}[2]	η_{CH_4}	$\eta_{C_2H_4}$	$\eta_{C_2H_6}$
0	0.96	93	t	0.31	0.094	tr[3]	tr
20	2.8	88	1.4	2.68	0.49	0.069	0.11
180[4]	12	25	27.0	6.1	16.3	25.4	0.085
5N-Cu	6.8	38	2.5	4.5	25.9	14.3	tr

20°C, at -1.65V vs.SCE
1) t; time of Cu deposition
2) fm; $HCOO^-$
3) tr; trace amount (<0.01%)
4) perfectly covered with Cu, apparently

CO_2の電気化学還元におけるZn電極触媒活性について

2I24

名古屋工業大学　　○服部篤史，池田章一郎，前田益伸，伊藤　要

Electrocatalytic activities of Zn electrode for CO_2 reduction

A.Hattori, S.Ikeda, M.Maeda, K.Ito (Nagoya Institute of Technology)

１．目的　　無機塩水溶液中で、Zn電極を用いてCO_2の電気化学還元を行うと、COおよび$HCOO^-$が生成される。その中でも、0.05M(=mol·dm^{-3})K_2SO_4水溶液中で電解還元を行った場合にはCOが選択的に生成される[1]が、その選択性向上の原因はいまだに解明されていない。本報では、0.05M K_2SO_4水溶液中で電解後の電極表面上にZnOが生成される[1]ことやZnが両性金属で溶解しやすいことに注目し、ZnO電極およびZn^{2+}共存下でのZn電極によるCO_2の電気化学還元を行い、CO生成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、ZnO(プレス圧は147 MPa、1200℃ 4 hで焼結、面積 0.94cm^2)およびZn(純度99.99%、面積10～11cm^2)を使用した。電解液には、0.1M $KHCO_3$および0.05M K_2SO_4水溶液を用い、Zn^{2+}共存下での電解還元においては、電解前に$ZnSO_4$水溶液を所定量(Zn^{2+}濃度：50μM～1mM)加えた。一定温度(25℃)下で、定電位電解還元を行った。

３．結果　　Fig.1にZnO電極によるCO_2の電解還元の結果を示す。0.1M $KHCO_3$水溶液中で電解還元を行った場合、COとH_2が生成し、CO生成は－1.40Vで極大となる。また、そのファラデー効率が電極電位に依存することがわかった。一方、$HCOO^-$は、すべての電位でほとんど生成されなかった。このことは注目に値する。Fig.2にZn^{2+}共存下でのZn電極によるCO_2の電解還元の結果を示す。0.1M $KHCO_3$水溶液中では、Zn^{2+}濃度に各生成物のファラデー効率は依存し、またZn^{2+}濃度が増加するにつれてその再現性も良くなった。COのファラデー効率は0.5mM Zn^{2+}添加時に７０％まで達した。Zn^{2+}が高濃度のときCOの生成が増加することから、電析Znが還元生成物の選択性に多大な影響を与えているものと思われる。ZnOおよび電析Znの持つ触媒活性について、詳細は現在検討中である。

1) A.Hattori, H.Noda, S.Ikeda, M.Maeda, and K.Ito, DENKI KAGAKU 59, 528 (1991)

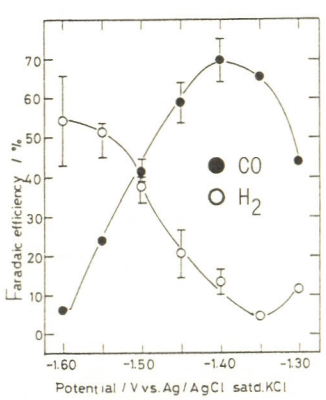


Fig.1　Faradaic efficiency for the formation of CO and H_2 on ZnO in aqueous 0.1 mol·dm^{-3} $KHCO_3$ solution as a function of the electrode potential. (pH 6.8)

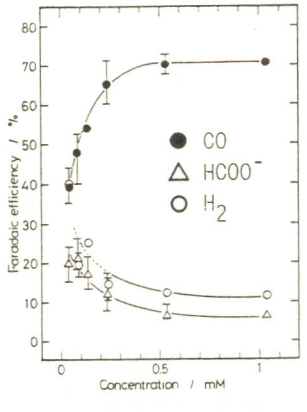


Fig.2　Dependence of the formation of CO on the Zn^{2+} concentration in aqueous 0.1 mol·dm^{-3} $KHCO_3$ solution. (Potential : -1.60 V vs. Ag/AgCl satd. KCl)

2I25

ガス拡散電極を用いたCO_2の電解還元　その2

名古屋工業大学，中部電力*　○伊藤徹也，服部篤史，池田章一郎，前田益伸，吉田弘*，伊藤要

T.Ito, A.Hattori, S.Ikeda, M.Maeda, H.Yosida, K.Ito (Nagoya Institute of Technology)

Electrochemical reduction of carbon dioxide on gas diffusion electrodes , part 2.

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いるが、金属平板電極では反応が二次元的にしか起こらないため、大気圧下において高電流密度で電解を行うことは困難である。そこで我々は、高電流密度で効率よく電解を行うために、Cuを担持したガス拡散電極の使用を試みた。そして先回、電極作製条件や触媒の純度、粒子径がCO_2の還元効率に及ぼす影響について報告をした。今回は、さらに触媒の担持量や担持方法が及ぼす影響について、また、担体である親水性カーボンが及ぼす影響について報告をする。

2．方法　電極は、ガス供給層と反応層から成る二層構造である。触媒の担持量や、担体である親水性カーボンが及ぼす影響について検討するために、Cuの混合量、および親水性カーボンの種類を変化させて電極を作製し、0.5M K_2SO_4水溶液中でCO_2の定電位電解還元を行った。また、触媒の担持方法の違いによる影響を検討するために、粉末プレス法、含浸法、および塗布法のそれぞれの方法で電極を作製し、同様の実験を行った。

3．結果

5N 350 meshのCu粉末を触媒に用い、粉末プレス法で作製した電極では、60～75%の効率でCO_2の還元が進行した(Fig.1)。

Table 1

Electrode Cu/CB	Id mA/cm^2	Faradaic efficiency(%) CH_4	C_2H_4	C_2H_5OH	$HCOO^-$	CO	H_2	CO_2red	Total
0.5/1	208	0.3	0.2	0	18.5	4.0	67	23	90
2/1	208	1.9	5.1	1.0	34.8	19.2	26	62	88
3/1	305	3.1	11.3	4.0	20.5	19.0	28	58	86
5/1	340	1.3	8.1	1.7	12.5	14.0	48	38	86
12/1	341	2.1	8.5	2.0	16.5	8.0	52	37	89
20/1	309	0	0	0	0	0	103	0	103

Potential : -1.45 V vs.Ag/AgCl　Quantity of electricity passed : 50C
Id : averaged current density　Catalyst : Copper powder 4N 10μ

また、担持する触媒の量は、必ずしも多ければよいという訳ではなく、多量のCuを担持した電極では、ガスの透過性が悪く生成物はH_2のみであった。逆に、担持量が少量であると、今度は活性点として働くカーボンが相対的に増えるためか、やはりH_2の生成量が増加した(Table 1)。親水性カーボンの種類や触媒の担持方法によっても、還元生成物のFaraday効率は影響をうける。例えば、$CuSO_4$溶液をカーボンに含浸させて作製した電極と、Cu粉末を直接カーボンに混合し、粉末プレス法で作製した電極では、還元生成物のFaraday効率、分布状態に違いがみられる。即ち、含浸法で作製した電極では、COのFaraday効率は比較的高く、$HCOO^-$のそれは、比較的低いという傾向がみられた。

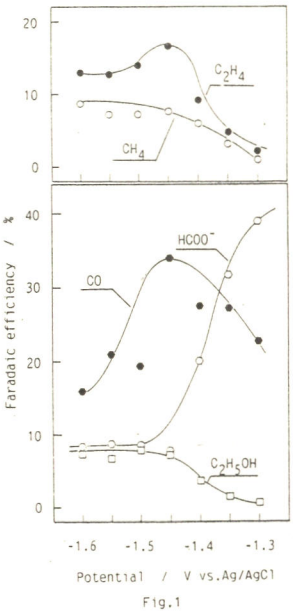


Fig.1

2I26

各種触媒を担持したガス拡散電極での炭酸ガス還元

（山梨大学工学部）○古屋長一

Electroreduction of carbon dioxide on gas diffusion electrodes modified by various catalysts

N.Furuya (Yamanashi Univ.)

［目的］炭酸ガスをガス拡散電極で還元すると金属平板電極に比べ高電流密度で還元できると考え１９８７年以来種々の触媒を担持したガス拡散電極での結果を報告してきた[1)]。触媒として用いた物はａ）金属微粒子　ｂ）金属担持カーボンブラック　ｃ）金属フタロシアニン　ｄ）金属硫化物微粒子　ｅ）金属の酸化物、窒化物、炭化物微粒子である。その結果、ガス拡散電極の第一の特徴の高電流密度での電解が可能であること。第二の特徴である多様な触媒を使用できることが明かにされた。

本報告では今までの結果をまとめ、種々の金属が化合物となった場合の触媒作用に差について比較検討する。

［実験方法］ガス拡散電極の反応層に種々の方法で触媒を担持した。白金を0.56mg/cm^{2}担持したガス拡散電極を水素復極とし、電解液はCO_2飽和0.5M·$KHCO_3$溶液を使用し定電流電解を行った。気相中の生成物はガスクロマトグラフィー（日立製作所製263-30型/カラム:アクティブカーボン）で、電解液中の生成物は液体クロマトグラフィー（島津製作所製 LC-6A型/カラム:シマヅゲルSCR-101H/検出器:UV,RI）で定量分析した。

［結果］山梨大のガス拡散電極は金属酸化物微粒子、導電性の小さな半導体粉末でも触媒として使用でき、約50～100 mA/cm^{2}の高電流密度（平板電極の１０倍以上）で電解可能であった。しかし、純金属を触媒としない限り還元生成物は一酸化炭素、ギ酸、メタンで他に報告されているｴﾁﾚﾝ等の生成物は検出されない。金属と金属化合物では生成物の組成と効率が著しく異なった。一例として表１にNi,Zn,Cdの金属と化合物の結果を示す。水素が主生成物のNi等の遷移金属は金属フタロシアニンにするとCOが主生成物となり、Ni-Pc,Co-Pcでは約100％となる。COが主生成物であるZnでは化合物となるとギ酸の生成割合が多くなる。ギ酸が主生成物のCdでは化合物になるとCOが主生成物になる。以上の傾向はほぼ周期律で分類できる。これまで単一の金属原子の化合物を触媒として検討してきたが今後二種以上の金属原子が混在した化合物を触媒として研究する必要があろう。

1)古屋長一、松井邦容、本尾哲、電気化学、55 (1987)787,56 (1988)288,56(1988)980,N.Furuya & K.Matsui,J.Electroanal. Chem. 271(1989)p.181.

表　1

電　極	電流密度 (mA/cm^2)	電圧 (V)	H_2 (%)	CO (%)	CH_4 (%)	HCOOH (%)	全効率 (%)
Ni *	5.0	-1.48	88.9	0.0	1.8	1.4	92.4
Ni-Pc	63.7	-1.75	2.0	100.0	1.3	0.3	103.6
NiS	63.7	-1.75	70.9	0.2	0.0	0.00	71.1
Zn *	5.0	-1.54	9.9	79.4	0.0	6.1	95.4
Zn-Pc	63.7	-1.92	40.0	33.0	0.0	27.0	100.0
ZnO	63.7	-1.67	7.1	31.2	0.0	6.68	45.0
ZnSe	63.7	-1.79	75.1	9.0	0.0	17.12	101.2
ZnS	63.7	-1.74	51.7	40.2	0.1	7.06	99.0
Cd *	5.0	-1.63	9.4	13.9	1.3	78.4	103.0
Cd-Pc	63.7	-1.82	47.5	48.2	4.2	6.65	106.6
CdS	63.7	-1.78	52.2	38.2	0.0	6.99	97.7

* 堀　義夫，表面，35(1990)941

J 会 場

大会実行委員会・特別企画

特 1J21～ 特 1J29

ＣＶＩについて ―― ＣＶＤによる複合材料製造法 ――

特 1J21

名古屋大学工学部・杉　山　幸　三

CVI ―― A Preparing Process of Composite by CVD

K. Sugiyama (Nagoya Univ.)

1．緒　　言

CVDによる目詰め（Infiltration）が CVIである。複合材料では繊維プリフォームや粒体プリフォームを加熱し、これに CVD用のガスを流すとプリフォーム内の間隙に所定の化合物が析出し、複合材料のマトリックスとなる。析出の過程は CVDと同様に原子の堆積で進むから、プリフォームとマトリックスの密着性は極めて良好である。液体や融体に比してガスは著しく低密度であるから堆積速度が遅いのが欠点である。

2．　CVI法の種類

2-1. i-CVI法(isothermal)　Bordeaux大学のNaslain ら[1]が開発した方法で図１にその装置を示した。目的の材料と同一形状、同一寸法のプリフォームからスタートし、ガス拡散機構でマトリックスが充填される。プリフォーム表面近くでの析出をできる限り遅らせるために析出温度及び圧力を低くし、数週間かけて充填する。長時間を要することがこの方式の欠点であるが、宇宙船構造材が商品化されている点で最も完成度の高い方法といえる。

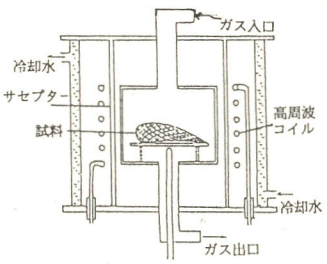


図1　i-CVI 装置

2-2. f-CVI法(forced)

Oak Ridge 国立研究所のBesmann ら[2]が開発した方法で図２のようである。炭化ケイ素繊維プリフォームの上下に1200℃の温度差及び１気圧程度の圧力差を与えてガスを強制的に流すから処理時間は15～30時間に短縮される。しかし、得られる単純形の複合材料から最終の形状ににする成形工程は極めて高価であるため、世界の研究グループには魅力の少ない方法のようである。

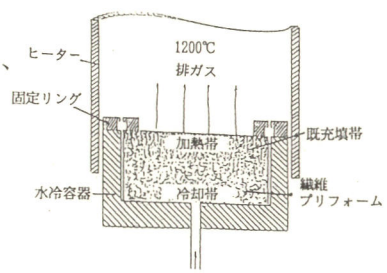


図2　f-CVI 装置

3．パルス CVI法[3]

装置は図３のようで、反応容器の真空引き、（<1 Torr）、原料ガスの瞬間充填（760 Torr）、析出のための保持、を１パルスとし、最近では10万パルスを40時間(1パルス 1.4 秒）で処理できるようになった。適当な条件下では目的とする形状・寸法のプリフォームにマトリックスを20～40時間程度で充填できることがわかった。条件設定の要点は、できるだけ低温化することと、保持時間も 0.5秒のように短縮することである。さらに、パルスCVI 法はi-CVI 法ではできない深部からの充填という優れた特徴をもつことがわかった[3]。多孔質炭素板（孔径 0.2～0.5 μm)に炭化ケイ素を充填したところ、図４に示すように厚みの中心部から析出が起こる。これは低温の原料ガスが瞬間充填されるとき、表面に近い部分が析出温度下限以下に冷やされるのに対し、中心部は高温のままであるためである。１万パルスの充填で三点曲げ強度は120 MPa に達するし、 5μm の炭化ケイ素粉体プリフォームは３万パルス後に210MPaの曲げ強度を示した。図５は三次元炭素繊維に炭化ケイ素粉を入れたプリフォームに、 870℃、保持時間 0.6秒で10万パルスの炭化ケイ素 CVIを行った後の断面 SEM及び EPMA Si像である。充填状況は良好である[4]。

