講演要旨集

電気化学協会

1992年 電気化学秋季大会

1992. 札　幌

1992年電気化学秋季大会

講　演　要　旨　集

平成４年９月24日(木)・25日(金)

北海道大学教養部

札幌市北区北17条西８丁目

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

'92年　電気化学秋季大会プログラム

1992年９月24日(木)，25日(金)　　　　北海道大学教養部（札幌市北区北17条西８丁目）

	第１日・９月24日(木)	第２日・９月25日(金)
A 会 場	S６「分子機能電極の創製と電荷移動反応」 1A01〜1A32 (9:00〜17:00)	S６「分子機能電極の創製と電荷移動反応」 2A01〜2A23 (9:00〜14:45)
B 会 場	S10「原子・分子レベルで制御された電極表面のダイナミックス」 1B01〜1B27 (9:00〜15:45) S11「電気化学と分光学の接点」 1B28〜1B34 (15:45〜17:30)	S11「電気化学と分光学の接点」 2B01〜2B26 (9:00〜16:00)
C 会 場	S３「光電気化学・光機能性材料」 1C01〜1C31 (9:00〜16:45)	S12「水素吸蔵性金属の電気化学と常温核融合」 2C01〜2C35 (9:00〜17:45)
D 会 場	S４「海生生物汚損と対策」 1D01〜1D21 (9:00〜14:15)	「有機電気化学」 2D03〜2D11 (9:30〜11:45) 「環境化学」 2D17〜2D21 (13:00〜14:15)
E 会 場	S８「固体化学の新しい指針を探る」 1E01〜1E26 (9:00〜15:30)	S９「イオン導電性セラミックスの新展開」 2E01〜2E10 (9:00〜12:00)
F 会 場	S５「バイオサイエンスと電気化学」 1F02〜1F29 (9:15〜16:15)	S５「バイオサイエンスと電気化学」 2F02〜2F10 (9:15〜12:00)
G 会 場	「電池・エネルギー化学」 1G01〜1G32 (9:00〜17:00)	「電池・エネルギー化学」 2G01〜2G28 (9:00〜16:00)
H 会 場	S１「不働態皮膜の生成と破壊」 1H01〜1H09 (9:00〜11:15) 「腐食，防食，電析，表面処理」 1H10〜1H27 (11:15〜15:45)	「電池・エネルギー化学」 2H01〜2H14 (9:00〜12:30) 「溶融塩」 2H17〜2H23 (13:00〜14:45) 「工業電解」 2H24〜2H29 (14:45〜16:15)
I 会 場		S２「反応活性種と電気化学」 2I01〜2I29 (9:00〜16:15)
J 会 場	「電気化学基礎一般・測定法」 1J01〜1J21 (9:00〜14:15) 「実行委員会企画特別講演」 1J23〜1J31 (14:30〜17:30)	「電気化学基礎一般・測定法」 2J01〜2J24 (9:00〜15:00) 「電気化学応用一般」 2J25〜2J27 (15:00〜15:45)
K 会 場	「第15回化学センサ研究発表会」 1〜13 (9:45〜16:30)	「第15回化学センサ研究発表会」 14〜24 (10:00〜15:00)
L 会 場	S13「明日をひらく技術教育シンポジウム」 1L01〜1L31 (9:00〜16:45)	S14「IV族半導体の原子層制御成長」 2L01〜2L07 (9:00〜11:00) S７「薄膜機能性材料」 2L09〜2L19 (11:00〜13:45) 「電子デバイス・材料」 2L20〜2L33 (13:45〜17:15)
懇 親 会	ホテル札幌会館 (18:00〜20:00)	

S１〜S14はシンポジウム企画

A 会 場

第1日・9月24日（木）

【シンポジウム・分子機能電極の創製と電荷移動反応】

主催：分子機能電極研究会

(9:00〜10:00)　　　　座長　大坂　武男

1A01　フェナントロリン高分子錯体薄膜のECD特性（東京農工大工，セントラル硝子）°北川磨子，大羽美佐子，稲葉博司，小山　昇

1A02　メチルビオロゲンを導入したポリシロキサン薄膜の光電気化学特性（千葉大自然科学，千葉大工，理研）°山田勝実，林　崇碧，小林範久，池田幸治，廣橋　亮，金子正夫

1A03　フォトクロミズム／レドックス共役分子の電気化学応答（上智大理工，横浜国大工）°中川　勝，陸川政弘，讃井浩平，緒方直哉，渡辺正義

1A04　メタロセン電解重合薄膜を用いるレドックス接合体の光電気化学特性（慶大理工）°西原　寛，阪本　桂，本橋英久，荒牧国次

(10:00〜11:00)　　　　座長　徳田　耕一

1A05　水晶振動子電極を用いたWO_3薄膜の酸化還元反応の解析（東京農工大工，セントラル硝子）°岩久正裕，稲葉博司，小山　昇

1A06　酸化チタン粒子を取り込んだポリアニリン膜での光書き込みの原理と反応機構（阪大工）　平尾茂樹，高橋直也，桑畑　進，米山　宏

1A07　写真の発色現像を応用した電解による有機色素薄膜作成における諸条件の検討（東工大工）°菅原一浩，上原麗樹，佐治哲夫

1A08　透明導電性高分子薄膜の電気化学的形成（東芝）森山丑松

(11:00〜12:00)　　　　座長　西原　　寛

1A09　ハイドロゲル修飾微小電極を用いたゲル相転移現象の電気信号への変換（横浜国大工，上智大理工）°渡辺正義，蓼沼康史，伴めぐみ，讃井浩平，緒方直哉

1A10　熱応答性レドックス活性薄膜の電気化学的挙動（東京農工大工）°高橋勝彦，立間　徹，小山　昇

1A11　ポリ－L－リジン修飾電極の作製と応用（熊本大工）°谷口　功，村口　良，平川好宏

1A12　酸素・活性酸素の電子化学IX．フラビン類縁体高分子薄膜による酸素の電極触媒還元反応のメカニズム解析（東工大総合理工）°渡辺隆史，徳田耕一，大坂武男

(13:00〜14:00)　　　　座長　木谷　　晧

1A17　酸素・活性酸素の電子化学X．ピラジン誘導体の電気化学的挙動および酸素還元触媒能（東工大総合理工，成蹊大工）°宮田省二，岡島武義，徳田耕一，加藤明良，大坂武男

1A18　多量化ポルフィリン／高分子系修飾電極の酸素還元特性（東理大理工）°鳥居広康，湯浅　真，関根　功

1A19　酸素・活性酸素の電子化学VIII．非水溶液中におけるO_2／$O_2^{\cdot}$系の反応エントロピー変化の評価（東工大総合理工）°対馬　学，徳田耕一，大坂武男

1A20　フェナントロリン錯体によるCO_2の触媒還元反応（東京農工大工，日本女子大）°小山　昇，大羽美佐子，立間徹，小畠孝枝，中村節子

(14:00〜15:00)　　　　座長　渡辺　正義

1A21　DEMSとCO_2の電解還元（東工大生命理工）　野口利光，°藤平正道

1A22　フェロセニルアルカンチオール修飾電極の電気化学挙動に及ぼすアニオン効果（北大理）°佐藤　縁，魚崎浩平

1A23　ロジウム修飾電極を用いるNAD^+の電解還元（広島大工）°木谷　晧，清水善弘，佐々木和夫

1A24　セルフアセンブリング法により作製した種々のフェロセン誘導体単分子膜電極の電気化学特性（北大理）°近藤敏啓，武智美和，魚崎浩平

(15:00〜16:00)　　　　座長　岡島　武義

1A25　ビオローゲン薄膜における多電子移動過程の解析（東京農工大工，東工大総合理工）°小山　昇，波戸崎修，大坂武男

1A26　C_{60}の電解放出（繊高研）°水谷文雄，矢吹聡一，曽良達生

1A27　液液界面におけるイオン移動フルオロメトリー（京大農）°垣内　隆，高須陽子，千田　貢

1A28　Nafion被覆水晶振動子における共振周波数－共振抵抗曲線（セイコー電子）°村松　宏，安宅龍明

(16:00〜17:00)　　　　座長　水谷　文雄

1A29　水晶振動子電極を用いたLiのアンダーポテンシャル反応の解析（東京農工大工）°小山　昇，山本信重，平沢洋

1A30　Pd電極上へのZnイオンのアンダーポテンシャル析出（北大触セ）°M. Quaiyyum，荒又明子，延与三知夫

1A31　電極被覆率に及ぼす各種クロロシラン系化学吸着分子の大きさの効果（松下電器中研）°溝口恵理子，大竹忠，中川　徹，東野秀隆，小川一文

1A32　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(2)（東工大総合理工）°徐　海濤，北村房男，大坂武男，徳田耕一

第2日・9月25日（金）

(9:00〜10:00)　　　　座長　能登谷玲子

2A01　ポリピロール誘導体薄膜における電荷移動過程の線型応答解析（東大工）°金　正埈，雨宮　隆，橋本和仁，藤嶋　昭

2A02　自己ドープ型ポリアニリン共重合膜の電解重合（東京農工大工）°直井勝彦，永富裕次朗，品川幸夫，小山昇

2A03　ポリ（N, N-ジメチルアニリン）薄膜のレドックス反応に伴うイオン・溶媒移動の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，小山　昇，徳田耕一，大坂武男

2A04　ジスルフィド系化合物の電極反応(V)（東京農工大工）°直井勝彦，中島匡良，大池弘典，小山　昇

(10:00〜11:00)　　　　座長　直井　勝彦

2A05　電解重合法により合成したpoly（p-phenylene vinylene）の電気化学的性質と電気化学デバイスへの応用（慶大理工）°赤坂政芳，西原　寛，荒牧国次

2A06　ポリピロールの酸化還元にともなうイオン移動の電

気化学水晶振動子マイクロバランス法による定量的検討（北大理，札幌市立高専）°嶋津克明，中島弘司

2A07　スイッチングによるポリアニリン膜の還元機構（福井大工）　曹　健，°青木幸一，星野由雅

2A08　くし形電極を用いた変換ストリッピング法(1)（NTT基礎研）°田部井久男，堀内　勉，丹羽　修，森田雅夫

(11:00〜12:00)　　座長　青木　幸一

2A09　くし形電極を用いた変換ストリッピング法(2)－低濃度レドックス種（酸化体）の高感度検出（ＮＴＴ基礎研）°丹羽　修，堀 内　勉，田部井久男，森田雅夫

2A10　くし形電極を用いた変換ストリッピング法(3)－低濃度レドックス種（還元体）の高感度検出（ＮＴＴ基礎研）°堀内　勉，丹羽　修，田部井久男

2A11　シミュレーション法を用いた機能性マイクロアレイ電極上での反応の解析（東北大工）°長谷川哲也，青木　純，末永智一，内田　勇

2A12　機能性分子で修飾したマイクロ電極を用いる気相系反応種の電極応答（東北大工）°樺澤明裕，末永智一，内田　勇

(13:00〜14:00)　　座長　小山　　昇

特2A17　The Absolute Electrode Potential of Metal and Polymercoated Electrodes Emersed from Liquid Electrolytes. An Application of Kelvin's Probe Technique（ヘイロスキー研）Z. Samec

(14:00〜14:45)　　座長　直井　勝彦

2A21　SERS分光法を用いた第三級ホスフィンの銀表面における吸着とその反応性の研究（慶大理工）°大野法行，西原　寛，荒牧国次

2A22　銀一酸化銀電極に関する研究（第10報）銀一酸化銀電極の酸化・還元挙動に及ぼす塩化ジルコニウムの影響（三洋電機，立命舘大理工）°木本　衛，広瀬清久，山本善史

2A23　非律速段階である電子移動過程の促進による水素電極の活性化（北大触セ）°能登谷玲子，延与三知夫

Ｂ　会　場

第１日・９月24日（木）

【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ックス】

主催：電極表面科学研究懇談会

(9:00〜10:00)　　座長　嶋津　克明

1B01　アルカリ電解液中における白金単結晶電極上の各種 ad-atom の挙動（山梨大工）°岡田忠也，古屋長一

1B02　白金単結晶上での Ag at-atom の吸着挙動（山梨大工）°古屋長一，荒川克治

1B03　Alcohol and Carbohydrate Oxidation at Single and Polycrystalline Nickel Electrodes(Tohoku University) G. M. Swain, T. Abe, K. Itaya

1B04　電極表面の極微構造とその触媒性（東北大工）°阿部孝之，万　立駿，G. H. Swain，板谷謹悟

(10:00〜11:00)　　座長　板谷　謹悟

特1B05　電極表面上での捕物帳－電極反応と吸着種（北大理）喜多英明

1B08　白金及び金単結晶電極表面の in-situ STM（慶大理工）°戸村貴徳，尾田一郎，犬飼潤治，伊藤正時

(11:00〜12:00)　　座長　古屋　長一

1B09　Pt(III)面上でのAgの電解析出過程のSTM（東北大工）°君塚直彦，阿部孝之，板谷謹悟

1B10　STMによる金単結晶電極表面の反応と構造解析（東北大工）°杉田　哲，阿部孝之，板谷謹悟

1B11　電気化学 STM による $Hg_{1-x}Cd_xTe$ のカソード還元表面観察（新日鐵先端技研）°島ノ江憲剛，田中　暁，坂下雅雄

1B12　STM による電極表面修飾物質及びタンパク質の観察（横浜国大工，理研フロンティア）°藤澤直樹，相樂隆正，仁木克己，原　　正彦，雀部博之

(13:00〜14:00)　　座長　中林誠一郎

1B17　原子間力顕微鏡（AFM）の電気化学への適用（北大理）°鯉沼陸央，魚崎浩平

1B18　核生成における非平衡ゆらぎスペクトルの解析（職訓大造形工学）°只野敦史，青柿良一

1B19　核生成における非平衡ゆらぎスペクトルの表面形状への影響（職訓大造形工学）°浅沼美紀，青柿良一

1B20　イオン／電子混合伝導性高分子中での電子移動（上智大理工，横浜国大工）°長坂秀昭，陸川政弘，讃井浩平，緒方直哉，渡辺正義

(14:00〜15:00)　　座長　仁木　克己

特1B21　液液界面イオン移動過程の電気化学（京大農）垣内　隆

1B24　白金電極上のアルカンチオール単分子層：電気化学水晶振動子マイクロバランス法による検討（北大理）°嶋津克明，八木一三，佐藤　緑，魚崎浩平

(15:00〜15:45)　　座長　古賀　　修

1B25　紫外・可視反射分光法による単分子吸着層の電子授受反応の速度論的解析（横浜国大工）°相樂隆正，馮　志強，仁木克己

1B26　Pd電極上へ吸着したCOの赤外スペクトル〜水素吸収，脱離に伴うCOの吸着挙動〜（立教大理）°田中　晃，池澤泰成，高村　勉

1B27　多結晶金電極に吸着したチオールのIRRASスペクトルの電位による変化（北大工）°佐々木健，石川達雄

【シンポジウム・電気化学と分光学の接点】

主催：実行委員会

(15:45〜16:30)　　座長　國松　敬二

特1B28　赤外・ラマン分光により観測された単結晶電極表面の構造とその性質（慶大理工）伊藤正時

(16:30〜17:30)　　座長　佐々木　健

1B31　Pt電極上に吸着したCOの FT-IRAS スペクトル（立教大理）°鳥羽賢一，池澤泰成，高村　勉

1B32　in-situ FT-IR によるリン酸緩衝溶液中での Pt 電極上への CO および CO_2 の吸着挙動（北大触セ）°田口　哲，荒又明子，大森唯義，延与三知夫

1B33　Fe電極に吸着したCOの赤外分光法による測定（千葉大工，北大触セ）°古賀　修，山崎裕規，堀　善夫，荒又明子，延与三知夫

1B34　銅および銀電極表面に吸着した一酸化炭素の赤外分光（慶大理工）°小笠原寛人，犬飼潤治，伊藤正時

第2日・9月25日（金）

（ 9:00～10:00） 座長 大澤 雅俊

2B01 Ni電極によるCO_2とCOの電解還元の赤外分光法的研究（千葉大工，北大触セ）°古賀 修，山崎裕規，堀 善夫，荒又明子，延与三知夫

2B02 PdおよびRhを電析したPt(III)およびPt(100)電極表面上のCOのIRAS（慶大理工）°犬飼潤治，伊藤正時

2B03 金及び銅電極表面に吸着したp-ニトロチオフェノール，p-アミノチオフェノールRedox系の振動分光（慶大理工）°末岡孝章，犬飼潤治，伊藤正時

2B04 高感度反射吸収赤外分光法その場測定によるチオ尿素の吸着挙動の検討（北大工）°佐々木健，石川達雄

（10:00～11:00） 座長 大塚 俊明

2B05 in-situ FTIRによる白金単結晶極上のアニオン吸着（北大理，北大触セ）喜多英明，°葉 深，荒又明子

2B06 表面増強赤外分光法とその電極系への応用（東北大工）吉井克昌，安宅憲一，°大澤雅俊

2B07 全反射赤外分光法を利用したH末端修飾Si(III)単結晶電極表面の研究（慶大理工）°中村雅紀，犬飼潤治，伊藤正時

2B08 赤外反射分光法による電極表面原子の移動過程の観測（慶大理工）°小笠原寛人，犬飼潤治，伊藤正時

（11:00～12:00） 座長 魚崎 浩平

特2B09 Optical Second Harmonic Generation at Electrochemical Interface (Univ. of Wisconsin-Madison) R.M. Corn

2B12 光高調波発生法による機能性累積膜の評価（東大工）°佐藤 治，馬場 凉，橋本和仁，藤嶋 昭

（13:00～14:00） 座長 荒又 明子

2B17 表面増強ラマン散乱における電荷移動機構（東北大工）°大澤雅俊，松田直樹，内田 勇

2B18 ポリピロール膜のラマン散乱波数の電位依存性（名大工）°大塚俊明，若林 徹，永長久彦

2B19 表面反応観測を目的とした光導波路システムの開発（横浜国大環境研）°伊藤公紀，新倉 宏，陳 暁民，村林眞行

2B20 電子移動反応誘起発生による金属／電解質溶液界面の電子構造に関する検討（北大理）°村越 敬，魚崎浩平

（14:00～15:00） 座長 伊藤 公紀

2B21 導電性高分子薄膜被覆電極での色素の酸化還元過程の解析（横浜国大工）°中村寿久，相樂隆正，仁木克己

2B22 in-situレーザー変調分光法による半導体電極の表面状態の動的挙動（北大理）°中林誠一郎，魚崎浩平

2B23 単一微小油滴のレーザー捕捉・分光電気化学測定法の開発（新技団極微変換プロジェクト）°中谷清治，内田達也，三澤弘明，喜多村昇，下 紳郎，増原 宏

2B24 同時分光測定が可能な電気化学水晶振動子マイクロバランス法の開発（北大理）°嶋津克明，魚崎浩平

（15:00～16:00） 座長 藤嶋 昭

2B25 分光電気化学測定のための微小溶液用セルの開発と応用（熊本大工，ＶＣＵ）°谷口 功，冨永昌人，F.M. Hawkridge

特2B26 界面和周波発生（SFG）を用いる固体表面の振動分光（東工大資源研）堂免一成

Ｃ 会 場

第1日・9月24日（木）

【シンポジウム・光電気化学，光機能性材料】

主催：光電気化学研究懇談会

（9:00～10:00） 座長 加藤 民彦

1C01 4－ヒドロキシチオフェノールで表面修飾した硫化鉛超微粒子の表面構造と光化学特性（阪大工）°鳥本 司，内田裕之，米山 宏

1C02 薄い酸化膜と白金超微粒子をつけたn-Siと溶液の界面における光電子移動反応（阪大基礎工，有機光工学研セ）°八重真治，上辻正治，中西 功，中戸義禮

1C03 二酸化炭素の光電気化学還元に対するp-GaP電極へのin situ金属被覆の影響（名工大，中部電力）°池田章一郎，坂口 慶，吉見信彦，山本晃生，伊藤 要，野田英智，堺 松成

1C04 ナノスペース光電極による二酸化炭素の還元（阪大工）°柳田祥三，金本正洙，緒方朋行，和田雄二

（10:00～11:00） 座長 佐藤 真理

1C05 CdS電極上におけるアルコールの電流二倍効果と結晶面依存性（岐阜大工）°箕浦秀樹，稲吉伸泰，杉浦 隆，上野康定

1C06 光励起TiO_2を用いるポリビニルアルコール廃水の処理（名工大，富山県工技セ，アラバマ大，東大工）°加藤民彦，佛願保男，加藤一実，Boon H. Loo，藤嶋 昭

1C07 湿式法により合成したGaAs超微粒子の光電気化学特性（阪大工）°松本 一，内田裕之，米山 宏

1C08 TiO_2薄膜を担持したシリカゲル充てん槽の光触媒反応器としての性能（神奈川大工，東大工）°小早川紘一，海老沢学，佐藤祐一，藤嶋 昭

（11:00～12:00） 座長 内田 裕之

1C09 ジカルボン酸の半導体光触媒反応生成物における担持金属依存性（明星大理工）°原田久志

1C10 シート状TiO_2光触媒体による水中フェノールの分解挙動（日本電池）°北村雅紀，中島陽一，藤田雄耕

1C11 アクリジニウム誘導体の電気化学発光挙動とその応用（ヤトロン中研，東工大生命理工）°小笠原稔，小畠英理，碇山義人，相澤益男

1C12 SOD酵素存在下でのTiO_2微粒子の光電気化学特性（東大工，横浜市大医）°蔡 汝雄，馬場 凉，橋本和仁，窪田吉信，藤嶋 昭

（13:00～14:00） 座長 池田章一郎

1C17 MoO_3薄膜における可視光効果（東大工）°姚 建年，橋本和仁，藤嶋 昭

1C18 アゾベンゼン誘導体単分子膜におけるポテンシオクロミズム反応(3)異性化現象と機構（東大工，分子研）°榎本 正，森垣憲一，劉 忠範，橋本和仁，藤嶋 昭

1C19 多色フォトクロミックジアリールエテン分子の合成（九大機能物質研）°入江正浩，沖中正和，内田欣吾

1C20 光励起された酸化チタン薄膜表面で生成する活性物質の微小電極を用いる電気化学測定（東大工，横浜市大医）°酒井秀樹，蔡 汝雄，馬場 凉，橋本和仁，窪田吉信，藤嶋 昭

（14:00〜15:00）　　　　　　　座長　中林誠一郎

1C21　光触媒機能を有するマイクロアレイ電極(I)　水の光電気分解反応に及ぼすμm空間配置効果（新技団極微変換プロジェクト）°内田達也，パストール　カールマン，杉村博之，関口　敦，下　紳郎，喜多村昇，増原　宏

1C22　光触媒機能を有するマイクロアレイ電極(II)　光電流及びpHの時間・空間分解解析（新技団極微変換プロジェクト）°パストール　カールマン，内田達也，杉村博之，関口　敦，下　紳郎，喜多村昇，増原　宏

1C23　スピンコーティング法によって作製したTiO_2薄膜の光触媒特性（分子研，豊橋技科大）°佐藤真理，小柴寿人，角田範義，上野晃史

1C24　テンプレート法によるマイクロポーラス半導体薄膜の作成(III)（都立大工）°西尾和之，益田秀樹，馬場宣良

（15:00〜16:00）　　　　　　　座長　橋本　和仁

1C25　CdS半導体超微粒子の三次非線形光学特性$\chi^{(3)}_{xyyx}$の測定（長岡技科大）°野坂芳雄，田中一徳，藤井信行

1C26　バイコール硝子中に封じ込めた硫化カドミウム微粒子の励起変調透過スペクトル（北大理）中林誠一郎，°柳田真利，魚崎浩平

1C27　多孔質シリコンの電気化学的処理による発光特性の変化（電通大）°五明博之，岩谷浩司，浜砂栄二，秋永成信，森崎　弘，矢澤一彦，小野　洋

1C28　The Electrochemical Activity of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin Film Electrodes（Tohoku University）G. M. Swain

（16:00〜16:45）　　　　　　　座長　野坂　芳雄

1C29　ポーラスシリコンからの可視光放出－表面の構造及び電子状態に関する検討（北大理）°村越　敬，魚崎浩平

1C30　Investigation of Charge Transfer Processes at n-TiO_2 by using Short Light Pulse（Russian Academy of Science, Kyushu Institute of Technology）°E.A. Ponomarev, G. Nogami

1C31　ゾル・ゲル法で制作した酸化チタンのルミネセンス特性（九州工大，北九州高専）°村上和弘，大久保末広，濱崎晏行，野上暁一

第2日・9月25日(金)

【シンポジウム・水素吸蔵性金属の電気化学と常温核融合】

主催：実行委員会

（9:00〜10:15）　　　　　　　座長　延与三知夫

特2C01　常温核融合研究の現状（核融合研）池上英雄

特2C03　「真空法」による常温核融合の検証（ＮＴＴ基礎研）山口栄一，西岡　孝

（10:15〜11:30）　　　　　　　座長　伊藤　公紀

2C06　酸素イオン注入したパラジウム電極の水素吸蔵反応と表面構造（学習院大理，理研）°上島雅人，高橋勝緒，岩木正哉

2C07　低温度領域電気分解及びメカノケミカル反応における中性子測定（都立大理）°白川利昭，三浦洋昭，渡辺敏広，宮本真哉，鳥海秀行，植原寅彦，中光由貴，藤井政俊，末木啓介，千葉雅美，広瀬立成，中原弘道

2C08　Pdを用いた水素発生反応に及ぼすカチオンの影響－交流インピーダンスによる検討（横浜国大工）°望月孝之，吉武英昭，神谷信行，太田健一郎

2C09　水素化パラジウムの電位と安定性（横浜国大工）°柴田哲也，吉武英昭，太田健一郎，神谷信行

2C10　溶融塩を用いたPd-D系における常温核融合反応（東工大工，東海大開発技研，東京高専）°沼田博雄，高木隆三，大野　淤，河村和孝，春山志郎

（11:30〜12:15）　　　　　　　座長　高橋　勝緒

特2C11　金属における水素吸蔵と水素透過（東理大）　鈴木平

（13:15〜14:15）　　　　　　　座長　太田健一郎

2C18　Pd陰極の水素同位体吸蔵とその放出過程（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，村林眞行

2C19　パラジウム水素電極への水素吸蔵6. チオ尿素添加の効果(IMRA JAPAN)°中田俊秀，槌田弓子，國松敬二

2C20　触媒毒添加によるPd電極中への吸蔵水素量の制御（北大触セ）°延与三知夫，P.C. Biswas

2C21　パラジウム水素電極への水素吸蔵2. 連続運転型電解セルによる電解実験（IMRA JAPAN，山梨大工）°今井教雄，小林雅史，久保田章彦，石川雅美，長谷川規史，國松敬二，古屋長一

（14:15〜15:00）　　　　　　　座長　水野　忠彦

2C22　パラジウム水素電極への水素吸蔵3. 酸性電解液(IMRA JAPAN)°秋田英美，久保田亜希子，今井教雄，國松敬二

2C23　パラジウム水素電極への水素吸蔵4. アルカリ性電解液（IMRA JAPAN）°槌田弓子，秋田英美，早川　菜，國松敬二

2C24　パラジウム水素電極への水素吸蔵5. ϕ2Pd及びPd-10Ag電極へのH.Dの吸蔵（IMRA JAPAN）°久保田章彦，國松敬二

（15:00〜15:45）　　　　　　　座長　小山　昇

特2C25　重水Pd系Ｌ－Ｈモード電解による過剰熱発生と反応モデル（阪大工）高橋亮人

（15:45〜16:45）　　　　　　　座長　沼田　博雄

2C28　パラジウム水素電極への水素吸蔵8. Pd板を用いた鋸波／パルス電解（IMRA JAPAN）°小林雅史，長谷川規史，今井教雄，加藤宏治，國松敬二

2C29　Pd電極を用いた重水電解における熱測定（横浜国大工）°太田健一郎，中村　仲，倉塚真樹，柴田哲也，安藤柱，吉武英昭，神谷信行

2C30　双子密閉型熱測定システムによる重水の電気分解のカロリメトリー（東京農工大工）°小山　昇，寺嶋　隆，笠原誠司，立間　徹

2C31　パラジウム電極への水素吸蔵7. 1MLiOD, LiOH中での吸蔵率及び過剰熱測定（IMRA JAPAN，アイシン材料開発研）°長谷川規史，國松敬二，大井民男，寺澤俊久

（16:45〜17:45）　　　　　　　座長　瀬尾　眞浩

2C32　重水電解におけるリチウム，水素のパラジウム内挙動（東工大原子炉研）°岡本眞実，中田睦洋，樋木文弘

2C33　水素吸収金属(Pd, Ti, Zr)のカソード分極と常温核融合（北大工，北大触セ）°水野忠彦，秋本　正，安住和久，延与三知夫

2C34　アルカリ溶液中のニッケル電極の電解で生ずる過剰熱（北大触セ）°大森唯義，延与三知夫

2C35　Ni/K_2CO_3系での電解における熱測定(IMRA JAPAN)°斎藤俊哉，國松敬二

D　会　場

第1日・9月24日（木）

【シンポジウム・海生生物汚損と対策】

主催：海生生物汚損対策懇談会

（ 9:00～ 9:45）　　座長　三木　芳昶

特1D01　ムラサキイガイの生態（電力中研）坂口　勇

（ 9:45～10:45）　　座長　林　　錦吾

1D04　海面下50～80cmに垂下した各種試験板に対する海産付着生物種と付着量の観察結果（ニチバン，北里大水産）°前田邦夫，北崎寧昭

1D05　ＭＳフィルター装置による海生生物除去技術の実用化研究（東京特殊電線，東北電力）°山口敏明，後藤成明，久保田節，村木泰郎，長谷良悦

1D06　生物付着防止塗料の効果迅速判定法の開発（中部電力，玉野総合コンサルタント）°浅野宗光，鳥屋尾守，平田和之

1D07　海生生物付着による塗膜の損傷と対策（酒井鉄工所）足利知彦，三木芳昶

（10:45～11:45）　　座長　坂口　　勇

1D08　スクレィパ型掃除具の構造と機能（姫路気象）°松下紀生

1D09　スクレィパ型掃除具による管内大型付着生物除去効果（姫路気象）°亀井克郎

1D10　スクレィパ型掃除具による管内付着物除去効果（姫路気象）°岩田成人

1D11　タテジマフジツボ幼生を用いた付着阻害物質探索法（海洋バイオ研清水）°紺屋一美，幹　渉

（13:00～14:15）　　座長　鈴江　忠之

特1D17　付着生物の隠れた化学的一面（片山化学）若尾芳治

1D20　オゾンによる海水使用熱交換器管防汚効果の実験（中部電力，エナジーサポート）°恩田勝弘，杉田雄二，河内　淳，青木勝則

1D21　海水径路内の付着生物防除（片山化学）°松本克人，若尾芳治，西村国男

第２日・9月25日（金）

【有機電気化学】

（ 9:30～10:15）　　座長　高野　信弘

2D03　反応性電極を用いた二酸化炭素の置換ハロゲン化アリルによる固定（北大工）°徳田昌生，加藤佳孝，杉野目治

2D04　R_4NF・4HF電解液系での有機化合物の電解フッ素化(III)フルオロベンゼン類の電解フッ素化（森田化学，山口大工）°百田邦尭，森田昌行，松田好晴

2D05　R_4NF・4HF電解液系での有機化合物の電解フッ素化(IV)トリフルオロメチルベンゼンの電解フッ素化（森田化学，山口大工）° 百田邦尭，森田昌行，松田好晴

（10:15～11:00）　　座長　柏木　良友

2D06　トリアリールアミンの電極上への固定化と電気化学的挙動（室蘭工大）高野信弘，°川崎昭吾，竹野　昇

2D07　パラジウム固定化導電性高分子電極による電解還元反応（室蘭工大）高野信弘，°池田裕幸，竹野　昇

2D08　ニッケル微粒子修飾電極によるCO_2の電解還元（神奈川大工）°岩本泰行，新井五郎，安盛岩雄

（11:00～11:45）　　座長　徳田　昌生

2D09　キラルTEMPO修飾電極のアルコール酸化反応における特性ならびに選択性（東北大薬，Univ.Connecticut）°柳澤吉則，柏木良友，長　哲郎，Z. Ma，J. M. Bobiitt

2D10　フェロセン修飾グラファイトフェルト電極の作製と有機電解触媒反応への応用（東北大薬）°柏木良友，長　哲郎

2D11　ビオローゲン修飾グラファイトフェルト電極の作製と有機電解触媒反応への応用（東北大薬）°柴山法彦，柏木良友，長　哲郎

【環境化学】

（13:00～14:15）　　座長　古賀　　修

2D17　水素吸蔵金属を電極に用いた炭酸ガス還元（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

2D18　固体型電解式除湿素子(5)高温・低温試験結果（三菱電機伊丹）°山内四郎，福冨幸雄，花田武明，吉岡武男

2D19　酸性水溶液中の硝酸および亜硝酸イオンの電解還元挙動のDEMS観察（信州大繊維）°春原聖司，西村勝憲，矢彦沢清允，高須芳雄

2D20　地下水中に含まれるNO_3^-の電気化学的除去（横浜国大工）°岡崎慎司，蔵屋英介，朝倉祝治

2D21　銅担持鉄粉によるNO_3^-の還元（横浜国大工）°岡崎慎司，朝倉祝治

E　会　場

第１日・９月２４日(木)

【シンポジウム・固体化学の新しい指針を探る】

共催：固体化学の新しい指針を探る研究会，導電性セラミック研究会

（9:00～10:00）　　座長　江坂　享男

1E01　炭酸リチウムを用いた塩化鉛(II)の高導電率化（東北工大）新関良夫，°赤木俊彦，平野宏侍，小島正美

1E02　ジルコニアの電極インピーダンスの等価回路による解析（神奈川県工試）°高見和清，馬飼野信一，中井　章，森　修身，荒　忠彦，河原三郎

1E03　水素－水蒸気，多孔性白金／安定化ジルコニア界面の電極反応機構（横浜国大環境研，芝浦工大）°水崎純一郎，田川博章，磯部健介，小城育昌，田鹿元昭，丸山英樹，平野克比古