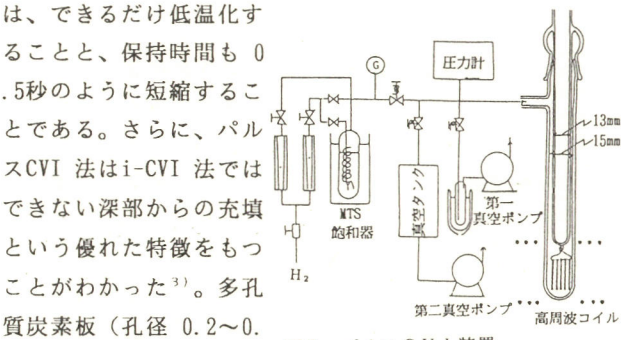


図3　パルスＣＶＩ装置



図4　多孔質炭素の中心から炭化ケイ素が詰まる経過
a)1000パルス、b)3000パルス、c)10000 パルス

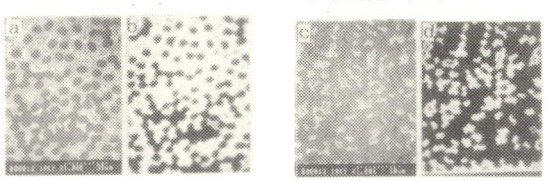


図5.　三次元炭素繊維に10万パルス炭化ケイ素を充填後の断面 SEM(a,c) およびEPMA Si 像(b,d)
a,b;綴じ糸部分(T-300), c,d; 二次元織部分(M-40)

4．おわりに

CVI 法は歴史も浅いが、複合材料作製ばかりでなく、ガス不透過処理、毛細管作製、焼結体内部の炭素除去、触媒の担持、二部品間の微細間隙充填による接合など幅広い応用が期待される。

文　献
1.R.Naslain,F.Langlais;J.de Physique,Colloque C5,Suppl.No.5, 50,C-5-191-207(1989).
2.T.M.Besmann,R.A.Lowden,D.P.Stinton,T.L.Starr;J. de Physique,Colloque C5,Suppl.No.5,50,C5-229-239(1989).
3.K.Sugiyama,Y.Ohzawa;J.Mater.Sci.,25,4511(1990).
4.K.Itoh,M.Imuta,A.Sakai,J.Gotoh,K.Sugiyama;Proc. 11th Int. Conf.CVD,Electrochem.Soc.,N.J.,553(1990).

高分子電解質ゲルの電気応答性－人工筋肉を目指して

特1J25

㈱豊田中央研究所　　倉内紀雄

Deformation Behaviors of Polymer Electrolytic Gels in Electric Field.

T.Kurauchi (TOYOTA Central R & D Labs.)

1．まえがき

近年，生体の運動や筋肉の仕組みの研究が進むにしたがい，生体のようにしなやかでしかも精密に動くシステム，すなわち人工筋肉を目指した研究が注目されるようになった．その候補素材の一つとして高分子ゲルがある．高分子ゲルは固体と液体とからなる固液共存材料であり，高分子網目鎖，イオン，水などで構成されていることからバイオミメティックス材料ともいえる．このような高分子ゲルに外部から熱エネルギー，化学エネルギーあるいは電気エネルギーを与えたときの応答として高分子ゲルに変形あるいは運動するなどの現象が現れるならば，入力エネルギーを機械エネルギーへ変換する新しい方法を得ることになる．実際，外部刺激として温度変化，溶媒交換，電場印加により高分子ゲルが膨潤あるいは収縮するなどの体積が大きく変わることが報告されて以来，この分野の研究が盛んとなった[1~3]．

イオンを含む高分子ゲルに電場を印加すると膨潤または収縮する．柱状の高分子ゲルを電解液の中で平行電極の間に置き，直流電場を加えると，屈曲運動が起きることが見いだされた[4]．この現象はソレノイドを使わずに電気エネルギーを機械エネルギーに変換する新しいアクチュエーターとしての可能性を示すものである．ここでは，高分子ゲルの電場屈曲性，それを用いて作製したロボットハンドと人工魚について我々のところで得られた結果を紹介する．

2．高分子ゲルの電場屈曲性

矩形状のアクリル酸ナトウムーアクリルアミド共重合ゲル（ＰＡＡゲル）は電解液の中で５０Ｖの直流電場を加えると半円形に屈曲する．屈曲速度は電場強度，電解液の濃度，温度などに依存し，長さ８０ｍｍのゲルを３０秒で屈曲させることができる．このとき約１５％の重量増加が起きる．また印加する電圧の極性を変えると，ＰＡＡゲルは屈伸運動をする．

屈曲の機構は次のように考えられる．膨潤収縮による高分子ゲルの体積は高分子鎖と溶媒の混合エンタルピー，ゴムのエントロピー弾性，ゲル内外のイオン濃度差に起因する３つの浸透圧で決まる．高分子ゲルと外部溶液とが平衡にあるとき全体の浸透圧は０となっている．電場を印加するとイオン濃度に偏りが生じ浸透圧が発生するが，このため水が侵入し，屈曲現象が発現したと考えられる．

ＰＡＡゲルは含水率が９９％と高く，材料強度に乏しく，人工筋肉としてアクチュエーターに使用できない．そこで，高強度で電場応答性を示すＰＶＡ－ＰＡＡブレンドゲルを開発した．このゲルはＰＶＡが強い３次元ネットワークを作り，これと分子状に絡みあったＰＡＡが電場応答性をもち，ＰＡＡゲルと同じ屈伸運動をする．

3．ＰＶＡ－ＰＡＡゲルからなるアクチュエーター

ＰＶＡ－ＰＡＡゲルを用いて作製したロボットハンドと人工魚について説明する．ロボットの指は断面が６×７ｍｍ，長さが６０ｍｍの矩形状のＰＶＡ－ＰＡＡゲルで，負極はゲルの中に，また正極はスペイサーを介して配置した．このような指４本からなるロボットハンドを作製した（図１）．このロボットハンドはNa_2CO_3の電解液中，５０Ｖの電圧で人間の指のように屈曲し，ウズラの卵を摑んだり離したりする．従来の機械式ロボットより構成が簡単であるうえ，異形物も摑むことができる．

図２は人工魚の外観を示す．人工魚は浮力を与えるため空洞をもったプラスチックス板と長さ３０ｍｍ，幅１０ｍｍ，厚さ１ｍｍのＰＶＡ－ＰＡＡゲルとからなる．長方形の水槽にNa_2CO_3の電解液を満たし，両壁に白金電極を配置し，これに上記の人工魚を入れ，電圧の極性を１秒ごとに切り換えると人工魚は尾鰭であるゲルを左右に振り前進する．その速度は約２ｃｍ／ｓである．このことは，高分子が機械エネルギー以外のエネルギーによりその重心を移動すること，すなわち並進運動をすることを示したものである．

以上のように，電気エネルギーを機械エネルギーへ変換する新しい方法を提案できた．今後の課題は効率の向上である．

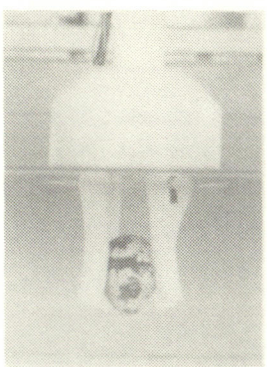


図１．ロボットハンド

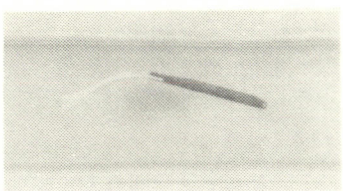


図２．人工魚

1)T.Tanaka, Science,218,467(1982).
2)平佐興彦，高分子，35,1100(1986).
3)鈴木　誠，日本ゴム協会，60,702(1987).
4)T.Shiga,T.Kurauchi, J.Appl.Poly.Sci.,39,2305(1990)

圧電セラミックスコンポジット－複合構造と材料特性－

特 1J29

日本特殊陶業株式会社　坂野　久夫

Piezoelectric Ceramic Composites - composite structure vs properties -

NGK Spark Plug Co.,Ltd　Hisao Banno

1．コンポジットの特性値の数式的表現

圧電セラミックスコンポジットの性質を決める構成要素を、超微細構造、微細構造、マクロ構造と分けて表示したのが、図１である。

筆者は、２相からなるコンポジットの特性値 X_i を

$$\bar{X}_i = F_i({}^1X_1, \cdots {}^1X_j, \cdots {}^1X_z, {}^2X_1, \cdots {}^2X_j, \cdots {}^2X_z, {}^1v, {}^2v)$$

第１相の特性値，第２相の特性値

${}^1v, {}^2v$：第１相と第２相の体積割合

F_i：注目する特性値 X_i とコンポジットの構造により決まる関数

としてとらえることができると、考える。

2．各種モデルと理論式

表１に各種ユニットセルのモデルを示す。表２に、これらモデルに基づく誘電率の理論式を示すと共に、圧電複合材料に、適用した例を図２に示す。１９７８年ニューナムらは複合材料を、ユネクティヴィティという概念を導入して、図３に示すように、基本的に１０種類に分類した。

これらモデルに対応する圧電セラミックスコンポジットを作成し、圧電セラミックス単体とは異なる性質が可能であることが判明してきている。

参考文献

坂野久夫：固体物理　Vol.23　№8.1988 p.133-143

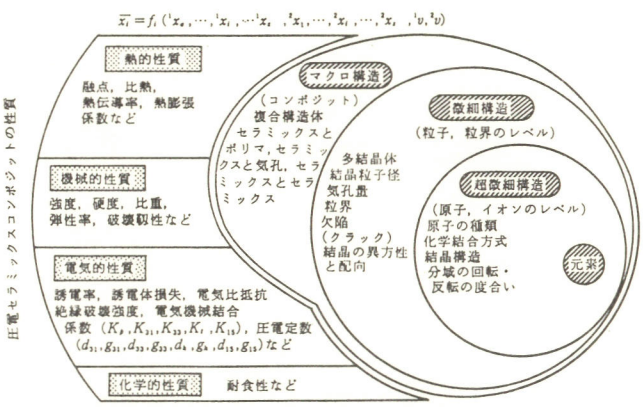


図１　圧電セラミックスコンポジットの性質を決める諸要素

モデル	モデルの概念図
直列モデル	
並列モデル (2-2形)	
球モデル	
回転楕円体モデル	
立方体モデル	
修正・立方体モデル	

表１

複合材料の各種モデルの概念図

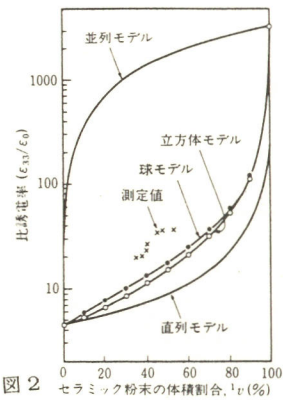


図２　PZT粉末とウレタンゴムとの圧電複合材料の誘電率の測定値と並列モデル，直列モデル，球モデル，立方体モデルに基づいた理論値との比較（Pauer による）．

モデル	複合材料の誘電率 $\bar{\varepsilon}_{33}$	
直列モデル	$1/\bar{\varepsilon}_{33} = {}^1v/{}^1\varepsilon_{33} + {}^2v/{}^2\varepsilon_{33}$	(1)
並列モデル	$\bar{\varepsilon}_{33} = {}^1v \cdot {}^1\varepsilon_{33} + {}^2v \cdot {}^2\varepsilon_{33}$	(2)
球モデル	$\bar{\varepsilon}_{33} = {}^2\varepsilon_{33}\left\{\frac{2\cdot{}^2\varepsilon_{33} + {}^1\varepsilon_{33} - 2\cdot{}^1v({}^2\varepsilon_{33} - {}^1\varepsilon_{33})}{2\cdot{}^2\varepsilon_{33} + {}^1\varepsilon_{33} + {}^1v({}^2\varepsilon_{33} - {}^1\varepsilon_{33})}\right\}$	(3)
回転楕円体モデル	$\bar{\varepsilon}_{33} = {}^2\varepsilon_{33}\left\{1 + \frac{K\cdot{}^1v({}^1\varepsilon_{33} - {}^2\varepsilon_{33})}{K\cdot{}^2\varepsilon_{33} + ({}^1\varepsilon_{33} - {}^2\varepsilon_{33})(1 - {}^1v)}\right\}$ ここに K：形状係数で球モデルの場合 $K=3$	(4)
立方体モデル	$\bar{\varepsilon}_{33} = \frac{{}^1\varepsilon_{33}\cdot{}^2\varepsilon_{33}}{({}^2\varepsilon_{33} - {}^1\varepsilon_{33})\cdot{}^1v^{-1/3} + {}^1\varepsilon_{33}\cdot{}^1v^{-2/3}} + {}^2\varepsilon_{33}\cdot(1 - {}^1v^{2/3})$	(5)
修正・立方体モデル	$\bar{\varepsilon}_{33} = \frac{a^2\cdot[a + (1-a)n]^2\cdot{}^1\varepsilon_{33}\cdot{}^2\varepsilon_{33}}{a^2\cdot{}^2\varepsilon_{33} + (1-a)n\cdot{}^1\varepsilon_{33}} + \{1 - a^2\cdot[a + (1-a)n]\}\cdot{}^2\varepsilon_{33}$	(6)

(注) $a^3 = {}^1v$

$n=0$の場合：並列モデル
$n=1$の場合：立方体モデル
$n=(1/a^2-a)/(1-a)$の場合：直列モデル

表２

各モデルに基づいた複合材料の誘電率の理論式

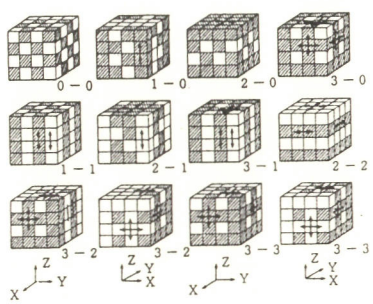


図３　２相からなる複合材料のコネクティヴィティによる分類（Newnhamら　による）

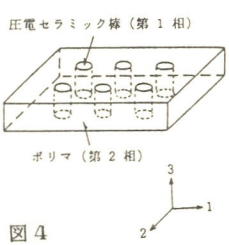


図４

1－3 型コンポジットの１例

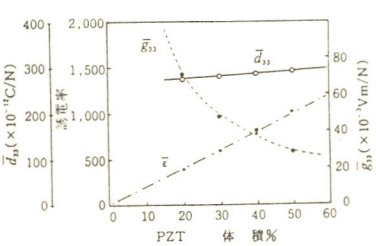


図５　1－3 型コンポジット（PZT/ポリマ）の $\bar{\varepsilon}$，$\bar{d}_{33}$，$\bar{g}_{33}$ 定数の PZT 体積割合依存性

展　示　会　場

ご出品をうけた各社は次の通りです。

（会社 五十音順）

株式会社　三　　啓

東京都文京区湯島 2-25-7
〒 113
電話 03-3839-7355

日亜計測工業有限会社

東京都台東区下谷 2-13-10
ダイコクビル2F
〒110
電話 03-3876-3847

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 03-3638-1506

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

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 0424-80-7735

ビー・エー・エス 株式会社

東京都墨田区押上 1-36-4
〒131
電話 03-3624-0367

株式会社　扶桑製作所

神奈川県川崎市高津区子母口 438
〒 213
電話 044-755-3541

北斗電工株式会社

東京都目黒区碑文谷 4-22-13
〒 152
電話 03-3716-3235

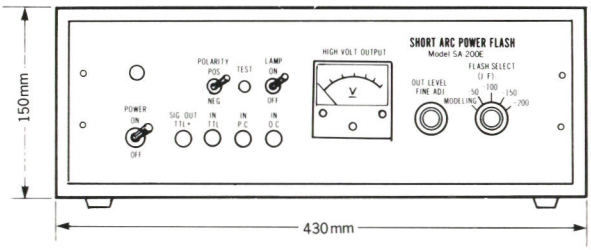
協賛広告

イーグル商事株式会社
飯島電子工業株式会社
株式会社エヌエフ回路設計ブロック
協和界面科学株式会社
株式会社　三　　啓
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
蝶理株式会社
株式会社　テクノローグ
テクノロ工業株式会社
テルモ株式会社
電気化学工業株式会社
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
日亜計測工業有限会社
有限会社日厚計測
日本化学工業株式会社
日本電子輸入販売株式会社
日本電池株式会社
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
株式会社ヤナコ機器開発研究所
湯浅電池株式会社

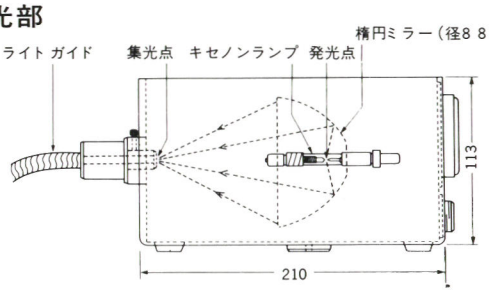
ショートアーク パワーフラッシュ装置

SA-200E system

■電源部



■発光部



●概要

クセノンショートアークランプを使用した強力フラッシュ装置です。楕円鏡により集光し、試料に直接照射したり、ライトガイドに導入する等の利用が可能です。

●仕様

光源	クセノンショートアークランプ
ランプ入力電力	30～200ジュール／フラッシュ
発光間隔	最大入力の時、約3秒に1回
閃光時間(半値幅)	約150～350マイクロ秒
同期	押しボタンによるテスト発光 光学系等調整用小電力50ヘルツ連続発光 外部同期：TTL、フォトカプラ、オープンコレクタ
その他	発光部をご使用目的に合わせ製作することも可能です。

LX シリーズ

超小型クセノン照明装置

CERMAX XENON ILLUMINATORS

ILC Technology

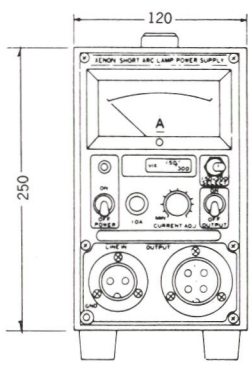
このイルミネーターは電極と反射鏡を一体化して、金属とセラミックで密封された構造をもつ超小型、高輝度、長寿命で衝撃に強いクセノンランプです。出力窓はサファイヤ製で、広帯域波長でほぼ平行な光を効率よく放射します。

	LX-150 シリーズ	LX-300 シリーズ
定格入力	12V. 12.5A 150W	15V. 20A 300W
最大輝度	200,000.cd	300,000.cd
放射光束	1,750 lm	5,000 lm
放射角度	8°	10°
耐衝撃	最大1,000G 振動30～2,000Hzで50G	
寿命	1,000時間以上	
寸法重量	30mm×33mmφ 114g	40mm×33mmφ 285g

点灯装置

■安定器

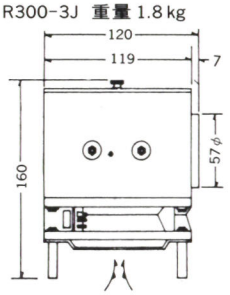
VI×150/300形 重量8kg



寸法 W120×H250×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

ランプハウス側面に固定されます。

◎LXシリーズにはオゾンレス形、UV強化形、75W・500W・1000W形が各種有ります。

営業品目

クセノンショートアークランプ（UXLシリーズ）	ウシオ電機㈱
超高圧水銀灯（USHシリーズ）	ウシオ電機㈱
紫外線照射装置	ウシオ電機㈱
紫外線照度計、積算光量計、各種精密光量計	ウシオ電機㈱、International Light
各種ハロゲンランプ	ウシオ電機㈱他各社
低圧、高圧水銀灯、光化学反応装置	ウシオ電機㈱、セン特殊光源㈱
各種フラッシュランプ	ウシオ電機㈱他国内外各社
各種光源、照明、露光装置	ウシオ電機㈱ セン特殊光源㈱、山下電装㈱
定照度フラッシュ、ストロボ装置	日進電子工業㈱
各種精密制御回路設計、試作および研究	自動制御研究所
各種ガラスフィルター	Kenko、国産各社

光源に関する御相談は
全て承ります

ウシオ電機㈱特約代理店

EAGLE

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. (3203)9376(代表) FAX. (3232)3488

DOは水質のバロメーター



DOメーター
B-100N型
新製品

BOD測定用に

水質検査のBOD測定（JIS K-0102）や溶存酸素測定に高精度で対応します。マイコンによる自動飽和水校正、簡易自動空気校正で校正時間を短縮。
飯島電子独自の撹拌装置付DO電極で多検体も楽にこなせます。その他にも、自動温度補正回路、塩分補正機能、データー記憶機能等すべてに飯島電子の専門メーカーとしての技術を結集しました。

●オプション
リモートスイッチ、専用接続コード、プリンタ

DOメーター
F-102型

現場でのDO・水温の測定、酸欠に

●マイコン搭載で高精度
●ワンタッチで自動校正
●小さく、薄く、軽く、防滴構造のプラスチック・ケース
●新開発のセンサー寿命は約2倍（当社従来品と比較）
●低価格



溶存酸素モニター
MC-7000WA型

溶存酸素の連続測定と自動制御に

●メンテナンスはセンサーの交換のみで、交換もワンタッチ
●記録計に接続してDOの変化を常時監視
●任意のDO2点で必要な機器を自動制御
●他にアナログ表示のものもあります



◆その他水質測定機器……CODメーター，pHメーター，水温計

※カタログ請求、問い合わせは下記へ

当社では業務拡張のため熱意ある社員を募集しております。希望者は東京営業所中川まで(03-3719-8208)ご連絡ください。

WAGNIT®
長年の実績から定評ある酸素センサー(ワグニット®)は、信頼のおける精度をお約束します。

飯島電子工業株式会社

本　　社　〒443 愛知県蒲郡市旭町15-12　電話(0533)67-2827　FAX(0533)69-6814
東京営業所　〒153 東京都目黒区中目黒5-24-44　電話(03)3719-8208　FAX(03)3715-0836

ユニーク&
オリジナル

エレクトロニクスで、化学を応援。

ケミカルインピーダンス測定システム



交流法による電気化学系の
インピーダンス自動測定システムです。

◆

【広帯域】：0.1mHz～100kHz**【高精度】**：FRA使用により、超低周波領域でも安定で精度が高く、ノイズに強い**【グラフ出力】**：コールコールプロット，ボードプロット(2種)**【簡単操作】**：条件設定からグラフ出力までCRTとの対話によるキーボード操作のみ

■システム構成：FRA(エヌエフ5020*，5050A，5080のいずれか)，ポテンショスタット(東方技研)，パーソナルコンピュータ(含CRTディスプレイ，プリンタ，プロッタ：NEC)，ソフトウエア(エヌエフ0508) *5020を使用する場合は、10mHz～20kHz

走査型振動電極システム



金属の局部腐食で生じる
微少な電位勾配や腐食電流を
1μmの高分解能で
検出し表示するシステムです。

◆

【高位置分解能】：1μm**【微小電極】**：先端半径5μm**【高感度】**：100nV**【多機能表示】**：3次元表示，断面表示，等高線表示，鳥かん図表示**【簡単操作】**：条件設定からグラフ出力までCRTとの対話によるキーボード操作のみ

■システム構成：データ計測部(ロックインアンプ)，X-Yステージ部(含コントローラ)，電極部(含駆動アンプ)，パーソナルコンピュータ(含CRTディスプレイ，プリンタ，プロッタ：NEC)，ソフトウエア，ラック

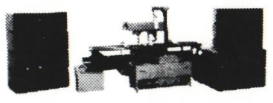
エヌエフ

株式会社エヌエフ回路設計ブロック
横浜市港北区綱島東6-3-20 〒223 TEL.045(545)8111
札幌011(281)4120 仙台022(274)6101 長野0262(27)7591 水戸0292(52)4411
北関東048(652)5391 千葉0472(43)3161 西東京0425(29)2151 名古屋052(777)3571
大阪0726(23)5341 広島082(263)8431 福岡092(411)4301

●お問い合わせはお気軽に。
045-545-8111

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

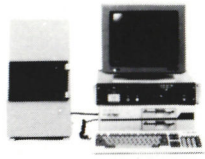
FACE ヘテロ膜・LB膜作製装置（全自動方式）HBM—H形 LB/FILM PRODUCTION APPARATUS



本装置は、有機薄膜－LB膜種・機能性新素子－新膜種の調製膜の研究・対応の取扱測定によく寄与等ができます**特色点は、**1）膜採取過程の全域制御は全自動です。2）製膜程はコンピュータの全処理法です。3）水槽の水洗浄化は確実性に優れます。4）支持板の水没下での移送は安定です。5）中間槽で膜漏れ等は全く生じません。

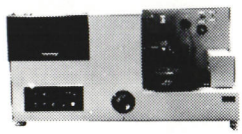
仕様は、●表面膜圧 0～100mN/m×2●水槽面積 600cm²×2●移動速度 0～1000.0cm²/min×2●採取速度 0～20.00cm/min●採取温度 10°～30°C（恒温方式）●装置特長 ヘテロ膜の要望に対応化●装置寸法 1500×600×700mm ●実施効果 ヘテロ・LB膜製法の取扱い必須と活用度を満たす。

FACE 粉体動的浸透速度・接触角計（全自動・解析式）PHW—S形



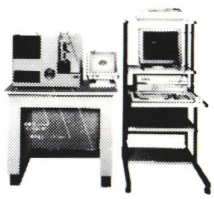
本計は、粉体・繊維布地などと接液種系との動的濡れ特性、分散性等の評価は供試系の浸透率・接触角等により求まります。特色点は、1）充塡積層の浸透量 対時計測します。2）浸透率と接触角値関係を解析します。3）測程の解析はコンピュタ処理式です。4）全自動法にて関連現象も計測します。5）データはX－Yプロッタの作描式です。**仕様は、**●浸透速度：0～9×10⁻²cm²S⁻¹●浸透精度：±2%●接触角度：0～90°●上記精度±2°●測定温度：10～80°C・基本は常温式●繊維充塡：特別処 置法で計測は可能●装置寸法：1200×500×650mm●装置重量：60kg●測定効果：未知の粉／液系種の動的接触角（θ°値）と、湿潤 浸透現象の基礎と応用的計測に対し有用となる。

FACE ウェハー・ディスク洗浄・処理表面評価－測定装置 CA—Z150形



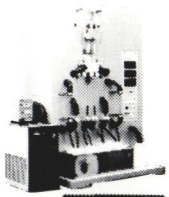
本装置は、ウェハー・ディスク・マスク等の清浄度－汚染度の計測法に寄与し、素材の表面張力の評価に供せます。**特色点は、**1）浄水対応法－接触角θ°で洗浄処理後の表面汚染物質の除去度が測れます。2）画像処理法で多量検体の計測化し全域的θ°の全点数表示でき能率的です。3）液/固の表面張力γの測定可能です。**仕様は、**●測定範囲 0～180°●測定読取 0.1°●測定精度 ±1°●測定倍率 50倍●測定温度 常温（基本）●測法特長 表面汚染度の計測法寄与●装置寸法 610×480×370mm●測定効果 大版材の汚染度の評価の計測法に一助する。（油分・有機薄膜の領域が判別可能。）

FACE 全自動接触角計 CA—Z形（画像処理法式）（ジスマンγ・C図表化可能形）



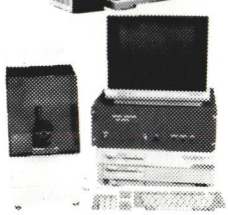
本計は、諸材料・新素材等の清浄度－濡れ角－接触角θ°を画像処理法の瞬時算出能で自動計測し好寄与します。**特色点は、**1）全自動で多数の測定を迅速化します。2）測定誤差なく観測の疲れも出ません。3）再現測定の反復と平均値が決ります。4）ジスマンγ・C法の図表化に供せます。5）高温液/液系の界面張力も測れます。**仕様は、**●測定範囲 0～180°●測定読取 0.1°●測定精度 ±0.5°●測定倍率 50倍●測定温度 各～380℃（恒温式）●測器特長 高温γ経時程も計測兼用●装置寸法 610×480×370mm●測定効果 多人数による同時検証の測定が可能。表面汚染度の的確自動測定に寄与。

FACE 膜電位・静的輸率計 MP・S形（自動式・精密法式）除汚染計測法



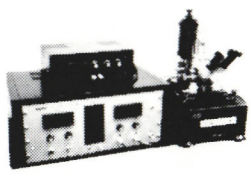
本計は、機能膜・非荷電膜・研究膜種等の膜電位・静的輸率の信用測定・記録する精密条件法式の膜電位計です。**特色点は、**1）両極電位差を除汚染法で検出します。2）両部セルは自動組立と分離方式です。3）電極部は時限式で自動計測化します。4）膜面は強制液代謝で効用化をします。5）酸・非水・水・他液種にも供せます。**仕様は、**●測定方法 両液濃淡差電位記録法●測定面積 有効20mmφ採取D60mm●試膜厚ミ 0.01～1.0mm（基本）●セル構成 10ml・材質はPCTFE●新液代謝 定速量－交換時限は20分●電極性能 AgCl/Ag－飽和KCl●電位表示 デジタル式感度±10μV●温度条件 10～80℃安定度1℃内－連続セル内供給方式。膜電気抵抗測定の併用方式もあり—別形による。

FACE 全自動摩擦係数・摩耗解析計（精密級式形）DFPM—SS形（高分解式）



本計は、動摩擦実態と随伴の摩耗とに関する諸現象／実態は、その科学情報・材料表面課題・改質に資す指標等が求まります。特色点は、全自動測解析法で高機能しグラフ化します。2）動摩擦係数／速度依存現象程が明示します。3）同μ値／荷重量gf依存状態が明示します。4）同μ値／温度／湿度関係因子が明確。5）同μ値／摩耗量—諸因依存が明確化します。**仕様は、**●測定範囲μ値—0.001～2.000●測定範囲gf—0.5～500.0g●測定速度X—0.005～5.000mm/s⁻¹●測定温度°C—＋10～80°C●測定湿度%—10～90%RH●同荷重量gf—5～500g●同摩耗量X—0.1～19.9μ●同方式種 形状—点／線／面3方式（他指定）●摩擦現象は表面工学目的の分析的解明でき有意義。