1E04　ゾルーゲル法を用いたZrO_2薄膜作製における熱処理雰囲気の影響（秋田大鉱山，ＴＤＫ）°橋本正人，佐藤茂樹，吉村　昇

（10:00～11:00）　　座長　安田　　勇

1E05　気相法によって作製した高温固体電解質型燃料電池用燃料極の微細構造(京大工，関西電力）小久見善八，°五百蔵勉，内本喜晴，竹原善一郎，小川貴則

1E06　ゾルーゲル法による$ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$系セラミックスの合成と導電特性(I)（名工大工）°加藤欽也，山口　周，

小林　清，井口義章

1E07　ゾルーゲル法による$ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$系セラミックスの合成と導電特性(II)（名工大工）°小林　清，加藤欽也，山口　周，井口義章

1E08　Bi_2O_3を含むセラミックス溶融塩複合材の導電性（鳥取大工）°江坂享男，鎌田正裕，沢本英人，上田祐資

(11:00〜12:00)　　座長　山口　周

1E09　アパタイト型化合物$Ca_5(CrO_4)_3OH$の導電性と化学的安定性（東京ガス基礎研）°安田　勇，疋田知士

1E10　アルカリ土類金属(Mg, Ca, Sr)をドープしたランタンクロマイトの電気的・機械的性質（電力中研）°森　昌史，伊藤　響，森　則之，阿部俊夫

1E11　$La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$の導電率と酸素の化学拡散(I)（東京ガス基礎研）°安田　勇，疋田知士

1E12　$La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$の酸素不定比性と熱力学的考察（横浜国大環境研）°金井秀樹，水崎純一郎，田川博章

(13:00〜14:00)　　座長　河村　純一

1E17　反応性イオンプレーティングによるハフニウムホウ化物皮膜の生成（室蘭工大）°高橋千一郎，佐藤忠夫，嶋影和宜

1E18　希土類－遷移金属系金属間化合物のプラズマ窒化特性（阪大工）°町田憲一，山本英二，中本　彰，足立吟也

1E19　$Sm_2Fe_{17}N_x$の焼結と磁化特性（阪大工，阪大基礎工）°町田憲一，中谷嘉孝，小野寺昭史，足立吟也

1E20　酸化タングステンおよび酸化モリブデン電極の構造変化とエレクトロクロミズム特性（北大触セ，阪大工）°延与三知夫，町田憲一

(14:00〜14:45)　　座長　町田　憲一

1E21　過酸化ポリタンタル酸固体電解質／ＥＣ複合膜の特性（東大生研）°曽根理嗣，岸本　昭，工藤徹一

1E22　$(AgI)_x(AgNO_3)_{1-x}$系の融体及びガラス状態の電気的，熱的性質（北大理）°宮内太郎，河村純一

1E23　有機物を含む銅イオン伝導性ガラスの合成と電気的性質（北大理）°馬場　肇，河村純一，中村義男

(14:45〜15:30)　　座長　水崎純一郎

1E24　ZnO系非直線抵抗体の導電性（早大理工）°一ノ瀬昇，渡辺正満

1E25　SnO_2の光学バンドギャップの粒子径依存性（長崎大工）°寺岡靖剛，菖蒲悟司，鹿川修一

1E26　熱緩和に伴う金属微粒子の固相分散（神戸大工，三星ベルト）°出来成人，矢野哲也，梶並昭彦，金治幸雄，野口　徹，山口良雄

第２日・９月25日(金)

【シンポジウム・イオン導電性セラミックスの新展開】

共催：導電性セラミック研究会，固体化学の新しい指針を探る研究会

(9:00〜10:30)　　座長　一ノ瀬　昇

特2E01　イオン導電性セラミックスの研究動向（名大工）岩原弘育

特2E04　酸素センサへの応用（豊田中研）佐治啓市

(10:30〜12:00)　　座長　岩原　弘育

特2E07　湿度センサへの応用（東理大理工）伊藤　滋，小浦延幸

特2E10　イオン伝導性セラミックスの高性能バッテリーへの応用（日本ガイシ）中林　喬

Ｆ　会　場

第１日・9月24日（木）

【シンポジウム・バイオサイエンスと電気化学】

主催：生物工学研究会

(9:15〜10:15)　　座長　佐藤　生男

1F02　ツユクサ生葉のCO_2応答解析における電極の局在部位の検討（東京農工大工）°斉藤美佳子，本間知夫，根本泰行，松岡英明

1F03　CO_2ストレスシグナルの生葉内伝達（東京農工大工）斉藤美佳子，°本間知夫，根本泰行，松岡英明

1F04　水耕栽培マメ科植物の生長に及ぼす印加電位の影響(III)（立教大理）°水口義之，池澤泰成，高村　勉

1F05　マメ科植物幼根内外の電位分布とイオン濃度（立教大理）°竹内　賢，池澤泰成，高村　勉

(10:15〜11:15)　　座長　相樂　隆正

1F06　抗体産生を目的とするハイブリドーマの電気制御培養に関する研究（東工大生命理工）°石原　繁，小畠英理，碇山義人，相澤益男

1F07　PC12孤立細胞の神経細胞伸長過程の動的解析（東京農工大工）°数野　康，本間知夫，根本泰行，松岡英明

1F08　ドープ，脱ドープ現象を利用したリン酸濃度制御によるS. Cerevisiae PHO遺伝子発現制御に関する研究（東工大生命理工）°春山哲也，碇山義人，小畠英理，相澤益男

1F09　新規硫酸還元磁性細菌によるマグネタイトの合成（東京農工大工）°阪口利文，中村徳幸，早出広司，松永是

(11:15〜12:00)　　座長　松永　是

特1F10　光変換反応中心の分子メカニズムと電気化学（東大生研）渡辺　正

(13:00〜14:00)　　座長　小畠　英理

1F17　修飾コリンオキシダーゼを用いたカーボンペースト酵素電極の作製（織高研）°矢吹聡一，水谷文雄，曽良達生

1F18　Coフタロシアニン含有カーボンペーストをベース電極材料とする酵素センサ（繊高研）°水谷文雄，矢吹聡一，曽良達生

1F19　アポ酵素膜センサによるバイオセンシングの検討（神奈川工科大）°佐藤生男，相澤洋行，安西広行

1F20　電気化学水晶振動子マイクロバランス法によるチトクロムｃ／プロモーターの金／溶液界面での物質移動の検討（北大理，熊本大工）°八木一三，嶋津克明，魚崎浩平，谷口　功

(14:00〜14:45)　　座長　篠原　寛明

1F21　Na型合成雲母へのリン脂質のインターカレーション（昭和薬大薬）°南　智恵，神崎　愷，渡辺善照，田中龍夫

1F22　バクテリオロドプシンの脂質二分子膜への再構成（三洋電機筑波研，東工大資源研，姫路工大理）°池松峰男，宗行英朗，井関正博，杉山幸宏，水上敦夫，平田　肇

1F23　光感応性膜タンパク質含有ポリアニリン電極の光電気化学的応答に関する基礎研究（京大工）°米沢　晋，金

村聖志，竹原善一郎

(14:45〜15:30)　　座長　根本　泰行

1F24　フェレドキシン変異分子の電極反応（熊本大工，阪大蛋白研）°谷口　功，林　邦昭，冨永昌人，長谷俊治

1F25　ペルオキシダーゼーポリピロール間電荷伝達機構の検討（東大生研）°立間　徹，權平正幸，渡辺　正

1F26　TiO_2電極とフラビン酵素・補酵素との界面電子移動（西東京科大理工，スイス連邦工科大ローザンヌ）°篠原寛明，Michael Grätzel

(15:30〜14:15)　　座長　谷口　功

1F27　脱窒菌より得られる亜硝酸還元酵素の電気化学的挙動（阪大教養）°高妻孝光，鈴木晋一郎

1F28　硫酸還元菌ヒルデンボロー株チトクロムC_3の酸化還元過程（横浜国大工，カンザス大，アリゾナ大）°片山映，朴　璋洙，相樂隆正，阿久津秀雄，仁木克己，G. S. Wilson，M.Cusanovich

1F29　カラム電極電解法による生体関連物質の電子移動過程の解析（名大人間情報，京大理，愛媛大理）°小山宗孝，岡田幹雄，岡崎　敏

第２日・９月25日（金）

(9:15〜10:15)　　座長　池澤　泰成

2F02　ウルトラマイクロセンサーを用いた単一細胞中の in-viro 測定（東北大工，Penn State Univ.）°阿部孝之，A. G. Ewing

2F03　マイクロリング・リング電極を用いた電気的細胞操作(III)細胞吸引速度の印加電圧，周波数依存性の検討（東北大工）°松本伯夫，小池伸二，末永智一，内田　勇

2F04　細胞成長速度自動解析システムによるユリ花粉管の成長速度の測定（東京農工大工）°根本泰行，土屋暢子，本間知夫，松岡英明

2F05　マイクロスフィア構造を有する基板での二次元細胞電気泳動（東工大生命理工）°今村宗徳，碇山義人，小畠英理，相澤益男

(10:15〜11:15)　　座長　碇山　義人

2F06　動物細胞電極を用いた食物アレルゲンによるアレルギー反応の迅速な検出（東京農工大工）°熊澤志津子，中園　聡，中村徳幸，早出広司，松永　是

2F07　イオン交換膜電気透析法による酵母の殺菌効果（昭和薬大）°木暮　誠，佐藤利夫，神崎　愷，田中龍夫

2F08　蛍光染色による電気化学的殺菌の評価（東京農工大工）°中園　聡，中村徳幸，早出広司，松永　是

2F09　光ファイバーを用いた半導体微粒子による殺菌（東京農工大工，ぺんてる中研）中園　聡，°大河内美奈，和気仁志，中村徳幸，早出広司，　永松　是

(11:15〜12:00)　　座長　松岡　英明

特2F10　嗅細胞およびモデル細胞におけるニオイ識別と情報変換機構（北大薬）柏柳　誠，栗原堅三

G　会　場

第１日・９月24日(木)

【電池・エネルギー化学】

(9:00〜10:00)　　座長　内田　　隆

1G01　リチウム二次電池用負極炭素材に与える電解液の効果（松下電池技研）°奥野博美，中川洋子，越名　秀，守田彰克，太田　璋

1G02　リチウム・イオン二次電池におけるカーボン電極中のドープ・リチウムの存在状態（ソニー中研・バッテリー事本，ソニーエナジーテック）°田中浩一，阿多誠文，井本　浩，永峰政幸

1G03　リチウム二次電池用黒鉛負極の電気化学特性（三洋電機）°藤本正久，上野浩司，能間俊之，高橋昌利，西尾晃治，　斎藤俊彦

1G04　リチウムイオン二次電池用黒鉛負極の改良（三洋電機）°原田　淳，根来幸司，寺司和生，梅原幸二，伊藤　束

(10:00〜11:00)　　座長　太田　　璋

1G05　リチウム二次電池負極としてのカーボンブラックの特性（東海カーボン，電力中研）°上井敏治，古庄真澄，竹井勝仁，岩堀　徹

1G06　ピッチ系炭素繊維内のリチウムの拡散係数（東工大工）°森川泰之，生田博将，内田　隆，脇原將孝

1G07　パルス電解法のリチウム二次電池負極への応用（関東学院大工）°木村久雄，山下嗣人

1G08　有機電解液中におけるリチウムの析出溶解過程（日立日立研）°本棒英利，西村勝憲，水本　守，堀場達雄

(11:00〜12:00)　　座長　斎藤　俊彦

1G09　AB_2型 Laves 相水素吸蔵合金の電極特性（松下電器エネルギー研，松下テクノリサーチ）°辻庸一郎，山村康治，世利　肇，岩城　勉，貝田　理

1G10　希土類系水素吸蔵合金の合金組成と電極特性（阪工大，大工試）°内山充史，東　正志，境　哲男，宮村　弘，栗山信宏，上原　斎，斎藤伸之

1G11　カリウムモリブデンブロンズへの電気化学的水素挿入反応（慶大理工）°近藤　亮，妹尾　直，美浦　隆，岸富也

1G12　セラミック電池（Na／S電池）の研究－溶融 Naに対するAlの耐食性（湯浅電池中研）°張　　荻，野村栄一，松丸雄次

(13:00〜13:30)　　座長　内田　　勇

受1G17　燃料電池用高性能電極触媒の開発およびその電極構造設計（山梨大工）渡辺政廣

(13:30〜14:00)　　座長　神谷　信行

1G19　$CaMnO_{3-\delta}$を母体とした焼結体の各種アルカリ水溶液中での電極剤としての特性（鳥取大工）江坂享男，°森本英行，鎌田正裕

1G20　PAFC多極 Reference 付単セルによるアンモニア被毒の解析（北海道電力，三菱電機）島津謙二，福田　淳，°光田憲朗，村橋俊明，三好英明，水本洋一

(14:00〜15:00)　　座長　児玉　皓雄

1G21　各種酸素酸塩をベースとするプロトン導電体（室蘭工大）°吉井康雄，小川裕司，見城忠男

1G22　リン酸形燃料電池における低温作動特性の検討(II)（三洋電機ソフトエナジー）°松林孝昌，浜田　陽，田島収，提　　勝，北岡和洋，伊藤　束

1G23　溶融炭酸塩共存下での鉄の高温腐食（その１）（横浜国大工）°金　白云，阿部　茂，吉武英昭，神谷信行，太田健一郎

1G24 溶融炭酸塩型燃料電池系の酸素電極反応の圧力依存性(III)（東北大工）°山田耕太，仁科辰夫，内田　勇

（15:00〜16:00）　　　　　　座長　見城　忠男

1G25 内部マニホールド方式MCFCスタックの連続発電特性（三菱電機）°岡田達典，向井正啓，西村　隆，宮崎政行

1G26 溶融炭酸塩型燃料電池への石炭ガス不純物精製特性（MCFC研究組合）堀内長之，°寺師恒博

1G27 溶融炭酸塩燃料電池のセパレータ材料の腐食（石川島播磨重工）°田辺絹子，松本晃一，河西英一，中川博勝

1G28 ガス濃度分布測定による溶融炭酸塩型燃料電池セル内の反応率分布解析（日立機械研）°藤村秀和，伊藤昌治，小林成喜

（16:00〜17:00）　　　　　　座長　太田健一郎

1G29 耐クリープ性Ni-Alアノードの製法と特性評価－溶融炭酸塩型燃料電池の開発（第29報）（日立日立研）°岡田秀夫，岩瀬嘉男，竹内将人，西村成興

1G30 小型高圧セル特性の分極分離評価－溶融炭酸塩型燃料電池の開発（第30報）（日立日立研）°光島重徳，竹内将人，西村成興

1G31 溶融炭酸塩型燃料電池におけるセパレータ材料の高温耐食性について(4)（大工試）°柳田昌宏，宮崎義憲，棚瀬繁雄，谷本一美，小島敏勝，大鳥範和，児玉皓雄

1G32 $LiC_nF_{2n+1}SO_3$の性質とその電気化学的物性（日立マクセル）°喜多房次，川上　章

第２日・９月25日（金）

（9:00〜10:00）　　　　　　座長　土器屋正之

2G01 CVD－EVD法により作製した電解質／空気極界面の電極反応特性（大阪ガス基盤研）°佐々木博一，鈴木　稔，大歳正司，梶村敦子，杉浦のぞみ，一本松正道

2G02 自己支持形SOFC空気極の開発（大阪ガス基盤研）°大歳正司，佐々木博一，鈴木　稔，梶村敦子，一本松正道

2G03 レーザーアブレーション法によるランタンクロマイト膜の成膜（大阪ガス基盤研）°梶村敦子，佐々木博一，鈴木　稔，大歳正司，來栖知恵，杉浦のぞみ，一本松正道

2G04 RBS法によるランタンクロマイトの組成分析（大阪ガス，大工試）°來栖知恵，梶村敦子，一本松正道，堀野裕治，藤井兼栄

（10:00〜11:00）　　　　　　座長　江口　浩一

2G05 SOFC接合界面における材料の安定性（化技研）°堀田照久，酒井夏子，川田達也，横川晴美，土器屋正之

2G06 SOFC燃料極側での化学平衡について（化技研）°横川晴美，堀田照久，酒井夏子，川田達也，土器屋正之

2G07 Conductivity and Strength Behavior of Alumina-Zirconia Composites（化技研）°C. S. Montross, B. A. Hassel, 川田達也，横川晴美，土器屋正之

2G08 酸素ポテンシャル勾配下でのSOFCインターコネクター材料の評価（化技研）°酒井夏子，堀田照久，川田達也，横川晴美，土器屋正之

（11:00〜12:00）　　　　　　座長　水崎純一郎

2G09 YSZを添加した空気極の微構造と分極特性（JFCC，関西電力，中部電力）°山本雄三，奥村清志，福井武久，羽生誠之，竹内伸二，服部雅俊

2G10 SOFC電極の長期特性と微構造（JFCC，関西電力，中部電力）°福井竹久，山本雄三，奥村清志，竹内伸二，服部雅俊，羽生誠之

2G11 一体焼結固体電解質型燃料電池の研究(I) アノードの分極特性（石川島播磨）°久保昌和，鎌田博之，保坂明夫

2G12 $LaCrO_3$系酸化物と安定化ジルコニアの反応性に関して（石川島播磨技研）°鎌田博之，久保昌和，保坂明夫

（13:00〜14:00）　　　　　　座長　渡辺　政廣

2G17 固体電解質燃料電池の燃料極反応に及ぼす酸化物の影響（九大総合理工）°瀬戸口稔彦，岡本幸太郎，江口浩一，荒井弘通

2G18 固体電解質燃料電池用の$LaCrO_3$系酸化物インターコネクターの薄膜化（九大総合理工）°江口浩一，桜田敏生，瀬戸口稔彦，荒井弘通

2G19 固体電解質燃料電池の燃料極材料と電極反応の解析（九大総合理工）°岡本幸太郎，瀬戸口稔彦，江口浩一，荒井弘通

2G20 湿式法による円筒型SOFCの作製（東陶機器基礎研，九州電力総研，九大総合理工）°相澤正信，西山治男，上野　晃，黒石正宏，原田達朗，吉田　学，江口浩一，荒井弘通

（14:00〜15:00）　　　　　　座長　荒井　弘通

2G21 高温固体電解質型燃料電池単セル性能の温度特性（三井造船）°森本清幸，村田和俊，下津正輝

2G22 低温作動SOFCのための内部改質触媒－高分散合金触媒のメタン改質特性（山梨大工）°佐伯珠里，柴田正実，渡辺政廣

2G23 Pt／YSZ系高温酸素極の電極反応パラメーター（東京ガス）°川島　健，疋田知士

2G24 TiO_2を添加したYSZの導電特性（東京ガス）°川島　健，疋田知士

（15:00〜16:00）　　　　　　座長　疋田　知士

2G25 平板型SOFCの電極劣化について（富士電機総研）°岩田友夫，楠瀬暢彦

2G26 円筒型固体電解質型燃料電池の開発(I)（藤倉電線）小野幹幸，°永田雅克，中島武憲，岩澤　力，清野謠子

2G27 平板型固体電解質燃料電池の研究(VI)（三洋電機機能材料研）°谷口俊輔，秋山幸徳，石田　登，安尾耕司，村上修三，斎藤俊彦

2G28 白金ペースト電極の密着性と性能（室蘭工大）°山越幸康，見城忠男

Ｈ　会　場

第１日・９月24日（木）

【シンポジウム・不働態皮膜の生成と破壊】

主催：腐食専門委員会

（ 9:00〜10:00）　　　　　　座長　柴田　俊夫

1H01 非平衡ゆらぎ理論による不働態皮膜被覆率測定（職訓大造形工学）°青柿良一，山本英治

1H02 電場に依存した不働態皮膜の複素屈折率の変化（名工大，北大工）°大塚俊明，安住和久

1H03 Fe-Cr合金不働態皮膜上での酸化剤の還元反応（小

山高専）°奥山　優，高橋健一，糸井康彦
1H04　Al ダイカスト合金のアノード酸化挙動の ICP 発光分光分析による追跡（北大理）°高橋英明，志賀康太，瀬尾眞浩
（10:00〜11:15）　座長　水流　徹
1H05　チタンのアノード酸化皮膜のXPS解析（阪大工）柴田俊夫，°朱　耀灿，中田淳二
1H06　ジルコニウムの孔食発生確率過程に及ぼすアノード酸化皮膜形成電位の影響（阪大工，カイロ大）°柴田俊夫，M. M. A. Ameer
1H07　Cl^-／F^- 水溶液におけるSUS304および316鋼の不働態化特性と皮膜解析（東理大理）橘　孝二
1H08　溶融炭酸塩中におけるNi腐食のクロノポテンショメトリー（横浜国大工）°高井貴裕，吉武英昭，神谷信行，太田健一郎
1H09　アノード析出オキシ水酸化鉄のカソード還元過程のQCMによる追跡（北大工）°瀬尾眞浩，吉田健吾
【腐食，防食，電析，表面処理】
（11:15〜12:00）　座長　橘　孝二
1H10　乾湿繰返し腐食系の交流インピーダンス特性－液薄膜腐食系の電流分布とインピーダンス特性－（東工大工）°水流　徹，西方　篤
1H11　淡水中鉄鋼材料の腐食挙動に対する溶存酸素濃度の効果（北大工）°小坂　誠，近田昭一，佐々木健，石川達雄
1H12　塩化物イオンを含むアルカリ性溶液中における鋼の腐食形態分類（横浜国大工）°新美大輔，吉川美雪，宮田義一，朝倉祝治
（13:00〜14:00）　座長　大塚　俊明
1H17　金属の腐食過程に伴う電気化学ノイズの解析（横浜国大工）°中野　修，千葉　淳
1H18　溶融亜鉛－アルミ合金メッキ層の耐食性能（那須電機鉄工，東京電力，東理大理）近　忠男，丹羽宣之，°橘　孝二
1H19　ベンゾトリアゾールおよびその誘導体による銅および銅合金の点状変色防止について（北大工，三宝伸銅工業）°能登谷武紀，石川達雄，日高史恵，辻　孝博
1H20　防食塗料を用いた各種塗膜の劣化診断法の検討（東理大理工）°戸島庸仁，田中和也，湯浅　真，関根　功
（14:00〜15:00）　座長　伊藤　滋
1H21　錯体溶液からのニッケルの電折反応過程と結晶形態（関東学院大工）°佐々木康，山下嗣人
1H22　金メッキのピンホール発生機構とその防止法；封止剤による検討（東理大理工，EEJA）°鴨川智明，大谷豊，湯浅　真，関根　功，鎗田聡明，天日勝也，来田勝継
1H23　ダブルパルス電解法による Ag-Zn 層状皮膜の創製（九工大工）°高木秀人，松永守央，細川邦典
1H24　Ni-Zn合金の電析とその接点への応用（名市工研）久米道之
（15:00〜15:45）　座長　能登谷武紀
1H25　STMによる亜鉛電析過程のリアルタイム・in-situ 観察とコンピューターシミュレーション（東理大理工）°田村早苗，小浦延幸
1H26　常温型溶融塩浴からのAlの電解精錬－不純物の挙動（東理大理工）小浦延幸，°長瀬孫則，伊藤　滋
1H27　電解銅箔作製行程における添加剤の効果（宇都宮大工）°飯村修志，前田重之，吉原佐知雄，佐藤栄一

第2日・9月25日（金）

【電池・エネルギー化学】
（ 9:00〜10:00）　座長　太田　璋
2H01　リチウム二次電池用 $LiNiO_2$正極活物質の研究（松下電器エネ研）°長谷川正樹，村井祐之，伊藤修二，美藤靖彦，豊口吉徳
2H02　三酸化モリブデン水和物中へのリチウムの電気化学的挿入反応（慶大理工）°吉井彰敏，美浦　隆，岸　富也
2H03　$MoCl_5$－グラファイト層間化合物のリチウム電池正極挙動（慶大理工）°水口暁夫，栗原雅人，美浦　隆，岸　富也
2H04　ポリアニリンフィブリル中でのアニオンの拡散挙動に関する研究（可逆性の検討）（京大工）°河合保典，米沢　晋，金村聖志，竹原善一郎
（10:00〜10:30）　座長　内田　勇
受2H05　電池電極反応と電池高性能化のための基礎研究（京大工）金村聖志
（10:30〜11:30）　座長　岩堀　徹
2H07　リチウム二次電池用電解液の酸化分解反応の in-situ FT-IR による解析（京大工）°烏山重隆，金村聖志，竹原善一郎
2H08　リチウム表面層のリチウム析出形態への影響の検討（松下電池）°森垣健一，寺岡孝治，小林茂雄，太田　璋
2H09　リチウム二次電池用電解液としての有機シリコン系電解液（ＮＴＴ境界領域研）°杉原茂雄，柴田昌司，荒川正泰，鳶島真一，市村雅弘，山木準一
2H10　炭酸プロピレン混合溶媒を電解液とするリチウム電池（東京工芸大工）°後藤慎一，森　貴一，佐々木幸夫
（11:30〜12:30）　座長　美浦　隆
2H11　リチウム二次電池用電極の充放電反応にともなう体積変化（日本電池）°福永孝夫，寺崎正直，水谷　実，山地正矩
2H12　無水銀アルカリ乾電池用有機防食剤（松下電池技研）°杉原佐知子，芳澤浩司，新田芳明，三浦　晃，太田　璋
2H13　電気二重層コンデンサ用固体活性炭電極の電気化学特性（日本電気基礎研）°吉備ゆかり，田渕順次，斉藤貴之，越智　篤
2H14　アルミ電解コンデンサ用 γ－ブチロラクトン系電解液の電気伝導度（三菱油化）°宇恵　誠，佐藤智洋，武田政幸

【溶融塩】
（13:00〜14:00）　座長　石川　達雄
2H17　高濃度 $ZnBr_2$-$CaBr_2$系水溶液のＸ線構造解析（神戸大工）°梶並昭彦，川東佐太志，出来成人，金治幸雄
2H18　溶融 LiI-CsI系の電気伝導度と ^{7}LiNMR（北大理・工）°村木太郎，中村義男，下川繁三
2H19　Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-Al_2O_3 混合物の共融点付近での導電率（東北工大，東北大工）°新関良夫，仁科辰夫，内田　勇
2H20　常温型溶融塩物性の水分による影響（三菱油化筑波総研）°小湊あさを，大場あゆみ，鈴木　仁，小山敏之，

井田和彦
(14:00〜14:45)　　　　　　座長　梶並　昭彦
2H21　Na／Se(IV)電池のニッケル集電子の挙動（九工大工）°森玄一郎，盛満正嗣，松永守央，細川邦典
2H22　$AlCl_3$-MEICl系溶融塩の物性に関する研究（九工大工）°井上保史，盛満正嗣，松永守央，細川邦典
2H23　K_2TiCl_6含有高温塩化物溶融塩の調製（北大工）°熊谷剛彦，近田昭一，佐々木健，石川達雄

【工業電解】
(14:45〜15:15)　　　　　　座長　古屋　長一
2H24　アルミニウム電解製錬におけるTiB_2-ZrB_2／C陰極の評価（東理大理工，日軽技研）°坂本宗陽，塚越秀紀，湯浅　真，関根　功，林　辰雄，藤本和弘
2H25　食塩電解条件下で使用可能なガス拡散型酸素電極の設計（九大総合理工）°兵頭健生，清水陽一，三浦則雄，山添　昇
(15:15〜16:15)　　　　　　座長　関根　　功
2H26　ガス拡散電極の製造法の検討(1)界面活性剤の除去法（山梨大工，田中貴金属市川）°川島昭二，市石知史，芳村健治，古屋長一
2H27　ガス拡散電極を用いたN_2OのN_2への還元(II)（山梨大工）°村瀬和久，古屋長一
2H28　ガス拡散電極上での水素による亜硝酸イオンの還元（山梨大工）°芳村健治，岡田忠也，古屋長一
2H29　貴金属触媒を担持したガス拡散電極を用いた炭酸ガスの還元(2)（山梨大工）°山崎　剛，古屋長一

I　会　場

第2日・9月25日(金)
【シンポジウム・反応活性種と電気化学】
主催：溶液化学委員会
(9:00〜9:30)　　　　　　座長　佐々木陽一
2I01　鉄(III)，ルテニウム(III)およびオスミウム(III)のヘキサシアノ錯体とL－アスコルビン酸との酸化還元反応（名大理）°加賀山信義，関口光弘，稲田康宏，舟橋重信
2I02　反応活性種としての金属錯体－有機分子会合体（東工大資源研）°小坂田耕太郎，山本隆一
(9:30〜10:00)　　　　　　座長　山口　敏男
2I03　テトラメチル尿素の液体構造（分子研錯体実験施設）°大瀧仁志，Tamas Radnai
2I04　銀(II)ポルフィリン錯体の生成反応における多段階反応中間体（佐賀大理工）°田端正明，中島　悟，宮田稚子
(10:00〜11:00)　　　　　　座長　市川　和彦
特2I05　Ionic Hydration near a pt(100) Surface（マックスプランク研）K. Heinzinger
(11:00〜12:00)　　　　　　座長　市村　彰男
特2I09　薄膜電極界面での質量および粘弾性変化のリアルタイム評価（東京農工大工）小山　昇
(13:00〜13:30)　　　　　　座長　舟橋　重信
2I17　in-situ電気化学セルを用いた蛍光XAFS法によるSP IIモデルMn錯体の研究（福岡大理，龍谷大理工，高エネ研）°山口敏男，光永俊之，吉田暢生，脇田久伸，藤原　学，松下隆之，池田重良，野村昌治
2I18　“In-situ” QCM－法による可溶性陽イオン交換型導電性高分子膜の評価（東京農工大工）°小山　昇，日置良郎，池田　信，立間　徹
(13:30〜14:45)　　　　　　座長　田端　正明
特2I19　新しいin-situ分光電気化学法の開発と応用（熊本大工）谷口　功
2I23　パルス電解ストップトフロー法による電解活性種の分光化学的解析（愛媛大理，名大人間情報）°岡崎　敏，小山宗孝
(14:45〜15:45)　　　　　　座長　谷口　　功
特2I24　興味ある酸化数を示す金属錯体の分光電気化学（阪市大理）市村彰男
(15:45〜16:15)　　　　　　座長　今村　　平
2I28　レニウムに配位したチオカルボキサミドの酸化還元挙動（阪市大理）°江熊きよみ，卜部豊之，市村彰男，北川豊吉
2I29　三核クラスター錯体骨格を通した配位子間の酸化還元相互作用（北大理，東北大理，奈良女大理）°佐々木陽一，阿部正明，伊藤　翼，山田康子，塚原敬一，矢野重信

J　会　場

第1日・9月24日(木)
【電気化学反応・基礎一般】
(9:00〜10:00)　　　　　　座長　荒又　明子
1J01　酸化亜鉛－酸化銅複合酸化物電極を用いた二酸化炭素の電気化学還元（名工大，中部電力）°池田章一郎，富田洋一郎，服部篤史，伊藤　要，野田英智，堺　松成
1J02　二重修飾膜電極によるCO_2の接触電気化学還元（山口大工）°小倉興太郎，美根賢一，矢野　潤，杉原秀明
1J03　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(III)－CO_2飽和溶液中での過渡特性－（九工大工）°愛甲禎久，白土竜一，野上暁一
1J04　炭酸ガス還元用合金触媒の設計(19)－Cu-Sn，Cu-Zn合金の反応選択性への影響（山梨大工）°加藤昭博，柴田正実，渡辺政廣
(10:00〜11:00)　　　　　　座長　小倉興太郎
1J05　PdおよびPt電極上のreduced CO_2の吸着状態の相違（北大触セ）°田口　哲，荒又明子，延与三知夫
1J06　炭酸ナトリウム溶液中のCO酸化の中間生成種（北大触セ）°大森唯義，延与三知夫
1J07　吸着CO被覆白金単結晶電極におけるCO酸化（北大理）°猶原秀夫，葉　　深，喜多英明
1J08　酸化波の速度論的解析－Pt(111)，(100)，(110)の吸着CO（北大理）°喜多英明，猶原英明，葉　　深
(11:00〜12:00)　　　　　　座長　喜多　英明
1J09　Pd上のCO_2電解還元における表面水素濃度の制御と反応選択性（横浜国大工）°吉武英昭，高橋恒史，神谷信行，太田健一郎
1J10　遷移金属電極を用いた二酸化炭素の電解還元によるアルコール類の高効率な生成（阪大基礎工，有機光工学研究センター）°森　知広，中戸義禮
1J11　固体高分子電解質を利用した二酸化炭素の電気化学的還元（大工試）°西村靖雄，川見洋二，上原　斎，若林

昇，元根正晴，水畑　穣，竹中啓恭
1J12　キノン類へのCO_2の電気化学的付加反応（山口大工）長岡　勉，°畠田利彦，山本哲也，小倉興太郎

【電気化学測定法】

（13:00～14:15）　座長　中戸　義禮

1J17　Photomodulation Voltammetryによる短寿命フリーラジカルの酸化還元電位の測定（山口大工）長岡　勉，°藤井行治，天木慎悟，小倉興太郎
1J18　電導性充てん剤を用いる電気化学的イオンクロマトグラフィー（山口大工）°長岡　勉，藤本倫生，中尾秀信，角野浩二，小倉興太郎
1J19　電気化学インピーダンス測定によるn型酸化物セラミック半導体のドナー密度の測定（秋田大鉱山，ＴＤＫ）°七尾　勝，新井和彦，浜田宗光，吉村　昇
1J20　液体・固体状態におけるホール効果測定法の相違点（静大工短，静大工）°荻田正巳，安田俊一，以西雅章，田中郁雄，藤波達雄
1J21　イオン導電性セラミックスの導電率測定（秋田大鉱山，ＴＤＫ）°大野光一，浜田宗光，吉村　昇

【(実行委員会企画）特別講演 】

（14:30～15:30）　座長　魚崎　浩平

特1J23　本格化する無重力研究－地下無重力実験センターでの活動を中心に（北大工）伊藤獻一

（15:30～16:30）　座長　横川　敏雄

特1J27　インパルスを出さないで済ます神経－ノンインパルスニューロン（北大理）久田光彦

（16:30～17:30）　座長　延与三知夫

特1J31　雪と氷の世界（北大名誉）若濱五郎

第２日・９月25日(金)

【電気化学反応・基礎一般】

（9:00～10:00）　座長　大坂　武男

2J01　貴金属電極上への水分子の吸着と吸着酸素層の生成：電気化学水晶振動子マイクロバランス法による検討（北大理）°嶋津克明，姚　建，山岸晧彦，喜多英明
2J02　電気化学水晶振動子マイクロバランス法による含酸素C_1化合物からの吸着種の検討（北大理）°嶋津克明，喜多英明
2J03　銀電極上に吸着したピリジンおよびその置換体のSERSスペクトルのpHによる影響（立教大理）°八木沼直美，斎藤　宏
2J04　白金単結晶電極における窒素酸化物の電気化学的酸化還元(III) 定常分極及びin-situ FTIRによる観測結果（北大理，北大触セ）°葉　深，荒又明子，喜多英明

（10:00～11:00）　座長　神谷　信行

2J05　微小電極を用いた高速電位掃引ボルタンメトリーによる電極反応速度の解析(I)（東工大総合理工）°山田恵造，北村房男，大坂武男，徳田耕一
2J06　微小液液界面におけるイオン移動ボルタンメトリー(II)ノーマルパルスボルタンメトリー（東工大総合理工）°徳田耕一，酒井哲久，北村房男，大坂武男
2J07　単一微小油滴界面でのフェロセンの電子移動・物質移動過程の検討（新技団極微変換プロジェクト）°中谷清治，内田達也，三澤弘明，喜多村昇，下　紳郎，増原　宏
2J08　酢酸水溶液中における白金電極の二重層容量（徳島大工）°松井　弘，椚　章

（11:00～12:00）　座長　徳田　耕一

2J09　金属葉フラクタル成長におよぼす強磁場の影響II（東北大金研）°茂木　巌，大久保晋，中川康昭
2J10　電極反応における電子移行過程に対する磁場効果（職訓大，都立大工）青柿良一，°山中慎司，山登正文，伊藤栄子
2J11　電極抵抗を考慮した二次電流分布の数値計算法（第３報）（富士ゼロックス生産技研）川本広行
2J12　ホルムアルデヒドの電位振動とそのカオス性（日立基礎研）°岡本博司，田中尚樹

（13:00～14:00）　座長　小久見善八

2J17　Pt単結晶回転電極を用いた水素イオン化反応の研究（北大理）°高　云智，喜多英明
2J18　種々の白金触媒表面でのメタノール電解酸化挙動（横浜国大工）°西田伸道，加藤友宏，吉武英昭，太田健一郎，神谷信行
2J19　キノン類修飾界面活性剤の物性と電気化学的挙動（東工大工）°山田幸枝，鈴木雅三，佐治哲夫
2J20　アゾベンゼン修飾界面活性剤の物性と電気化学的挙動（東工大工）°江畑研一，佐治哲夫

（14:00～15:00）　座長　佐治　哲夫

2J21　非平衡熱力学を用いた，UO_2ペレット内における酸素の輸送プロセスの記述（鳥取大工）°鎌田正裕，江坂享男
2J22　非平衡プラズマを媒体とした気相電解による銀の電解析出（京大工）小久見善八，内本喜晴，°岡田拓也，竹原善一郎
2J23　マイクロボアHPLC中でのIDA電極の特性（NTT基礎研）°高橋雅也，丹羽　修，森田雅夫，田部井久男
2J24　３－ブチルシドノン－テトラヒドロフランおよび１，２－ジメトキシエタン混合溶媒の物性（東京工芸大工）°海藤英樹，鈴木信敬，佐々木幸夫

（15:00～15:45）　座長　松井　弘

2J25　イオンプレーティング金薄膜によるCO酸化反応に対するpH効果（理研計器，東理大理）°打越祥一，石地徹，橘　孝二，福田秀二
2J26　電気化学クロマトグラフィー：カーボン電極を固定相に用いるイオン分離（北大理，北大環境，東大理）°嶋津克明，小野塚弘昭，梅澤喜夫
2J27　デバルダ合金によるNO_3^-及びNO_2^-の還元機構（横浜国大工，芝浦工大）朝倉祝治，°岡崎慎司，浅見雄作

Ｌ　会　場

第１日・9月24日（木）

【明日をひらく技術教育シンポジウム】

主催：技術・教育研究懇談会

（ 9:00～9:45）　座長　西宮　辰明

特1L01　金属材料の腐食と電気化学（放送大北海道ビデオセ）佐藤教男

（ 9:45～10:30）　座長　青柿　良一

特1L04　高校理科教科における電池の説明について（北大触セ）延与三知夫

（10:30～11:15）　座長　糸井　康彦

1L07　ネットワーク環境を有効利用したマイコン実験支援ソフトウェアー（熊本電波高専，熊本テクノポリス，オムロンソフトウエア）松本　勉，山本芳一，上妻健一郎，井上尊裕

1L08　マイクロコンピュータシステムの実践的技術教育（東京高専）青木宏之

1L09　液晶表示デバイスの高専卒業研究への導入－デバイスの実験とシミュレーション－（東京高専）西田　進

（11:15〜12:00）　座長　吉村忠与志

1L10　環境測定システムの開発－紫外線，塵，臭い測定－（東京高専，三菱化成，森井電業）°西宮辰明，荻田尚秀，飯塚祥太郎

1L11　レース向けソーラーカー製作研究の指導(I)異専門学科学生による製作研究とその指導（鈴鹿高専）久保田郁夫，°田中右治，打田元美，伊藤八十四，小倉弘幸，城上　保

1L12　Cu^{2+}／Cu系の標準電極電位の測定とその錯形成反応への応用（昭和薬大薬）神崎　愷

（13:00〜13:45）　座長　山田　明文

特1L17　色々のメディア・メディア機器を用いた教材提示と化学教育への有効利用（苫小牧高専）笹村泰昭

（13:45〜14:30）　座長　城上　保

特1L20　学生実験における半導体基本素子の作成と評価（東京高専）正木　進

（14:30〜15:15）　座長　畑　勝治

1L23　水溶液化成酸化ニッケルの溶融炭酸塩中での挙動（鈴鹿高専）°小倉弘幸，田中右治，伊藤八十四，城山　保

1L24　アルミニウムに対する孔食抑制剤の検討（小山高専，帝京大理工）高正禎雄，池田和紀，°糸井康彦，奥山　優，神戸　哲

1L25　Ni系複合分散合金メッキに関する研究（鶴岡高専，イズミ工業テクニカルセ）°武田恭匡，戸嶋茂郎，山口博志

（15:15〜16:00）　座長　奥山　優

1L26　バイオセンサー用白金微小電極の作成（職訓大，東洋大工，リハビリ研）°青柿良一，片山明秀，吉田泰彦，矢尾板仁，山内　繁

1L27　味蕾センサシステムの試作（福井高専）°吉村忠与志，三好正明，杉谷強志

1L28　亜鉛イオンの電極反応におよぼすアニオンの影響（長岡高専，長岡技科大）°畑　勝次，中沢　章，小林武郎，山田明文

（16:00〜16:45）　座長　小倉　弘幸

1L29　モデファイド・パルスポーラログラフのオンライン化（長岡高専，長岡技科大）°中沢　章，畑　勝治，小林武郎，山田明文

1L30　プラズマ溶射によるプラスチック表面へのアルミナ薄膜コーティング（小山高専，大日精化，レグルス）°奥山　優，糸井康彦，石田安希彦，鳥居秀康

1L31　パラジウム中の水素の理論的研究（東京高専）土屋賢一

第2日・9月25日（金）

【シンポジウム・IV族半導体の原子層制御成長】

主催：大会学術企画委員会

（9:00〜10:00）　座長　長谷川英樹

特2L01　Siのエピタキシャル成長の初期過程（東京農工大工）°須田良幸，白濱正尋

特2L03　フラッシュランプ光照射によるSi-Ge系の原子層成長制御（東北大電通研）°室田淳一，櫻庭政夫，小野昭一

（10:00〜11:00）　座長　須田　良幸

特2L05　放射光刺激脱離によるSiの原子層成長（NTT LSI研）°赤沢方省，永瀬雅夫，宇理須恒雄，内海裕一

特2L07　SiおよびGeの原子層エピタキシー（東工大工）°今井　茂，山崎信也，飯塚俊夫，杉浦　修，松村正清

【シンポジウム・薄膜機能性材料】

主催：ニューマテリアル・フォーラム

（11:00〜12:00）　座長　高須　芳雄

2L09　希土類－鉄系窒化物超微粒子の合成と物性（阪大工）°泉　宏和，町田憲一，足立吟也

2L10　制御されたテーパー状微細孔構造を有する金属薄膜の作成（都立大工）°益田秀樹，西尾和之，馬場宣良

2L11　アルコキシドを用いたゾルーゲル法によるアンチモン酸無機陽イオン交換膜の作製（昭和薬大，山梨大工，横浜国大工）°鈴木康彦，小暮　誠，佐藤利夫，神崎　愷，田中龍夫，鈴木　喬，大矢晴彦

2L12　金属超微粒子分散ゾルゲルガラスの合成と機能性色素との複合化（九大総合理工）°大瀧倫卓，大嶋仁英，江口浩一，荒井弘通

（13:00〜13:45）　座長　益田　秀樹

2L17　プルシャンブルー／アニリン誘導体重合膜の多色調表現ECD（山口大工）°矢野　潤，甲斐清治，小倉興太郎

2L18　RuO_2-TiO_2超微粒子の合成とその物性（信州大繊維）°高須芳雄，庄司　茂，西村勝憲，尾之上聰，亀山浩一，矢彦沢清允

2L19　TiO_2被覆グラスファイバーによる有機塩素化合物の光触媒分解（横浜国大環境研，日本無機）°村林眞行，伊藤公紀，鈴木誠一，増田竜二，高橋　渉，川島孝一

【電子デバイス・材料】

（13:45〜14:45）　座長　馬場　宣良

2L20　ナフタロシアニン薄膜の不純物準位と整流特性（都立大工，関東学院大工）°志村美知子，奥村次徳，山崎将，志村幸雄

2L21　電着法によるBi-Te系合金薄膜作製条件の検討(II)（中部大工）°高橋　誠，荻野孝行，古田慎作

2L22　電着法によるPbS薄膜作製条件の検討（中部大工）°古田慎作，篠田智次，高橋　誠

2L23　銅の耐酸化性およびクリープ特性に及ぼす添加元素の影響（日立日立研）小林史朗，飯島活已，栗山光男，伊藤雅彦，°藤井和美，大中紀之

（14:45〜15:45）　座長　岸本　昭

2L24　ISFET用ゲート酸化膜の電気化学的形成と評価（室蘭工大）°A.M. Kamal，渡辺直行，南條淳二，野村　滋，冨士川計吉

2L25　シリコン陽極酸化膜の形成における表面清浄化前処理の検討（室蘭工大）°宮崎敏栄，桜沢敏弘，南條淳二，野村　滋，冨士川計吉

2L26　シリコン単結晶面の陽極酸化機構の考察（室蘭工大）°高田清尉，渡辺克明，南條淳二，冨士川計吉

2L27　等方性選択エッチングの半導体電極によるプロセスモニタリング（日産自動車電子研）°岩崎靖和，加藤真希子，野尻秀智，内山　誠

（15:45～16:30）　　　　　　　　座長　志村美知子

2L28　GaAs基板上へのAuのサブミクロン電解析出（室蘭工大）°小林　豊，南條淳二，冨士川計吉

2L29　ECRプラズマによるアルミニウムの窒化II．基板への負バイアス印加および加熱の効果（青山学院大理工）°竹村　薫，松本　修

2L30　高周波放電によるアンモニアおよびヒドラジンの生成における鉄触媒表面生成物の検討（青山学院大理工）°田中重行，松本　修

（16:30～17:15）　　　　　　　　座長　松本　修

2L31　過酸化ポリ酸法による$WO_3 \cdot nH_2O$ EC膜とイオン導電性高分子界面におけるイオン輸送（東大生研，第一工業製薬，横浜国大工）°李　勇明，岸本　昭，會川義寛，工藤徹一，河野通之，森　茂男，渡辺正義

2L32　モリブデン／タングステン複合系過酸化ポリ酸を用いたスピンコート薄膜のＥＣ特性（東大生研）°高野早苗，日隈弘一郎，岸本　昭，工藤徹一

2L33　電解析出法によるルテニウム酸化物薄膜の作製とそのEC特性（都立大工）°山賀賢史，吉野隆子，馬場宣良

第15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 9月24日（木）～25日（金）

ところ 北海道大学教養部（札幌市北区北17条西8丁目）

K 会場

第1日・9月24日（木）

（9:45～11:00） 座長 今中 信人

1. 高選択性薄膜 CH_4センサ（大阪ガス基盤研）°大西久男，工藤周三，松本 毅，一本松正道
2. 反応性RFスパッタ法による高感度ガスセンサ（フィガロ技研，東京ガスフロンティア研）°上野博信，松浦吉展，福岡 敦，高橋夏樹
3. ZnO系薄膜ガスセンサによるガス種の判別（金沢工大電子デバイス・システム研）°河合孝明，遠藤文孝，南戸秀仁
4. 酸素雰囲気下で焼成した TiO_2の感湿特性（東理大理工）°友常茂宏，伊藤 滋，小浦延幸
5. チオラクトン環を有する色素－高分子複合膜を用いた光学的化学センサ（湿度およびアンモニアの検出）（愛媛大工）°定岡芳彦，松口正信，酒井義郎，山田昌弘

（11:00～12:00） 座長 山添 昇

受賞講演1．ガス分子認識のためのセラミックスの機能界面の設計と制御に関する研究（長崎大工）清水康博

受賞講演2．長寿命ガルバニ電池式酸素センサの開発と実用化（日本電池）藤田雄耕，工藤寿士，北村 直

（13:30～14:30） 座長 山内 繁

受賞講演3．限界電流式ジルコニア酸素センサの開発（豊田中研）佐治啓市，近藤春義，高橋英昭

受賞講演4．限界電流式ジルコニア酸素センサの開発（藤倉電線）中沢光博，浅田昭良

（14:30～15:30） 座長 三浦 則雄

6. 水晶振動子ガスセンサとニューラルネットワークによる香りの識別（金沢工大電子デバイス・システム研）°河合孝明，村山和彦，南戸秀仁
7. ピエゾエレクトリックセンサ(I) イオン，バイオセンサへの応用（九工大）°丸山博文，本郷一隆，野上暁一
8. ピエゾエレクトリックセンサ(II)粘度，温度センサへの応用（九工大）°本郷一隆，丸山博文，野上暁一
9. 表面光電圧法を用いた集積化イオン（味覚）センサの製作（埼玉大工）°金井康通，内田秀和，原 正史，清水正章，勝部昭明

（15:30～16:30） 座長 定岡 芳彦

10. 固体電解質を用いたマイクロCOセンサの火災報知への応用（松下電工中研，自治省消防庁消防研）°渡部祥文，藤岡 透，山鹿範行，土井謙之，井上孝啓，幡井 崇，草薙繁量，佐藤晃由，河関大祐，細川直史
11. ガス濃淡電池式水素センサを用いた溶融アルミニウム中の水素濃度測定（TYK研，名工大材工，名大工）°矢嶋 保，小出邦博，大島智子，武津典彦，大橋照男，岩原弘育
12. リチウムイオン伝導体を用いた一端封止型炭酸ガスセンサ（阪大工）°村田年秀，今中信人，足立吟也
13. 固体電解質（NASICON）を用いたNOxセンサの応答機構（九大総合理工）°姚 勝，清水陽一，三浦則雄，山添 昇

第2日・9月25日（金）

（10:00～11:00） 座長 渡辺 正

14. ディスポーザブル乳酸センサの開発（第1報）（松下電器生活システム研）°吉岡俊彦，南海史朗
15. GOD／脂質コンプレックスを利用した迅速応答性グルコースセンサ（繊高研）°水谷文雄，矢吹聡一，曽良達生
16. EEEグルコースセンサによる血糖値測定（国立リハ研，東工大工）山内 繁，°矢尾板仁，宇佐美将太，碇山義人
17. Preparation of a Multifunctional Biocompatible Membrane and Its Application to Fabricate a Needle-type Glucose Sensor（RCAST,Univ.Tokyo and IMDE, Tokyo Med.Dent.Univ.）°C-Y Chen, K.Yokoyama, E. Tamiya, K.Ishihara, N.Nakabayashi, I.Karube

（11:00～12:00） 座長 水谷 文雄

18. GOD／POD／PPy膜電極における膜の導電性と感度の相関（東大生研）°渡辺 毅，立間 徹，權平正幸，渡辺 正
19. フェロセンを標識剤に用いたホモニジアス電気化学免疫測定（東工大生命理工）碇山義人，°小畠英理，須澤敏行，相澤益男
20. 食品鮮度の直接測定用センサ（伊藤ハム中研，東大先端研）°矢野幸男，横山憲二，民谷栄一，軽部征夫
21. A Novel BOD Sensor Based on Bacterial Luminescence（RCAST, Univ. Tokyo）°C-K Hyun, K.Yokoyama, E. Tamiya, I.Karube

（13:30～14:15） 座長 相澤 益男

特別講演1．膜蛋白質を用いる新しいバイオセンサの展開（東大理）梅澤喜夫

（14:15～15:00） 座長 碇山 義人

22. 蛍光測定による抗真菌活性評価法の開発（東京農工大工，バイオ技研，食品薬品安全センター，東京顕微鏡院）°本間知夫，架 馨哲，松岡英明，根本泰行，澄田修生，高鳥浩介，倉田 浩
23. CCD素子を用いた大腸菌コロニーの連続観察（日本電気資源研，東工大生命理工）°宮本重幸，大橋昭王，木村 純，赤池敏宏
24. バイオサーモチップの開発（東陶機器，東大先端研）°下吹越光秀，中山千秋，横山憲二，民谷栄一，軽部征夫

講演座長

第1日　9月24日（木）

時刻	No.	A会場	B会場	C会場	D会場	E会場	F会場
9:00	01				三木芳昶（ 9:00〜 9:45）		
	02	大坂武男（ 9:00〜10:00）	嶋津克明（ 9:00〜10:00）	加藤民彦（ 9:00〜10:00）		江坂享男（ 9:00〜10:00）	
	03						佐藤生男（ 9:15〜10:15）
	04						
10:00	05				林錦吾（ 9:45〜10:45）		
	06	徳田耕一（10:00〜11:00）	板谷謹悟（10:00〜11:00）	佐藤真理（10:00〜11:00）		安田勇（10:00〜11:00）	
	07						相樂隆正（10:15〜11:15）
	08						
11:00	09				坂口勇（10:45〜11:45）		
	10	西原寛（11:00〜12:00）	古屋長一（11:00〜12:00）	内田裕之（11:00〜12:00）		山口周（11:00〜12:00）	松永是（11:15〜12:00）
	11						
	12						
12:00	13						
	14						
	15						
	16						
13:00	17						
	18	木谷皓（13:00〜14:00）	中林誠一郎（13:00〜14:00）	池田章一郎（13:00〜14:00）	鈴江忠之（13:00〜14:15）	河村純一（13:00〜14:00）	小畠英理（13:00〜14:00）
	19						
	20						
14:00	21						
	22	渡辺正義（14:00〜15:00）	仁木克己（14:00〜15:00）	中林誠一郎（14:00〜15:00）		町田憲一（14:00〜14:45）	篠原寛明（14:00〜14:45）
	23						
	24						
15:00	25		古賀修（15:00〜15:45）			水崎純一郎（14:45〜15:30）	根本泰行（14:45〜15:30）
	26	岡島武義（15:00〜16:00）		橋本和仁（15:00〜16:00）			
	27						
	28		國松敬二（15:45〜16:30）				谷口功（15:30〜16:15）
16:00	29			野坂芳雄（16:00〜16:45）			
	30	水谷文雄（16:00〜17:00）					
	31						
	32		佐々木健（16:30〜17:30）				
17:00	33						
	34						

第2日　9月25日(金)

時刻	No.	A会場	B会場	C会場	D会場	E会場	F会場
9:00	01						
	02	能登谷玲子（ 9:00〜10:00）	大澤雅俊（ 9:00〜10:00）	延与三知夫（ 9:00〜10:15）			
	03				高野信弘（ 9:30〜10:15）	一ノ瀬昇（ 9:00〜10:30）	池澤泰成（ 9:15〜10:15）
	04						
10:00	05						
	06	直井勝彦（10:00〜11:00）	大塚俊明（10:00〜11:00）				
	07			伊藤公紀（10:15〜11:30）	柏木良友（10:15〜11:00）		碇山義人（10:15〜11:15）
	08						
11:00	09					岩原弘育（10:30〜12:00）	
	10	青木幸一（11:00〜12:00）	魚崎浩平（11:00〜12:00）		徳田昌生（11:00〜11:45）		
	11						松岡英明（11:15〜12:00）
	12			高橋勝緒（11:30〜12:15）			
12:00	13						
	14						
	15						
	16						
13:00	17						
	18	小山昇（13:00〜14:00）	荒又明子（13:00〜14:00）		古賀修（13:00〜14:15）		
	19			太田健一郎（13:15〜14:15）			
	20						
14:00	21						
	22	直井勝彦（14:00〜14:45）	伊藤公紀（14:00〜15:00）				
	23			水野忠彦（14:15〜15:00）			
	24						
15:00	25			小山昇（15:00〜15:45）			
	26		藤嶋昭（15:00〜16:00）				
	27						
	28						
16:00	29			沼田博雄（15:45〜16:45）			
	30						
	31						
	32						
17:00	33			瀬尾眞浩（16:45〜17:45）			
	34						
	35						

講演座長

第１日　9月24日（木）

時刻	No.	G 会 場	H 会 場	I 会 場	J 会 場	K 会 場	L 会 場
9:00	01	内田　隆（9:00〜10:00）	柴田俊夫（9:00〜10:00）		荒又明子（9:00〜10:00）		西宮辰明（9:00〜9:45）
	02						
	03						
	04					今中信人（9:45〜11:00）	青柿良一（9:45〜10:30）
10:00	05	太田　璋（10:00〜11:00）	水流　徹（10:00〜11:15）		小倉興太郎（10:00〜11:00）		
	06						
	07						糸井康彦（10:30〜11:15）
	08						
11:00	09	斎藤俊彦（11:00〜12:00）			喜多英明（11:00〜12:00）	山添　昇（11:00〜12:00）	
	10		橘　孝二（11:15〜12:00）				吉村忠与志（11:15〜12:00）
	11						
	12						
12:00	13						
	14						
	15						
	16						
13:00	17	内田　勇（13:00〜13:30）	大塚俊明（13:00〜14:00）		中戸義禮（13:00〜14:15）		山田明文（13:00〜13:45）
	18						
	19	神谷信行（13:30〜14:00）				山内　繁（13:30〜14:30）	
	20						城上　保（13:45〜14:30）
14:00	21	児玉皓雄（14:00〜15:00）	伊藤　滋（14:00〜15:00）				
	22						
	23				魚崎浩平（14:30〜15:30）	三浦則雄（14:30〜15:30）	畑　勝治（14:30〜15:15）
	24						
15:00	25	見城忠男（15:00〜16:00）	能登谷武紀（15:00〜15:45）				
	26						奥山　優（15:15〜16:00）
	27				横川敏雄（15:30〜16:30）	定岡芳彦（15:30〜16:30）	
	28						
16:00	29	太田健一郎（16:00〜17:00）					小倉弘幸（16:00〜16:45）
	30						
	31				延与三知夫（16:30〜17:30）		
	32						
17:00	33						
	34						

第２日　9月25日（金）

時刻	No.	G 会 場	H 会 場	I 会 場	J 会 場	K 会 場	L 会 場
9:00	01	土器屋正之（9:00〜10:00）	太田　璋（9:00〜10:00）	佐々木陽一（9:00〜9:30）	大坂武男（9:00〜10:00）		長谷川英樹（9:00〜10:00）
	02						
	03			山口敏男（9:30〜10:00）			
	04						
10:00	05	江口浩一（10:00〜11:00）	内田　勇（10:00〜10:30）	市川和彦（10:00〜11:00）	神谷信行（10:00〜11:00）	渡辺　正（10:00〜11:00）	須田良幸（10:00〜11:00）
	06						
	07		岩堀　徹（10:30〜11:30）				
	08						
11:00	09	水崎純一郎（11:00〜12:00）		市村彰男（11:00〜12:00）	徳田耕一（11:00〜12:00）	水谷文雄（11:00〜12:00）	高須芳雄（11:00〜12:00）
	10						
	11		美浦　隆（11:30〜12:30）				
	12						
12:00	13						
	14						
	15						
	16						
13:00	17	渡辺政廣（13:00〜14:00）	石川達雄（13:00〜14:00）	舟橋重信（13:00〜13:30）	小久見善八（13:00〜14:00）		益田秀樹（13:00〜13:45）
	18						
	19			田端正明（13:30〜14:45）		相澤益男（13:30〜14:15）	
	20						馬場宣良（13:45〜14:45）
14:00	21	荒井弘通（14:00〜15:00）	梶並昭彦（14:00〜14:45）		佐治哲夫（14:00〜15:00）		
	22					碇山義人（14:15〜15:00）	
	23						
	24		古屋長一（14:45〜15:15）	谷口　功（14:45〜15:45）			岸本　昭（14:45〜15:45）
15:00	25	疋田知士（15:00〜16:00）			松井　弘（15:00〜15:45）		
	26		関根　功（15:15〜16:15）				
	27						
	28			今村　平（15:45〜16:15）			志村美知子（15:45〜16:30）
16:00	29						
	30						
	31						松本　修（16:30〜17:15）
	32						
17:00	33						
	34						
	35						

'92年電気化学秋季大会実行委員会

○	委員長	延　與　三知夫	（北海道大学触媒化学研究センター）
	委　員	安　住　和　久＊	（北海道大学工学部）
		荒　又　明　子＊	（北海道大学触媒化学研究センター）
		石　川　達　雄＊	（北海道大学工学部）
		魚　崎　浩　平＊	（北海道大学理学部）
		大　橋　弘　志＊	（北海道大学工学部）
		大　森　唯　雄＊	（北海道大学触媒化学研究センター）
		太　田　健一郎	（横浜国立大学工学部）
		片　岡　正　光＊	（小樽商科大学）
		喜　多　英　明＊	（北海道大学理学部）
		國　松　敬　二＊	（IMRA JAPAN株式会社）
		見　城　忠　男＊	（室蘭工業大学工学部）
		佐々木　　健＊	（北海道大学工学部）
		佐々木　陽　一＊	（北海道大学理学部）
		嶋　津　克　明＊	（北海道大学理学部）
		瀬　尾　眞　浩＊	（北海道大学工学部）
		高　橋　英　明＊	（北海道大学工学部）
		田　村　紘　基＊	（北海道大学工学部）
		徳　田　昌　生＊	（北海道大学工学部）
		中　村　正　志＊	（株式会社エクオスリサーチ）
		中　村　義　男＊	（北海道大学理学部）
		成　田　敏　夫＊	（北海道大学工学部）
		南　條　淳　二＊	（室蘭工業大学工学部）
		冨士川　計　吉＊	（室蘭工業大学工学部）
		古　市　隆三郎＊	（北海道大学工学部）
		松　永　　是	（東京農工大学工学部）
		横　川　敏　雄＊	（北海道大学理学部）

＊印：小委員会委員

A　会　場

シンポジウム「分子機能電極の創製と電荷移動反応」

1A01～1A32

2A01～2A23

フェナントロリン高分子錯体薄膜のECD特性

1A01　（東京農工大学大工・セントラル硝子（株）*）○北川　磨子・大羽　美佐子・稲葉　博司*・小山　昇

Electrochromic Properties of Phenanthroline Derivative Polymer-Complexes

○M.Kitagawa, M.Ohba, H.Inaba*, N.Oyama　(Tokyo Univ. of Agr. & Tech., *Central Grass)

（目的）鮮明な赤色を呈するEC材料として鉄（II）のトリス（バソフェナントロリン）（Fig.1-A）錯体が知られている。当研究室では、これまでにアニリン誘導体電解重合膜中にこの錯体を静電的に固定した修飾電極の電気化学的挙動とエレクトロクロミック特性（EC）について報告した[1]。しかし、この電極は消息速度が遅い等の問題があった。本研究ではこれらの問題を解決するために、ヒドロキシル基（Fig.1-B）およびアミノ基（Fig.1-C）を配位子に持つフェナントロリン錯体を合成し、これらの電解重合薄膜を作製し、そのEC特性について検討した。さらに薄膜電極の電子移動反応、及び物質移動についても定量的に評価した。

（実験）配位子フェナントロリン誘導体、およびトリス（フェナントロリン誘導体）鉄（II）錯体は、当研究室にて合成した。ヒドロキシル基、およびアミノ基を配位子に持つフェナントロリン錯体を含む電解液を用い、電解重合膜を作製した。電気化学測定は自作の電気化学パルス測定装置を用いて行った。また物質移動のin-situ測定は、水晶振動子電極測定法によって行った。

（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薄膜被覆電極の、酸化還元反応（$Fe^{II/III}$）に対するサイクリックボルタモグラム、および周波数-電位曲線をFig.2に示す。図より薄膜がFe(II) / Fe(III)の可逆的な酸化還元応答を示すことがわかる。膜中における電子移動の見かけの拡散係数（D_{app}）はパルス法により求められた。Tableは先に報告した系の値[1]と本研究で作製した膜について得られた拡散係数（D_{app}）を示す。

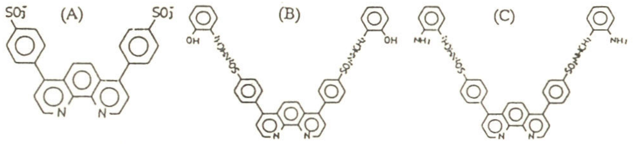


Fig.1

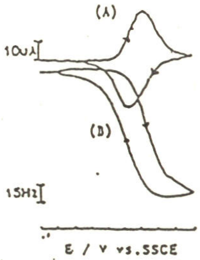


Table. Apparent diffusion coefficients for the homogeneous charge transport within films obtained with the metal complexes of (A) (B) and (C) ligands shown in Fig.1.

Complex	Φ(μm)	C°(M)	D_{app}^{Ox}(cm²s⁻¹)	D_{app}^{Red}(cm²s⁻¹)
(A)	0.35	0.23	2.0×10^{-10}	1.3×10^{-10}
(B)	0.12	0.09	1.4×10^{-8}	1.3×10^{-8}
(C)	0.78	0.19	3.7×10^{-9}	3.7×10^{-9}

Fig.2　Cyclic voltammogtam and frequency-potential curve for $\{Fe(bpen\text{-}hbs)^3\}^{3+/2+}$ polymer film coated quartz crystal electrode in 0.1M $NaClO_4$ acetonitrile solution. Scan rate:5mV/s.

1) N.Oyama, T.Ohsaka, and M.Nakanishi, J.Macromol.Sci-Chem.,A24,375-388(1987).

メチルビオロゲンを導入したポリシロキサン薄膜の光電気化学特性

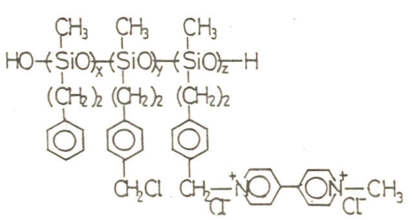
1A02　（千葉大自然科学*、千葉大工、理化学研究所**）°山田勝実*、林　崇碧、小林範久、池田幸治、廣橋　亮、金子正夫**

Photoelectrochemical Behavior of Polysiloxanes with Pendant Methylviologen

°K.Yamada*, S.Rin, N.Kobayashi, K.Ikeda, R.Hirohashi and M.Kaneko**
(Chiba Univ. Grad. Sch. of Sci.& Tec.*, Chiba Univ., The Inst.of Phys.& Chem. Res.**)

1．電極反応により可逆的に無色⟷紫色の色変化を起こすことが可能なメチルビオロゲンを側鎖に導入したポリシロキサン薄膜は、酸素存在下の溶液中、還元状態（紫色）において光応答性の電流を生じることが明らかとなった。本報告では、その特性と機構について述べる。

2．クロロメチル化したポリシロキサン[PSiO]にメチルビオロゲン[MV^{2+}]を、Z= 6.5%, 12.8%, 20.0%の比率で導入した[PSiO-MV^{2+}]を合成した[1]。[PSiO-MV^{2+}]をMeOHに溶解後、ITOガラスにキャストすることで、薄膜電極（電極面積2.25 cm²）を得た。これを作用極とし、銀・塩化銀参照極、ITOガラス対向極と組み合わせ、硝酸カリウム水溶液(0.50 M)中において、キセノンランプ(500 W)による光照射を行ない、光電気化学特性を検討した。



[PSiO-MV^{2+}]

3．この薄膜電極は、-0.50 V の定電位を印加すると、還元電流が生じFig.1 の実線で示されているように紫色に着色し始める。これは電極基質上のPSiO-MV^{2+}がPSiO-$MV^{+\cdot}$に変化したことを意味する。電流が平衡に達した後、可視光を照射すると電流値が変化し、照射を止めると元の値に戻るといった、光誘起電流(photocurrent)が認められた。この現象は、酸素が溶液中に存在するときのみに観察される。さらに、Fig.1 の破線で示された作用スペクトルが、実線にほぼ対応している。これらから、PSiOに導入されているMV⁺の励起状態から溶存酸素への電子移動に基づく電流が生じているものと考えられる。また、高分子側鎖に導入された系の特徴、その他について述べる。

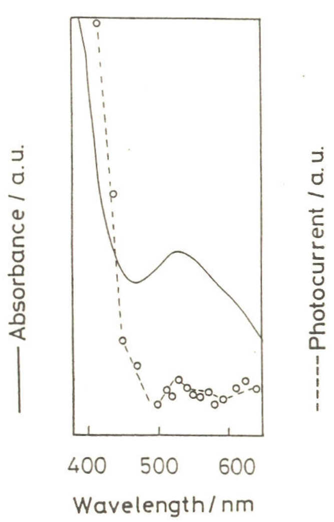


Figure 1　Absorption and action spectra of PSiO-MV^{2+} at -0.50 V.