FACE 光学式精密級ゼーター電位計 ZPOM形（汎用・暗視野法式）



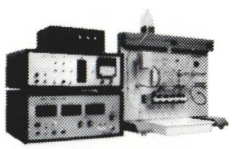
本計は、広域のエマルジョン・サスペンション・諸分散系種のZP値の信用度測定をするに最適なZ電位計です。特色点は、1）効果暗視野で微粒子個個を測ります。2）UP法測定視法は疲労はありません。3）0.1μmと以下近域の粒子検出します。4）非水種系の高電場法に応用可能です。5）TVカメラ法の使用測定も可能です。**仕様は、**●測定範囲：±0～200mV●測定読取：±1mV●測定精度：±5%（諸関係因子値）●範域粒径：0.1μm以下近域～20μm●電場電位：5～500V・デジタル表示●EM計測：100μm目間のU値対応●測定定基：各条件を固定化の厳正法。●装置寸法：500×500×800mm●測定効果：供試料種—有ゆる系の測定に機能でき、その手続き上の信用条件をよく全うさせる、またオールマイテー的に対応化もでき活用に供える。

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（2対象方式）



本装置は、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。**仕様は、**●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%●**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 充塡層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 電気浸透流式ゼーター電位計（自動計量式）EOZP形（保証計測式）



概要フイルター／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）測定充塡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 充塡層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 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　TEL03-3815-5800㈹ FAX03-3815-5740
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)　TEL03-3815-1751㈹ FAX03-3813-3799

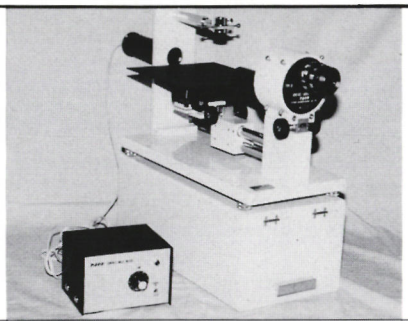
ゼーター電位（コロイド・広域分散種・沈降・濃厚・繊維・高抵抗液系・他の各法の）、イオン溶液／コロイド溶液易動度、膜材・コート面Z電位、機能膜諸特性（イオン選択透過性・イオン／水の輸率・拡散係数・膜電位・膜抵抗・浸透圧、液体膜電位・電気透析・動的輸率・電気現象、固体材料電気特性、電着塗装泳動現象、電着法Z電位、表面温度・プロセス物性、電気化学物性・諸現象（特定の各法の）、物理化学分野の諸現象挙動（特定法等の）、対応の測程データ解析計測系・記録処理システム類の考案・製作・試作を志しています。

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●表・界面レオロジー●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 ウェーハ洗浄・処理評価装置CA—S150〔脱フロン法の洗浄評価のきめ手法〕

本装置は、シリコンウエーハ・ハードディスク・液晶ガラス基板等の洗浄処理後の試材の表面洗浄の度合(即ち油分・有機化合物の脱除状態)を純水とのぬれ角θ°(接触角)により、測定—分子レベルでの評価が可能で、有用法です。測定取扱いは能率的と確実度に行えます。



ウエーハ・デイスク等の表面清浄の度の決めが、界面科学手法により—CA法で効果的に得られる。

特　長

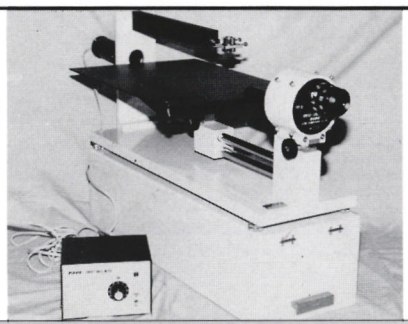
1)試材表面の汚染となる油分・有機化合物などの薄層の有無が容易に推定できます。
2)厚さ10Å程度領域までの、上記の汚染物質等の有無の判別・測定—評価が可能です。
3)何人にも容易な測定操作法で、試材の洗浄後の清浄度の評価が可能となります。

仕　様

●測定範囲：0-180° ●測定読取：0.5° ●測定精度：±1° ●測定温度：常温(室温)(基本) ●試料寸法：φ150mm又は□150×150mm ●装置寸法：250(W)×650(D)×400(H)mm ●電源：AC100V 200W

FACE フラットパネル洗浄・処理評価装置CA-S350〔各種法の洗浄評価のきめ手法〕

本装置は、フラットパネルディスプレイ(液晶ガラス基板)・フォトマスク・大判形ガラス基板等の洗浄処理後の試材の表面清浄の度合(即ち油分・有機化合物の脱除状態)を純水とのぬれ角θ°(接触角)により測定—分子レベルでの評価が可能で、有用法です。



ティスプレイ・フォトマスク・ガラス基板種の表面清浄の度の決めが、界面科学手法—CA法で効果的に得られる。

特　長

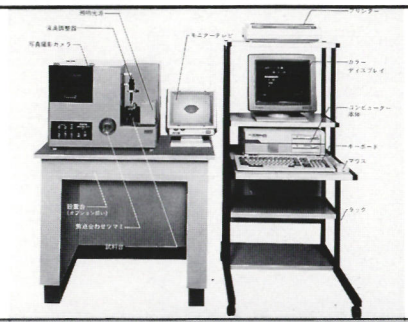
1)大寸法形の試材表面(350mm角)の汚染となる油分・有機化合物などの薄層の有無が容易に推定できます。
2)厚さ10Å程度領域までの、上記の汚染物質等の有無の判別・測定—評価が可能です。
3)何人にも容易な測定操作法で、試材の洗浄後の清浄度の評価が可能となります。

仕　様

●測定範囲：0-180° ●測定読取：0.5° ●測定精度：±1°●測定温度：常温(室温)(基本) ●試料寸法：φ350mm又は□350×350mm●装置寸法：350(W)×800(D)×450(H)mm ●電源：AC100V 200W [試料寸法□600×600mm用も別にあり]

FACE 全自動接触角計 CA-Z形(画像処理方式)〔ジスマンγ・C図表化可能の式法〕

本計は、諸材料・新素材等の清浄度—濡れ角—接触角θ°を画像処理法の瞬時算出能で自動計測に好寄与します。(研究面・検査面に有益する。)



電子素材種等の表面清浄度を接触角値—画像処理法値・瞬間・能率・多量・誤差値なしの測定法で評価できうる。

特　長

1)全自動で多数の測定を迅速化します。
2)測定誤差なく観測の疲れなど出ません。
3)再現測定の反復と平均値が決ります。
4)ジスマンγ・C法の図表化に供せます。
5)高温液/液系の界面張力値も測れます。
6)用途効果として表面汚染度の評価法に好適。
7)固体の臨界表面張力の計測法に寄与する。

仕　様

●測定範囲:0-180°●測定読取:0.1°●測定精度:±1°●測定倍率:50倍●測定温度:各温-380℃(恒温式)●測器特長:高温γ値の経時程も計測●装置寸法:610(W)×480(D)×370(H)mm

FACE の表面・界面科学●コロイド科学●物理化学●電気化学●物質科学測定器、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　TEL03-3815-5800㈹ FAX03-3815-5740
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)　TEL03-3815-1751㈹ FAX03-3813-3799

ANGSTROM TECHNOLOGY

走査トンネル顕微鏡 TAK 3.0

TAK 3.0

世界で初めて溶液中のDNAを観察!!

TAK 3.0 は，溶液中STMの研究で名高い，アリゾナ州立大学で開発され，オングストローム社が製作している，液中空中両用のSTMです。電気化学的技術と組合せることにより，種々な応用研究が可能です。



トンネル顕微鏡 TAK 3.0 システム

■特　長

●電気化学反応下における金属表面を直接観察
電気化学セルを備え，ポテンショスタット機能，ボルタンメトリー測定ソフトを標準装備し，溶液中で電気化学反応を制御しながら表面の観察ができます。

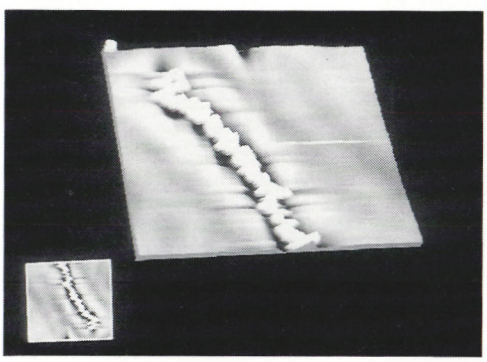
●溶液中でDNA，RNA等のSTM像を観察
空気中探針はもとより，溶液中専用探針を用意しており，溶液中のDNA等を電解セル内で任意に固定しSTM像を観察できます。

●スペクトロスコピー解析機能を装備
標準ソフトにスペクトロスコピー機能が組込まれており，dI／dV，dI／dS等のデータ解析が容易にできます。

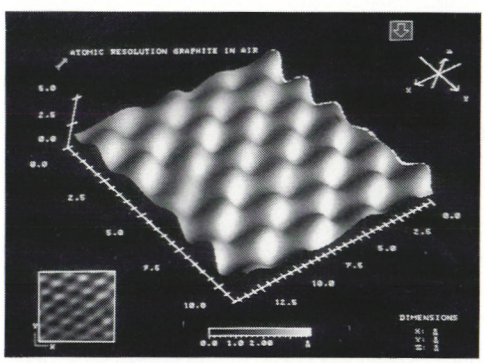
●6000枚以上のSTMイメージを保存できます。
光ディスクファイリングシステムを標準装備し，データを容易に保存管理できます。

●多機能な画像処理，驚異的な処理速度
トランスピュータ技術を駆使し，各種測定，フィルタリング，フーリエ変換等，格段の処理スピードで画像処理を行います。

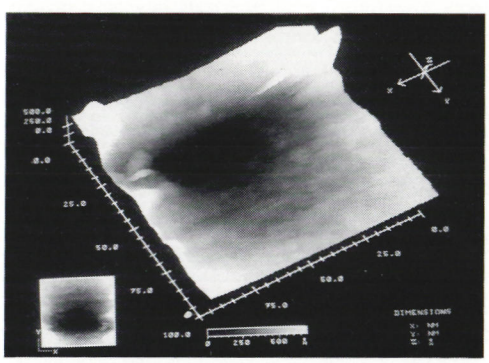
※ AFM
TAK 3.0は，近々発売予定の原子間力顕微鏡（AFM）を考慮し，設計しています。将来，AFMヘッドと専用ボードを付加し，AFM像を得ることができます。



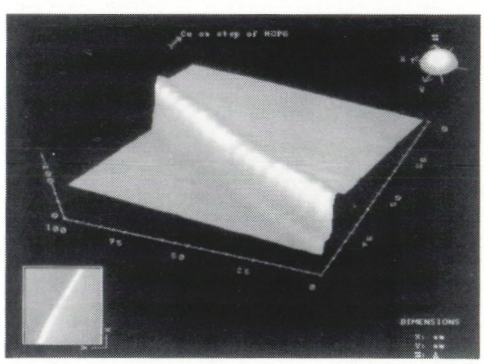
溶液中のDNA



HOPG（カーボン）の原子配列



NaOH溶液中で電蝕したガリウムヒ素

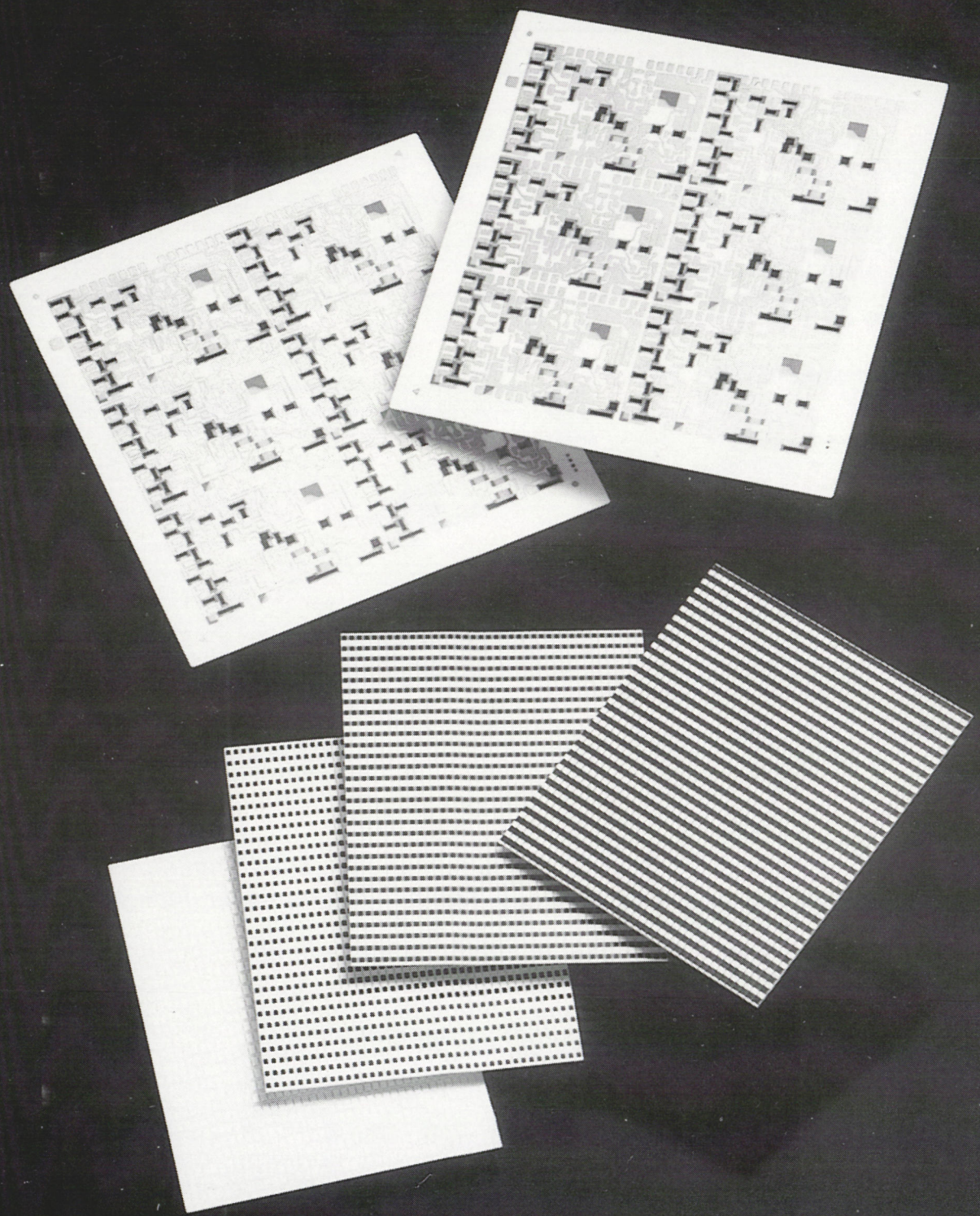


HOPG（カーボン）のステップ上に電着した銅

Sankei　株式会社 三啓
特需部

本　社　〒113 東京都文京区湯島2-25-7
☎03(3839)7355　ダイレクトインFAX 03(3839)7359
営業所／筑波 ☎0298(52)3061　横浜 ☎045(852)4651
静岡 ☎0542(87)6722　大阪 ☎ 06(327)3850

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:03-3344-6661／Fax:03-3344-6658／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