1) K.Yamada, Y.Ueno, K.Ikeda, N.Takamiya and M.Kaneko, Makromol.chem., 191, 2871 (1990).

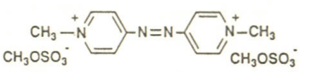
1A03　フォトクロミズム／レドックス共役分子の電気化学応答

上智大学理工学部・横浜国立大学工学部*　○中川　勝、陸川　政弘、讃井　浩平、緒方　直哉、渡辺　正義*

Electrochemical Response of Functional Molecule Having Photochromic and Redox Moieties

○M. Nakagawa, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, M. Watanabe (Sophia Univ., Yokohama National Univ.)

緒言：情報変換、記録などの機能を分子レベルで発現させる分子デバイスの構築が現在盛んに行われている。本研究では、フォトクロミズムを示すセンサー部と、レドックス活性を有する検出部をあわせもつ機能分子を設計し、光に対し刺激→応答→検出という一連の流れを持つ分子デバイスの構築を目的とした。センサー部のフォトクロミズムが誘起する電子密度変化により、レドックス活性部の電子状態を可逆的に変化させることができれば、電気化学的に光を電気信号に変換することができる。前回のN, N-ジフェニル-4-アミノアゾベンゼンの結果から、フォトクロミズムが誘起する電子密度変化が大きいベンゼン環内にレドックス活性基を導入した4, 4'-アゾビス（1-メチルピリジニウム）ビス（メチルスルフェート）（4, 4'-AMPy:下式）を合成し、この分子のフォトクロミズム特性、レドックス活性を検証し、この分子の光応答挙動を電気化学的に検討した。



4,4'-azobis(1-methylpyridinium) bis(methyl sulfate): 4,4'-AMPy

実験：4-アミノピリジンに次亜塩素酸ナトリウムを作用させ4, 4'-アゾビスピリジンを合成し、さらに硫酸ジメチルを作用させ4, 4'-AMPyを合成した。この分子のレドックス活性変化を電子スペクトル、CVにより検討した。

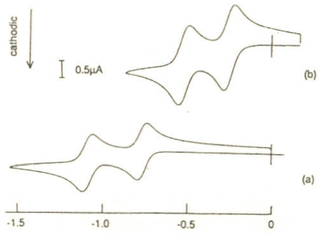


Fig.1 Cyclic voltammograms (100mvs-1) of 1mM methyl viologen (a) and 1mM 4,4'-AMPy (b) at 1mm Pt disk electrode in DMF containing 0.1M TBAP. Reference electrode : Ag/0.1M $AgNO_3$.

結果：図１に4, 4'-AMPyとメチルビオローゲンのDMF中でのＣＶを示す。4, 4'-AMPyは可逆なレドックス活性を示し、メチルビオローゲンに比べ600mV貴側の還元電位を示した。次に、フォトクロミズムを種々の溶媒中で検討したが、４級化されていない4, 4'-アゾビスピリジンはフォトクロミズムを示すのに対し、4, 4'-AMPyはアセトニトリル中で光照射による吸光度変化は観察されなかった。またDMFやDMSO中では460nmの吸収が大きく現れ、4, 4'-AMPyと溶媒との間に相互作用が存在すると考えられた。図２に示すように4, 4'-AMPyはDMF中で光照射により電子スペクトルは変化したがその可逆性は存在しなかった。ＣＶ（図３）に示すように第一還元波が4, 4'-AMPyの第一還元波に一致し、第二還元波が4, 4'-アゾビスピリジンの第一還元波と一致することから光照射により一方のメチル基が脱離していると考えられる。このように4, 4'-AMPyでは可逆なフォトクロミズムを示さず、求めた機能分子の構築にはいたらなかった。そこで4, 4'-AMPyがフォトクロミズムを示さない原因を探索するために一方が四級化された4-フェニルアゾ-1-メチルピリジニウムのフォトクロミズム特性をさらに検討した。

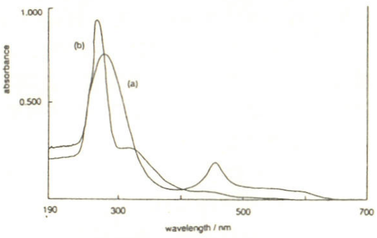


Fig.2 Electronic spectra of 40μM 4,4'-AMPy in DMF: (a) before irradiation,(b) after irradiation of HP-Hg light.

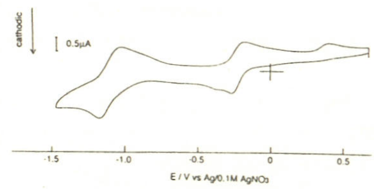


Fig.3 Cyclic voltammogram (100mVs-1) of 1mM 4,4'-AMPy after irradiation of HP-Hg light at 1mm Pt disk electrode in DMF containing 0.1M TBAP. Reference electrode: Ag/0.1M $AgNO_3$.

1A04　メタロセン電解重合薄膜を用いるレドックス接合体の光電気化学特性

（慶大理工）○西原　寛、阪本　桂、本橋英人、荒牧国次

Photoelectrochemical Properties of Redox Bilayer and Trilayer Devices Fabricated with Electropolymerized Metallocene Films.

H. Nishihara, K. Sakamoto, H. Motohashi, K. Aramaki (Keio Univ.)

１．目的　異なるレドックス分子膜の接合体においてはレドックス電位の差に応じて整流作用が生ずる。これまでに、この原理に基づく全固体型レドックスダイオードをフェロセン（Fc）、コバルトシニウム塩（Cc^+）の電解重合薄膜を用いて作製し[1]、また分光化学的にレドックス分子膜界面での電子移動反応中間体を検出できること[2]を報告した。本研究ではレドックス分子膜界面での電子移動機構をさらに明確にすることを目的とし、ビス（フルバレン）二鉄（BFD）電解重合膜[3]を用いるレドックスダイオードの作製と光電気化学、微小櫛形（IDA）電極を用いる三層膜の光電気化学測定を行った。

２．方法　Fc, Cc^+、BFDの電解重合薄膜はそれぞれ $Fe(C_5H_4CH_2Cl)_2$, $[Co(C_5H_4CCl{=}CHCHO)_2]PF_6$, $Fe_2(C_5H_5)_3(C_5H_4CCl{=}CHCHO)$を$Bu_4NBF_4$-MeCN中、ITO（板またはIDA）電極で電解還元して作製した。二層膜はFcとCc^+、BFDとCc^+の組み合わせで薄膜を圧着して作製した。三層膜はCc^+, BFDを隣接する櫛上に被覆したIDAにさらに可溶性ポリ（ｎ－ヘキシルチオフェン）（PHT）をコートして作製した。光電気化学実験は、MeCNに浸漬してXeランプ（500W）を用いて行った。

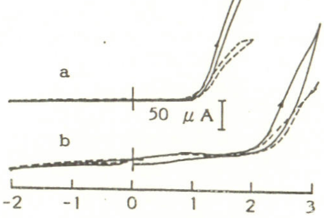


Fig. 1. i-ΔE characteristics of poly-Cc^+/poly-Fc (a) and poly-Cc^+/poly-BFD (b) with (solid curves) and without (broken curves) light.

３．結果　作製した二層膜接合体、poly-Cc^+/poly-Fc, poly-Cc^+/poly-BFDはいずれもレドックスダイオード特性を示し、光照射によってダイオード電流が増大した(Fig. 1)。また 0 V における光電流が観測され、その波長依存性から電荷移動錯体を経由する電子移動機構が支持された。

IDA上に形成した三層膜、poly-Cc^+/PHT/poly-BFDにおいても光電流が観測された(Fig. 2)。各層のレドックス電位の関係は Fig. 3 のようであり、PHT層の光励起による電子移動機構と考察される。

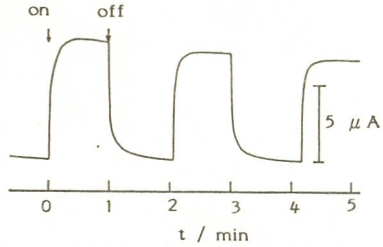


Fig. 2. Photocurrent for a trilayer device, poly-Cc^+/PHT/poly-BFD.

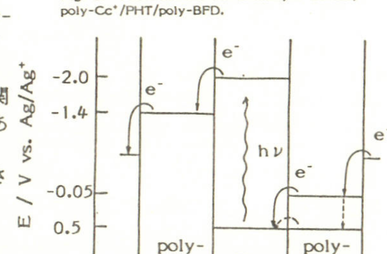


Fig. 3 Energetic diagram of the trilayer device

IDAをご提供下さいましたNTT基礎研究所に感謝申し上げます。

1) H. Nishihara et al., J. Chem. Soc.,Chem. Commun., 1987, 1399; Chem. Lett., 1990, 1399; J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87, 1771 (1991). 2) Y. Ando et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, 1430. 3) K. Sakamoto et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., in press.

1A05

水晶振動子電極を用いたWO$_3$薄膜の酸化還元反応の解析

（東京農工大工・＊セントラル硝子）○岩久　正裕・稲葉　博司＊・小山　昇

Study on Redox Process of WO$_3$ Thin Film Using in-situ EQCM.

M.Iwaku,H.Inaba*,N.Oyama(Tokyo univ. of Agri. & Tech.,*Central Glass)

1．エレクトロクロミック特性を有するWO$_3$は、LiClO$_4$を含むプロピレンカーボネイト（PC）溶液中で、(1)式に示す電荷移動反応が考えられている。

$$WO_3 \cdot nH_2O + xLi^+ + xe^- \rightleftarrows Li_xWO_3 \cdot nH_2O \quad (1)$$

（無色）　　　　　　　　　　（青色）

この反応系は、膜内へのＬｉイオンの拡散が反応を律速せず、膜内に存在する水和プロトンがＬｉイオンの電荷輸送チャンネルとなり反応を支配していると考えられている[1]。本研究は、溶液中にプロトン源として三フッ化酢酸あるいは水を添加しin-situ電気化学水晶振動子マイクロバランス（ＥＱＣＭ）法を用いて、反応機構や、発消色応答速度の検討を行なった。

2．WO$_3$薄膜は真空蒸着法を用いて水晶振動子電極上に作製した。測定溶液は0.1M LiClO$_4$を含むＰＣ溶液を用いた。測定は三フッ化酢酸をピペットマンを用いて添加し行なった。参照電極は水の混入を防ぐために銀ワイヤーを用い、測定電位は飽和塩化ナトリウムカロメル電極電位に換算し表記した。

3．Fig.1は10mM 三フッ化酢酸添加前後でＥＱＣＭ測定した時に得られた周波数ー電位曲線(A)およびサイクリックボルタモグラム(B)である。三フッ化酢酸を添加することにより、還元反応過程では周波数がさらに減少し、電極質量の増加が大きくなった。また、(B)より酸化還元電流値の増加、そして-0.7V付近に１つの還元ピーク、-0.2Vと+0.1V付近に２つの酸化ピークが観察された。(A)と(B)より得られる質量変化および通電量から反応電子数を１と仮定し見積った活性サイト１モル当りの質量変化の値は、三フッ化酢酸添加前について6.4 g/molであり、Ｌｉイオン１個当りの質量（6.9g）とほぼ同じ値であった。また、三フッ化酢酸添加後では4.1 g/molの値が見積られ、Ｌｉイオンとプロトンが約１：１の割合で移動していると考えられる。また、電位ステップ法とＥＱＣＭ法より物質移動過程やモノクロメーターを用いた発消色応答速度についても検討した結果を報告する。

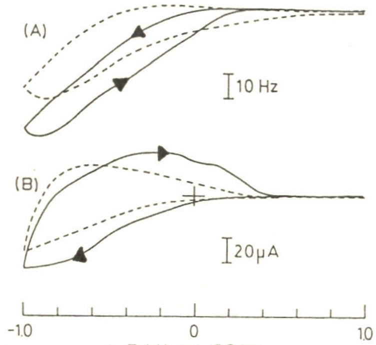


Fig.1 Frequency-potential curves (A) and cyclic voltammograms (B) at WO$_3$ film coated quartz crystal electrode in 0.1 M LiClO$_4$ / PC solution. (---) no CF$_3$COOH and (——) 10mM CF$_3$COOH. Thickness of WO$_3$ film: 1200A. Scan rate: 5mV/s.

＜参考文献＞

1）工藤ら，応物，６１，２６６（１９９２）．

1A06

酸化チタン粒子を取り込んだポリアニリン膜での光書き込みの原理と反応機構

（大阪大学工学部）　○平尾　茂樹，高橋　直也，桑畑　進，米山　宏

Mechanism of Light Image Formations in Polyaniline Films Containing TiO$_2$ Particles

S.Hirao, N.Takahashi, S.Kuwabata, H.Yoneyama (Faculty of Engineering,Osaka Univ.)

1. TiO$_2$粒子を取り込んだポリアニリン膜を電解重合法で調製しこれを脱プロトン化したのちにアルコール溶液もしくはアルコールを含んだ中性水溶液において光照射すると光照射部位のみが還元され色が変わる。この原理および反応機構について考察し、得られた膜上に光書き込みを試みた。

2. TiO$_2$粒子を取り込んだポリアニリン膜(PAn/TiO$_2$)は 1 M アニリンを含む 2 M 塩酸水溶液に 30 mg/ml の TiO$_2$粒子を懸濁させたものを析出浴として用い、溶液を攪拌しながら 0.2 mA/cm^2 の酸化電流を 100 mC/cm^2 通電することによって調製した。PAn/TiO$_2$ への光照射は、アルコール溶液もしくはアルコールを含んだ中性水溶液中においてアノード分極しポリアニリンを脱プロトン化したのちに開回路状態において 500 W キセノンランプを用いて行った。

3. 1 M LiClO$_4$ を含むメタノール溶液中に PAn/TiO$_2$ を浸漬し光照射を行った。このときの吸収スペクトル変化を Fig.1 に示す。膜はポリアニリンの脱プロトン化状態に対応する青色から光照射により還元して緑色そして黄色へと変化した。このような光還元は光照射部位のみで起こった。

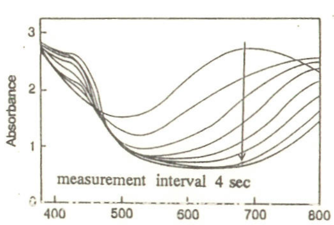
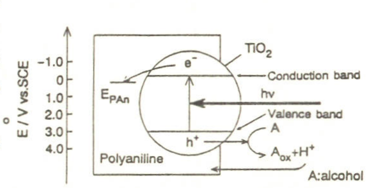


Fig.1 Absorption spectra changes of PAn/TiO$_2$ film caused by illumination

この性質を利用することにより Fig.2 に示すような光画像を形成できることがわかった。この光画像は安定であり、またアノード分極による再酸化によって消去できるため何度も光書き込みが可能であった。

Fig.2 Pattern formation on PAn/TiO$_2$ by illumination

この反応の原理は Scheme I に示すように光照射によって TiO$_2$ に光生成した正孔によるアルコールの酸化の際に生じたプロトンが脱プロトン化状態のポリアニリンをプロトン化し、それを光励起電子が還元するというものであると考えられる。また脱プロトン化状態のポリアニリンは導電性が低く TiO$_2$ の光励起電子が広がるのを防ぐため鮮明な光画像の形成を可能にしたものと思われる。



Scheme I Reaction mechanism of PAn/TiO$_2$ film

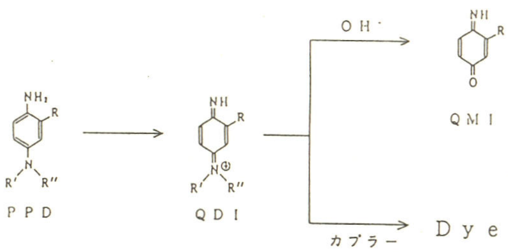
1A07 写真の発色現像を応用した電解による有機色素薄膜作成における諸条件の検討。

(東工大工) ○菅原 一浩・上原 麗樹・佐治 哲夫

Electrochemical Formation of Organic Thin Films by Application of Chromogenic Development Process

K. Sugawara, K. Uehara, T. Saji, Tokyo Institute of Technology

1．本研究の製膜法は、現像主薬（ｐ－フエニレンジアミン誘導体、ＰＰＤ）の電気化学的酸化により生成するキノンジイミン（ＱＤＩ）と、カプラーとのカップリングにより色素薄膜を形成する。この製膜法はアルカリ性水溶液を用いるため、ＱＤＩは色素を形成する以外に、脱アミン反応を受け、キノンモノイミン（ＱＭＩ）となる。これをスキーム１に示す。そこで、この脱アミン反応が色素薄膜形成に与える影響、及び色素薄膜形成におけるＰＰＤの濃度依存性等を明らかにするために、これら２つの反応速度をサイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）により検討し、最適な製膜条件を求めた。



スキーム 1
ＱＤＩの脱アミン反応と色素形成反応

2．ＣＶの測定には、ＰＰＤ１０ｍＭと１ＭＫＣｌを含むｐＨ１１の炭酸水素ナトリウム／水酸化ナトリウム緩衝液を用いた。色素形成反応ではさらに２０ｍＭカプラーを加え、１０分攪拌したのちに、高速ＣＶの測定を行った。作用電極にグラッシーカーボン、対極に白金網、参照電極に飽和カロメル電極を用いて掃引速度を１～５０Ｖ／ｓｅｃに設定した。

3．表１に高速ＣＶによって求めたマゼンタ色素形成速度と脱アミン速度を示す。マゼンタ色素形成速度はｐＨが９以上ではほぼ一定となり、脱アミン速度はｐＨが１大きくなるたびに１０倍ずつ増加している。この結果より、脱アミン反応を抑えて、マゼンタ色素形成反応を進めるには、ｐＨは９から１１が最適であることが明らかとなった。本講演ではこれらの結果と色素薄膜作成結果とを比較する。

表1 10mM PPDと20mM カプラーを種々のｐＨにおいて反応させたときのマゼンダ色素形成速度と脱アミン速度
マゼンタ色素形成速度：d[Dye]/dt
脱アミン速度：d[QMI]/dt

pH	d[Dye]/dt($mol\cdot l^{-1}\cdot s^{-1}$)	d[QMI]/dt($mol\cdot l^{-1}\cdot s^{-1}$)
7	8．52	5.6×10^{-6}
8	16．42	5.6×10^{-5}
9	18．09	5.6×10^{-4}
10	18．23	5.6×10^{-3}
11	18．30	5.6×10^{-2}
12	18．30	5.6×10^{-1}
13	18．30	5．6

1A08 透明導電性高分子薄膜の電気化学的形成

（株）東芝 電子技術研究所 森山 丑松

Electrochemical formation of the transparent conductive polymer film

U.Moriyama (TOSHIBA CORPORATION)

1．目的

電気化学的酸化により形成される導電性高分子膜は可視域に吸収を持っている。透明高分子膜の電気化学的形成に際し、同時に導電性高分子を微量電解重合することにより、透明性を維持しつつ導電性を付与する。

2．実験

アクリル樹脂をアミンで中和処理することにより水溶性とし、架橋剤としてメラミン樹脂を用い、これにピロールモノマーとドーパントを添加し電解浴とした。電極にはガラス基板上のＩＴＯ薄膜を用いた。定電流、あるいは定電圧電解により、水溶性アクリル樹脂薄膜の電気化学的形成と導電性高分子の電解重合を同時に行い、透明導電性薄膜を形成した。

薄膜の光学特性は、可視分光特性から視感透過率を計算し、導電性は２端子法で評価した。

3．結果

樹脂に対しピロールおよびドーパントの添加量を変えた電解浴を用い、膜厚数μm以下のアクリル樹脂を主成分とする薄膜を形成した。その結果を図１に示す。横軸は重量法から求めた平均膜厚d_w、縦軸はＩＴＯ薄膜の視感透過率（LT_o）で規格化したもので、主に、膜中に含まれるピロール量に比例すると考えられる。一定時間の定電圧電解では、電解電圧を大きくすると膜厚が増加するが、透過率は略一定である。これは電圧による樹脂アニオンの泳動速度の増大が膜厚の増加をもたらす（泳動律速）が、電解電気量の増大は小幅であることから、ファラデー則に従う電解重合量で決まる透過率の低下が小さいためである。定電圧電解時間とともに透過率が低下するのは、主に、電解重合の進行によるものである。ピロールの添加量により、定電圧電解時の透過率－膜厚の関係がシフトする（図１）。これを透過率－電解時間の関係に変換すると、図２になる。これによれば、添加量の増大は電解重合開始時間を早めている。一方、樹脂膜の形成は電極界面のＰＨ低下（約２）に基づいており、そのための臨界時間（誘導期間）Ｔｃが必要であることが知られている。定電流電解によるＴｃの評価から、含有量の増加はＴｃが大きくし、膜形成開始時間を遅くすることを確認した。すなわち、ピロール、ドーパント濃度により、電解重合と樹脂膜の電解形成開始時間が前後する。なお、ドーパントの含有量増大は浴のイオン電導の増加を招き、電極自体の電解溶出が電解初期において無視できなくなり、不溶性塩として膜の透過率低下の一因となっていると考えられる（４％）。

図１に透過率低下が１０から１５％程度の複合膜の導電性の一例を示した。図中の数字は膜の抵抗率（対数）を示す。$-\log(LT/LT_o)/d_w$はピロール濃度に比例と考えられるから、当然ピロール濃度の大きい方が導電性であるが、注目すべき点として抵抗率が急激に変化する境界領域が存在する。その境界を点線で示した。この理由は次のように考えられる。電解重合が樹脂膜の電解形成開始より遅れると、流動性を有する樹脂膜が電解重合体を覆うように形成され、導電性パスの形成が妨害され、膜全体の導電性が得られない。また、導電性パス形成には、ある臨界濃度が必要であるというパーコレーション理論とも合致していると考えられる。

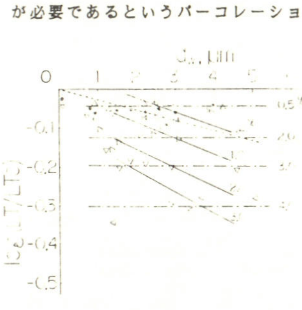


図１．定電圧電解による膜厚と透過率との関係
実線：ピロール量と電解時間の影響（１５ｖ）
一点破線：ピロール量と電解電圧の影響
（△印は実測値）
黒丸（●）：抵抗率（Ω・ｃｍ）の対数値

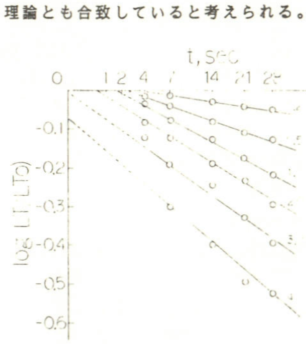


図２．定電圧電解時の電解重合に対するピロール濃度の影響

1A09

ハイドロゲル修飾微小電極を用いたゲル相転移現象の電気信号への変換

（横浜国立大学工学部）　○渡辺正義　（上智大学理工学部）蓼沼康史、伴　めぐみ、讃井浩平、緒方直哉

Conversion of Phase Transition of Hydrogels to Electric Signal by Using Gel-Modified Microelectrodes

M.Watanabe (Yokohama National Univ.) Y.Tadenuma, M.Ban, K.Sanui, N.Ogata (Sophia Univ.)

１．目的：　ハイドロゲルは溶媒組成、温度、ｐＨ等の外部環境の微小な変化により体積相転移を含め急激な体積変化を起こす。この体積変化に伴い、ゲル中に保持される溶媒量、ゲル中溶質の拡散係数、さらにはゲル網目自体の極性なども大きく変化する。現在、平衡時ゲルの体積変化に関する理解はかなり進んでいるが、体積変化に伴う他の因子の変化の定量的理解は遅れている。我々は、ゲルの体積変化に伴うゲル中溶質の拡散係数およびゲル中への溶質の分配変化に着目してきた。これまでに、ハイドロゲルを微小電極上へ化学的に固定したゲル修飾微小電極を用いると、相転移に伴うゲル中への物質の分配及びゲル中での物質拡散の様子の変化を電気化学測定によって解析できることを報告して来た。このゲルの相転移現象の電気信号への変換は、情報変換システムとしても有用であると考えている。本報ではポリ（Ｎ－イソプロピルアクリルアミド）（ＰＮＩＰＡＡｍ）ゲルを用いた結果を示す。

２．実験：　白金微小円盤電極表面を酸化した後、ジメチルビニルクロロシランを用いて電極表面上に二重結合を導入した。この電極上に所定の濃度に調製したＰＮＩＰＡＡｍゲル重合溶液を滴下し、ゲルを５～１０℃で作成した。なお、膨潤時のゲルの形状は、半球状である。

３．結果：　ＰＮＩＰＡＡｍゲルは、３３℃で急激な膨潤度変化を起こし、この温度以下で膨潤、以上で収縮する。図１に、$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$水溶液にゲル修飾電極を浸して（最低二日間放置）測定された、転移温度前後でのゲル内（Ｄ，Ｃ）およびゲル外（D_0，C_0）の錯体濃度および拡散係数の温度依存性を示す。ゲルが膨潤している転移温度より充分低い温度では、ゲル内外での濃度および拡散係数に大きな差は見られなかった。一方、転移温度を過ぎゲルが収縮すると、濃度および拡散係数ともにゲル内外で大きな差が見られ、著しい濃縮および拡散抑制がゲル内で起こった。３６℃においては、ゲル内の濃度はゲル外の１３．２倍、拡散係数は１／５０倍という結果を得た。さらに高温になると電気化学応答は得られなくなった。

ここで、収縮状態のゲル中への錯体の特異な濃縮を溶液相とゲル相の間の分配平衡と考え考察を加えた。ここで分配平衡定数（Ｋ）は、$K=C/C_0$ と定義した。Ｋのアレニウスプロットが、転移温度以下および以上でそれぞれ直線に近似できると仮定し、膨潤状態および収縮状態における分配の熱力学的パラメータを求めた（表１）。膨潤状態では分配の標準自由エネルギー変化（ΔG^0）は小さいが、収縮状態では$\Delta G^0=-3.8$ kJ／molとなった。さらにこの分配は発熱過程（$\Delta H^0>0$）であることから、収縮状態のゲル中への錯体の濃縮は系のエントロピー増大（$\Delta S^0>0$）によって生起するものと考えられる。

また現在の所、錯体の収縮ゲル内への濃縮が、平衡状態でではなく、速度論的に生起している可能性も残されてる。すなわち、ゲルの収縮がゲル表面層から起き、この表面層が錯体をゲル内部に閉じ込める効果である。収縮状態での錯体のゲル内部におけるＤ（図１）から、測定前の放置時間（最低２日間）内の拡散長を求めたところ、＞２．６ｍｍとなり電極表面に修飾した膨潤時のゲル半径と同程度となった。今後、この錯体の濃縮が平衡状態で起きるのか速度論的に起きるのかを、さらに検討する必要がある。

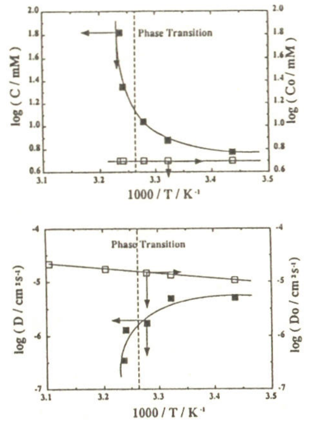


Fig. 1 Temperature dependences of concentration and diffusion coefficient of $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ inside (C,D) and outside (C_0,D_0) of PNIPAAm gel, when gel-modified electrode is immersed in 5mM $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ aq. soln. containing 0.1M NaCl.

Table 1 Thermodynamic Parameters for Partition of $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ into Poly(N-isopropyl acrylamide) Gel Phase from Aqueous Solution Containing 5 mM $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ and 0.1 M NaCl

T (°C)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/molK)
18.0	− 0.44	29	0.10
35.5	− 3.8	270	0.91

1A10

熱応答性レドックス活性薄膜の電気化学的挙動

東京農工大学工学部・○高橋　勝彦・立間　徹・小山　昇

Electrochemical behavior of thermal-responsive redox active polymer electrode.

K.Takahashi, T.Tatsuma, N.Oyama, Tokyo univ. of Agri.& Tech.

（目的）これまでに我々は、純水中で温度によって相分離するＮ－イソプロピルアクリルアミド(NIPA)とレドックス活性なフェロセン(Fc)からなるコポリマー(Fig.1)膜の水溶液中における酸化還元反応およびそれに伴う物質移動過程をin-situ電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)法を用いて測定し評価してきた。今回はさらに、(NIPA/Fc)コポリマーの水中における粘性変化について水晶振動子電極法を用いて検討したので、報告する。

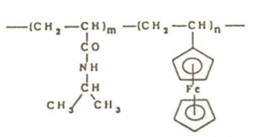


Fig.1 Structure of (N-isopropylacrylamide(NIPA)/ferrocene(Fc)) copolymer

（実験および結果）(NIPA/Fc)コポリマー被覆水晶振動子電極を用いて、水溶液中における酸化還元反応およびそれに伴う物質移動過程を測定した結果を示す(Fig.2)。このコポリマーの相分離温度は約21℃であり、この温度以下では相溶状態、それ以上では相分離状態となることがわかっており、ポリマー膜のレドックス反応に伴う物質移動過程は、相溶、相分離状態において異なることが示唆された。

次に(NIPA/Fc)コポリマー被覆水晶振動子の温度変化に伴うインピーダンスの変化を測定した。Fig.3は(NIPA/Fc)コポリマー被覆水晶振動子の純水中におけるアドミッタンス円を示したものである。円の径は水晶振動子の等価回路における抵抗成分Ｒを反映していることから、コポリマー膜の粘性は、相溶、相分離状態で大きく変化しているものと考えられる。

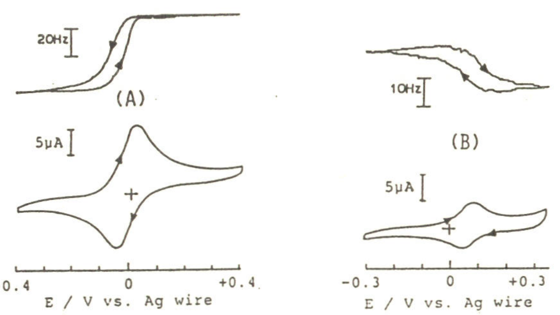


Fig. 2 Frequency-potential curves and cyclic voltammograms obtained below(A) or above(B) transition temperature at poly(NIPA/Fc) coated EQCM electrodes in 0.1M $NaClO_4$ aqueous solution. Scan rate: 10mV/s.

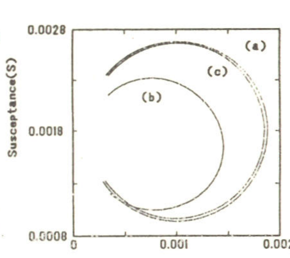


Fig. 3 Admittance circles of Poly(NIPA/Fc) coated Au/QC oscillator in pure water (17.8MΩ) at (a) 15℃,(b) 35℃, and (c) 15℃ again.

1A11　ポリ-L-リジン修飾電極の作製と応用

（熊本大・工）○谷口　功・村口　良・平川　好宏

Preparation and applicaton of poly-L-lysine modified electrodes

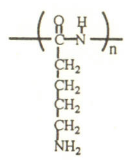
I. Taniguchi, R. Muraguchi, Y. Hirakawa (Kumamoto Univ.)

1. 炭素電極や酸化インジウム電極表面は中性溶液中ではカルボキシル基や水酸基などの表面官能基の解離によってアニオン性表面となっていることが知られている。この種の電極上で塩基性タンパク質の電子移動反応が可能である[1)]。一方、負電荷を有する酸性タンパク質であるフェレドキシンは、酸化インジウム電極を用いてポリ-L-リジン などのポリカチオン種の微量存在下で、可逆な電子移動反応が認められる[2)]。そこで本研究では、新しい機能界面の創製の観点から炭素電極表面をカチオン性ポリ-L-リジン で修飾機能化した電極を作製し、その特性評価を行った。

2. ポリ-L-リジン 修飾電極は、ポリ-L-リジン を縮合試薬を用いて炭素電極表面のカルボキシル基と ポリ-L-リジンのアミノ基の一部とを反応させる方法を用いて作製した。また、γ線照射による固定化も試みた。電気化学応答は、主にサイクリックボルタンメトリー法によって得た。

3. 中性およびアルカリ性溶液中で解離したカルボキシル基を有するカーボン電極上では $Fe(CN)_6{}^{3-/4-}$ のようなアニオン性レドックス対のボルタモグラムが酸性溶液中に比べ、ピーク分離幅が大きくなり酸化還元反応の抑制が生じる。一方、この種の電極表面ではチトクロムCのような反応活性中心近傍が正に帯電した塩基性タンパクの電子移動反応が促進される。

カーボン電極上に、カチオン性のポリ-L-リジン を修飾すると中性溶液中でも $Fe(CN)_6{}^{3-/4-}$ のレドックス反応の抑制作用は解消し(Fig. 1)、その効果はリジンのアミノ基の pKa(≒10)以下の pH 領域まで保持された。この電極上では塩基性タンパク質の電極反応が抑制されるのに対して、ポリ-L-リジン の修飾状態によってはフェレドキシンの電極反応の促進が生じることが示された。


P-L-Lys

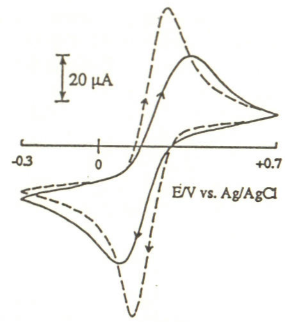
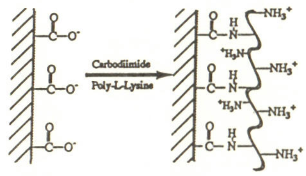


Fig. 1 Cyclic voltammograms of 2 mM $Fe(CN)^{3-}$ at bare (——) and poly-L-lysine modified (- - -) carbon electrodes at pH 7.