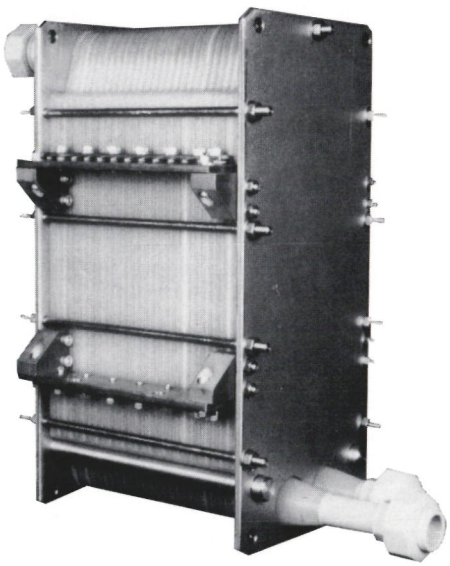
多目的有機電解反応槽

《Electro Syn Cell, Electro MP-Cell & Micro Flow Cell》

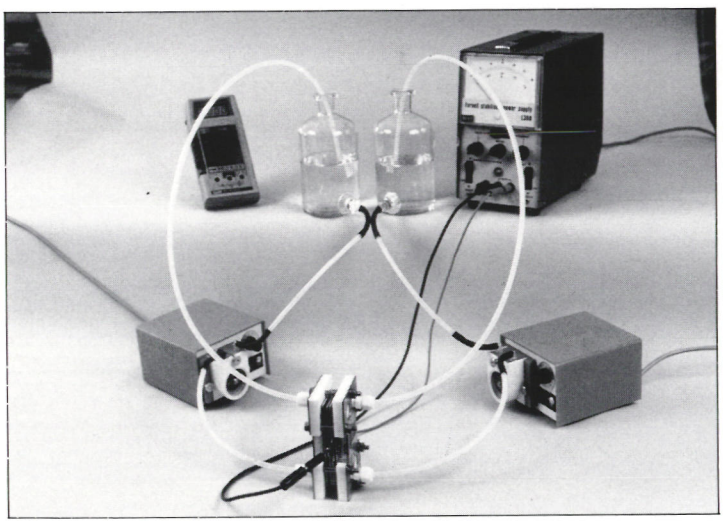
Electro Syn Cell Systemは，スウェーデン・エレクトロセル社(旧SU社)がLund大学と共同で開発した**研究および工業生産**を目的とする新らしい電解反応槽です。

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)	1.04㎡/モジュール	0.2㎡/モジュール
(最小)	0.04㎡/モジュール	0.01㎡/モジュール
電流密度	4KA/㎡	4KA/㎡
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(1.04㎡)	―――
(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℃	－40℃～100℃

■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)3459－5106(ダイヤルイン)

大阪支店(06)313－3295／名古屋支店(052)582－9551

SEIKO EG&G

EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH

ボルタンメトリ測定装置 270, 250システム

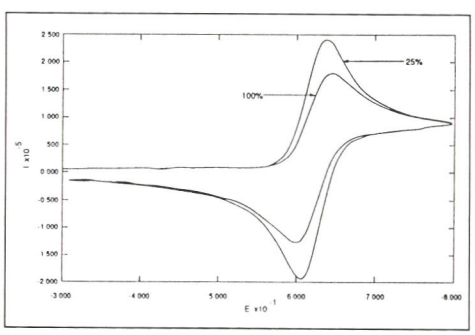
導電性ポリマーなどの有機材料の電解合成、CVによる酸化還元反応などの物性評価に最適。電気化学測定がより楽しくなります!!

ポテンショスタットで実績のあるEG&G PARCが自信を持って送りだした，ポテンショスタットを中心としたコンピュータコントロールの全自動分極測定システムです。ディスプレイ上のメニュー画面をマウスにより選択するだけで測定ができ，その結果をフロッピに保存したり，プロッタ・プリンタに出力することができます。

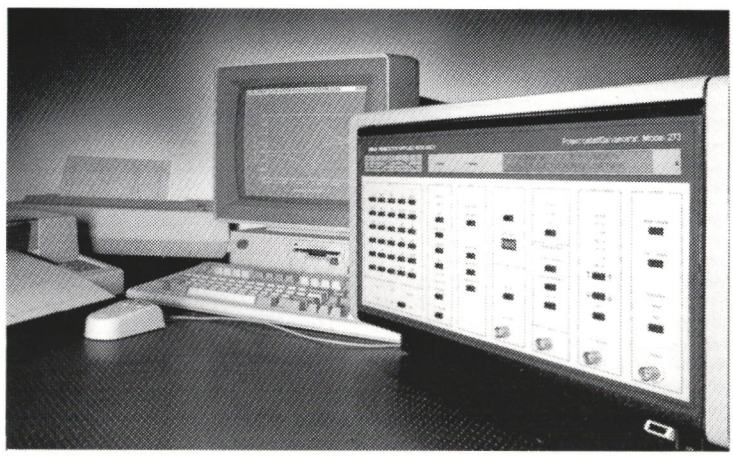
また，画面上にグラフをプロットすることにより，酸化還元電位ピークの表示，電流積分などの数々のグラフィック処理ができ，データ解析に強力な武器となります。

PARC ポテンショスタット／ガルバノスタット Model 273A は，**最大出力 ±100V・最小検出電流 2 pA** と世界最高の性能を誇り，あらゆるアプリケーションに対応しています。

これらのシステムは，電気化学インピーダンス測定への拡張が簡単にできます。



CV による測定例



270 システム



250 システム

その他，ポテンショスタットをはじめとした数々の電気化学測定機器，アクセサリを用意しております。

詳しい資料については営業部営業二課までお問い合せ下さい。

セイコー・イージーアンドジー株式会社

本　社●〒136 東京都江東区亀戸 6－31－1　☎(03) 3638－1506(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

電池材料としての RARE EARTH RARE METAL

〔取扱品目〕

Rare Eath (Metal/Oxide)

Rare Earth Ore,　Misch Metal (La-rich, Ce-rich)

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, その他

Rare Metal

Li, Cd, Ni, Mo, W, V, Zr, Ca, Nb, その他

Precious Metals

Pt, Pd, その他

これ以外にも各種原料、中間物、製品、を取り扱っていますので、御要望がございましたら、御問い合せください。

最近、電池業界におきましても、材料としてのレア・アース、レア・メタルに対する注目の度は、益々増してきております。

蝶理㈱機能製品部は、長年にわたる希土類の輸入実績を活かし、下記の点をお約束致します。

1. 総合商社(年商約7,100億'91 3月)ならではの情報量とグローバルネットワーク。
2. 用途にあわせスペックも豊富。(世界各国の産地から供給致します)
3. 直接輸入ならではの低価格。
4. 超電導、螢光体・磁性材料用等で各企業、大学の研究機関へ数多く出荷し、品質は保証されています。
5. ここにあげたもの以外でも手配致します。

CHORI 蝶理株式会社

機能製品部第一課　担当 田中
東京都中央区日本橋堀留町2丁目4番3号 〒103
TEL. 03-3665-2674
FAX. 03-3665-2740

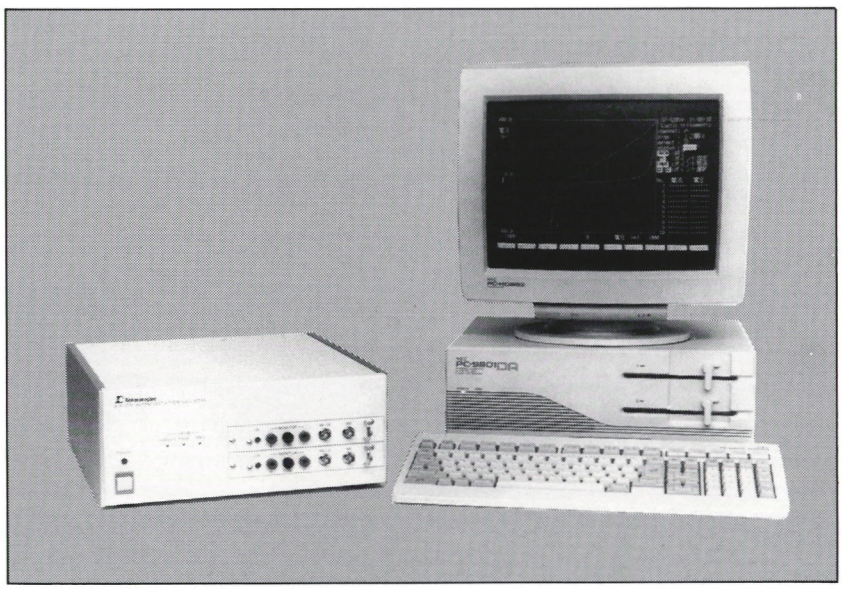
Teknologue

電気化学の基本計測。

0.1pAの超高感度定電位・定電流電解装置。

独自開発のカーボンファイバーセンサとの組合わせにより、電解反応や生体内外の神経伝達物質の分析に最適。

電池・腐食・防食・表面処理など、各種電解反応の電気化学計測に欠かすことのできないポテンショスタット／ガルバノスタット。使用し尽くされた中にも、超微少電流の測定、実験、研究にマッチしたコンピュータソフトによる高速・高感度の測定、多極制御測定ニーズは高まっております。テクノローグから、完全コンピュータコントロールによる、マイクロポテンショスタット／ガルバノスタット、大幅な小型化に成功して新登場です。



μ-PGS　ポテンショスタット/ガルバノスタット

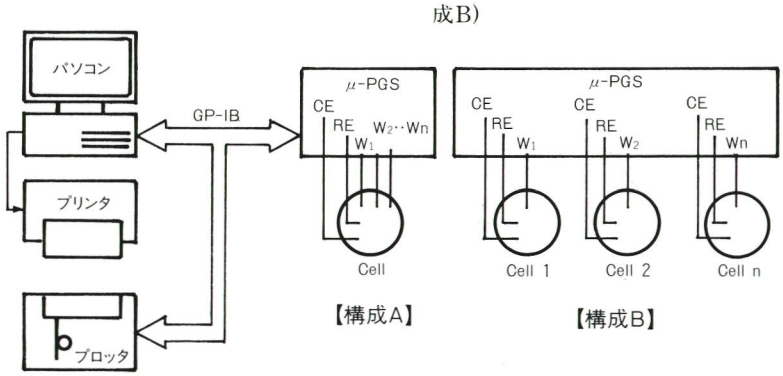
●同時測定機能
ひとつの参照電極・対極で、標準2個、オプションで最大8個の動作電極を同時に制御・測定が可能。(構成A)

●複数測定機能
参照電極と対極を、それぞれの動作電極に用意すれば、複数のポテンショスタット／ガルバノスタットとして動作。(構成B)

●超高感度測定・制御
電流感度0.1pAから10mAまでの測定・制御可能。(電流感度1nAから1Aまでの測定・制御可能なボードも用意。)

●超高感度・高安定カーボンファイバー電極
安定性・再現性に優れた独自開発のカーボンファイバー電極との組合わせ使用により、分析感度を100～1000倍に向上。

●使い易いコンピュータソフト
電気化学に関する種々のソフトとともに、ユーザーリファインによるソフト製作も容易。



【構成A】　【構成B】

株式会社テクノローグ

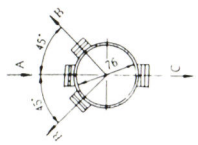
〒182 東京都調布市多摩川1-26-2
☎(0424)80-7735　Fax.(0424)80-7746

連続回転式クライオスタット



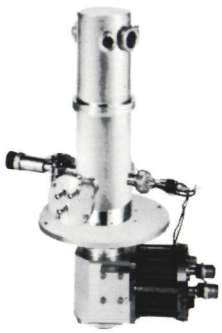
HR型
PTP 1454459
PTP 169159

●回転機構の使用により連続的に任意の方向角度で測定できます。
●低温に冷却された基板(試料台)試料を適当な窓の方向に回転しそのままの上体で測定ができます。
●温度制御もできます。
●温度範囲－190℃～＋200℃



測定窓

極低温クライオスタット CWGP



●液体He、液体N_2等の冷媒が不要です。
●試料基板部を10K近くまで冷却できます。
●操作が簡単で誰でも容易に使用できます。
●温度制御範囲：－260～＋120℃
●試料の微少電流検出ができます。
●CWGP300は－260℃～＋300℃まで温度を昇温することができます。

光導入型クライオスタット CN

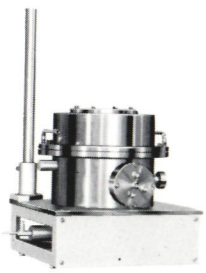


●本器は液体窒素N_2一般光導入透過式クライオスタットです。
●温度範囲－190℃～＋200℃まで昇温ができます。
CN-500型は－190℃～＋500℃まで昇温できます。
CN-800型は－190℃～＋800℃まで昇温できます。



A型　B型　C型
研究目的に合わせてお選びください。

ウエハークライオスタット



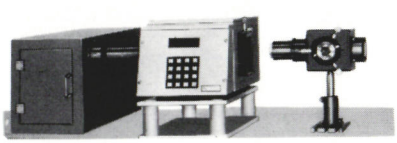
●温度範囲－190℃～＋200℃まで昇温できます。
●試料の大キサは最大φ40まで取り付けができます。
●XYZマニプレーターは最大7ヶまで設定が可能です。
●BNCコネクター、熱電対付
TES-250、800型は温度範囲
－180℃～＋800℃まで温度を昇温することができます。

大気圧/真空紫外分光光度計は実績のアクトン社

光伝導一定光量分光システム

波長範囲：185nm-1400nm
スキャン速度：1000Å/分

この一定光量分光システムは、350nm-950nm波長域での一定光量単色光を試料に照射することにより、多種類における材料素子の分光特注評価を高精度に行うことを目的とした分光システムです。
また、波長ドライブユニッには、RS-232Cインターフェースが内蔵されてます。エネルギー強度表示は、nWおよびμW表示されます。

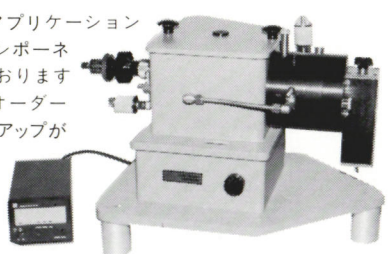


TN-0010

真空紫外分光光度計VTMS-502

波長範囲：30nmから(120nm-370nm重水素ランプ仕様)
分解能：1.2Å(121.6nm)
(1200Gグレーディング10μmスリット幅)

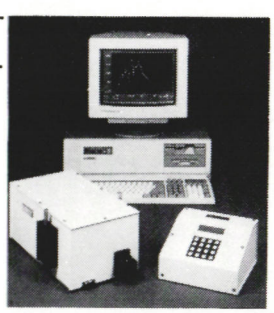
この分光システムは、焦点距離20cmの真空タイプ分光器を基本にしたシステムで、容易に紫外域の透過/反射データを得ることが出来ます。
また、あらゆるアプリケーションに対応できるコンポーネントを用意しておりますので、イージーオーダー方式のシステムアップが出来ます。



大気圧分光光度計SP-401

波長範囲：350nm-1800nm
分解能：1.0Å(435.8nm)

この分光システムは、RS232または、GP-IBインターフェースによるステッピングモータ制御が可能で、コンピュータ解析が瞬時に行えます。またオプションで3枚のグレーティングが同時に装着できるホルダーにより、広範囲な波長域測定が可能なシステムです。



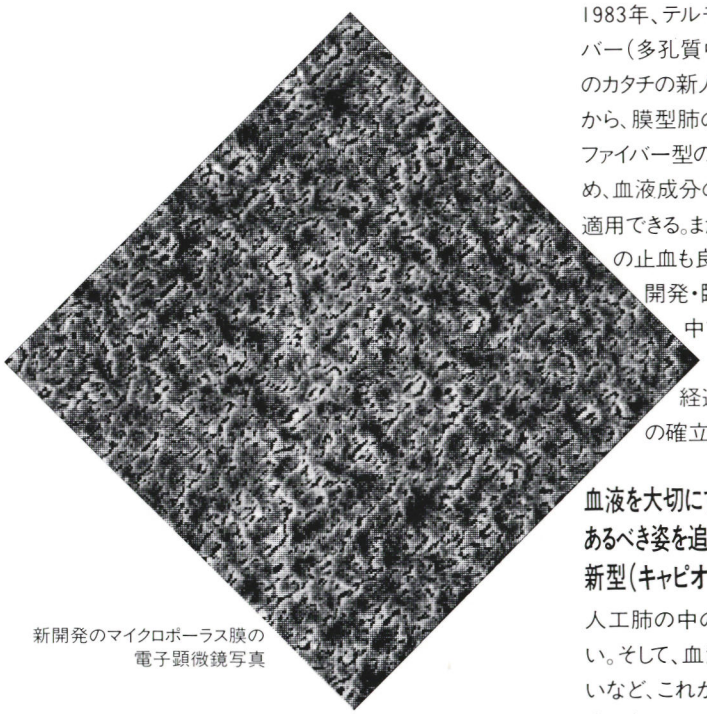
詳しい内容および組合せ等については、お問合せ下さい。

テクノロ工業株式会社
〒113　東京都文京区本郷1丁目10番13号
TEL (03)3816-7779(代) FAX(03)3816-7789

医療と歩む
テルモ®

テルモは新しい技術を磨きます。
より、生体肺の機能に近づくことを目標に。

膜を介してガス交換を行なう膜型肺は、肺胞の仕組みにより近いものといえます。血液の損傷を少なくできる膜型肺がより合理的であることは解っていても、泡抜きとか、陽圧送血の必要性から使い勝手の面では多くの問題をはらんでいたことも事実です。1983年、テルモがマイクロポーラス・ホローファイバー(多孔質中空糸)を使用し、熱交換器と一体のカタチの新人工肺を世界で初めて発売したときから、膜型肺の新時代が幕を明けました。ホローファイバー型の人工肺は、血液の流路が単純なため、血液成分の損傷が少なく、長時間の手術にも適用できる。また、血小板減少が軽度なため、術後の止血も良好であるという特長を有しています。開発・臨床・実用化・ルーチン化の流れの中で、より生体肺の機能に近いものをめざして、テルモは発売から6年を経過したいまも、常に新しい技術レベルの確立のため幅広い研究を続けています。



新開発のマイクロポーラス膜の
電子顕微鏡写真

血液を大切にする思想。そして、使いやすい人工肺のあるべき姿を追求すると、人工肺のカタチも進化します。
新型(キャピオックス®Ⅱ)新発売。

人工肺の中の血流は少なければ少ないほど良い。そして、血液成分の損傷は最小限としたいなど、これからの人工肺のあるべき姿を新しいキャピオックス®Ⅱでは追求しました。



ホローファイバー型人工肺・熱交換器内臓

新型キャピオックス® II

承認番号(57日-531)

●新開発のマイクロポーラス膜の採用で血漿リークが減少しています。●小型化を実現し、プライミングボリュームが少なくなっています。●血液流入ポート部を大幅に変更し、血液が旋回流で流入するため、万一気泡が流入しても効率的に分離されます。●全体に曲面を多用したデザインのため、より扱い易くなっています。●新型キャピオックス®IIは有効膜面積5.0m²、3.6m²、2.0m²、0.8m²の4品種が揃っています。

Thinking New
いつも新しい発想。 いつも新しい技術。

テルモ株式会社 〒151 東京都渋谷区幡ヶ谷2-44-1
®、テルモ、TERUMO、キャピオックス、CAPIOXはテルモ株式会社の登録商標です。

グッド&プログレッシブ カンパニー

GOOD & PROGRESSIVE COMPANY —— 社内でよく耳にする言葉です。
顕微鏡をのぞいている人も
コンピュータにむかっている人も
商談をまとめようとしている人も
花を咲かせてオフィスを明るくしている人も
みんなが、それぞれのやりかたでつくろうとしているもの
それが GOOD & PROGRESSIVE COMPANY。

ビッグ・カンパニーであること以上に
グッド・カンパニーになることが大切だと
わたしたちは思っています。
アクティブに、プログレッシブに
愛されるグッド・カンパニーをめざします。
わたしたちはデンカです。



いま21世紀へ、アクティブに——
デンカはいつも新しい、いつも多彩な化学です。

DENKA

電気化学工業株式会社

〒100 東京都千代田区有楽町1-4-1(日比谷三信ビル)
本社広報室 PHONE 03-3507-5073

●ファインセラミックス ●エレクトロニクス ●セメント特殊混和材 ●高性能特殊エラストマー ●高機能プラスチック ●バイオケミカル

TOSHIBA

さりげなくオシャレ。

オーディオファンに新登場



LR6(NB)CL4P
標準価格640円(税別)



LR6(NS)CL4P
標準価格640円(税別)



LR6(NP)CL4P
標準価格640円(税別)

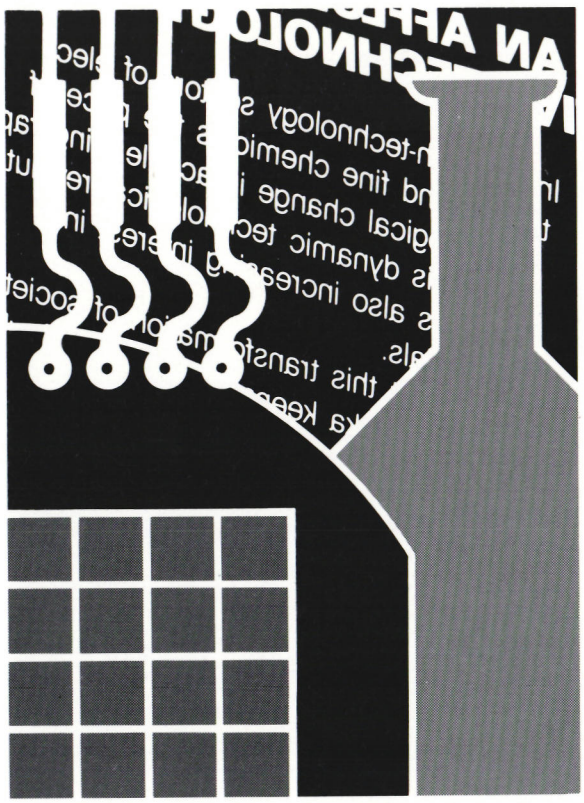
音楽をより楽しむために、スタイリッシュに生まれかわった乾電池のデビューです。鮮やかなカラーで装い、ファッション性をアピールするNewデザイン。アルカリだから、寿命の切れる寸前までパワーを持続して、繊細な音楽を最後まできれいに再生します。
For AUDIO……。センスと性能を兼ね備えて、オーディオファンの目と耳を楽しませます。

アルカリ乾電池

東芝電池株式会社 営業本部市販営業部 〒104 東京都中央区銀座7-13-10 TEL.(03)3542-9171

先端技術をくらしの中に…E&E(エネルギーとエレクトロニクス)の東芝

Looking Ahead with New Technologies



半導体をはじめ電子/電気/化学/印刷/医薬/繊維など
数多くの分野にさまざまな製品をお届けしています。

半導体用フォトレジスト
&
プロセス機器

プリント基板用フォトレジスト
&
特殊化学材料

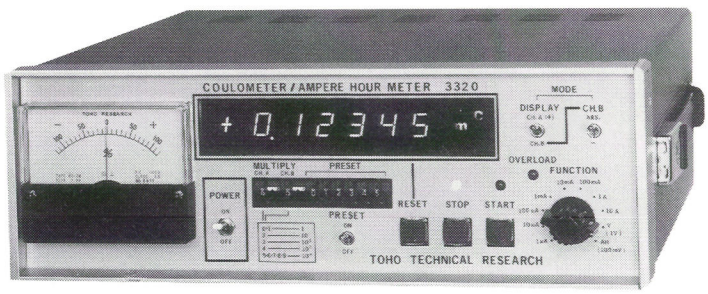
印刷製版材料
&
プロセス機器

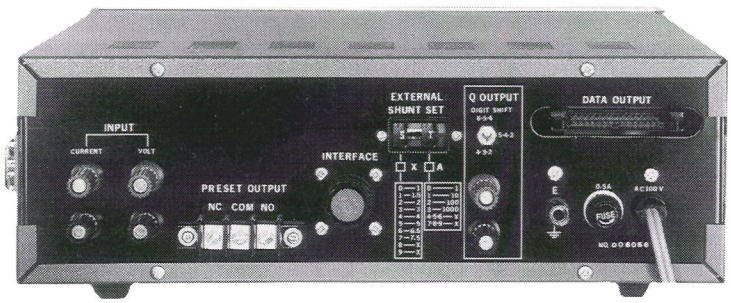
高純度化学薬品

tok 東京応化工業株式会社

〒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

Nichia IR-AUTO. COMPENSATIOR

NP-IR1000型 POTENTIO/GALVANCSTAT（液抵抗測定及び自動補正装置内蔵）



（特許出願中）

■ 概　要

定電位又は定電流分極測定の場合、電解液の電導率により試料極－照合極間の液抵抗によるIR-ドロップの影響が大きくなり確度の高い分極測定が不可能です。
本器は定電位分極測定中連続的に試料極－照合極間の液抵抗値及びドロップ電位の測定ができ、更にドロップ電位を自動補正した電極電位値が出力され真値に最も近い値いの分極測定結果が得られます。

■ 主な仕様

◆ポテンシオ/ガルバノスタット

電解出力	±1000mA　±50V
設定電位	0～±10V
入力抵抗	1×10^{12}オーム

◆液抵抗測定及び自動補正

ウェーブ・スキャン・フィードバック方式

液抵抗測定及び自動補正	0.05Ω～1MGΩ
液降下電位測定範囲	0～±1999mV
電極電位自動補正	0～±10.00V

■ 特　長

◆液抵抗値は常時直読できます
分極測定中連続して液抵抗値がパネル面の指示計で観測できる。又記録も可能です。

◆ドロップ電位はデジタル計で直読
分極中の液ドロップ電位はデジタル電極電位計で直読でき同時に出力されます。

◆電極電位の自動補正
（電極電位－ドロップ電位＝補正値）
自動補正値いがデジタル表示計で直読でき、又同時に出力されます。

◆ドロップ電位の自動補償可能
ドロップ電位値いを更に設定電位へのフィードバックが可能な当社独自の自動補償回路が内蔵されています。

◆液抵抗の自動補正は定電位・定電流両用です

◆抵抗値のセルフセット可能
本器は予め液抵抗値と同じ抵抗値を設定できるマニアル抵抗ダイヤルを装備しております。

nichia 日亜計測工業有限会社

お問合せは→
本　社　〒110　東京都台東区下谷2丁目13-10 ダイゴクビル2F　TEL（03）3876-3847
技術サービス部
出張所　〒061-01　札幌市豊平区清田3条2丁目8－35　TEL（011）883-3964

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

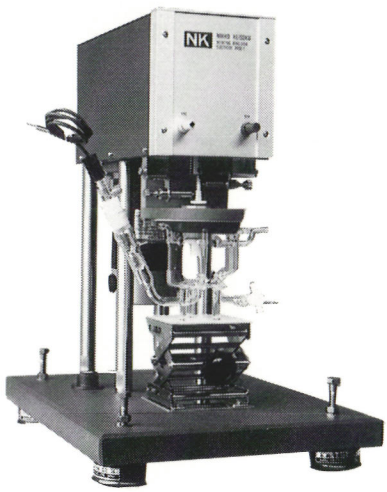
当社は無機化学の技術を基礎とし電子材料、化合物半導体用原料、高純度物質の開発を進めています。

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	光学ガラス
高純度塩化バリウム	電子材料
高純度硝酸バリウム	光学ガラス
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）	封止用樹脂充填材
クロメックス	テープ用ヘッド研磨材
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
高純度銅粉	導電性塗料用

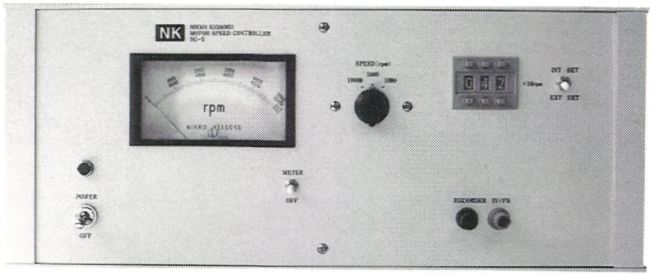
日本化学工業株式会社
本　社　東京都江東区亀戸９－15－１
研究開発本部商品開発グループ　TEL 03－3636－8048

ROTATING RING-DISK ELECTRODE

回転リング・ディスク電極装置



RRDE−1



SC−5

特　徴

- 精密仕上げにより、電極の最大偏心は0.03㎜以下（10,000rpm）となっております。
- 回転数の制御および表示方式は、電子回路によるフィードバック機構を採用したデジタル制御方式を用いていますので、回転数の変動率は0.1％以下と高精度で安定しています。
- 回転数が200回転～9,990回転まで3桁デジタルスイッチにより10回転単位で設定できます。
- 電解槽は口径40㎜φ，50㎜φ，70㎜φの三種類が装着可能であり、完全固定できます。また、雰囲気の交換も容易であります。
- 回転機械部分は完全にパネルで覆われていますので安全です。
- 種々の材質によるリング・ディスク電極作製の御相談に応じております。

用　途

1. 電極反応の速度論的パラメーターが高精度で測定でき、反応機構の解析に最適です。
2. 電極反応生成物および中間体を、*in situ*に迅速に検出できます。
3. 競争反応、腐食反応、表面触媒反応等の反応解析が行なえます。
4. 溶液中の電解物質の定性、定量分析が行なえます。

規　格

項目＼型名	RRDE−1　　SC−5
電極最大偏心	0.03㎜以下
ブラッシ最大ノイズ	100μV P−P
電極接続	完全フローティング
回転数制御方式	ディジタル制御方式（3桁ディジタル設定）
回転数設定範囲	200rpm～9990rpm（980段）
回転数設定精度	0.1％以下
メーターレンジ	0～1,000，0～5,000，0～10,000rpm 3レンジ
外部からの回転数制御	外部入力（最大5V）により回転数の走査ができます
レコーダ出力	5V／FS
電源	AC 100V　　50/60Hz

オプション

回転電極

1. 種々の形状の回転ディスク電極および回転リング・ディスク電極を用意しています。
2. 電極材料は、通常の金属の他にカーボンや合金なども使用できます。

電解セル

1. パイレックスガラス製の大小三種類（口径40㎜φ，50㎜φ，70㎜φ）を用意しております。
2. 通常の電解セルの他に恒温槽付セルも用意しておりますので、温度特性の研究に最適です。

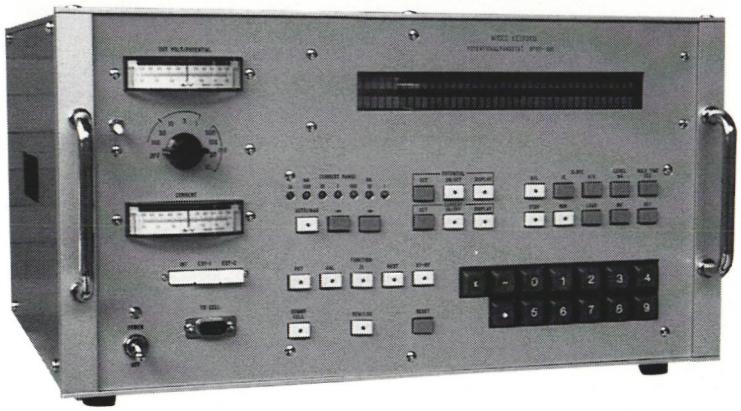
営業品目

・回転リングディスク電極装置・ジュアルポテンショガルバノスタット・ポテンショガルバノスタット・エレクトロメータ
・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・ファンクションゼネレーター