Scheme 1. Preparation of poly-L-lysine modified carbon electrode.

1) I. Taniguchi et al., J. Electroanal. Chem., in press (1992), and refs. therein.
2) I. Taniguchi et al., Rev. of Polarography, 37, 12 (1991); Proc. ISCF-CO_2 p.81 (1991).

1A12　酸素・活性酸素の電子化学 IX.　フラビン類縁体高分子薄膜による酸素の電極触媒還元反応のメカニズム解析

（東工大総合理工）　○渡辺 隆史、徳田 耕一、大坂 武男

Electronic Chemistry of Oxygen and Active Oxygens IX.

Mechanism of Electrocatalytic Reduction of Oxygen by Flavine Analogue Polymer Film

T. Watanabe, K. Tokuda and T. Ohsaka (Tokyo Institute of Technology)

はじめに　電解重合薄膜電極の電極触媒作用に関する一連の研究の中で、最近我々は、レドックス活性サイトとして 1,4-ジアジン環を有するポリ(2,3-ジアミノナフタレン)（PDAN）、ポリ(o-フェニレンジアミン)（PPD）及びポリ(テトラアミノベンゼン)（PTAB)電解重合薄膜電極が、酸素の還元反応を著しく触媒することを見い出した[1]。ここでは、酸性水溶液中での酸素の還元反応に対するPPD薄膜電極の電極触媒能及び反応メカニズムを、種々の電気化学測定法を用いて定量的に解析した結果について述べる。

実験・結果　PPD薄膜グラッシーカーボン（GC）電極は o-フェニレンジアミンの電解酸化重合により作製された。Fig. 1 は、PPD薄膜被覆GC回転円板電極における酸素の還元反応に対する全電荷／物質移動過程の模式図及び推定された酸素の触媒還元反応の分子論的メカニズムを示す。酸素の溶液中および膜内の物理的拡散、膜のレドックスサイト間の自己電子交換反応、そして膜のレドックスサイトと酸素との電子移動反応に相当する特性電流値(i_A, i_S, i_E, i_K)を、種々の電気化学測定法を用いて評価した。調べた実験条件下では次の様な結果が得られた。

$$i_A = (0.83\sim1.84)\ \mathrm{mA\ cm^{-2}}$$
$$i_E = 17.0\ \mathrm{mA\ cm^{-2}}$$
$$i_S = 0.58\ \mathrm{mA\ cm^{-2}}$$
$$i_K = 15.1\ \mathrm{mA\ cm^{-2}}$$

すなわち、$i_E \gg i_S$、そして $i_E \gg i_A$ 及び $i_K \gg i_S$ である。膜内の酸素の物理的拡散及び膜のレドックスサイトと酸素との電子移動反応が、全触媒反応を律速していることがわかった。

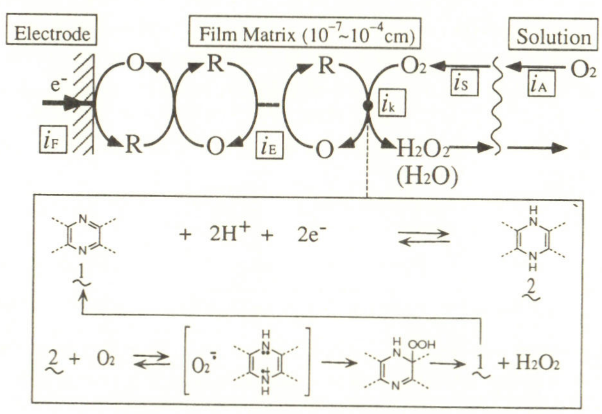


Fig. 1. Schematic depiction of the electrocatalyzed reduction of O_2 at PPD filmed electrode. O and R represent the oxidized and reduced sites, respectively, in the film.

[1] T. Ohsaka, T. Watanabe, F. Kitamura, N. Oyama and K. Tokuda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 487(1991); 1072(1991). T. Watanabe, K. Tokuda and T. Ohsaka, *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, 60, 455(1992); *J. Electroanal. Chem.*, submitted.

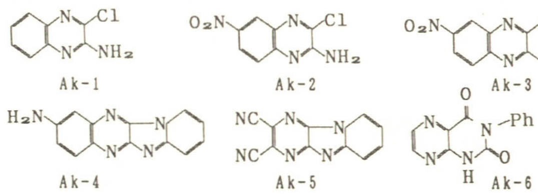
1A17 酸素・活性酸素の電子化学 X . ピラジン誘導体の電気化学的挙動及び酸素還元触媒能

(東工大総合理工 , 成蹊大工＊) ○宮田 省二, 岡島 武義, 徳田 耕一, 加藤 明良＊, 大坂 武男

Electronic Chemistry of Oxygen and Active Oxygens X .
Electrochemical Behavior of Pyrazine and Their Electrocatalytic Activity Derivatives for O_2 Reduction

S. Miyata, T. Okajima, K. Tokuda, A. Katoh*, T. Ohsaka (Tokyo Inst. of Tech., *Seikei Univ.)

目的　近年我々は、ﾎﾟﾘ(o-ﾌｪﾆﾚﾝｼﾞｱﾐﾝ)(PPD)及びﾎﾟﾘ(2,3-ｼﾞｱﾐﾉﾅﾌﾀﾚﾝ)(PDAN)電解重合薄膜は、酸素の還元反応を著しく触媒することを見い出した(1)。この場合、ﾚﾄﾞｯｸｽ活性ｻｲﾄである1,4-ｼﾞｱｼﾞﾝ環が酸素の還元触媒作用に関係していると考えられている。本研究では、この基本骨格を有する種々のﾋﾟﾗｼﾞﾝ誘導体(AK-1～AK-6：下図参照)の酸性溶液中での電気化学的挙動、及び酸素の還元作用について考察する。



Ak-1　Ak-2　Ak-3　Ak-4　Ak-5　Ak-6

実験・結果　1mMのAK-1を含む0.2M Et_4NClO_4/AN溶液中で BPGを作用電極として、+1.6～ -1.8V(vs Ag線)の電位範囲で約1時間掃引し、AK-1薄膜電極を作製した。Fig.1は、この薄膜電極の酸性溶液(pH 1.0) 中での応答を示す。脱酸素下では、非可逆な膜の酸化還元応答が得られた(c)。酸素飽和下では、AK-1膜被覆電極での還元ﾋﾟｰｸ電位は、未被覆電極の場合と比べ約190mV正電位にｼﾌﾄし、還元電流の増加が見られた (b,d)。この酸素還元触媒能は、被覆電極の電位を被覆電極の電位を約+0.6V～0.8V(vs Ag/AgCl)まで掃引しないと復活しなかった。これは、PPDやPDANの場合の酸素還元触媒反応の機構とは異なることを示唆している。

また、AK-1を0.2M Et_4NClO_4/DMFあるいは AN 溶液に溶かし、BPG電極の上にのせて減圧乾燥して作製したAK-1被覆電極についてもほぼ同様な結果が得られた。さらに、この電極は、水素還元反応を触媒することも明らかとなった。

他の誘導体についても同様な実験を比較、検討する。

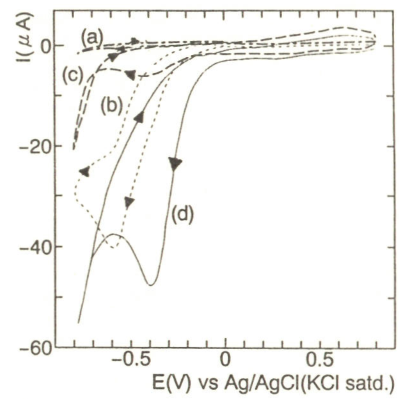


Fig. 1 Cyclic voltammograms obtained at (a,b) bare BPG electrode and (c,d) AK-1 filmed BPG electrode in 0.2 M $NaClO_4$ aqueous solution (pH 1.0). (a,c):under N_2 atmosphere ; (b,d):under O_2 atmosphere(O_2-saturated).

[1] T.Ohsaka et al., J. Chem. Soc. Commun.,487,1072 (1991)

1A18 多量化ポルフィリン／高分子系修飾電極による酸素還元特性

(東理大・理工) ○鳥居広康、湯浅 真、関根 功

Oxygen Reduction Property by Aggregated Porphyrin/Polymer-Modified Electrodes

○H. Torii, M. Yuasa, I. Sekine (Fac. of Sci. & Tech.,Science Univ. of Tokyo)

1. 目的　我々は多量化ﾎﾟﾙﾌｨﾘﾝ系修飾電極による酸素の4電子還元について検討を加えてきている1),2)。本報ではより安定な電極系多量化ﾎﾟﾙﾌｨﾘﾝ／高分子系修飾電極を検討し、電極成分組成と酸素還元能の相関を考察した。

2. 方法　多量化ｺﾊﾞﾙﾄﾎﾟﾙﾌｨﾘﾝ錯体は既報に基づきｶﾁｵﾝ性及びｱﾆｵﾝ性ﾃﾄﾗﾌｪﾆﾙ型ｺﾊﾞﾙﾄﾎﾟﾙﾌｨﾘﾝ錯体より得た1),2)。高分子としてﾎﾟﾘ(2-ﾋﾞﾆﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝ)P(2VPy),ﾎﾟﾘ(4-ﾋﾞﾆﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝ)P(VPy),2-ﾋﾞﾆﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝ-ｽﾁﾚﾝ共重合体P(4VPy/St),2-ﾋﾞﾆﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝ-ﾌﾞﾁﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ共重合体P(2VPy/BMA),4-ﾋﾞﾆﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝ-ｽﾁﾚﾝ共重合体P(4VPy/St), 4-ﾋﾞﾆﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝ-ﾌﾞﾁﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ共重合体P(4VPy/BMA)の所定量の調製により多量化ﾎﾟﾙﾌｨﾘﾝ-高分子系を得た。これらをﾊﾟｲﾛﾘﾃｨｯｸｸﾞﾗﾌｧｲﾄ(PG)電極に修飾させ、酸素還元特性を回転ﾘﾝｸﾞ-ﾃﾞｨｽｸ電極(RRDE)及びｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘｰ(CV)測定より評価した。

3. 結果　多量化ﾎﾟﾙﾌｨﾘﾝ/高分子系修飾電極のRRDE測定より、これらの電位での酸素還元の半波電位($E_{1/2}$)は-25～+110mV vs.SCEとなった。また、ﾘﾝｸﾞ及びﾃﾞｨｽｸ電極での限界電流値の比(I_R/I_D) より求めた酸化還元による水の生成割合(H_2O%)は、多量化ﾎﾟﾙﾌｨﾘﾝ/高分子系(高分子添加系)では40%程度となり、高分子無添加系のそれ(約30%)に比べ増加した。高分子添加系の2-ﾋﾞﾆﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝ系ではP(2VPy)系のH_2O%は約40%となり、さらに共重合化(P(2VPy/St)系)することによりそのH_2O%も増加した。4-ﾋﾞﾆﾙﾋﾟﾘｼﾞﾝ系では、P(4VPy)のH_2O%は約40%となり、P(2VPy)系のそれと同程度であった。ｽﾁﾚﾝ及びﾌﾞﾁﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄとの共重合化によっても、そのH_2O%に変化はみられなかった。電極安定性として、反応電流密度の経時測定を行ったところ、高分子無添加系では35%以上の失活となったが、高分子添加系では10%以下の失活であった。

以上のことより、多量化ﾎﾟﾙﾌｨﾘﾝ/高分子系修飾電極は有効な酸素還元能を有すると考えられる。なお、本電極の反応速度論的考察についても合わせ報告する。

(参考文献)

1)湯浅真他,電気化学協会91年秋期大会講演要旨集,1991,50(1C11)
2)湯浅真他,高分子学会予稿集,41,No,3,634 (IJ23) (1992)

Table 1 Results of RRDE by Aggregeted Porphyrin/Polymer-Modified Elctrodes.

Polymer		$E_{1/2}$(mV vs.SCE)	H_2O(%)
Porphyrin/None		+21.3	30.0
Porphyrin/P(2VPy)		+20.0	39.4
Porphyrin/P(2VPy)/St)	(2VPy90%)	+66.7	55.5
Porphyrin/P(4VPy)		+110.0	37.0
Porphyrin/P(4VPy/St)	(4VPy90%)	-25.0	36.9
	(4VPy70%)	+16.6	39.1
Porphyrin/P(4VPy/BMA)	(4VPy90%)	-10.0	32.7
	(4VPy50%)	+28.5	36.5

1A19

酸素・活性酸素の電子化学 Ⅷ. 非水溶媒中におけるO_2/O_2^-系の反応エントロピー変化の評価

（東工大総合理工） ○対馬 学、 徳田 耕一、 大坂 武男

Electronic chemistry of oxygen and active oxygens Ⅷ.

Evaluation of reaction entropy for O_2/O_2^- redox couple in aprotic solvents.

M. Tsushima, K. Tokuda and T. Ohsaka (Tokyo Institute of Technology)

はじめに　我々は、酸素および活性酸素種の分子レベルでの電子化学的挙動について一連の研究を展開してきている[1]。ここでは、非プロトン性溶媒中でのO_2/O_2^-レドックス対の反応エントロピー変化(ΔS_{rc}°)を式量酸化還元電位($E^{\circ\prime}$)の温度依存性の解析より評価し、さらにBornモデルとの比較および種々の溶媒パラメーターとの相関性について検討した結果を述べる。

実験・結果　電気化学測定にはFig.1の“non-isothermal電気化学セル”を用いた。作用電極としてグラッシーカーボン(ϕ 1mm)、支持電解質として0.1M 過塩素酸テトラエチルアンモニウム、そして用いた溶媒はアセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、ジメチルアセトアミド、およびプロピレンカーボネートである。O_2/O_2^-レドックス対の$E^{\circ\prime}$はサイクリックボルタモグラムの酸化および還元ピーク電位の平均よりもとめた。調べたすべての溶媒において、$E^{\circ\prime}$ vs. Tプロットは直線になる(Fig.2)。一般に、$\Delta S_{rc}^{\circ} = nF(d\phi_f^m/dT)$、そして$dE^{\circ\prime}/dT = d\phi_{tlj}/dT + d\phi_{tc}/dT + d\phi_f^m/dT$である。ここで、$\phi_{tlj}$は”thermal liqiud junction”のガルバニ電位差、ϕ_{tc}は作用電極の”hot”および”cold”領域の間の”thermocouple”電位差、ϕ_f^mは作用電極－溶液界面でのレドックス対に関するガルバニ電位差である。ここで、$d\phi_{tlj}/dT$および$d\phi_{tc}/dT$は$d\phi_f^m/dT$と比較して無視でき、$\Delta S_{rc}^{\circ} = nF(dE^{\circ\prime}/dT)$と近似できる[2]。Fig.3は、溶媒パラメーターのひとつであるアクセプター数とΔS_{rc}°との相関性を示す。アクセプター数が大きいほど反応エントロピー変化は小さいことがわかる。アクセプター数が大きいほど溶媒の電子受容性は大きく、その結果ドナー性を有するO_2^-との相互作用（電荷移動相互作用）が強くなり、その周囲の無秩序さが減少しS_{α}は小さくなり（S_{α}は溶媒に無関係で一定と仮定）、結果としてΔS_{rc}°が小さくなると考えられる。また、他の溶媒パラメーターとの相関性についても詳細に検討した。

[1] T. Ohsaka, T. Watanabe, F. Kitamura, N. Oyama and K. Tokuda, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 487 (1991), 1072 (1991).; T. Watanabe, K. Tokuda and T. Ohsaka, J. Electrochem. Soc. Jpn., 60, 455 (1992). T. Ohsaka, M. Tsushima and K. Tokuda, Bioelectrochem. & Bioenergetics, submitted. [2] E. L. Yee, R. J. Cave, K. L. Guyer, P. D. Tyma, and M. J. Weaver, J. Am. Chem. Soc., 101, 1131 (1979).

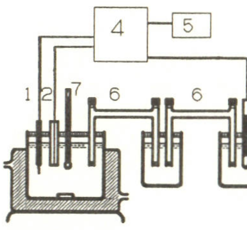


Fig.1

1:CE(Pt) 2:WE(GC)
3:RE(Ag/AgCl)
4:Potentiostat/Galvanostat
5:X-Y recorder
6:Salt bridge
7:Thermometer

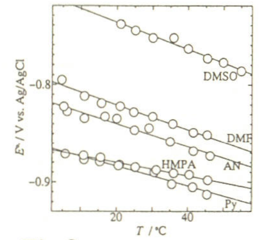


Fig.2

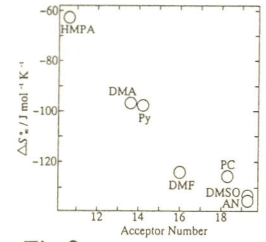


Fig.3

Fig.1 Non-isothermal electrochemical cell

Fig.2 Temperature dependence of $E^{\circ\prime}$ for O_2/O_2^- redox couple in various solvents.

Fig.3 Correlation between reaction entropy for O_2/O_2^- redox couple and acceptor number of various solvents.

1A20

フェナントロリン錯体によるCO_2の触媒還元反応

（東京農工大学・日本女子大学*）○小山 昇、大羽 美佐子、立間 徹、小畠 孝枝*、中村 節子*

The Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with Phenanthroline iron complex.

N. Oyama, M. Ohba, T. Tatsuma, T. Kobatake*, S. Nakamura*
(Tokyo Univ. of Agri. & Tech., Japan Woman's Univ.*)

（目的）これまでに多くの遷移金属錯体が、CO_2還元触媒能を有することが報告されている。ここでは、フェナントロリン誘導体(Fig.1(A))を配位子に持つ鉄錯体(Fig.1(B))を含む均一系溶液、及びこの錯体の電解重合薄膜被覆電極のCO_2還元触媒作用について検討したので報告する。

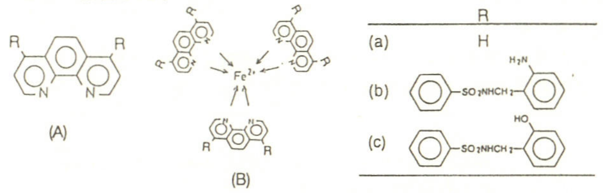


Fig.1 Structures of 1,10-phenanthroline (phen) derivatives (A) : (a) phen , (b) 3,6-di(o-amino benzyl phenyl sulfonamide)phenanthroline (abps-phen) and (c) 3,6-di(o-hydroxy benzyl phenyl sulfonamide) phenanthroline (hbps-phen) and of Fe complexes (B) : (a) $[Fe(phen)_3]^{2+}$, (b) $[Fe(abps\text{-}phen)_3]^{2+}$ and (c) $[Fe(hbps\text{-}phen)_3]^{2+}$.

（実験）錯体の薄膜被覆電極は、1mM$[Fe(abps\text{-}phen)_3](SO_4)$、或いは、1mM$[Fe(hbps\text{-}phen)_3](SO_4)$、及び0.2M$NaClO_4$を含む水溶液(pH=1.00)中で、BPG電極、或いは、グラッシーカーボン電極を用いて電位掃引電解法により作製した。

（結果）錯体(a)は,プロピレンカーボネート(PC)中で、Fe(III/II)、Fe(II/I)、及びFe(I/0)対に相当する酸化還元応答を示す(Fig.2(A))。この溶液中に、CO_2を導入すると、Fe(I/0)対の還元電流値が大幅に増加し、酸化ピークが消失した(Fig.2(B))。このことから、この錯体がCO_2還元触媒能を有することがわかった。また、この系に$Mg(ClO_4)_2$を添加したところ、還元電流値がさらに増加したことから、Mg^{2+}イオンがルイス酸として作用し、触媒の安定性及び触媒効率を高めることがわかった。

錯体(b)、及び錯体(c)を電解重合することにより得られた薄膜被覆電極は、PC中で、Fe(III/II)、Fe(II/I)、及びFe(I/0)対に相当する酸化還元応答を示し、CO_2の導入に伴い、Fe(I/0)対の酸化還元電位に相当する電位での還元電流値の増加が観察された。この結果から、フェナントロリン誘導体鉄錯体は、高分子薄膜として電極上に固定した場合もCO_2還元触媒能を有することが示唆された。

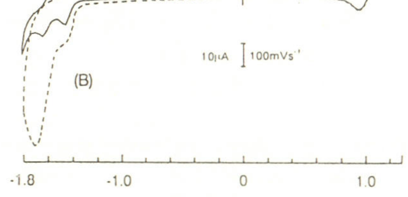


Fig.2 Cyclic Voltammograms obtained from 2mM$[Fe(phen)_3]^{2+}$ in PC solution containing 0.1M $NaClO_4$ under N_2 (A) and CO_2 (B).

1) Jean-Michel Savéant, et al., J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 8455-8466.

1A21　　微分型電気化学質量分析法（DEMS）とCO_2の電解還元

東京工業大学　生命理工学部　生体分子工学科　○藤平正道、野口利光

Differential Electrochemical Mass Spectroscopy (DEMS) and electrochemical reduction of CO_2

○M. Fujihira , T. Noguchi (Department of Biomolecular Engineering , Tokyo Institute of Technology)

【背景と目的】　微分型電気化学質量分析装置（DEMS）とは、電気化学セルと質量分析装置を直結して、電気化学測定と溶液中の揮発性電解生成物の質量分析を、その場でリアルタイムかつ高感度に行なえる装置である。どの電位でどんな揮発性物質が発生または減少したのかを知ることができる。この装置に関する研究は、ドイツのHeitbaumら[1)] によって始められた。

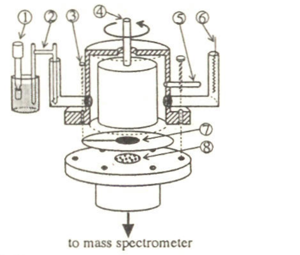
当研究室では、CO_2の電解還元の研究をしており、生成物同定の必要性からDEMSの開発を行ってきた[2)]。従来のDEMSは、静止型ボルタンメトリーであった。しかし、CO_2のような揮発性物質が溶液中に溶けていて電極反応物質になる場合には、(i) 電気化学反応によるCO_2の消費、(ii) 真空容器へのCO_2の排気、などが起こるために、電極表面上のCO_2の濃度が下がってしまう。そこで、我々は、溶液の対流によって反応化学種の物質移動速度を促進させて定量性と感度の向上をはかるために、対流型ボルタンメトリーにする必要があると考えた。我々は、松田ら[3)]、Bucurら[4)] が行った回転流れ中の静止ディスク電極における電気化学の研究に注目し、静止型ガス透過性電極を回転円筒棒で対流させた溶液中に置くという電極静止・溶液対流型の新しいDEMSを開発した。

本装置を用いて、まず、対流によって物質移動が制御できるかを確かめ、次に、CO_2電解還元生成物の分析を行った。

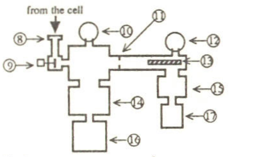
【実験方法】　本装置の概略をFig. 1に示す。対流によって物質移動が制御できるかを、H^+の電解還元の実験で確かめた。作用電極は、多孔性・はっ水性膜上にスパッタリングで付けた直径8 mmの金薄膜である。溶液は、N_2で脱気した0.1 M Na_2SO_4を含む1.0 mM H_2SO_4水溶液を用いた。質量分析装置は、四重極型である。

【結果】　電極静止・溶液対流型の本装置は、構造が簡単になった。H^+の電解還元の実験から得られた電流 (i) − 電位 (E) 曲線と、e / z = 2 (H_2) のマスシグナル強度 (I_{MS}) − 電位 (E) 曲線が Fig. 2 である。得られた限界電流のLevich plotは直線になり、H^+の物質移動律速になっていること、つまり、対流の回転数によって物質移動が制御できることがわかった。

CO_2電解還元生成物の分析については、当日口頭発表で説明する予定である。



(a) The electrochemical cell and gas inlet system



(b) Vacuum chamber and mass spectrometer

Fig. 1

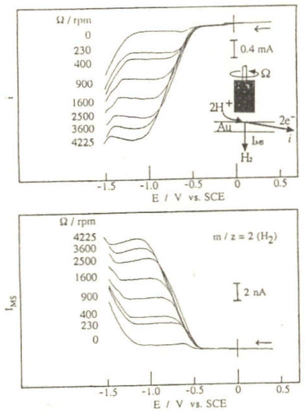


Fig. 2

【参考文献】

1) O. Wolter and J. Heitbaum, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* 88, 2 (1984)
2) Y. Hirata, K. Suga and M. Fujihira, *Chem.Lett.* 1155 (1990)
3) S. Hamada, M. Itoh, H. Matsuda and J. Yamada, *J.Electroanal.Chem.* 91, 107 (1978)
4) R. V. Bucur, V. Mecea and A. Bartes, *Electrochimica Acta*, Vol.22, 499 (1977)

1A22　　フェロセニルアルカンチオール修飾電極の電気化学挙動に及ぼすアニオン効果

（北海道大学理学部）○佐藤　縁、魚崎浩平

Anion Effect on the Electrochemical Behavior of Gold Electrode Modified with Ferrocenylalkane Thiols.

Yukari Sato and Kohei Uosaki　(Hokkaido University)

［目的］機能性分子を配列・固定することにより固体表面を化学的に修飾して、種々の機能を付与する試みが活発に行われている。我々はこれまでに、セルフアセンブリング法により配向性の高い機能性単分子層を、金および ITOなどの表面上に構築してきた。具体的には、酸化還元機能を持つフェロセニルアルカンチオール単分子層で金表面等を修飾し、固定単分子層のフェロセン基と金との間の電子移動および溶液内化学種と金電極との間の電子移動に対して及ぼす効果について調べた。今回はフェロセニルアルカンチオール修飾金電極について、基本的な電気化学的特性と、この修飾電極の酸化還元反応に及ぼす溶液内のアニオンの効果について報告する。

［方法］金を1200Åの厚さに真空蒸着(300 ℃)したガラス基板を電極とした。修飾分子であるフェロセニルアルカンチオール類は合成して用いた。金表面をこれらチオール類のヘキサン溶液に種々の時間浸漬して修飾し、その後ヘキサン、水で十分洗浄した。これらを電極として支持電解質($HClO_4$、H_2SO_4他)および種々の酸化還元種を含む溶液中で電気化学測定を行った。

［結果］図1は、フェロセニルヘキサンチオール (C_6Fc) で修飾を行なった金電極の、過塩素酸および硫酸中でそれぞれ測定したCVである。いずれの場合も対称性のよい酸化還元波が見られたが、ピーク位置は異なり、硫酸中では過塩素酸中に比べてより正の電位に見られた。このように修飾金電極の電気化学応答は測定溶液のアニオンの種類によって大きく影響される。この効果は固定フェロセン基が酸化されてフェリシニウムカチオンとなる際、電荷補償のためアニオンが取り込まれイオン対を形成することによるものである。このことを過塩素酸／硫酸混合溶液中での測定によりさらに検討した。図２は、$C_{11}Fc$ 修飾金電極の過塩素酸（0.1M、1 mM）硫酸（0.5M）混合溶液中でのCVである。図１の過塩素酸中（1M）のCVと比較すると、酸化還元ピークは過塩素酸濃度が低くなるにつれて正にシフトしていることがわかる。過塩素酸濃度が硫酸の 1/500となっても、この濃度の過塩素酸中で見られる酸化還元ピークの位置に一致しており硫酸由来のピークは見られなかった。つまり、過塩素酸イオンは硫酸イオンよりイオン対形成能がはるかに高いことが確かめられた。

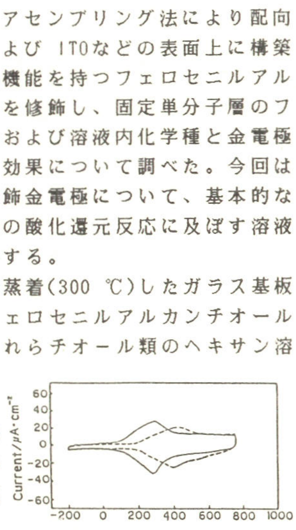


図1 C_6Fc修飾金電極のCV. 実線:1M $HClO_4$中、点線:1M H_2SO_4中. 走査速度:100mV/s.

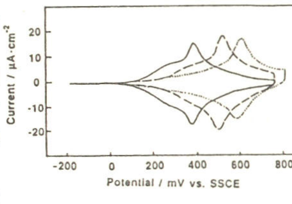


図2 $C_{11}Fc$修飾金電極のCV. 実線:0.1M $HClO_4$ + 0.5M H_2SO_4、破線:1mM $HClO_4$+0.5 M H_2SO_4、点線:0.5M H_2SO_4中、100mV/s.

1A23　　　　ロジウム修飾電極を用いるNAD$^+$の電解還元

（広島大学工学部）°木谷　晧、清水普弘、佐々木和夫

Cathodic Reduction of NAD$^+$ with Rh Modified Electrodes

A. Kitani, Y. Shimizu, K. Sasaki （Hiroshima Univ.）

１．目的

重要な酸化還元系の補酵素であるＮＡＤ$^+$の電解還元反応においては、中間体であるＮＡＤラジカルの二量化が容易に起こるため、効率よくその還元体（ＮＡＤＨ）を得る事は出来ない。本研究では、ＮＡＤＨが選択的に得られる電解系の開発を目的として、有効なメディエーターであるロジウムイオンを固定化した電極を用いるＮＡＤ$^+$の還元について検討した。

２．実験

ロジウムイオン修飾電極は、グラファイト電極上に吸着固定化する方法と、ポリアニオンを含むポリピロール膜中に固定化する二種類の方法で作製した。ＮＡＤ$^+$の電解還元は、隔膜付きのＨ型セルを用い、窒素雰囲気下で定電位電解法（-0.8～0.9 V vs. SCE）により行った。生成物はアミン修飾カラムを用いるＨＰＬＣで分析した。

３．結果

先ず均一相にロジウムイオンを添加した系について検討を行った。ｐＨ７の緩衝液中に硝酸ロジウムと配位子の 2,2'-ビピリジンを添加してＮＡＤ$^+$の電解還元を行った結果、ＮＡＤＨが選択率６０％で得られたが、直接還元の生成物であるダイマーも生成した。この結果から、修飾電極上にメディエーターを高濃度に固定すれば、選択的にＮＡＤＨが得られると期待される。

ロジウム修飾電極を作製するにあたり、先ず最も簡単な系としてアコイオンを吸着固定化することを試みた。グラファイト電極に種々の前処理を行った後、硝酸ロジウム水溶液に２４時間浸漬した。緩衝溶液中でのボルタンメトリーによりロジウムイオンの吸着の有無を測定したが、この方法ではロジウムは電極上に固定されなかった。定電位還元により低原子価のロジウムを生成させると、ロジウムイオンのレドックスピークを示す修飾電極が作製可能であった。実際にＮＡＤ$^+$の電解還元を行った結果、選択率４０％程度でＮＡＤＨが得られ、均一相中にロジウムを添加した場合と異なり、ダイマーは全く生成しなかった。但しこの電極は安定性に乏しく、繰り返し使用は出来なかった。

ポリピロール／ポリビニール硫酸複合膜を被覆したグラファイト電極を、硝酸ロジウム溶液中で電解還元して膜中にロジウムイオンを固定した。この電極を用いてＮＡＤ$^+$の電解還元を行うと、ほぼ同程度の選択率でＮＡＤＨが得られた。この電極は少なくとも数回の繰り返し使用が可能であった。

より高い選択率でＮＡＤＨが得られる系を現在検討中である。

Ｔａｂｌｅ　ロジウム修飾電極を用いるＮＡＤ$^+$の電解還元

	Rh/グラファイト電極		Rh/ポリピロール電極	
通電量 / C	14.5	45.0	9.7	29.0
NADH生成量 / μM	39.9	275	50.5	119
選択率 / %	36	46	53	40

NAD$^+$初濃度：1 mM, 電解電位：-0.85 V vs. SCE

1A24　セルフアセンブリング法により作製した種〃のフェロセン誘導体単分子膜電極の電気化学特性

（北海道大学理学部）　○近藤敏啓・武智美和・魚崎浩平

Electorchemical Characteristics of Electrodes Modified with Self-Assembled Monolayer of Ferrocene Derivatives

(Faculty of Science, Hokkaido University) ○Toshihiro Kondo · Miwa Takechi · Kohei Uosaki

【目的】　長鎖アルキルチオールと金との結合を利用したセルフアセンブリング法で修飾した電極の構造解析や特性評価などの研究が、分子素子等の関連で活発になってきている。我々は２つの機能をもった単分子膜をセルフアセンブリング法で作製し電気化学的評価をするための予備実験として、機能部位と電極とがアルキル鎖でつながれているだけでなく溶液側にもアルキル鎖がのびているフェロセン誘導体の単分子膜修飾電極を作製し、電気化学測定した結果について報告する。さらに機能部位との結合部にあるカルボニル基の影響について構造解析した結果についても述べる。

【実験方法】　フェロセン部位に隣接したカルボニル基の数及び位置により酸化還元電位を制御した４種類の二置換性フェロセン誘導体と２種類の一置換性誘導体を合成した（Fig. 1）。それぞれの誘導体の１mMトルエン溶液に、３０。Cでスライドガラス上に真空蒸着した金電極又はITO透明電極を一定時間浸漬させフェロセン単分子膜修飾電極を作製した。0.1M過塩素酸中で電気化学測定を行い、酸化還元電位や電流密度の掃引速度依存性等を検討した。

【結果と考察】　例として、カルボニル基を１つ（Fig. 1-1）及び２つ（Fig. 1-6）もつフェロセン修飾ITO電極の0.1M過塩素酸中のサイクリックボルタモグラムをFig. 2に示す。両者の電極の酸化還元電位は共に570mV（vs. SSCE）であった。以前報告したフェロセニルアルカンチオールの酸化還元電位が250mV（vs. SSCE）であったのに比べ、正方向に300mV程シフトした。これはフェロセン部位に隣接したカルボニル基の影響であると思われる。二置換性フェロセン修飾電極におけるピークは、一置換性のものより鋭くかつ大きくなった。もともとのアルキル鎖の長さが短いため、一置換性のものでは吸着密度が低いのに対し、二置換性のものでは疎水ー疎水相互作用が強く働き、吸着密度が高くなったためであると思われるが詳細は現在検討中である。

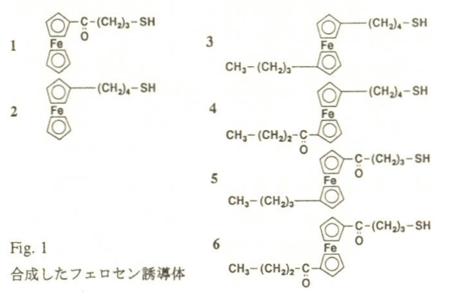


Fig. 1
合成したフェロセン誘導体

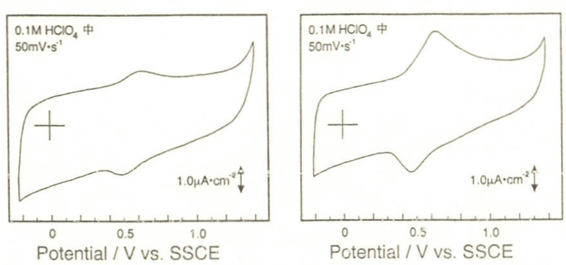


Fig. 2 フェロセン誘導体１と６の修飾電極のサイクリックボルタモグラム

1A25　ビオローゲン薄膜における多電子移動過程の解析

（東農工大工、東工大総合理工）○小山　昇、波戸崎修、大坂武男

Evaluation of Multi-electron Transfer Process at Poly(viologen) Coated Electrode

N.Oyama, O.Hatozaki and T.Ohsaka (Tokyo Univ. of Agri.&Tech. and Tokyo Inst. of Tech.)

（目的）ポリビオローゲン薄膜は電子メディエータおよび触媒、エレクトロクロミック材料として注目され、また高分子被覆電極における電子移動反応のモデル系としても盛んに研究がされている。我々はこれまでにポリビオローゲン薄膜被覆電極における酸化還元反応の膜内電子移動反応の評価を行なってきた。[1、2)]　本報告では、ポリアルキレンビオローゲン(PAV)およびポリスチレンスルホン酸からなる高分子コンプレックスを調製し、ビオローゲンサイトの２価（V^{2+}）から１価（V^{+}）およびV^{+}から０価（V^{0}）、さらにV^{2+}からV^{0}へ２電子還元反応の３通りの還元反応における膜内電子移動反応の速度論的評価の結果について報告する。

（方法）PAV/PSS高分子コンプレックス（Fig.1）を溶解した三元溶媒（ジオキサン：12N HCl：水（体積比 10:9:1））をNESA電極上に滴下、乾燥させることによりPAV/PSS高分子コンプレックス薄膜被覆電極を作製した。

（結果）PAV/PSS薄膜被覆電極において、その電極電位を規制することにより、２つの１電子還元反応（$V^{2+}\rightarrow V^{+}$および$V^{+}\rightarrow V^{0}$）および２電子反応（$V^{2+}\rightarrow V^{0}$）を設定することができる。それぞれの還元反応における膜内電子移動反応に対する見かけの拡散係数（Dapp）の大きさは、ビオローゲンサイト間のメチレン数によらず、$Dapp(V^{2+}\rightarrow V^{+}) << Dapp(V^{2+}\rightarrow V^{0}) < Dapp(V^{+}\rightarrow V^{0})$となった。これら３つの還元反応に対して求めたDappの大きさ、および２電子還元反応中にV^{+}の反応中間体の生成がモノクロメータを用いた測定において観察されたことより、$V^{2+}\rightarrow V^{0}$の２電子還元反応に対して、Fig.2示される膜内電子移動機構が考えられた。すなわち、電極表面において２電子還元から生成したV^{0}と膜内のV^{2+}との間の均化反応（$V^{2+}+V^{0}\rightarrow 2V^{+}$）により２分子の$V^{+}$が生成し、この$V^{+}$と$V^{0}$の間の自己電子交換反応により膜内電子移動反応が進行すると考えられた。Dappの温度依存性から評価した膜内電子移動反応の熱力学的パラメータについても報告する。

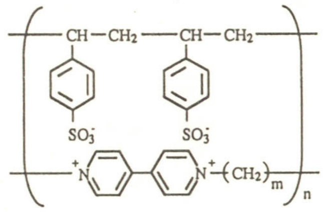


Fig.1 Structure of PAV/PSS complpex. m=4-8.

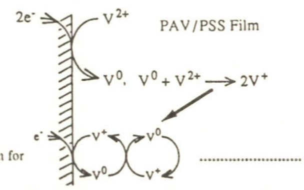


Fig.2 Schematic depiction of electron-transfer mechanism for the two-electron reduction at PAV/PSS coated electrode.

1) N.Oyama, T.Ohsaka, H.Yamamoto and M.Kaneko, J.Phys.Chem.,90,3850(1986). 2) T.Ohsaka, H.Yamamoto and N.Oyama, J.Phys.Chem.,91,3775(1987).

1A26　C_{60}の電解放出

（繊高研）○水谷文雄，矢吹聡一，曽良達生

Electrochemical Release of C_{60}

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

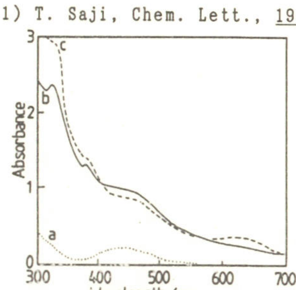
1．目的　レドックス活性部位を末端に有する界面活性剤ポリオキシエチレン(13) 11-フェロセニルウンデシルエーテル [$Fc-C_{11}H_{22}(OCH_2CH_2)_{13}OH$] (Fc-PEG)[1)]を利用すると$C_{60}$を水溶液中に可溶化でき，得られるミセルを電解酸化することによりC_{60}が放出できるものと期待される．特に放出によって電極上にC_{60}薄膜を形成することができれば薄膜作製法の開発の面からも興味深いと考えられる．可溶化／電解放出について検討した結果を以下に報告する．

2．実験　2 mM Fc-PEGを含む0.1 Mリン酸緩衝液(pH 7)中にC_{60}(MEL社，粗製)を加え，48 h超音波処理をしてC_{60}/Fc-PEG水溶液を調製した．必要に応じC_{60}をボールミルで微粉化してから使用した．H型セルの陽極室にC_{60}/Fc-PEG水溶液，陰極室にリン酸緩衝液を加え，陽極室には作用極(ITO, Pt, またはAu)を挿入し，陰極室に対極(Pt)及び参照電極(Ag/AgCl)を挿入し，25℃，アルゴン気流下で電気化学測定を行った．

3．結果　C_{60}/Fc-PEG(またはFc-PEG)水溶液中でサイクリックボルタモグラムを測定すると0.28 Vに酸化ピーク，0.22 Vに還元ピークが認められた．それぞれフェロセンの酸化，フェリシニウムイオンの還元に対応すると考えられる．図はFc-PEG水溶液(a)，C_{60}/Fc-PEG水溶液(b)，及びC_{60}/Fc-PEG水溶液中でFc-PEGのほぼ100%がFc^{+}-PEGとなるまで定電位電解(0.5 V，作用極はITO)を行った後の水溶液(c)の３種の水溶液の吸収スペクトルを示している．C_{60}/Fc-PEG水溶液では330 nm付近，380 nm付近の比較的シャープなピーク及び480 nm付近のブロードなピークとC_{60}に起因すると考えられる吸収が観測されている．これらのピーク高さから，10 μMオーダーのC_{60}が溶解していると見積もられる．電解後の溶液ではこれらの吸収ピークは極めて小さくなり，代わりに620 nm付近にフェリシニウムイオンに起因すると考えられるブロードなピークが現れてくる．これらの結果からフェロセンの電解酸化に伴いC_{60}の放出とが起こっていることがわかる．ただし，電極表面には残念ながらC_{60}薄膜形成は観測されていない．電極上に付着せず，沈澱してしまうものと考えられる．薄膜形成を行うため，ボールミルで予め微粉化した原料の利用，エッチング等による電極表面処理，電極材料の選択の３点について検討しているが，現在まで薄膜の電着は成功していない．

文献

1) T. Saji, Chem. Lett., 1988, 693.



1A27　液液界面におけるイオン移動フルオロメトリー

京都大学　農学部　○垣内隆　高須陽子　千田貢

Ion-transfer Fluorometry at the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions

T. KAKIUCHI, Y.TAKASU and M. SENDA (Kyoto University)

［目的］油水界面におけるイオン移動の電気化学的研究では、イオン透過はイオン移動電流として検出される。通常の電気化学的方法を用いた場合、イオンの検出限界は、バルク濃度にして0.01 ～ 0.1 mM 程度である。より高感度な検出法として、本研究では蛍光性イオンのイオン移動の検出に蛍光法を適用することを試みた。この方法は、界面電位差の制御という分極性油水界面の特長に蛍光法を組み合わせるものであり、イオン検出における電位、蛍光スペクトルの両面からの選択性の上昇と検出感度の飛躍的改良が期待できる。本報告では蛍光性イオンの移動を扱うが、非蛍光性イオンへの拡張など本方法の多面的な展開が可能である。

［方法］ガラスセルの外側から凸レンズ付きの光ファイバーを用いて、1,2-ジクロロエタン(DCE)／水(W)界面にDCE相側から全反射条件を満たす角度で界面に励起光を照射した。励起光源に150 Wキセノンランプを用いた。蛍光検出用として界面の下側に界面と直角になるように凸レンズ付きの光ファイバーを置き、蛍光をモノクロメーターへと導き、ユニソクのフォトンカウンティング装置で測定した。一方、界面の電位差は正帰還付きの２電極式ポテンショスタットで規制し、W相側正の電位を初期電位として、サイクリックボルタモグラムと同様に電圧を掃引し、電流と蛍光強度の時間変化を記録した。W側にローズベンガル(RB)を加えると、RBダイアニオンのW相からDCE相への移動が起き、これにともなって蛍光が飛躍的に増加する。掃引方向を逆転するとDCE相中のRBはW相に戻るから、蛍光－電位（時間）曲線には、イオン移動に伴ってピークが観察される。

［結果］蛍光強度－時間曲線のピーク（ΔF_P）は、W相側のRB濃度（c_{RB}）増加とともに増加した。c_{RB}=20 nMから2 μMの範囲でΔF_Pはc_{RB}に比例した。本方法の検出感度は、直流サイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）法の千倍以上である。より高濃度では、ΔF_Pの増加が鈍くなり、飽和傾向を示した。また、蛍光強度は掃引速度の平方根の逆数に比例して増加した。これらの実験結果、および蛍光強度－時間曲線の概形は、c_{RB}が0.5 mM程度では、ＣＶの理論とランベルト－ベーアの法則を組み合わせた簡単な理論[*]で良く説明される。しかし、RBが低濃度の時は、ピークは常にＣＶの掃引反転電位のところに存在した。これは、上述の理論では説明できない。この濃度範囲では支持電解質などによる残余電流がRBのイオン移動電流の大きさをはるかに上回っているから、それによる界面の攪乱などが効いているのかもしれない。

---

[*] 垣内隆　「油水界面イオン移動における蛍光強度－電位曲線の性質」（日本分析化学会第４１年会［1992,9月、京都］にて発表）

1A28　Nafion被覆水晶振動子における共振周波数-共振抵抗曲線

（セイコー電子工業）○村松　宏、安宅龍明

Resonsnt frequency-resonant resistance diagram of Nafion-coated quartz crystal in electrochemistry

H.Muramatsu and T.Ataka (Seiko Instruments Inc.)

1．水晶振動子法を電気化学計測に適用した場合、共振周波数－共振抵抗（Ｆ－Ｒ）曲線を測定することによって、電極表面における物質移動やそれに伴うrigidityの変化の評価が可能である[1,2]。本講演では、この技術をNafion膜被覆水晶振動子に適用した結果について前回に続いて報告する[3]。

2．ＡＴカット、９ＭＨｚの水晶振動子のＰｔ電極上に0.1wt%にエタノール希釈したNafion 117(Ardrich)をキャストして2500Hz相当量のNafion膜を被覆した。水晶振動子化学計測装置(QCA917, Seiko EG&G)とポテンショスタットを用いて、3.5mMヒドロキノン溶液中で、電流・電位・共振周波数・共振抵抗変化の測定を行った。

3．電位走引速度５，２０，５０mV/sのＣＶにおけるＦ－Ｒ曲線を図１に示す。電流-電位曲線との対比から、Ｆ－Ｒ曲線の変化は、酸化過程では、Ⅰ，Ⅱ、還元過程では、Ⅲ，Ⅳの計４つの領域から構成されると考えられる。図２のモデルに基づいて考えると、Ⅰでは、Na^+イオンの脱ドープによって重量の減少とrigidityの増加が起き、Ⅱでは、酸化反応で生成したベンゾキノンの蓄積とアニオンのドーピングによる重量の増加、Ⅲでは、Na^+イオンの再ドープ、Ⅳでは、Ⅱと逆にベンゾキノンの還元が起きていると考えられる。走引速度のＦ－Ｒ曲線への影響は、Ⅱ，Ⅲの部分で顕著であることから、Ⅱ，Ⅲの物質移動プロセスに対して、Ⅰ，Ⅱのrigidity変化のプロセスがかなり速く進行することが考えられる。

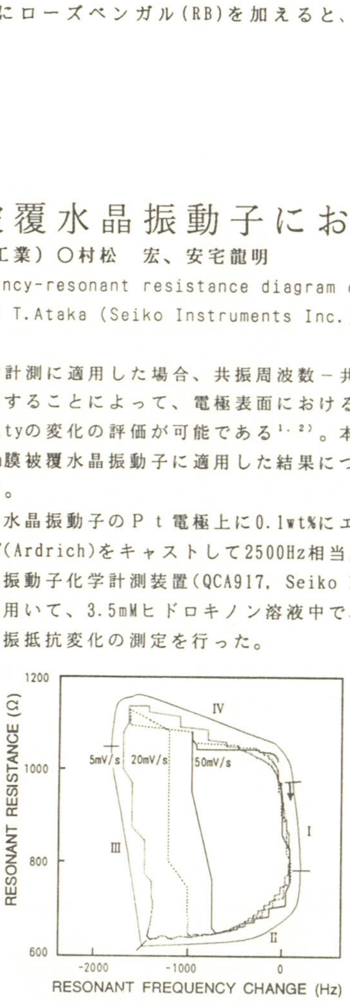


図１　F−R diagram of Nafion−coated quartz crystal under the cyclicvoltammetry in phosphate buffer with 3.5 mM hydroquinone.

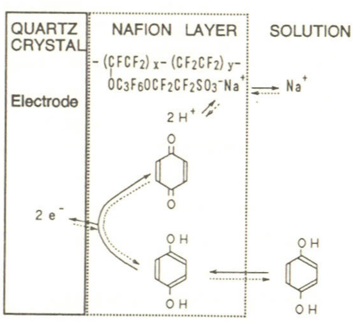


図２　Schematic diagram of the mass transport model in the Nafion films with the redox reaction of hydroquinone.

さらに、電極反応で、消費した電気量をキノンの重量に換算した結果と共振周波数変化から計算される重量変化は、後者が大幅に大きいことから、溶媒の移動が、重量変化に関与していることが示唆された。

（文献）1) H.Muramatsu *et al.*, *J.Electroanal.Chem.*, *322*(1992) 311. 2) H.Muramatsu et al., *Anal.Chem.*, *in press*. 3) 村松 他、電気化学第59大会要旨集,(1992)p.145.

1A29 水晶振動子電極を用いたLiのアンダーポテンシャル反応の解析

(東京農工大学・工) ○小山 昇、山本 信重、平澤 洋

Investigation of Under Potential Deposition of Li using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Measurement

(Tokyo Univ. of Agri. & Tech.) N.Oyama, N.Yamamoto, Y.Hirasawa

1.金属イオンのアンダーポテンシャル析出反応を調べる上で、電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)法は有用な測定方法である。電極表面でのリチウムイオンの還元析出反応の動的挙動を調べることは、リチウム二次電池における電池の充放電特性等を検討する上でも重要である。これまでに、我々は本測定方法を用いて非水溶媒中におけるリチウムイオンのアンダーポテンシャル析出反応ついて検討を行ってきた。それによると、約-1.0V(vs. Ag)付近よりリチウムが析出することがわかった[1]。今回は、リチウム化合物が析出した電極に対する電子移動反応や、溶媒中の水分量と析出反応との関係についてEQCM法を用いて検討を行った。

2.電気化学測定は、ガラス板上に金をスパッタした電極を用いて３電極式で行った。測定溶液は0.1 M $LiClO_4$を含む炭酸プロピレン(水の含有量は16μgcm^{-3}である)を用いた。EQCM測定は前回と同様に行った[1]。

3.還元電解によってアンダーポテンシャル析出したリチウムは、溶媒中に存在する微量の水と反応してリチウム化合物となる。電極表面上に析出したリチウム化合物は溶液と電極界面の電子移動反応を阻害すると予想される。Fig.1は2mMフェロセンを含む測定溶液を用いてサイクリックボルタンメトリーを行った結果を示す。まず、0Vと+0.8Vの間で電位掃引を行いフェロセンの酸化還元応答を確認した後、-2.0Vまで電位を掃引しそして再びフェロセンの酸化還元電位に電位を掃引した。図より、-2.0Vまで還元電解することによって、リチウムがアンダーポテンシャル析出しフェロセンの電極反応を阻害することがわかる。さらに、溶媒中の水分量を変化させたときのEQCM測定結果より還元電位とアンダーポテンシャル析出反応との関係について詳しく検討した結果についても報告する。

＜参考文献＞
1. 山本、石田、小山、'92年電気化学春季大会講演予稿集 3G10

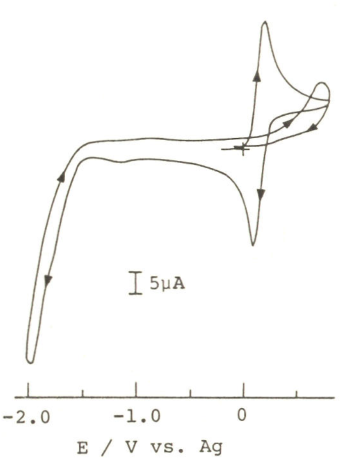


Fig.1 Cyclic voltammogram of 2mM ferrocene in 0.1 M LiClO4 propylene carbonate solution.

1A30 パラジウム電極上への亜鉛イオン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 oMd. Quaiyyum, 荒又明子, 延与三知夫

Underpotential Deposition(UPD) of Zn^{2+} on Pd at Various pH's

Md. Quaiyyum, A. Aramata, and M. Enyo, Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo.

INTRODUCTION The underpotential deposition(UPD) of a metal, M, on a foreign metal substrate in a potential region positive to the equilibrium potential of M^{n+}/M, has been studied because of its theoretical and practical interest in relation to electrocatalysis. In our previous work, we have reported the UPD of Zn on Pt[1]. Mikuni *et al.*[2] tried to observe cyclic voltammograms(CV) on Pd in the presence of Zn^{2+} ions, but failed to observe the UPD of Zn^{2+} on Pd in acidic solution. Therefore, we have studied it on Pd at different pH's.

EXPERIMENTAL A three-compartment glass cell was used. Potentials were measured with respect to RHE or SCE. The supporting electrolytes were $HClO_4$, H_2SO_4, KH_2PO_4 and phosphate buffer solutions. $ZnSO_4$ or $Zn(ClO_4)_2$ was added to the supporting electrolytes to give $[Zn^{2+}] = 2.5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$M, and all measurements were carried out at room temperature.

RESULTS AND DISCUSSION At first, we reproduced the CV's of Ref.[2] on Pd in 0.5M $HClO_4$ and 0.5M H_2SO_4 with and without Zn^{2+} ions; there was no indication of UPD of Zn^{2+}. Therefore, CV's were taken in phosphate buffers of pH of 3.1 ~ 6.9, where an increase of current from double layer region to hydrogen adsorption-absorption region was observed in comparison with the CV without Zn^{2+} ion, as shown in Fig. 1 for the case of pH 6.6. This increase of current was attributed to the Zn^{2+} ion UPD on Pd, as observed for the case of UPD of Zn^{2+} on Pt[1]. The anodic peak was chosen for the analysis of UPD peak, from which the UPD peak potential, E_p, its half width, $\Delta W_{1/2}$ and the UPD shift, ΔE_p, were determined. The E_p, $\Delta W_{1/2}$, and ΔE_p were found to be different in various electrolytes; ΔE_p was 0.90~ 0.98 V, which was nearly similar to that on Pt. The adsorption interaction parameter of the Temkin isotherm, r, was estimated as 11.7 ~ 24.2 kJ/mol for pH = 4.5 ~ 6.9.

----

1. A. Aramata, M. A. Quaiyyum, W. A. Balais, T. Atoguchi, and M. Enyo, J. Electroanal. Chem., in press.
2. F. Mikuni and T. Takamura, Denki Kagaku, **37** (1969) 852.

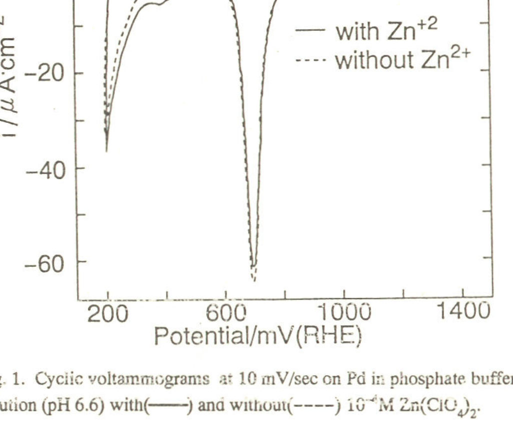


Fig. 1. Cyclic voltammograms at 10 mV/sec on Pd in phosphate buffer solution (pH 6.6) with(——) and without(----) 10^{-4}M $Zn(ClO_4)_2$.

1A31 電極被覆率に及ぼす各種クロロシラン系化学吸着分子の大きさの効果

松下電器産業（株） 中央研究所 ○溝口恵理子・中川徹・大竹忠・東野秀隆・小川一文

Coverage changes on an electrode dependent on the molecular size of chemically adsorbed chlorosilane monolayers

E.Mizoguchi, T.Nakagawa, T.Ohtake, H.Higashino, and K.Ogawa (Matsushita Electric Industrial Co.,Ltd.)

1.目的 ｸﾛﾛｼﾗﾝ系化学吸着分子は、様々な親水性基板表面に共有結合して単分子膜（化学吸着単分子膜：CA膜）を形成する[1,2]。今回、我々は、CA膜の基本的な特性を調べる目的で、ｼﾘｺﾝ電極表面にに形成されたCA膜内へのｲｵﾝの透過性とCA膜を構成している吸着分子の大きさの関係を調べたので報告する。

2.実験方法 電極には低抵抗のn型ｼﾘｺﾝ基板を、吸着試薬には、ｱﾙｷﾙ鎖の長さの異なるｱﾙｷﾙﾄﾘｸﾛﾛｼﾗﾝ（$CH_3(CH_2)nSiCl_3$, n=1,7,8,13,17）、ｱﾙｷﾙ鎖の長さが同じで分子末端の大きさが異なる$Me_3SiC\equiv C(CH_2)_{12}SiCl_3$と$Br(CH_2)_{14}SiCl_3$を選んだ。CA膜の形成は、約30mMの吸着試薬が溶解した非水系溶媒中にｼﾘｺﾝ基板を浸漬することにより行った。CA膜内へのｲｵﾝの透過性は、0.5mMのﾒﾁﾚﾝﾌﾞﾙｰの溶解したKCl溶液中で、ｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘｰ（CV）法によりﾒﾁﾚﾝﾌﾞﾙｰの酸化電流ﾋﾟｰｸを測定することにより調べた。 また、接触角法によりCA膜の撥水性を調べた。

実験結果と考察 Fig.1(a),(b)で示すように、一般に、CA膜で被覆された電極は、無修飾の電極に比べてﾒﾁﾚﾝﾌﾞﾙｰの酸化、還元電流ﾋﾟｰｸが小さく、ｲｵﾝの透過性は悪かった。ｱﾙｷﾙﾄﾘｸﾛﾛｼﾗﾝのCA膜では、nの増加と共に酸化電流は減少し、膜の撥水性はnの増加と共に高くなり、nが8以上で一定になった（Fig.2）。一方、ｱﾙｷﾙ鎖の長さが同じで分子末端の違う吸着分子では、分子末端が$BrCH_2$-、CH_3-、$Me_3SiC\equiv$の順にﾋﾟｰｸ電流は減少し（ここには示さず）、撥水性は逆に大きくなった。

ｲｵﾝの透過性は、水分子の膜内への入り易さと膜内に入ったｲｵﾝの動き易さによって決まると考えられる。従って、撥水性の高い膜ほどｲｵﾝが入りにくく、撥水性が同じ膜では、CA膜の分子長が長いほどｲｵﾝは動きにくくなると予想される。Fig.2はこのことを良く示す結果である。また、同じ分子長では、ｲｵﾝの透過性は、分子末端の大きさよりもむしろ、分子末端の官能基の極性と相関しているものと推測される。

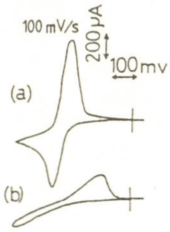


Fig.1 ｼﾘｺﾝ電極(a)と$CH_3(CH_2)_{14}SiCl_3$吸着電極(b)のｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾓｸﾞﾗﾑ

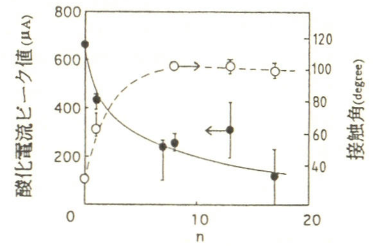


Fig.2 ｼﾘｺﾝ電極上の$CH_3(CH_2)nSiO$-のﾒﾁﾚﾝ基の数nとﾒﾁﾚﾝﾌﾞﾙｰの酸化電流値及び水に対する接触角との関係；n=0はｼﾘｺﾝ電極を示す

1.Ogawa k. et al Langmuir 7,1473(1991)
2.中川ら 第39回応用物理学会予稿集 28a-N-2(1992)

1A32 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（２）

（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 (2)

Xu Hai-Tao, F.Kitamura, T.Ohsaka and K.Tokuda (Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

１．目的 in vivo ボルタンメトリーに用いられるカーボンファイバー微小電極の前処理法として多用される“電気化学的前処理法”では、処理条件によって負電荷を帯びた表面が形成されることをこれまで報告してきた。今回はこの負電荷の原因と考えられる表面酸化物の同定及び処理条件との関連性についてさらに検討を行った。

２．実験 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-0.3V～E_{up}の電位範囲で、上端電位E_{up}を2.0V～2.5Vの間で種々変えて行った。還元表面は前処理をした電極をさらに0.1Vから-1.25Vまで 5mV/sで一回掃引することによって作られた。被測定溶液はりん酸緩衝溶液（ＰＢＳ、pH 7.4）またはＫＣｌ水溶液を用いて調製し、対極には白金線、参照極にはＳＣＥを用いた。

３．結果 Fig.1には上端電位 2.5Vで処理したカーボンファイバー電極自身のＰＢＳ中でのサイクリックボルタモグラムを示した。負方向の掃引で約-0.65Vに大きなカソードピークが現れ、そのピーク電流値は掃引速度に比例した。このピークの面積は前処理の上端電位の減少につれて小さくなる。また、このピークは一度負方向に掃引するとほとんど消失して再酸化電位が 1.5V以上でなければ再生されない（以後この状態の表面を還元表面と呼ぶことにする）。これらの事実からこの還元ピークは電気化学的前処理によって表面に導入された表面酸化物によるものと考えることができる。

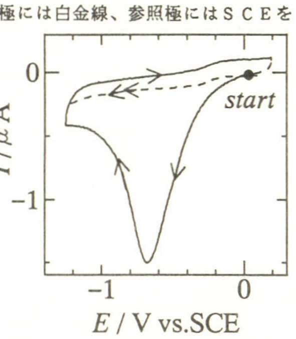


Fig.1 前処理した電極のＰＢＳ溶液中でのサイクリックボルタモグラム。実線は１回目、破線は２回目の掃引。v=5mV/s.

Fig.2は酸化表面と還元表面での$[Fe(CN)_6]^{4-}$と$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$についてのサイクリックボルタモグラムを比較したものである。還元表面では酸化表面よりアニオン性の$[Fe(CN)_6]^{4-}$の応答電流が増大し、逆にカチオン性である$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$の応答電流が減少して、前者に対する反発力及び後者に対する吸着力が抑制されていることがわかる。

さらに前処理によってカーボンファイバー表面に導入される官能基を同定するため、電極表面を 3,5-dinitrobenzoyl chloride(NDBC)、2,4-dinitrophenylhydrazine(DNPH) で誘導体化した。前者は水酸基、後者はカルボニル基に対する修飾で、前処理の上端電位が高くなるのにつれて表面に生成する水酸基、カルボニル基両者とも増加することが確認された。現在、表面官能基の定量及びアニオンに対する反発とカチオンに対する吸着を引き起こす活性中心を検討している。

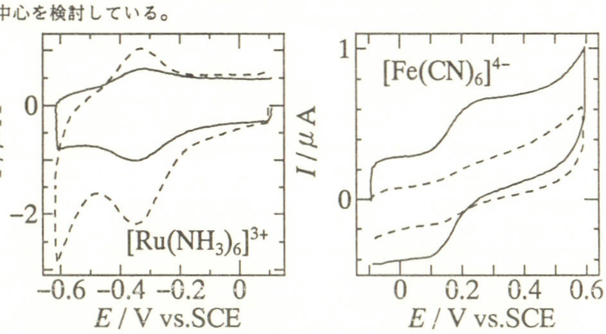


Fig.2 酸化表面（破線）および還元表面（実線）におけるアニオン性及びカチオン性レドックス種のサイクリックボルタモグラム。v=100mV/s, c=1mM.

[1]徐、北村、大坂、徳田、'91電気化学会秋期大会予稿集、P.67.

2A01　　ポリピロール誘導体薄膜における電荷移動過程の線型応答解析

○金　正埈、雨宮　隆、橋本和仁、藤嶋　昭（東大・工）

Transfer Function Analysis of the Charge Transport Process in Polypyrrole Derivatives

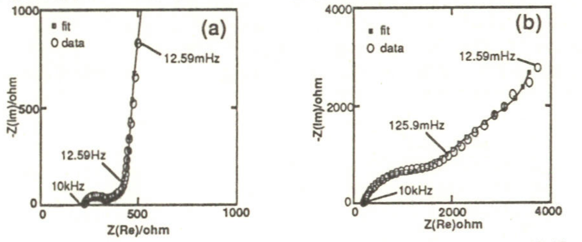
J.J.Kim,T.Amemiya,K.Hashimoto and A.Fujishima(The Univ.of Tokyo)

【目的】ピロールのN位にメチル基などの置換基を導入するとそれから得られるポリマーの電子導電率はポリピロール(PPy)のそれに比較して3～6桁も低くなることが報告されている。また、PPy膜内でのイオンの拡散速度は、イオン種や溶媒によって変化することも知られている。そこで、PPyとポリ-N-メチルピロール(PMePy)薄膜のインピーダンス測定を水溶液及び非水溶液中にて行い、得られたデータを電気的等価回路を用いて解析し、両膜における電荷移動過程の相違について検討を行った。

【方法】PPy、PMePy膜はいずれも、0.1Mのモノマーを含む水溶液(1MKCl)あるいは炭酸プロピレン(PC)溶液(1M$LiClO_4$)から電解重合(72or154mC/cm^2)によってITO上に作製した。得られた膜のインピーダンス測定は支持塩のみを含む溶液中にて周波数解析装置を用いて行った。

【結果】図(a)、(b)にPPy膜及びPMePy膜のPC溶液(1M$LiClO_4$)中での中心電位0.6V(酸化状態)におけるインピーダンスプロットを示す。何れの場合も、周波数領域は異なるが、傾き約45度の直線部分が現れている。これらは、膜内での電子あるいはイオンどちらか一方の移動速度が他方に比べて十分小さいと仮定したモデルから得られる挙動であるが、一般にはイオンの移動の方が遅いと考えられ、プロットの解析からイオンの拡散係数が求められる。C.Hoらが薄膜系の等価回路として提出したモデルを更に変形し、膜内でのイオンの拡散インピーダンス(有限長Transmission Line)を並列に二つ入れた等価回路を用いると両プロットは10kHz～10mHzまでほぼ完全にfitされた。フィッティングから得られた拡散係数D(cm^2/s)は、D(PPy/ClO_4^-inPC)=1.4x10^{-9}、D(PMePy/ClO_4^-inPC)=8.1x10^{-11}であった。

また、KCl水溶液中でのインピーダンス測定から、PPy膜については45度の直線部分が現れる結果を得たが、PMePyでは45度の直線部分が明瞭には現れずに低周波数域で虚軸方向に立ち上がる挙動がみられた。PPy膜については上で述べた等価回路を用いて拡散係数を求めることができ、D(PPy/Cl^-inH_2O)=1.7x10^{-8}が得られた。PMePyの挙動は、膜内での電子及びイオンの移動速度が同程度であるとしたモデルから得られるものであり、上で述べた等価回路からは拡散係数を求めることはできない。しかし、上で得られた結果からPPyよりPMePyの方が、また、H_2O中よりPC中での方がイオンの拡散係数が小さくなる傾向があるので、これより、PMePyの水溶液中での電子及びイオンの拡散係数は共にD(PMePy/Cl^-inH_2O)=～5x10^{-9}程度と予想される。



図．PPy/Cl^-膜(a)、PMePy/ClO_4^-膜(b)の0.6Vvs.Ag、PC溶液（1M$LiClO_4$)中でのインピーダンス

2A02　　自己ドープ型ポリアニリン共重合膜の電解重合

（東農工大工）　○直井勝彦、品川幸夫、永富裕次朗、小山　昇

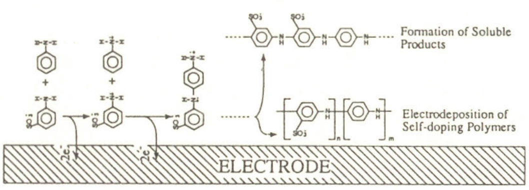
Electropolymerization of Self-Doping Aniline/m-Aminobenzenesulfonic Acid Copolymer

K. Naoi, Y. Shinagawa, Y. Nagatomi, N. Oyama (Tokyo Univ. of Agr. & Tech.)

1．アニオンサイトをポリマー鎖中に持つ自己ドープ型ポリアニリンは、ポリアニリンを一旦電解重合し、その後N位あるいはベンゼン環に共有結合によって化学的にアニオンサイトを導入して作製されていた[1)]。本研究では、アニオンサイトを持ったモノマー（m-アミノベンゼンスルホン酸：m-ABS）とアニリン自身を電解共重合させ、自己ドープ型ポリアニリン共重合膜を電極表面上に得た。そこで、その重合時の挙動およびイオン交換挙動についての検討を行った。

2．アニリン／m-アミノベンゼンスルホン酸共重合膜は、それぞれのモノマーを1：1の割合で含む電解質溶液中において電位掃引法によって電解重合した。電極上に得られた膜について、水系および非水系溶媒電解質中での電気化学的挙動やイオン交換挙動をサイクリックボルタンメトリーやIn-situ EQCM法等を用いて評価した。

3．Fig.1はアニリン／m-アミノベンゼンスルホン酸共重合膜の生成過程に対応するサイクリックボルタモグラムを示している。重合曲線はアニリンモノマーのみの場合と類似しているが、m-ABSが電子求引性であるスルホン酸基を伴っているためにm-ABSモノマーがアニリンに対してラジカルを生成しにくく、またアニリン／m－アミノベンゼンスルホン酸共重合体が可溶性であるSO_3^-基を有しているために生成した膜の一部が溶け出すことによりアニリン／m－アミノベンゼンスルホン酸共重合体は重合膜の生成が通常のポリアニリンに比べかなり遅かった。また、EQCMにより評価した結果、アニリン／m－アミノベンゼンスルホン酸共重合膜はアニリンそのものに比べて、単位電気量当りの質量変化が少ない（カチオン交換性が強い）ことが確認された。このような自己ドープ型の導電性ポリマー膜はドーピング過程において、かさ高いアニオン種のかわりにプロトンやリチウムイオンなどの動き易いカチオン種の移動により、高速充放電を可能にすることができ、二重層キャパシター材料としての可能性が高い。



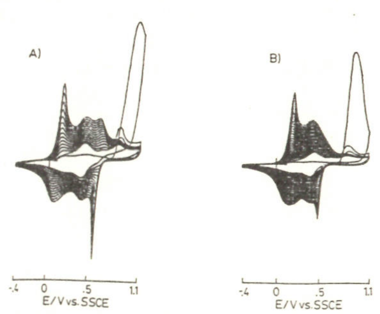


Fig.1 Cyclic voltammograms(50mV/s) for the polymerization of A)aniline, B)aniline/m-aminobenzenesulfonic acid in 0.5M Na_2SO_4 aqueous solution(pH=1.0)

1) J.Yue,Z.H.Wang,K.R.Cromack,A.J.Epstein and A.G.MacDiarmid, J.Am.Chem.Soc.,113(1991)2665.