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　FAX 0462(21)4087

ポテンショスタット／ガルバノスタット

NPGS−501（GPIB）



概　要

本器NPGS-501はファンクションゼネレータを内蔵したポテンショスタット／ガルバノスタットで、最大出力電圧±50V、最大出力電流±1Aであります。操作はパネル面押釦スイッチにより手動で行うほか、GP-IBによるコンピュータ操作も可能であります。

測定電位及び測定電流は独立したS/H回路により同期してサンプリングされ、それぞれ16ビット及び12ビットのAD変換器によりディジタル量に変換されます。サンプリング時間は100μsecから9sまで設定可能であり、測定データは容量4000個の内蔵ディジタルメモリに格納することができます。メモリの内容はコンピュータから読みだすことができますので、この機能により、高速現象も測定が可能であります。

規　格

1）機　能　ポテンショスタット、ガルバノスタット
エレクトロメーター、ゼロシャント電流計

2）ポテンショスタット機能

最大出力電圧	±50V
最大出力電流	±1A
電流検出レンジ	±1A、±100mA、±10mA ±1mA、±100μA、±10μA ±1μAの7レンジ、オートレンジ機能あり
最大設定電位	±10V
設定精度	±0.02%＋1mV以下
応答速度	1μsec以下（無負荷）
参照極入力抵抗	$10^{12}\Omega$以上
参照極バイアス暗電流	15×10^{-12}A以下
電位設定	
内蔵基準電源により	0～±9999mV
外部設定	2チャンネル

3）ガルバノスタット機能

最大出力電流	±1A
最大出力電圧	±50V
電流検出レンジ	±1A、±100mA、±10mA ±1mA、±100μA、±10μA ±1μAの7レンジ
電流設定感度	FS／1V
電流設定精度	±0.15%（設定値）
応答速度	2μsec以下（無負荷）
電位測定範囲	±10V
電位検出入力抵抗	$10^{12}\Omega$以上
電流設定	
内部設定	内蔵基準電源により　±フルスケール内設定
外部設定	1チャンネル

4）電位差計（エレクトロメーター）機能

入力抵抗	$10^{12}\Omega$以上
バイアス暗電流	15×10^{-12}A以下
応答速度	1μsec以下
変換比	1：1
変換精度	0.01%＋±500μV

5）ゼロシャント電流計

電流レンジ	±1A、±100mA、±10mA、 ±1mA、±100μA、±10μA、 ±1μAの7レンジ、オートレンジ機能あり
電位降下	±1mV以下

6）零調整　リセットボタンにより、ゼロ点自動調整

7）電流記録

変換比	各電流レンジの最大値が1Vに変換される。
精度	フルスケールの±0.5%以下
電流検出応答速度	5μsec以下
打消範囲	12ビットD/A変換により、0～±2V範囲を打消

8）電位記録

変換比	1：1
精度	フルスケールの±0.2%以下
電位検出応答速度	5μsec以下
打消範囲	12ビットD/A変換により、0～±2V範囲を打消

9）内蔵基準電源　ファンクションゼネレータ

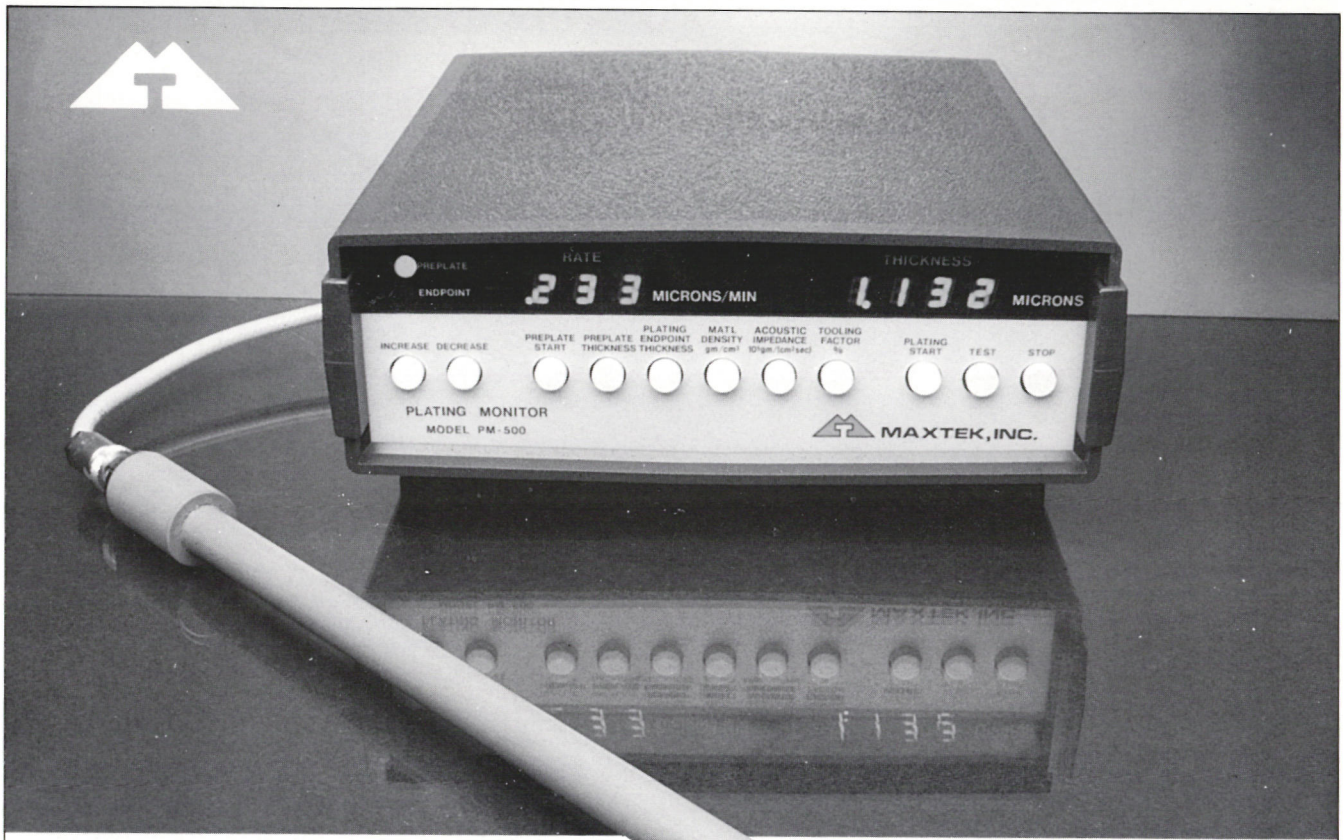
電位設定	4桁ディジタル設定、最大±9999mV
設定誤差	1/2LSB以下
SLOPE設定	仮数部2桁、指数部1桁 9.9V/sec～99×10^{-9}V/sec

10）GPIB機能
IEEE−488−1975規格
SH1，AH1，T6，L4，SR1，RL2，PPO，DC2，DT1，CO

営業品目

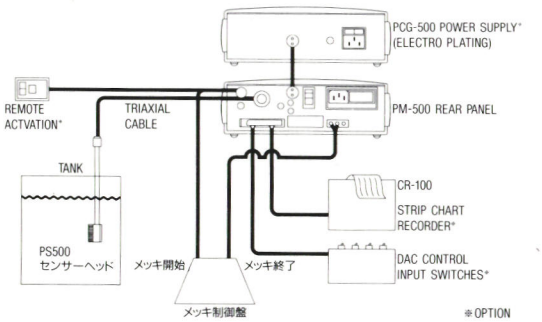
・回転リングディスク電極装置・ジュアルポテンショガルバノスタット・ポテンショガルバノスタット・エレクトロメータ
・プログラマーブルパワーサプライ・ポテンショスタット・ファンクションゼネレーター内蔵型ポテンショガルバノスタット
・自動分極装置・ポテンシャルスイパー・対数変換器・無抵抗電流計・水素透過速度測定装置・充放電装置・ファンクションゼネレーター

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　FAX 0462(21)4087



電気化学分野に!

従来、無電解めっきは、温度・PH・濃度の液管理を行ないながら、又、電解めっきにおいては電流を制御しながら、膜厚に応じて、めっき時間を決めておりました。従って、決められた膜厚が得られているがどうかはめっき終了後に被めっき材を取り出して、膜厚測定を行うか、ダミーサンプルの膜厚を測定することによって得られておりました。PM500膜厚モニターは、析出速度と膜厚をリアルタイム・オンラインで、常時、表示します。めっき液の変化が、どのように析出速度に影響するか、時々刻々と、ダイレクトに知らせます。又、決められた膜厚は、従来、時間で制御されておりましたが、膜厚で制御されますので、高精度、コストダウンが期待できます。



PM-500/PCG-500

電解/無電解めっき
リアルタイム・オンライン・膜厚モニター

主な仕様

- 膜厚測定範囲：0.000~99.99micron
- 膜厚分解能：0.001micron
- 析出速度：.000~99.9micron/min
  .000~99.9kÅ/min(オプション)
- 周波数：7桁をRS232経由にて出力(オプション)
- めっき開始/終了接点
- レコーダ用出力
- 寸法(mm)：216(W)×237(D)×89(H)

●製　造　元　MAXTEK, INC.
●日本総代理店　JEOL TRADING CO., LTD.
Introducing Hi-technology Instruments

日本電子輸入販売株式会社
〒104 東京都中央区銀座1-15-6共同ビル(銀座1丁目)6F
TEL(03)3567-4741(代) FAX(03)3567-4780

テクノにプラスワン
TECHNO＋ONE

地球の未来、
クリーンエネルギーで守ります。



あふれる緑、美しい海や川、そして清澄な大気。無公害な環境の中でこそ人の暮らしはより豊かに。だからこそ日本電池は、クリーンなエネルギーの大切さをアピールしてきました。電気自動車や太陽光発電など、環境を守る技術が進展するいま、電池の役割もますます大きくなってきています。クリーンエネルギーの供給を通じて地球環境の未来を守る、私たちが日本電池です。

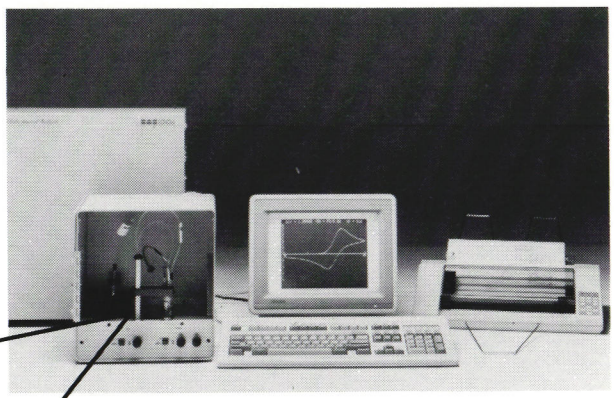
GS 日本電池株式会社

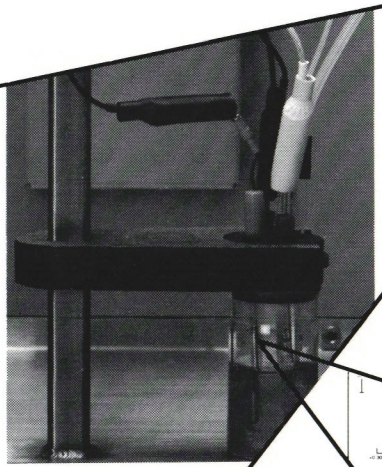
本　社　〒601 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1　☎(075)312-1211(大代表)
東京支社　〒105 東京都港区西新橋1丁目8-1　☎(03)3502-6511(大代表)

簡単にCV測定を行う
電気化学測定用アクセサリーのご紹介

BAS100B
エレクトロケミカルアナライザー

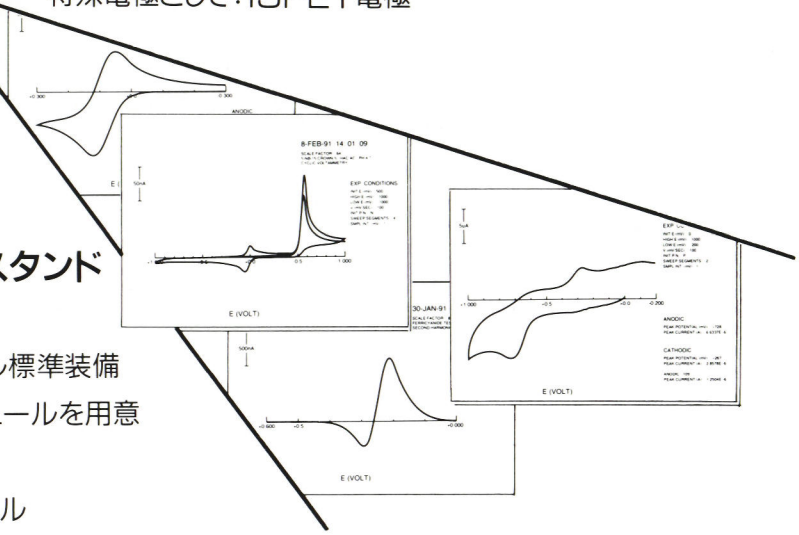
38種類の電気化学測定法
測定と同時にデータ処理
操作が容易
数分間で測定可能





各種電気化学用電極

作用電極として：グラッシーカーボン，白金，金，
パラジウム
比較電極として：非水溶液・水系比較電極，キャロメル電極
カウンター電極として：白金電極
特殊電極として：ISFET電極



C-2，1セルスタンド

攪拌／ガスパージ
測定に必要な電極／セル標準装備
グレードアップできるモジュールを用意
インピーダンスモジュール
微小電極用ローカレントモジュール

＊新カタログとCVデータ集を用意しましたのでBASにお問い合わせ下さい。

BAS
ビー・エー・エス株式会社

〒131 東京都墨田区押上1－36－4 TEL.(03)3624-0367(代)
FAX.(03)3624-0940
〒532 大阪市淀川区西中島5-7-14 TEL.(06)308-1867
FAX.(06)308-6890

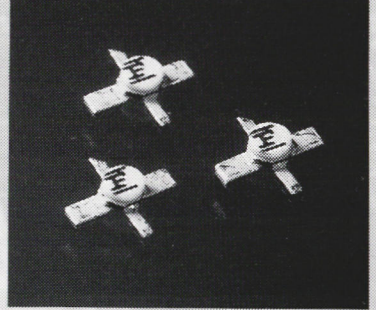
夢をかたちに
信頼と創造の富士通

FUJITSU



世界最高の低雑音特性を実現した富士通「Super HEMT」新登場。

画質を左右するアンテナ性能は、初段NF値によって決まります。そこで富士通「Super HEMT」は、従来品よりもさらに約30%の高性能化が図られ、このNF値が0.55dB、およびGas値が11.5dBという世界最高性能を達成しました。これを搭載することにより衛星放送受信用アンテナは、受信精度の向上とともに大幅な小型化を実現。さらに、将来普及が予想される衛星通信(CS)受信用デバイスとしても利用できます。●インジウムガリウムひ素構造により高電子移動を実現。●ゲート長を従来の0.25μmから0.2μm以下に短縮。●サブクォーターミクロン・ゲート用に最適化されたHEMT結晶構造。●従来品と入出力インピーダンスが等しいので、入れ換え使用が可能。