2A03 ポリ（N, N－ジメチルアニリン）薄膜のレドックス反応に伴うイオン・溶媒移動の 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＊・小山　昇＊・徳田耕一・大坂武男

Investigation of Ion and Solvent Transport Accompanying Redox Reactions of $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ Complex Confined Electrostatically in Poly(N, N-dimethylaniline) Films

T. Okajima, H. Sakurai*, N. Oyama*, K. Tokuda and T. Ohsaka　(Tokyo Inst. of Tech., Tokyo Univ. of Agr. & Tech.*)

１．目的　　$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$錯体を静電的に濃縮・固定したポリ（N, N－ジメチルアニリン）（ＰＤＭＡ）高分子電解質薄膜被覆電極における膜内及び電極／膜界面での電荷（電子）移動反応を電位ステップ法により定量評価し、その反応機構について既に発表した［1, 2］。ここでは、ＰＤＭＡ薄膜内に固定した$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$錯体のレドックス反応を in situ EQCM 法を用いて物質移動（イオン・溶媒移動）の観点から検討した結果について述べる［3］。

２．実験　　0.5 M N, N－ジメチルアニリンを含む硫酸酸性水溶液中での電解酸化重合反応により［1, 2］、ＰＤＭＡ薄膜被覆水晶振動子（ AT ｶｯﾄ, 5 MHz ）電極を作製した。電気化学測定及び in situ EQCM 測定は 0.2 M CF_3COONa 及び 0.2 M NaCl 水溶液中で行った。

３．結果　　$[Fe(CN)_6]^{3-}$錯体を膜内に固定した場合及び固定しない場合のＰＤＭＡ薄膜被覆水晶振動子のコンダクタンススペクトル［4］を測定した結果、錯体が膜内に静電的に固定されることにより、膜が著しく収縮することが明かになった（Fig. 1）。しかしながら、膜内での$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$錯体のレドックス反応によっては、膜の rigidity はほとんど変化しないことがわかった。また、in situ EQCM 測定の結果、ＰＤＭＡ薄膜内に固定された$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$錯体のレドックス反応においては、還元反応で薄膜の質量が減少し、他方、酸化反応で薄膜の質量が増加することがわかった。0.2 M CF_3COONa 水溶液中では、錯体イオン１個あたり、CF_3COO^-イオン１個と水分子約２～４個が錯体のレドックス反応に伴って膜/溶液界面を移動することが示唆された（Fig. 2）。

[1] N. Oyama, T. Ohsaka and T. Shimizu, Anal. Chem., 57, 1526(1985).
[2] T. Ohsaka, T. Okajima and N. Oyama, J. Electroanal. Chem., 200, 159 (1986) ; 215, 191(1986).
[3] T. Okajima, H. Sakurai, N. Oyama, K. Tokuda and T. Ohsaka, Denki Kagaku, in press(1992).
[4] T. Okajima, H. Sakurai, N. Oyama, K. Tokuda and T. Ohsaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 1884(1992).

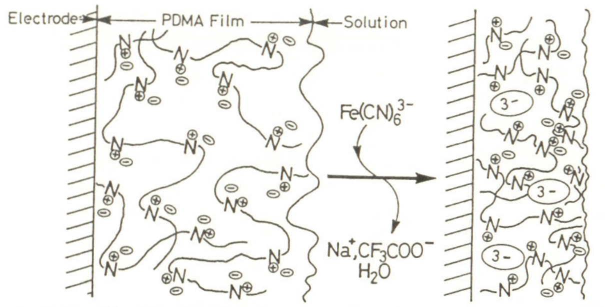


Fig. 1　Schematic illustration demonstrating the shrinking of the PDMA film upon the electrostatic incorporation of $[Fe(CN)_6]^{3-}$ into it.

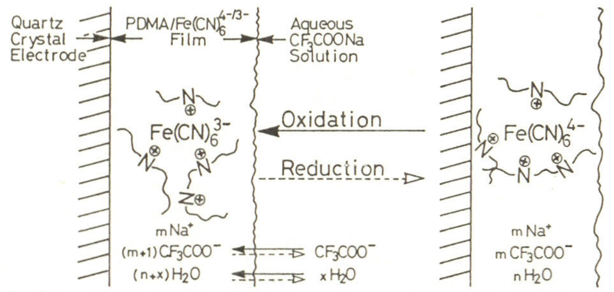


Fig. 2　Schematic depiction of the ion and solvent transport that accompanies the redox reaction of the $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ complex confined in the PDMA film on the crystal electrode in aqueous CF_3COONa solution.

2A04 ジスルフィド系化合物の電極反応（Ｖ）

（東京農工大・工）○直井勝彦、中島匡良、大池弘典、小山　昇

Electrochemistry of Disulfide Compounds(V)

Katsuhiko Naoi, Masayoshi Nakajima, Hironori Ooike, Noboru Oyama (Tokyo Univ. Agri. & Tech.)

１）目的　我々はジスルフィド系化合物の１つである2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールをリチウム二次電池の正極材料に用いた場合、非常に高いエネルギー密度を持つことを確認してきた[1]。本研究では分子内にSH基を１つしかもたず二量化反応のみを示す2-pyridinthiol(Pth)とMercaptopyrimidine(Mpy)の酸化還元反応を詳細に検討することを目的とした。

２）実験　作用電極に白金電極、支持電解質には過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAP)、溶媒にアセトニトリル(ACN)を用いた。電気化学測定にはサイクリックボルタンメトリー(CV)を用いた。

３）結果　Fig.1,2にそれぞれPthおよびMpyのCVを示す。活性サイト(SH基)は同じであるが、CVはかなり異なった形状を示した。第１酸化ピーク(-0.1V付近)はPthの方がMpyより200mV負電位側にシフトしていることが解る。また-1.0V付近の還元ピークに注目するとMpyは２つに分割されたが、Pthは１つのピークしか観察されなかった。これらの異なった結果はMpyは溶液中で分子内水素移動が起こるが、Pthではそれが起こらないことによると思われる。Mpyは電子供与基であるN原子が２つあるためH^+がS原子からN原子に移動し易いため溶液中ではよりチオン型として存在していると予想される。また-0.4Vと0.4V付近の酸化還元対はジスルフィド／チオラートの酸化還元であると思われるがこのピークセパレーションはMpyの方がPthよりも大きくなった。この結果もMpyは分子内水素移動が起こってチオン型に平衡が傾いていることを示唆している。

1) T. Sotomura, H. Uemachi, K. Takeyama, K. Naoi, N. Oyama, Electrochimica Acta, 37, 10, 1851(1992).

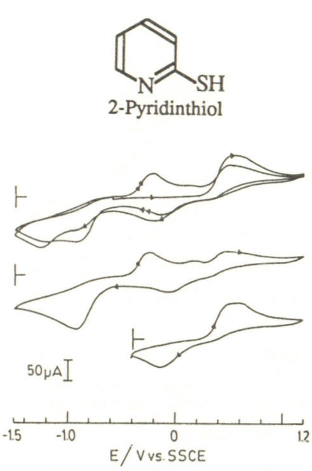


Fig.1 CVs of Pth(2mM) in 0.1M TBAP/ACN.
Scan rate: 100mV/s.

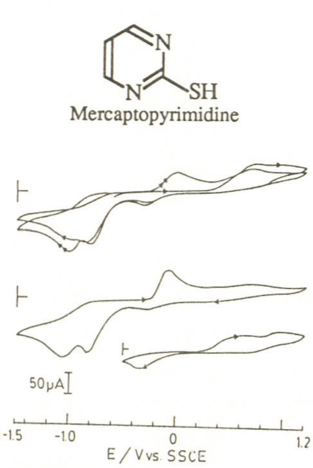


Fig.2 CVs of Mpy(2mM) in 0.1M TBAP/ACN.
Scan rate: 100mV/s.

2A05　電解重合法により合成したpoly(p-phenylene vinylene)の電気化学的性質と電気化学デバイスへの応用

（慶大理工）　○赤坂 政芳　西原 寛　荒牧 国次

Electrochemical Properties of Electrosynthesized Poly(p-phenylene vinylene) Films and Its Application to the Fabrication of Electrochemical Devices

M. Akasaka, H. Nishihara, K. Aramaki (Keio Univ.)

（緒言）有機導電性高分子であるpoly(p-phenylene vinylene)(PPV)は電気化学的に活性であり、カチオン、アニオンを可逆的にドーピングすることが知られている。[1]当研究室においては、α,α,α,α-tetrabromo-p-xylene（TBPX）を非プロトン性溶媒中、適当な条件下で電解還元することによりPPVを合成してきた。[2]カチオンをドーピングした導電性高分子とアニオンをドーピングした導電性高分子の直接接合はp-n接合的な性質をもち、この接合体はダイオードとなる。[3]今回はカチオンをドーピングしたものとしてPPV、アニオンをドーピングしたものとしてpolypyrrole(PPy)を用いてポリマーダイオードを作製した。この方法では膜が電極上に成長するので、簡便に作製できるのが特徴である。また、数種の溶媒と電極をもちいてPPVを合成し、その電気化学的性質を調べた。

（実験）25mMTBPXと100mMピロールの0.1MBu_4NBF_4 MeCN溶液中で電極として金の微小櫛形電極（IDA）を用いて合成を行った。まずPPV膜を片方の櫛に電解還元重合（-2.7Vvs. Ag/Ag$^+$で120秒間）で生成させ、つぎにPPy膜をもう一方の櫛に電解酸化重合（+1.1Vvs. Ag/Ag$^+$で240秒間）で生成させ櫛と櫛の間がPPyで埋まるようにしPPV膜と接合させた(Fig.1A)。このようにして作製した接合体を0.1MBu_4NBF_4 MeCN溶液中に移しその特性を測定した。

（結果および考察）作製したPPV/PPy接合体のボルタモグラムをFig.1Bに示す。電流はPPVからPPyの方向にのみ、すなわちPPVがカチオンドープ状態（n型の半導体）、PPyがアニオンをドープ状態（p型の半導体）になっている時に流れ、明瞭なダイオード特性を示している。(a)はMeCNに浸漬した状態で測定したもので、これを蒸気中に移すと(b)のように特性はあまり変わらないが電流値は減少した。さらに完全に乾燥させると(c)のようにさらに電流値が減少し、特性も不明瞭になった。しかし再び蒸気中に戻すと(d)のように特性が回復するのが見られた。これらのことは乾燥状態ではPPVやPPy中のイオンの動きが遅くなり、ポリマー中の電荷移動がこのダイオードシステムの律速になっていることを示している。

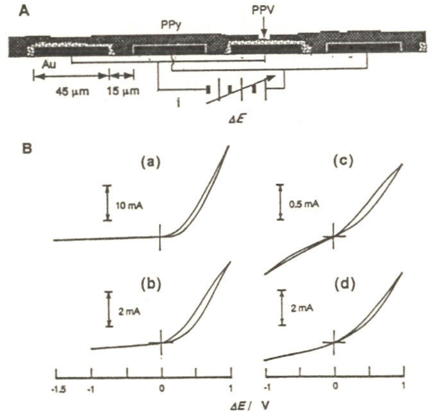


Fig.1 (A) Structure of PPV/PPy diode constructed on an IDA electrode.
(B) Current-voltage characteristics of the diode:(a) in n-Bu_4NBF_4-MeCN, (b) exposed to acetonitrile vapor, (c) under dry nitrogen, and (d) again exposed to acetonitrile vapor.

References
1)A. Wessling, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 72, 55(1986).
2)H. Nishihara, M. Tateishi, K. Aramaki, T . Ohsawa, and O. Kimura, Chem. Lett., 1987, 539.
3)H. Nishihara, K. Ohashi, S. Kaneko, F. Tanaka, and K. Aramaki, Synth. Metals, 42, 1496(1991).

2A06　ポリピロールの酸化還元にともなうイオン移動の電気化学水晶振動子マイクロバランス法による定量的検討

北海道大学理学部、札幌市立高専*　○嶋津克明、中島弘司*

Quantitative EQCM Study of Ion-Transport Accompanying the Redox of Polypyrrole Film Electrodes.

Katsuaki Shimazu and Hiroshi Nakajima* (Hokkaido Univ., Sapporo School of the Art*)

１．ポリピロール薄膜の酸化還元にともなってイオン移動があり、そのイオンの種類は電解重合時に用いたアニオンに依存することが知られている。しかし、寄与するイオン種の電位依存性や移動量については不明な点も多い。本研究ではこれらの点を明らかにする目的で、電気化学水晶振動子マイクロバランス（ＥＱＣＭ）法を用いて酸化還元にともなう質量変化を測定し定量的な解析を試みた。

２．水晶振動子は５MHz、ＡＴカットのものを用いた。市販の金電極付き水晶振動子表面を清浄化した後、金をさらに75nm真空蒸着して電極とした。これらの処理により下地のクロミウムによる汚染のない電極とすることが出来た。測定は水晶振動子の片面の電極を試験電極、SSCEを参照電極とする３電極型セルで行った。水溶液中での発振は安定で、ノイズレベルは0.1Hz以下であった。ポリピロール薄膜の調製は0.1Mピロール、0.1M$LiClO_4$水溶液中で電解重合により行った。

３．重合時の電気量と周波数応答には直線関係があり、その傾きより１Ｆあたり 39.5gの質量変化があることがわかった。これは４つのピロールからなるユニットに１つのアニオン（この場合過塩素酸イオン）が取り込まれるという従来の報告と完全に一致する。調製されたポリピロール薄膜の過塩素酸ナトリウム溶液中でのサイクリックボルタムグラムと周波数応答を図に示す。高電位側では酸化にともなって周波数が減少（質量増加）し明らかにアニオンが膜中に取り込まれている。低電位側では酸化還元にともなう周波数変化は検知されない。塩化ナトリウム溶液中でも低電位側で周波数変化が観測されないことから、この電位領域でのイオン移動は主に質量の小さいプロトンによるものと推測される。従って、周波数変化はアニオン移動のみを反映していると考えられるので、これよりボルタムグラムにおけるアニオン移動の寄与を計算できる。図に示した膜厚61nmの場合ではアニオン移動の寄与は59%であるが、25nmでは7%となり、膜厚が薄いほどカチオン移動が重要となることがわかった。

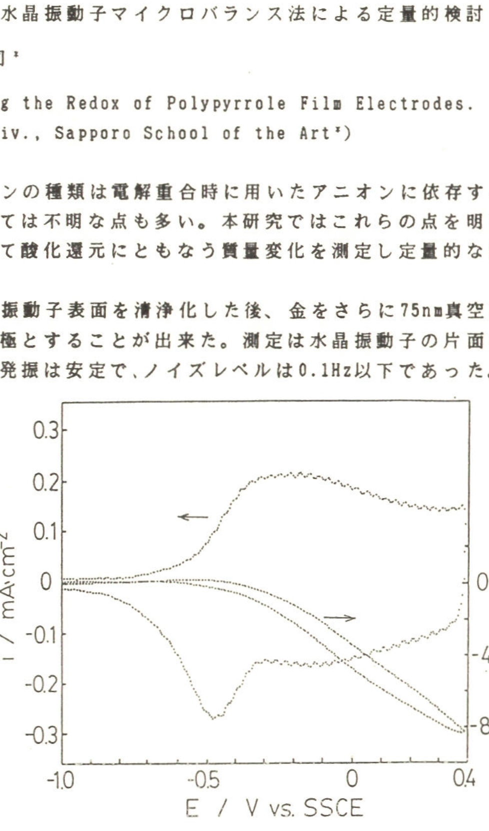


図　ポリピロール薄膜のサイクリックボルタムグラムと周波数応答。0.1M $NaClO_4$、50mV/sec。

2A07　スイッチングによるポリアニリンの還元機構

福井大学工学部・ 曹健、 ○青木幸一、 星野由雅

Reduction mechanism of polyaniline films by electrochemical switching

Z. Cao, K. Aoki, Y. Hoshino (Fukui Univ.)

1. 目的　電極上に合成したポリアニリン等の導電性高分子は酸化還元系であると同時に電子導電体の性質を示す。２つの性質がカップルしているため、通常の酸化還元系では見られない層の分離等の現象が観測される。例えば、高濃度のドーパントイオンを含む溶液中で、絶縁体である還元ポリアニリン膜を電気化学的に酸化すると、導電層と絶縁層との明瞭な境界が一定速度で進み、その速度は電子移動律速であることを見いだしている。酸化はこのような導電層伝達理論によって説明できるが、大きなヒステリシスをもつCV波形を考えると、還元機構はこの理論では説明できない。本研究では、還元の場合に導電層の移動を観察すると同時に、CVにおける還元電気量を光学的に測定し、電気量の不可逆性を論じる。

2. 実験　膜厚方向への本来の伝達が膜の長さ方向に起こるように、シミュレーション実験を行った(図１)。ITO電極上で電解合成したポリアニリンを引き剥し、一端を白金電極でリードを取り、ガラス上に固定した。硫酸中でその膜の酸化及び還元に伴う導電層の広がりを観測した。一方、ITO電極上1mm四方のポリアニリン膜を調製し、硫酸中でCVと同時に850nmにおける吸光度を測定した。CVにはフィードバックによる抵抗補正をした。

3. 結果　酸化のシミュレーション実験では、顕微鏡観察により導電層の明瞭な成長が見られたが、還元では導電層と絶縁層との動的境界は見られず、膜全体が徐々に薄緑色に変化した。また、長時間還元したにもかかわらず、電極から数 mm 先にある導電部を還元することができなかった。

ITO電極上のポリアニリン膜を十分酸化した後、CVにより還元したときの吸光度の変化より、還元量を求めた。電位掃引速度に対して指数関数的に変化した(図２)。高速掃引では膜厚によらず一定量しか還元できなかった。

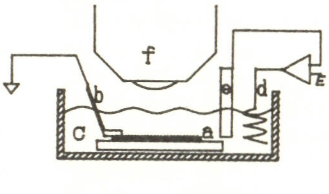


Fig.1 Instrument of simulated experiment at the polyaniline film (a) connected with the platinum current feeder (b) in 1 M H_2SO_4 solution (c).

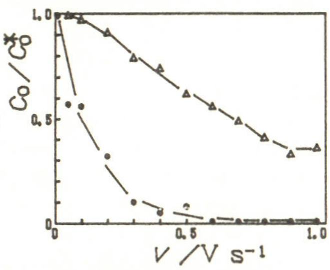


Fig.2 Variations of the fraction of oxidized species with potential sweep rate v at polyaniline films 3.4 mg/mm^2 (○) and 0.41 mg/mm^2(△) in surface density.

2A08　くし形電極を用いた変換ストリッピング法 (1)

ＮＴＴ基礎研究所・○田部井　久男、堀内　勉、丹羽　修、森田　雅夫

Substitutional stripping voltammetry using interdigitated array electrode (1)

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

緒言　非対称のくし形電極を用い、微小の電極を測定物質の反応電位に設定して得られるボルタモグラムは、通常方法に比べ大きな限界電流が観測され(1)、低濃度物質の酸化還元反応を精度よく調べられる利点を有する。今回この方法を発展させ、可逆性物質の高感度検出が可能と考えられる新しいストリッピング法を開拓したので報告する。

実験　図１に示すような塩橋によって接続された２つのセルに、微小くし形電極(IDA)［電極幅、ギャップ各2mm、長さ2mm、くし数750対］とグラッシーカーボン(GC)ディスク電極(3mmφ)を設置、接続する。IDA側セルに非測定物質の1μMルテニウムヘキサミン溶液（pH4, 0.05M標準緩衝液）を、他方セルに1μM硝酸銀溶液（0.1M硝酸カリウム液）を満たした後、ポテンシオスタットに接続したIDA電極を -0.4V (vs. Ag/AgCl) に設定し、ルテニウムヘキサミンの電解反応を10分間行なった。この後ポテンシオスタットをGC電極に接続しなおし、-0.3 ～+ 0.5Vまで電位掃引（20mV/sec）し、GC電極上に析出した銀の酸化、溶解に伴う電流を測定した。

結果　図２にGC電極のボルタモグラムを示す。IDA側セルに非測定物質のルテニウムヘキサミンを含まない場合(c)、10分間のIDA電解操作後において、ストリッピング電流は観測されないが、1μM溶液を使用した場合は、+0.35V に銀の溶解による大きなピークが観測される(a)。一方IDA側の電解電位をルテニウムヘキサミンの還元電位より高い0V に設定した実験では、レドックス反応が起こらず、ストリッピング電流は観測されなかった(b)。このことから、GC電極における銀の析出はIDA電極で自己誘発されるルテニウムヘキサミンのレドックスサイクル反応に伴って流れる電流に起因するものと考えられる。IDA電極でのルテニウムヘキサミンのレドックス反応はサイクリックに継続され、その電流がGC電極に伝達、銀が析出し続ける。この析出した銀をストリッピングさせることで大きなピーク電流が得られる。電極面積からの計算電流値との比較より、本法では同一面積を有する通常電極の約800倍の値が観測され、高感度化が可能なことが分かった。

引用文献 (1) T. Horiuchi, O. Niwa, M. Morita, H. Tabei, J. of Electrochem. 62, 447 (1990)

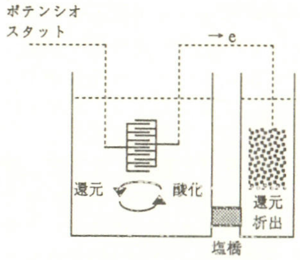


図１ 変換ストリッピング法の測定原理

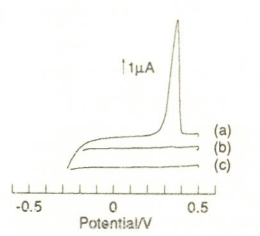


図２ ルテニウムヘキサミン電解後の銀のストリッピング

2A09

くし形電極を用いた変換ストリッピング法（２）：低濃度レドックス種（酸化体）の高感度検出

（ＮＴＴ基礎研究所）　○丹羽　修、堀内　勉、田部井　久男、森田　雅夫

Substitutional Stripping Voltammetry using the IDA Electrodes (2) :High Sensitive Detection of redox species at low concentration

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

（緒言）前報で示されたように変換ストリッピング法では通常の単電極のボルタンメトリに比較し1000倍近い大きな電流値が得られるため、原理的には可逆または準可逆な活性種に対して通常の金属のストリッピング法と同等なナノモル以下の検出限界が得られると予想される。本報では被測定物質にルテニウムヘキサミンを使用した際の電流特性とナノモル及びそれ以下の活性種の測定について報告する。

（実験）測定装置に関しては前報に準じた。くし形電極（電極幅、ギャップ各2μm、くしの数：750対）を100pMから1μMのルテニウムヘキサミンを含むpH4.0標準緩衝溶液中に、グラッシーカーボン(GC)電極を銀イオンを含む溶液中に浸漬した。くし形電極の一方にルテニウムヘキサミンの還元電位を最大１０分間印加し、GC上にルテニウムヘキサミンの電気化学反応に要した電気量に相当する量の銀を蓄積した後GC電極を電位掃引し、電極上の銀の酸化ピークを測定した。電位は20mV/secで-0.25から0.5Vまで掃引した。

（結果）図１はサンプルセルに１μMのルテニウムヘキサミン、ストリッピング用セルに1μMの銀イオンを含む溶液を入れ、ルテニウムヘキサミンをくし形電極の一方の電極で定電位電解（還元）し、その際にもう一方の電極で誘起される電流により銀をＧＣ電極上に還元濃縮した時の電解（濃縮）時間と、その時間でのストリッピング電流のピーク値をプロットした図である。ストリッピングピークは電解時間とほぼ比例して増加しており、ルテニウムヘキサミンのレドックスサイクルによって流れる電流に比例して銀イオンがカーボン電極に析出していることが分かった。また、１０分間濃縮を行なった電極を最初の電位掃引でストリッピング電流を測定した後、２度目の電位掃引を行なってもストリッピング電流が殆ど観測できず１回の電位掃引により、蓄積された銀イオンがすべて電極でストリッピングされたことが分かった。更に、同じ測定を、同一サンプルで７回行ないその精度をしらべたところピーク値のばらつきは±５％程度でかなり良い再現性が得られた。

図２に１０nMのルテニウムヘキサミンをくし形電極-ＧＣ複合電極を用いて変換ストリッピング法で測定した結果を、くし形電極のＣＶ測定によって得られた結果と比較して示す。変換ストリッピング法で得られたカーブではＣＶで得られた結果に比較し、Ｓ／Ｎに優れた定量性の良い結果が得られていることが分かる。本方法で得られた検出限界は１００pM以下で、電極上に直接濃縮できない可逆な物質を重金属の通常のストリッピング法による分析と同等以上の感度で検出することができた。

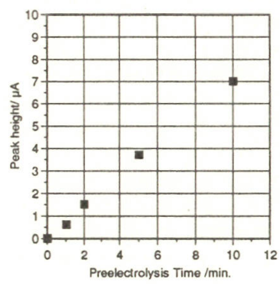


図１ストリッピングピークの前電解時間依存性
ルテニウムヘキサミン：1μM
銀イオン：1μM
電位掃引速度：20mV/sec

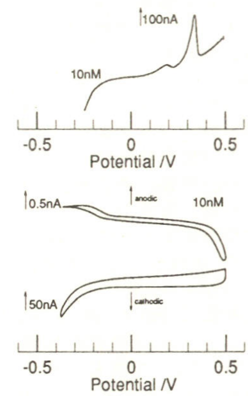


図２．ルテニウムヘキサミン（10nM）のストリッピングカーブのＣＶ測定結果との比較
(a)ストリッピングカーブ
(b)くし形電極のＣＶ

2A10

くし形電極を用いた変換ストリッピング法（３）：低濃度レドックス種（還元体）の高感度検出

（ＮＴＴ基礎研究所）　○堀内　勉、丹羽 修、田部井　久男

Substitutional stripping voltammetry using interdigitated array electrode(3) :High sensitive detection of redox species in reduced state

Tsutomu HORIUCHI, Osamu NIWA and Hisao TABEI, (NTT Basic Research Laboratories)

（緒言）酸化状態で溶存している可逆な活性種については、変換ストリッピング法の適用が可能であることが前報で示された。一方、還元状態で溶存している活性種の前電解では、ポテンシオスタットに接続されているくし形電極で酸化を行ない、対となっているくし形電極で還元反応が誘起されるためには、析出用電極からの電子の供給が必要となる。従って、析出用電極では、酸化反応が起きなければならない。本報では析出用電極として、銀電極、析出物質としてヨウ素イオンを用い、ヨウ化銀の析出反応を利用して還元状態で溶存している可逆な活性種に変換ストリッピング法の適用を検討した結果を報告する。

（実験）測定セルは前々報に準じた。左セルには前報と同じかみ合ったくし形電極（IDA）、銀/塩化銀参照電極、白金補助電極を収容した。右セルには直径1.6mmの銀電極を収容した。還元状態で溶存している可逆な活性種のサンプルとして、水溶性フェロセンを含むpH7.0のリン酸緩衝溶液を左セルに満たし、析出物質として、ヨウ化カリウムを含む0.1M硝酸カリウム水溶液を右セルに満たした。前電解はIDA電極の一方を0.55Vに設定し、もう一方のくし形電極と銀電極は導線で接続して行なった。ストリッピングは銀電極のポテンシャルを+0.25Vから-0.4Vまで20mV/Secで掃引して行なった。

（結果と考察）図１(a)に1μMの水溶性フェロセンの変換ストリッピングの結果を示す。右セルのヨウ化カリウムの濃度は1μMである。-0.2Vの位置にヨウ化銀の溶解を示すピークが観測された。ストリッピング反応は還元反応であるためにピークは下向きに観測された。このピークは前電解の時間の増加とともに大きくなり、前電解時間中はヨウ化銀の析出が続いていることを示している。一方、左セルに水溶性フェロセンを含まないときはピークは観測されなかった。以上のことから、銀電極上での、ヨウ化銀の析出は、IDA上のでの水溶性フェロセンのレドックスサイクルに伴って生じることが確かめられた。また水溶性フェロセンの濃度を1μM、右セルのヨウ化カリウムの濃度を10倍の10μMにして測定した結果が(b)である。(a)の場合に比べて非常に大きなピークが観測された。ヨウ素イオン濃度が高い場合(b)は水溶性フェロセンの還元に必要な電子を十分に供給することができ、変換効率が上がるため、大きなピークになると考えられる。

図２は水溶性フェロセンに変換ストリッピングを適用し、ピーク高さと前電解電位の関係を示した図である。ピークの高さは前電解電位に対して、シグモイド形状となった（●）。測定結果をシグモイド関数（実線）にフィッテングさせて得られた酸化還元電位は、IDA電極を用いたサイクリックボルタモグラムの結果と一致した。変換ストリッピング法において、析出用電極に接続されたくし形電極では、測定器に電位制御されていないために、容量電流や残余電流の効果がなく、非常にクリアなしかも非常に大きく増幅された限界電流を観測することができる。このことから変換ストリッピング法は定量分析だけでなく、低濃度試料の定性分析にも適用可能であることが示された。

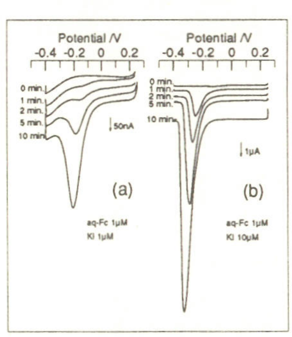


図１：水溶性ﾌｪﾛｾﾝの変換ストリッピング
水溶性ﾌｪﾛｾﾝ：１μM、ｽｷｬﾝﾚｰﾄ：20mV/S
(a) KI：1μM,　(b) KI：10μM

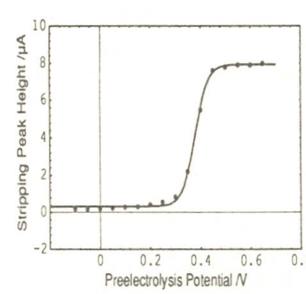


図２：変換ｽﾄﾘｯﾋﾟﾝｸﾞ法での前電解電位とピーク高さの関係
水溶性ﾌｪﾛｾﾝ：１μM、KI：１０μM、前電解時間：５分、ｽｷｬﾝﾚｰﾄ：20mV/S

2A11　シミュレーション法を用いた機能性マイクロアレイ電極上での反応の解析

（東北大工）○長谷川哲也、青木　純、末永智一、内田　勇

Analysis of electrochemical reaction at microarray electrodes by digital simulation

T. Hasegawa, A. Aoki, T. Matsue and I. Uchida, (Faculty of Eng., Tohoku Univ.)

【目的】種々の測定モードで得られるマイクロアレイ電極の電流応答を、シミュレーション法を用いて定量的に解析することにより、溶液中やポリマー中でのレドックス種の濃度や拡散係数を求めることができる。本報告では、交互型および溝型マイクロアレイ電極の電流応答を、シミュレーション法を用いて解析を行った結果について述べる。

【実験】電極は、白金をスパッタ蒸着した、電極幅(w)、ギャップ幅(g)各5μmのIDA電極を用いた。レドックス種として、アンモニウム型フェロセン(FA^{+})を使用した。5.0mmϕの白金フラッグ電極を用い、CV法により拡散係数をもとめIDA電極で得られた値と比較した。溝型電極は、シリコン基板に異方性エッチングにより幅10μmのV字型の溝を堀り、その内部に白金をスパッタし作製した。

【結果】交互型マイクロアレイ(IDA)電極の各電極に、酸化・還元電位を印加することにより、(1)式[1)]のように拡散係数(D)、濃度(C)に比例した定常電流値(i_{ss})が得られ、一方、各電極に酸化電位のみを印加した場合、(2)式のように　$CD^{1/2}$に比例したピーク電流値(i_p)がえられることが知られている。そして、これらの値から　(3)式より拡散係数、(1),(2)式より濃度が求まる。しかし実際には、IDA電極のギャップからの拡散によるエッジ効果などの影響を受けるため、測定値が理論値と一致しなくなる。そこで、シミュレーションにより、(3)式におけるパラメータ(p)に対するi_p/i_{ss}の検量線(Fig.1)を作製し、拡散係数および濃度を求めた。求めた値は、フラッグ電極により求めた値と一致した。

Fig.2は、シミュレーションにより求めた、各pに対する溝型電極とバンド電極の電流値の比(i_{dit}/i_{ban})を示している。pが大きくなるにつれ、i_{dit}/i_{ban}は溝型電極とバンド電極の面積の比に漸近し、pが小さくなるにつれ、ほぼ1に近づいている。実験結果も、同様の傾向を示した。

$$i_{ss} = mbnFDC^{*}[0.637\ln\{2.55(1+w/g)\}-0.19/(1+w/g)^{2}] \quad (1)$$

$$i_p = 0.4463nFAC^{*}(nF/RT)^{1/2}v^{1/2}D^{1/2} \quad (2)$$

$$i_p/i_{ss} = (0.4463/[0.637\ln\{2.55(1+w/g)\}-0.19/(1+w/g)^{2}])p$$

$$p = (w^{2}nFv/RTD)^{1/2} \quad (3)$$

n:反応電子数,F:ﾌｧﾗﾃﾞｰ常数,v:掃引速度,R:気体定数,T:温度
m:電極本数,b:電極長さ

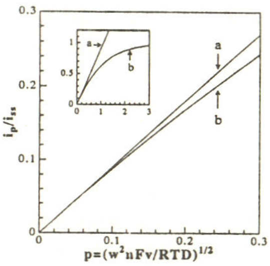


Fig.1 Plots for i_p/i_{ss} vs p based on eqn.(3)(a) and digital simulation(b).