■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)
TVRO FHCシリーズ	FHC30LG	4	0.35	14.5
	FHC3 LG		0.5	
Super HEMT	FHX15LG	12	0.55	11.5
	FHX16LG		0.65	
OBS FHXシリーズ 初段用	FHX04LG		0.75	10.5
	FHX05LG		0.9	
	FHX06LG		1.1	
2~3段用	FHX35LG		1.2	10.0
Kバンド用FHRシリーズ	FHR02FH	18		8.5

※NF:Noise Figure ※Gas:Associated Gain

画面の写真はハメ込み合成です。

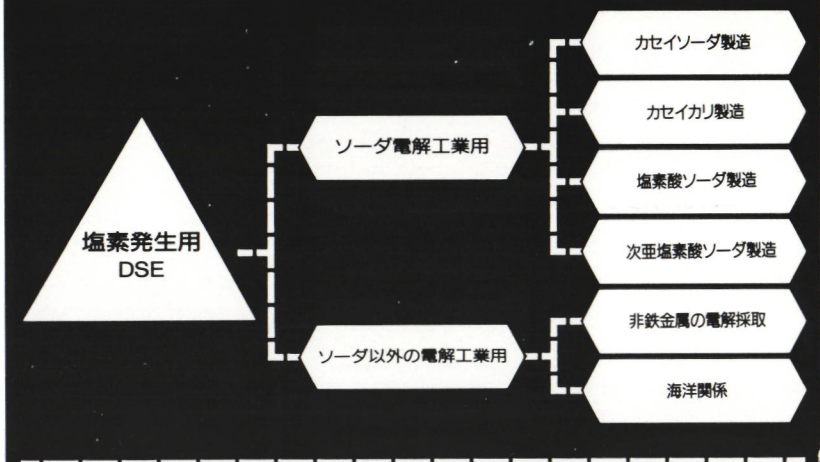
本広告に掲載の全商品ならびにそれに関連する消耗品等および役務について、ご購入の際、消費税が付加されますのでご承知おき願います。

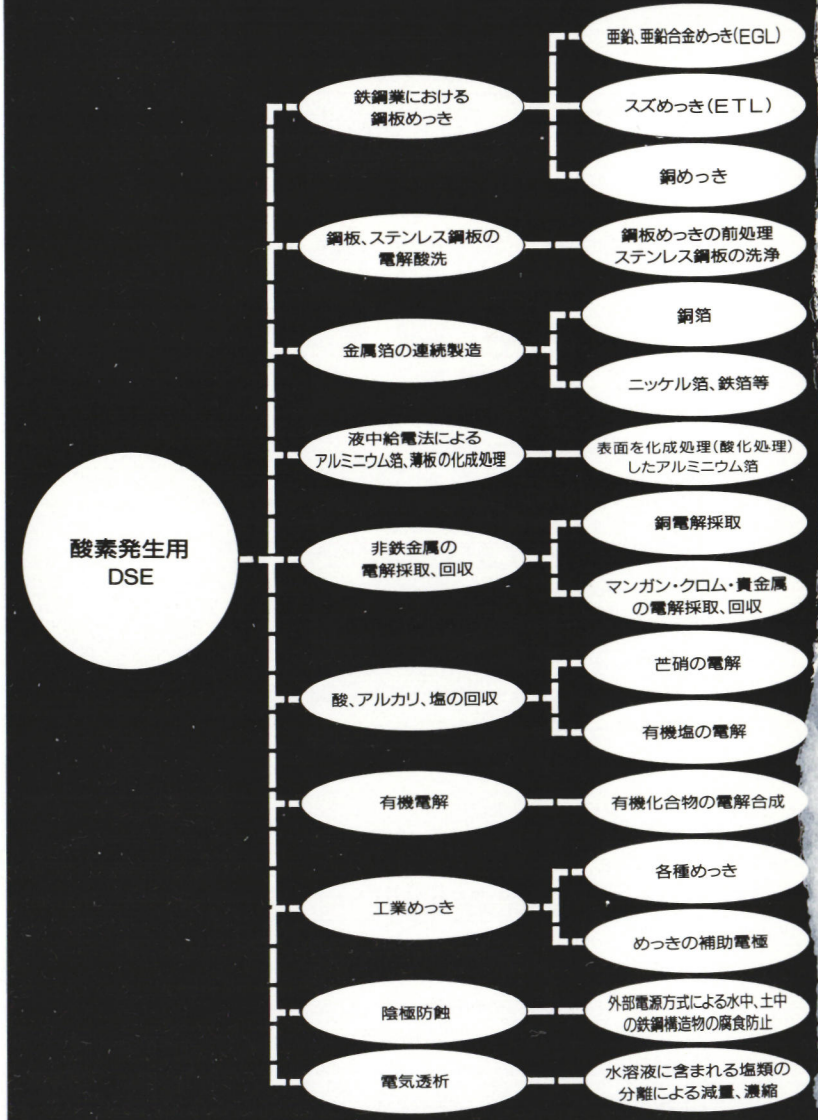
富士通HEMTシリーズ(低雑音衛星受信用)

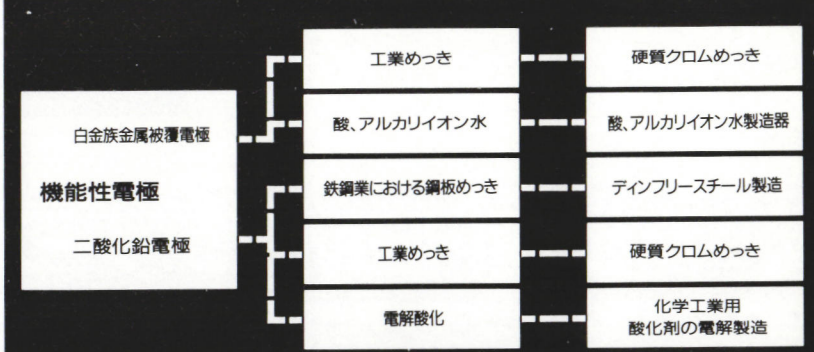
士通株式会社 電子デバイス第一統括営業部/電子デバイス第二統括営業部/電子デバイス第三統括営業部
〒100 東京都千代田区丸の内2-6-1 (古河総合ビル) TEL(03)3216-3211㈹ ●東北〈仙台〉(022)264-2131●金沢(0762)63-7621●長野(0262)26-8222
●松本(0263)36-7511●静岡(054)254-9131●名古屋(052)201-8611●京都(075)255-3211●大阪(06)344-1101●広島(082)221-2288●九州〈福岡〉(092)411-6311

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。







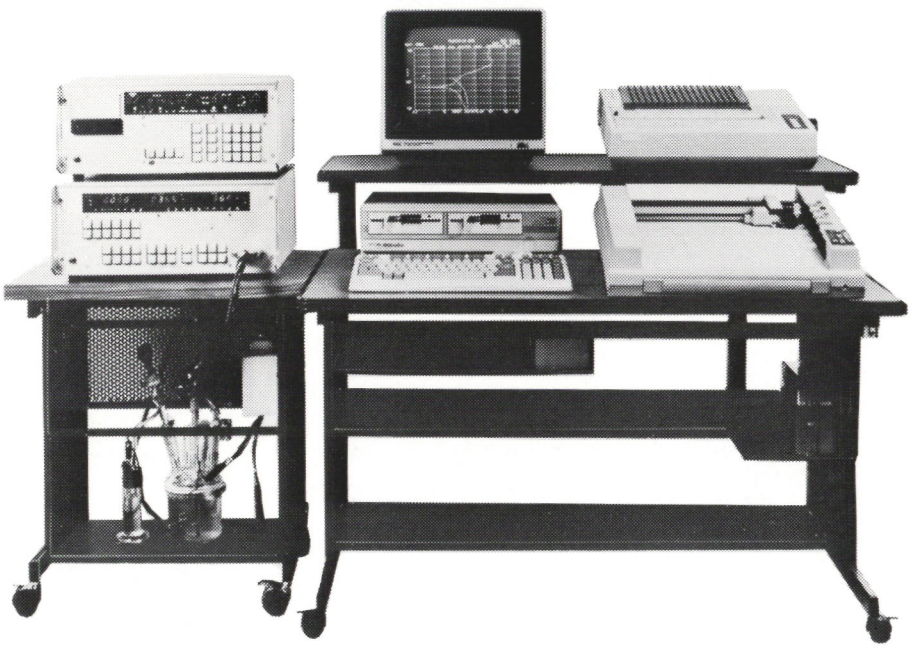
不溶性金属電極 DSE

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（3793）8787
大阪営業所	大阪府茨木市東宇野辺町3－5	TEL 0726（23）8061	FAX 0726（26）2864
工　　場	神奈川県厚木市上依知上の原3028	TEL 0462（85）1014	FAX 0462（87）3357

HD 北斗電工株式会社
（電気化学協会特別維持会員）

Yanaco



ヤナコ ポテンシオスタット・ガルバノスタット

先進機能集合体 今，さらに使い易く…… V11-PG

■特長

❶ワンタッチオペレーションによる機能選択
〈ポテンシオスタット〉，〈ガルバノスタット〉，〈エレクトロメータ〉の切換はワンタッチキー操作で簡単に選択できます。

❷サイクリックボルタンメトリ機能装備
ＣＰＵ制御による自動加電圧機能を標準装備し，サイクリックボルタンメトリも可能です。

❸音と光でノンミスオペレーション達成
各キー操作は音《Pi.//》で確認でき，対応する機能表示をＬＥＤが光で応えますから，操作が目と耳で確認できます。

❹オシレーショントラブルコール機能搭載
オシレーションの発生はＬＥＤが警告表示します。

❺試料を保護するソフトスタート機能
なめらかな電圧印加により初期過大電流による試料の変質等を防止します。(ON-OFFスイッチ付)

■仕様

1.ポテンシオスタット部●
最大出力電圧：±50 V
最大出力電流：± 1 A
電流測定範囲：±1，3，10，30，100，300，1000μA，mA
最大制御電圧：±10 V
電流測定精度：±0.5%フルスケール

2.ガルバノスタット部●
最大出力電流：± 1 A
最大出力電圧：±50 V
電流設定範囲：±1，3，10，30，100，300，1000μA，mA
電流設定精度：±0.5%

3.エレクトロメータ部●
入力抵抗：10^{12}以上
測定範囲：± 2 V　±9.99V オートレンジ切換
測定精度：± 1 mV　±10mV

Yanaco GROUP

株式会社ヤナコ機器開発研究所
〒612 京都市伏見区下鳥羽柳長町 1　TEL075(611)9141 FAX075(601)7799

株式会社 柳本製作所グループ会社
柳本商事株式会社

●お問合せ、資料のご請求は最寄りの営業ネットへ
ヤナコ東部販売株式会社
〒110 東京都台東区北上野1－8－6　☎03(3847)1051
事業所：横浜、土浦、埼玉、仙台、札幌
ヤナコ中部販売株式会社
〒453 名古屋市中村区並木一丁目183　☎052(411)3910
事業所：静岡、四日市
ヤナコ近畿販売株式会社
〒564 吹田市江坂町1－8－22　☎ 06(338)8901
事業所：神戸、京都、富山
ヤナコ西部販売株式会社
〒812 福岡市東区社領3－16－26　☎092(611)9161
事業所：岡山、広島

BATTERY YUASA TRADE MARK

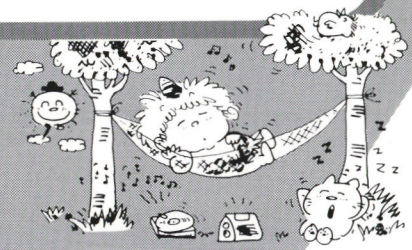
野外など電気のない場所に、電気を詰めてもって行く。

これは電気のお弁当箱です。

通商産業省選定
グッドデザイン商品



ッテリーあがりもへっちゃら。
ーバッテリーへの充電が可能)



"木もれ陽の中で、クラシックを聴く。"
(オーディオの電源に)



"星空の下で彼女と名画ビデオを鑑賞。"(TV、ビデオの電源に)

テントの中でナイター中継を見たり、
ファミコンをしたり。"(TV、ファミコンの電源に)

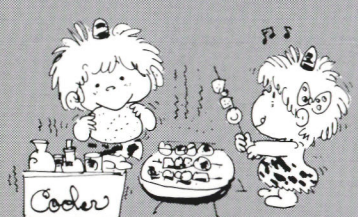
ユーユーランナーTWINがあれば、
こんな楽しい世界が。



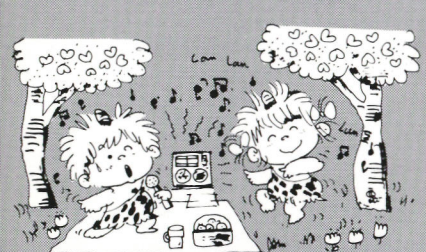
"テントの中でミステリーを読む。"(手軽なランタンとして)



"車の中でパソコンやワープロを使う。"
(パソコン、ワープロの電源に)



"バーベキューには冷えたワインがぴったり。"(小型冷蔵庫の電源に)



"花見など野外宴会もカラオケで盛り上がる。"(カラオケの電源に)

これ一台あれば、テレビ、ビデオ、オーディオ、カラオケ、小型冷蔵庫、ファミコン、ワープロなど、好きな電気製品が野外でも使えます。

●持ち運びがラクな軽量・コンパクト設計。●バッテリーあがりに威力のカーバッテリーチャージ機構搭載。●車中電源からはもちろん、家庭用電源からも充電可能。●付属ライトは、赤色レンズカバーで非常用信号灯に早変わり。●電池をもう一個接続すれば容量が大幅アップ。長時間使用もOK。●便利なデジタル時計付。●液漏れがなく、補水不要の完全密閉型鉛蓄電池内蔵。

●ご使用時間のめやす(100WまでのAC100V機器又は120WまでのDC12V機器がご使用になれます。)●AC100V〈5W＝15時間/10W＝7時間/15W＝4時間30分/20W＝3時間10分/30W＝2時間/50W＝1時間10分〉●DC12V〈5W＝20時間/10W＝9時間/15W＝5時間40分/20W＝4時間10分/30W＝2時間40分/50W＝1時間30分〉

家庭用AC100V・自動車用DC12V兼用ポータブル電源　メーカー希望小売価格　¥41,800

ユーユーランナー twin

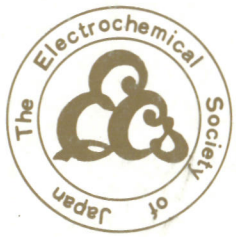
湯浅電池株式会社 自動車電池事業部/〒105 東京都港区東新橋2丁目12番11号☎03-3437-2436(代)

1991年電気化学秋季大会
講 演 要 旨 集

平成3年9月21日　印刷
平成3年9月28日　発行

編集　電気化学協会秋季大会実行委員会
発行　東京都千代田区有楽町1-12-1新有楽町ビル
社団法人　電 気 化 学 協 会
〒100　電話 03-3214-6001, 6002
郵便振替　東京 7-55579番
印刷　研 友 社　東京都文京区湯島2-27-7
電 話　03-3831-8833

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下さい。


The Electrochemical Society of Japan