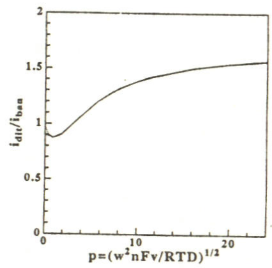


Fig.2 Plot for i_{dit}/i_{ban} vs p obtained by digital simulation.

1)K.Aoki,M.Morita,O.Niwa and H.Tabei,J.Electroanal.Chem., 256(1988)269.

2A12　機能性分子で修飾したマイクロ電極を用いる気相系反応種の電極応答

（東北大・工）　○樺澤明裕、末永智一、内田　勇

Electrochemical responses of modified microelectrods in gas phases.

Akihiro KABASAWA, Tomokazu MATSUE and Isamu UCHIDA(Faculty of Eng., Tohoku Univ.).

1．緒言　我々はこれまで、マイクロ電極の気相系反応種に対する電極応答について検討を行い、マイクロ電極間(ギャップ)に吸着した分子が電極反応を行なうことを明らかにした[1)]。今回、マイクロバンド電極のギャップに官能基を有するシリル化剤を修飾し、各種の有機ガス、水蒸気雰囲気下でのサイクリックボルタモグラムの測定等を行い、シラン処理を行った場合の電極のガス選択性などについて検討したので報告する。

2．方法　マイクロバンド電極は、ガラス基板上に白金をスパッタ蒸着したもので、バンドギャップは10μmである。シラン処理として、この電極を40mM(3－アミノプロピル)トリエトキシシラン／ベンゼン溶液に8時間浸漬してギャプをシリルエーテル化し、その後ベンゼンで洗浄した。この電極をアルコール、アミンなど各種有機物ガス、及び水蒸気雰囲気下に置きサイクリックボルタンメトリーを行なった。測定は、密閉型の定容量、恒温セルを用い、二極式で行い、電位の制御及び電流の検出は、236 SOURCE MEASURE UNIT（KEITHLEY社製）を使用した。

3．結果と考察　Fig.1は、ギ酸蒸気下でのアミノプロピルシラン処理前、および処理後のサイクリックボルタモグラムである。電極間（ギャップ）に、アミノ基を有する分子を修飾することで応答電流値(+1.5 Vvs.Pt)は、約５００倍も増加することが分かった。Table は、様々な有機ガスについて同様の測定をおこない、アミノプロピルシラン処理前後の電流値の比(増加率)を比較したものである。これより、シラン処理によるギャプへのアミノ基の導入は、メタノールやアミンなどの蒸気に対してはほとんど電流増加を示さないが、酢酸やギ酸などの酸性ガスに対しては、選択的に電流増幅効果を示すことがわかった。この電流増加は、酸性有機分子が電極ギャプに吸着しアミノ基にプロトンを与えイオン化することで、ギャップ表面のイオン導伝性が増すために起こると考えられる。

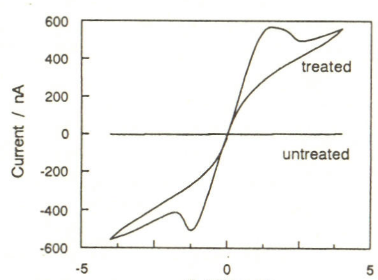


Fig. 1 Cyclic voltammograms for formic acid vapor (30°C) at silane-treated and untreated Pt microband electrode. Scan rate : 72 mV/s

Table　Response current ratio at silan-treated and untreated microband electrode under various vapors.

vapor	response current / nA		current ratio i/i_0
	untreated(i_0)	treated(i)	
Methanol	8.12	19.2	2.36
Methylamine	4.17	24.6	5.90
Acetonitrile	3.70	7.11	1.92
Acetic acid	1.12	389.0	318
Formic acid	1.15	570.0	495
Water	0.69	55.8	80.9

1)樺澤、末永、内田　第59回電気化学大会講演要旨集　p.30

特 2A17 THE ABOLUTE ELECTRODE POTENTIAL OF METAL AND POLYMER COATED ELECTRODES EMERSED FROM LIQUID ELECTROLYTES

Zdenek Samec

J. Heyrovsky Institute, Prague, Czechoslovakia

Au or Pt electrodes can be withdrawn from aqueous electrolyte solutions into the gas phase with their electrical charge essentially unchanged. The work function of emersed electrodes would have the same value and the same meaning as the absolute electrode potential only if the structure of the emersed double layer, including the orientation of water molecules on the surface of the solution phase are the same as for the electrode immersed in the solution. However, experimental results[1] show that the situation is different. Since only a few layers of solvent molecules are withdrawn with the electrode, water molecules on the solution surface reorient so as to conform to the long-range order established in the solvent layer,and the surface potential of the solvent phase decreases by several hundred millivolts. Negative or positive changes in the surface potential apparently occur on polymer surfaces of polymer-coated electrodes with polymer matrix carrying the fixed positive or negative charges. The work function is by several hundred millivolts lower or higher than the corresponding absolute electrode potential, and reflects sensitively the changes in the double layer structure and the orientation of solvent molecules on the solution surface exposed to the gas phase. These effects can be of importance in practical use of a work-function gas sensor, as well as in theoretical considerations on the absolute electrode potential.

[1] Z. Samec, B.W. Johnson and K. Doblhofer, Surface Sci., 264 (1992) 440.

2A21 SERS分光法を用いた第三級ホスフィンの銀表面における吸着とその反応性の研究

(慶大理工) ○大野 法行、西原 寛、荒牧 国次

A SERS Study on Adsorption and Reactivity of Tertiary Phosphinothiol on Silver Surface

N.Ohno, H.Nishihara, K.Aramaki(Keio Univ.)

(緒言)チオール類は銀表面に強く吸着し、単分子層を形成することが知られている。またSERS分光法は銀表面での吸着や反応性をin-situに測定することができる。従って機能性チオール類とSERS分光法を組み合わせることにより不均一場での反応を観測できる。以上の観点から今回は強い錯形成能を有する第3級ホスフィンをもつチオール($Ph_2PCH_2CH_2SH$)をもちいてNi^{2+}との錯形成の研究を行った。

(実験)配位子diphenylphosphinoethanethiol[($Ph_2PCH_2CH_2SH$)以下DPPETとする]を合成し[1]、ラマンスペクトルを測定した。1.0×10^{-3}M DPPETエタノール溶液にあらかじめ0.1M KCl中でORCを施した99.9% Ag電極を30分浸漬し表面上にDPPETの単分子層を形成させた後、再蒸留水中および1.0×10^{-3}M $NiCl_2$水溶液中で514.5nmのレーザーを用いSERSスペクトルを測定した。またDPPETエタノール溶液中に$NiCl_2$を過剰量加えることにより錯体を合成し、NMR, IR等により同定した。

(結果及び考察)DPPETのラマンスペクトル及びSERSスペクトルをFig. 1(a)~(c)に示す。Fig. 1(a)に示したスペクトルにみられる2574cm^{-1}のν_{S-H}のピークがFig. 1(b), (c)にはみられず、さらに220cm^{-1}にν_{Ag-S}と思われるピークがみられ、DPPETのS-Hの結合が切れてAg-Sの結合が生じているものと考えられる。またFig. 1(b)のP-Phの振動(1390cm^{-1})のピークがNi^{2+}添加後Fig. 1(c)のようにやや変化していることから、DPPETがNi^{2+}に配位したと思われるが、まだ明確な証拠は得られていない。次にこの現象を確かめるため、ほぼ同様の条件で錯体を合成しNMR, IRで同定した。その結果得られた化合物はNi^{2+}とClの結合が存在(308, 358 cm^{-1})し[2]、Ni^{2+} 1個にDPPETが2分子配位する錯体であった。この化合物のラマンスペクトルから銀表面に吸着したDPPETがNi^{2+}に配位する現象を確認する。

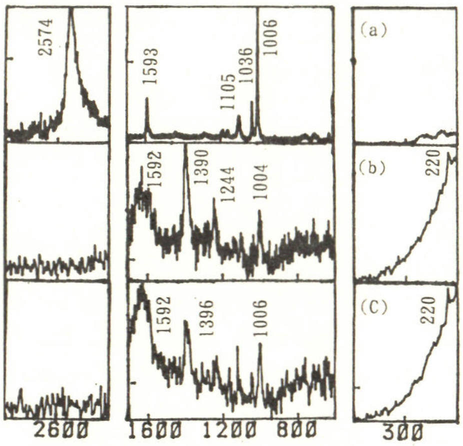


Fig. 1
(a)Raman Spectra of DPPET
(b)SERS Spectra of DPPET(in H_2O)
(c)SERS Spectra of DPPET(in 10^{-3}M $NiCl_2$aq)

(参考文献)
1)Geigy, A. G., Fr. 1, 401, 930 (1965), C. A., 63, 11615G(1963).
2)S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, M. Naruta, and K. Ataka, J. Amer. Chem. Soc., 95, 3180(1973)

2A22 銀－酸化銀電極に関する研究（第１０報）・銀－酸化銀電極の酸化・還元挙動に及ぼす塩化ジルコニウムの影響

（三洋電機（株））○木本 衛 （立命館大理工） 広瀬清久、山本善史

Effect of Zirconium Chloride on Oxidation-Reduction Behavior of Silver-Silver Oxide Electrode

Mamoru Kimoto (Sanyo Electric Co., Ltd) Kiyohisa Hirose、Yoshifumi Yamamoto (Ritsumeikan University)

１．目的　著者らは既報1)~9)において、鉛、タリウム、インジウム、亜鉛、スズ、銅、イットリウム、パラジウム、ニッケル、コバルト、マンガン、セシウム、ハフニウムの金属塩または亜硫酸カリウムを、アルカリ溶液中に添加したとき、あるいはＫＯＨ電解質溶液の濃度変化にともなう銀－酸化銀電極の酸化、還元挙動について考察した。

本報告では、既報1)~9)にひきつづき、アルカリ溶液中に塩化ジルコニウムを微量添加した場合の銀－酸化銀電極の酸化・還元挙動について報告する。

２．方法　目的極に１cm×１cmの平滑銀電極を、対極には１．５cm×１．５cmの平滑白金電極を、参照極にはＨｇ／ＨｇＯ／４．７mol/l－ＫＯＨ電極を用い、４．７mol/l－ＫＯＨ溶液中に塩化ジルコニウムを1×10^{-3}～1×10^{-1}mol/l添加した電解質溶液を使用し、Ｈ型セル中で電位走査電解及び定電流電解を行った。

尚、電位走査速度は2×10^{3}mV/min、電流密度は1mA/cm^{2}の条件下で電解した。　また、種々の条件下での電解酸化・還元時における銀電極の電極表面状態を観察する目的で、電子顕微鏡等による観察を行った。

３．結果　既報1)~9)にひきつづき、銀－酸化銀電極について、銀活物質の容量増加を目的とし４．７mol/l－ＫＯＨ基準無添加溶液中に塩化ジルコニウムを1×10^{-3}及び1×10^{-1}mol/l添加した溶液中での銀電極の酸化・還元挙動について検討し、Fig.１－Ａ、Ｂに示すような結果を得た。基準無添加溶液中で定常になった電流－電位曲線を実線で、次にこの同一の銀電極を用いて溶液のみ塩化ジルコニウムを添加した溶液と交換し、定常になった電流－電位曲線を破線で示した。これらによると基準無添加溶液の場合に比べ塩化ジルコニウムを添加した場合では、酸化・還元全てのピークとも顕著に増大した。特に、1×10^{-1}mol/l添加した場合、２段階ある酸化・還元ピークが１段階になることが確認された。

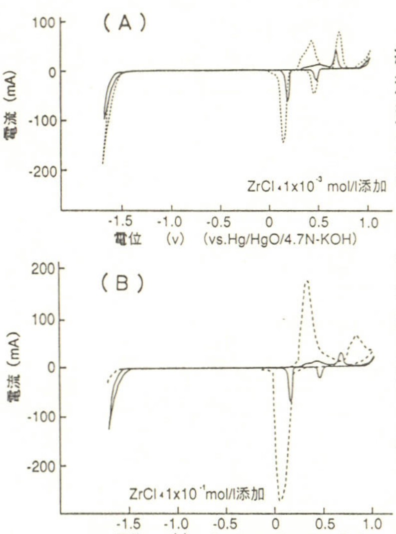


Fig.1 塩化ジルコニウム添加溶液中での電流－電位曲線

文献　1)山本、山下、日化、1978、670.　2)山本、山下、日化、1979、461.　3)山本、山下、宮宅、増本、日化、1980、1212.　4)山本、平松、白砂、日化、1982、1123.　5)山本、厚東、日化、1983、992.　6)山本、木本、池田、日化、1985、637.　7)山本、木本、猫毛、塚口、足立、日化、1987、939.　8)山本、豊田、文野、森本、日化、1992、1211.　9)山本、文野、山川、斎藤、電化、1992、No8.

2A23　非律速段階である電子移動過程の促進による水素電極の活性化

北海道大学触媒化学研究センター・能登谷玲子、延予三知夫

Acceleration of the Hydrogen Evolution Reaction by Increasing the Rate of Not-rate-determining(Ion Discharge) Step

Reiko Notoya, Michio Enyo(Catalysis Research Cennter, Hokkaido University)

１・目的。　電極反応の活性化のメカニズムを解く為、その反応に含まれる非律速段階の活性化による全反応速度えの影響を、水素発生反応と、金属陽イオンの放電段階を例に、明かにする。

２・方法。　H_3O^+,アルカリ金属、アルカリ土類及びコバルト等の陽イオンを含む水溶液中の水素電極の陰分極領域に於ける、陽イオンの放電速度を、定電流過渡法-GST法（文献1）を用いて決定し、これらの系における、素反応速度と全反応速度との関係および過電圧構成を比較する。

３・結果。　白金やニッケル等の水素電極反応の定常状態における全反応の過電圧 η は、陽イオンの放電段階の過電圧 η_1 と後続反応の過電圧 η_2 の和で表され、η_2 は、ほゞ、吸着水素原子の再結合段階の過電圧であることが明かである(文献2,3):

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 \qquad (1)$$

最近、ニッケル上で最も速い放電反応を起こす陽イオンは、Co^{2+}であり、その交換電流密度は $i_{10} = 0.13$ amp/cm²と、いままで最も速い素反応と見なされていた白金上のH_3O^+の放電（$i_{10} = 0.1$amp/cm²)より速い。

(1)式を用いて、0.1MのNaOHおよび$CoCl_2$水溶液中のNiについて得られた、η 及び η_1, η_2 と log i の関係を図１に示す。驚くべきことには、Co^{2+}の溶液中の定常状態の log i-η 曲線の傾斜は、明確に３０ｍＶである。この値は、酸溶液中の白金電極において良く知られている。この領域において、η_1は無視でき、$\eta = \eta_2$ と見なすことができる。さらに、Na^+ の溶液中の log i- η_2 もCo^{2+}の溶液中のそれと一致している故、この傾斜は、水素の再結合段階が律速であることを示している。

両溶液中の定常反応の速度は、大きく異なる。この違いは、Co^{2+}とNa^+ の放電段階の過電圧 η_1 の大きさによることが結論される。

文献1、松田秋八、能登谷玲子「触媒」1963,Vol.5,p.172.
2、能登谷玲子「触媒」1970,Vol.12,p.61,
3、R.Notoya,A.Matsuda,J.Phys.Chem.,1989.Vol.93,p.5521.

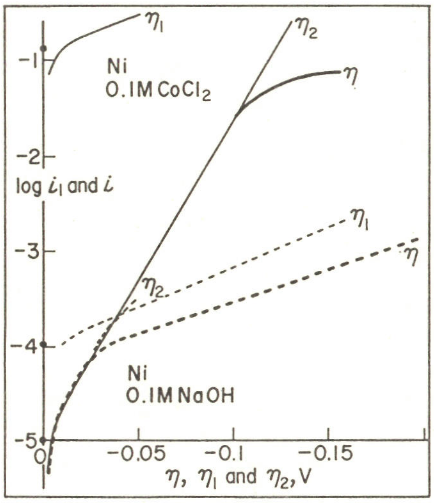


図1

B 会 場

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ックス」
1B01～1B27
シンポジウム「電気化学と分光学の接点」
1B28～1B34
2B01～2B26

1B01 アルカリ電解液中における白金単結晶電極上の各種ａｄ－ａｔｏｍの挙動

（山梨大学工学部）　○岡田忠也、古屋長一

Electrochemical behaviour of ad-atom on Pt single crystal electrode surfaces in alkaline solution

T. Okada, N. Furuya (Yamanashi Univ.)

【目的】　白金単結晶電極上のCu ad-atomは電解液が酸性の場合1.0V(vs.RHE)以上の電位で全て溶出するが、アルカリ性では白金に酸素が吸着する 1.0V以上の電位においてもad-atomが溶出せず ad-atom上と白金上に酸素種が共存する[1]。今回、Cuと性質の異なるCd、As、Teについてそのアルカリ性における溶出あるいは吸着原子への酸素種の吸脱着について調べた。

【実験方法】　加熱処理により原子的平滑面とした種々の白金単結晶電極を電解液にディッピングし金属を析出させた後、種々の電位で1分間保持後その保持電位と 0.05Vの間で三角波掃引しボルタモグラムを測定した。電解液は10^{-5}mol/l程度のad-atom種(Cu、As、Te)を含む 0.1M $NaOH_{aq}$である。ただし、Cdはその平衡電位が卑であり、またアルカリ性に対する溶解度が低いことから 10^{-3}mol/l Cd^{2+} + 0.1M $HClO_{4aq}$中でCdを電析してから 0.1M NaOHのみを含む溶液に電極を移して測定した。

【結果】Fig.1にPt(111)におけるTe ad-atomの吸脱着波を示す。0.8V付近にかなり可逆的な吸脱着波が観測される。これは白金の酸素の吸脱着波と異なりTe ad-atom上への は OH^-の吸脱着によるものと考えられる。この酸素種と考えられる波から各電位における酸素吸着量Qを算出し，下地の (111)面の水素吸着電気量$_sQ_H$に対する比としてFig.2に示した。

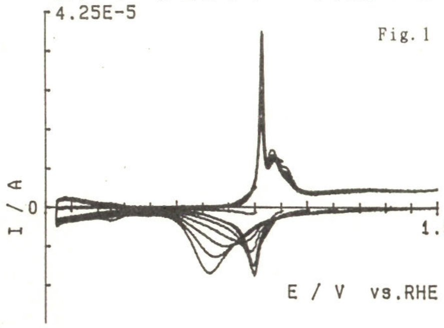


Fig.1

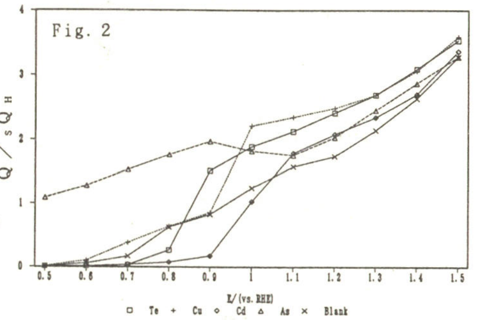


Fig.2

Te ad-atomは0.9Vより貴になると溶出し始めるが ad-atomの吸着していない時に比べ吸着酸素種が多くなっている。この時の電気量を硫酸中の多結晶の白金の占有サイト数 2.4を用いて計算すると吸着Te原子当たり４個の OH^-種が吸着していることになり、Te原子はTe^{4+}でも白金表面に安定に吸着していると考えられる。同様に他のad-atomについてもそれぞれ保持電位1.0V、1.0V、0.9Vで Cu^{2+}、Cd^{2+}、As^{5+}の状態で白金表面に吸着できることが分かった。CdとTeの場合1.5Vの電位においても酸素吸着量がブランク値より多いことから、TeとCu ad-atomは全部は溶出せず白金表面上に残存していることが分かった。

1)荒川、古屋　電化第56回大会 1A06 ;岡田 、古屋 1991電化秋季大会 1H18 ;岡田、古屋 電化第59回大会 3A10

1B02 白金単結晶面上でのＡｇ　ａｄ－ａｔｏｍの吸着挙動

山梨大学工学部 ○古屋長一，荒川克治

Electrochemical behavior of Ag ad-atom on Pt single crystal surfaces.

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

【目的】白金単結晶電極上でCu,Cd,Pb,Bi,As ad-atomの吸脱着挙動をボルタモグラムの測定から調べてきた[1]。白金表面の構造を個々の表面原子が持つ配位数で表し，表面全体の挙動がどこまで説明できるかを検討してきた。上記の ad-atomについては配位数でほぼ説明でき，配位数の大きなｻｲﾄからのad-atomの脱離エネルギーは大きくなった。詳細な検討を行うと配位数以外にad-atomのｻｲﾄ数と原子半径も考慮する必要があった。今回はCuと同族のAg ad-atomについて調べた。

【実験】種々の白金単結晶面を表面ディッピング法によりボルタモグラム(sweep rate 50 mV/s)を測定した。原子的平滑面とする前処理は単結晶電極を1500℃で5秒間加熱後、H_2中で冷却した。電解液は5×10^{-5}M Ag^+ + 0.5M H_2SO_4を使用した。

【結果】Ag ad-atomの吸脱着波と白金表面への酸素吸着波が接近していることが分かった。Ag ad-atomの吸着波を測定しようとすると酸素が白金表面に吸着して白金表面は再配列してしまうのでAg ad-atom吸着波の正確な測定は困難であることが分かった。そこで種々の白金単結晶面でAg ad-atomを吸着させた後，貴側に掃引することで脱着波のみを測定することにした。Fig. 1にその結果を示す。Ag ad-atomは表面原子の配列の相違により、異なる脱着波を与えることが分かる。配位数(CN)との対応を求め，それぞれ図中に示した。これらの結果は (111)テラス（配位数9），(100)テラス(配位数8) への脱着が明確に起こることを示している。脱着波において (311),(310)を中心とする1.0V付近に現われるピークは、(100)ステップあるいは (111)ステップの配位数７、６のｻｲﾄからの脱着に対応している。配位数と脱着ピーク電位の関係は Cu,Cd,Pb,As ad-atomと同様に Ag ad-atom でも”白金表面原子の配位数が大きくなるほど，ad-atomの脱着ピーク電位が貴側にシフトする”という結果となった。

1)荒川，古屋，電化第56回大会要旨集，P.1(1989)；電化秋大会要旨集，p.7(1989)；古屋，荒川，電化第57回大会要旨集，P.47(1990)

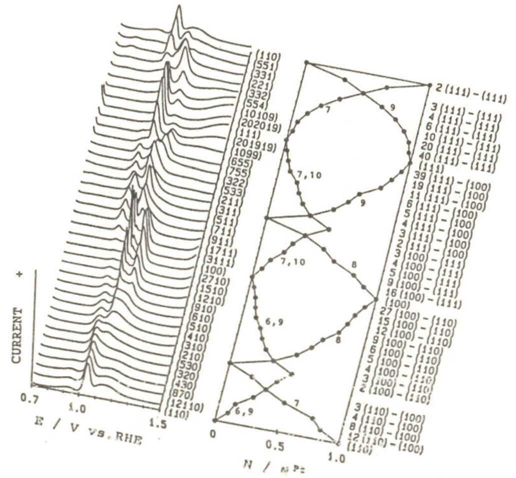


Fig.1

1B03

Alcohol and Carbohydrate Oxidation at Single and Polycrystalline Nickel Electrodes

Tohoku University, Faculty of Engineering

○Greg M. Swain, Takayuki Abe and Kingo Itaya

There is a renewed effort to study electrochemical reaction processes at well-defined electrode surfaces. The development of in situ scanning tunneling microscopy coupled with electrochemical methods provides a powerful complement of tools enabling one to study the effect of the electrode surface structure on the electrode reaction process. Nickel electrodes are interesting candidates for study due to the material's importance in energy storage applications and electrocatalysis.

Nickel electrodes are highly catalytic for the oxidation of a variety of alcohols and carbohydrates including methanol, ethanol, glucose and fructose. The nickel surface readily forms a hydrated oxide layer in alkaline solution. A cyclic voltammogram of a poly Ni surface in 0.1M NaOH is shown in Figure 1. Two well-defined peaks are observed prior to oxygen evolution. The peaks are associated with the $Ni(OH)_2$/NiOOH redox couple. The NiOOH surface catalyzes the oxidation of the compounds listed above. The faradaic oxidation current from the solution redox species flows at potentials commensurate with the formation of the NiOOH layer. The cyclic voltammogram shows that there is also surface oxidation prior to the oxidation peak, however, the structure and chemical nature of this oxide is not catalytic. A cyclic voltammogram of a poly Ni surface in 0.1M $HClO_4$ is shown in Figure 2 for comparison. A more limited working potential range exists between hydrogen evolution and the dissolution/passivation region in acid.

Our present efforts are focused on characterization of the of the surface structural changes at poly Ni and Ni(111) electrodes in acid and alkaline solution as a function of potential using in situ STM and electrochemical methods. The effect of these structural changes on the electrocatalytic acitvity in alkaine solution is being probed using methanol, ethanol and glucose. A goal is to be able to resolve the surface structural changes at the atomic level, thus the preparation of a well-defined and atomically flat surface is an important criterion.

Figure 3 shows an in situ STM image of poly Ni in 0.1M NaOH at a potential of -900 mV vs. Ag/AgCl. Extended exposure to cathodic potentials in an effort to fully reduce the surface oxide layer results in a flattening of the surface but without atomic resolution. Surface treatments being examined include mechanical polishing, chemical etching and electrochemical polishing.

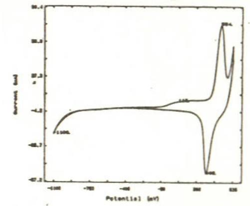


Figure 1. Cyclic voltammogram of poly Ni in 0.1M NaOH.

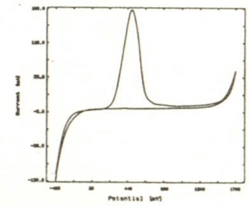


Figure 2. Cyclic voltammogram of poly Ni in 0.1M $HClO_4$.

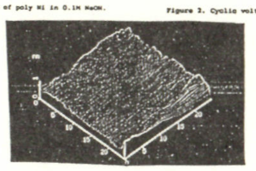


Figure 3. In situ STM image of poly Ni in 0.1M NaOH at -900 mV vs. Ag/AgCl.

1B04

電極表面の極微構造とその触媒性

（東北大工）　o　阿部　孝之，万　立駿，G. M. Swain，板谷　謹悟

A Role of Atomic Structure on Electrode Surfaces for Its Catalysis.

T. Abe, L. Wan, G. M. Swain, K. Itaya

1. 目的

Underpotential deposition（UPD）は電極表面への触媒活性付加等を目的として既に数多くの研究がなされている。最近、電気化学的に制御された電極表面へのUPDは、STM及びAFMの研究対象として注目され、in situ における表面構造を原子レベルで解析している。しかしながら、UPDされた電極表面での触媒活性とSTM、AFMによる表面構造に対する知見を総合的に検討した研究は今だ行われていない。本研究では貴金属電極上(Pt, Au)での酸素還元に対する銅(Cu)UPDの影響をSTM測定で得られた表面構造の知見を加味して検討を行った。

2. 実験

Pt, Au単結晶電極の作製はClavilier等の方法に従った。また電気化学的測定は、主に単結晶電極を用いた Hanging Meniscus Rotating Disk（HMRD）電極法を用いて行った。

3. 結果

Fig. 1-Aに5 mM $CuSO_4$ を含む0.05 M H_2SO_4 溶液中での Pt(111)電極のcyclic voltammogram（窒素飽和下）とFig. 1-Bに steady-state voltammogram （酸素飽和下）を示す。0.05 M H_2SO_4 溶液中でのPt(111)上における酸素還元は+ 0.9 V vs RHE 付近から電流の立ち上がり、+ 0.5 V vs RHE 付近で定常電流が観測される(Fig. 1-B丸印)。これに対し、Fig. 1-Bに示した様に、Cu^{2+}存在下において、Cu UPDの電流が立ち上がる電位(Fig. 1-A参照)から酸素還元に起因する電流は、減少している。更に Cu UPD 第1波後の電流値は無垢のPt電極の場合比べ約1/2になっている事がわかった。これは電極表面に析出したCu原子により、Pt(111)上での酸素還元反応機構に変化が生じたためと考えられる。つまり酸素還元初期の段階において、無垢な Pt(111)電極表面では酸素分子の bridge ﾀｲﾌﾟ吸着（その後、4電子還元が進行する）が起こる。これに対し、Cu UPD 第1波後 Pt(111)表面にはCu原子による($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30° 構造（被覆率1/3）が形成され、bridgeﾀｲﾌﾟの吸着サイトが消失するため、酸素分子の吸着は end-on ﾀｲﾌﾟ（その後、2電子還元が進行する）に変化すると考えられる。この様な吸着機構の違いから、今回得られた実験結果を説明する事が可能であると思われる。

更に、Au(111)電極上での酸素還元についても同様な検討を行った。

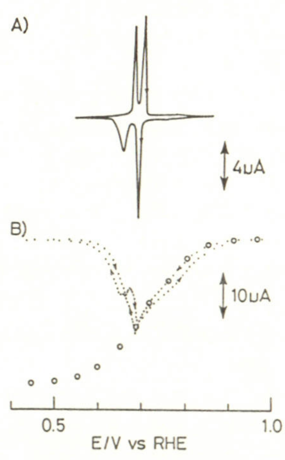


Fig. 1 (A) A cyclic voltammogram for a Pt(111) electrode in 5 mM $CuSO_4$ + 0.05 M H_2SO_4 solution under N_2 satureted. (B) Steady state voltammograms for a Pt(111) electrode in 0.05 M H_2SO_4 (o) and in 5 mM $CuSO_4$ + 0.05 M H_2SO_4 (・) solution under O_2 satureted.

特1B05

電極表面上での捕物帳－電極反応と吸着種－

北海道大学理学部　喜多 英明

Detective Story at the Electrode Surface - Electrode Reaction and Adsorbed Species -

Hideaki KITA (Fac. of Sci., Hokkaido Univ.,)

1　はじめに

電極上で反応が進むとき、反応に関与する分子やイオンは反応場を形成する表面で多彩な原子の組みかえを見事にやってのける。御用提灯に変わって近代的な方法が使えるようになった現在、それらによって明らかになった反応場の吸着種はどんな役目をしているのであろうか。果てしなく繰り広げられるであろう捕物帳の一頁を、演者が関係する限られた反応（主に水素電極反応）について述べてみたい。

2　反応種から生成する吸着種

2．1　何で水素電極反応？

2．2　反応種から生成する吸着種

水素電極反応の場合、H^+やH_2から生成する吸着種は吸着水素原子である。Pt上の吸着水素原子はvoltammetryによって容易に検出できるが、これら（以下UPD-H）は著しくstructure sensitiveであって、結晶面によってその状態を異にする。果たして、UPD-Hは

a）　反応中間体

b）　反応に関与しない安定吸着種

c）　反応阻害種

のいずれかの役割をしているのであろうか。

2．3　UPD-Hは反応の中間体か？（1）

水素発生反応の律速段階は、

$$H(a)+H(a) \rightarrow H_2\uparrow \qquad (1)$$

とされる。ここにH(a)は吸着水素原子を表す。従って吸着水素原子の状態が直接影響を及ぼすものと考えらるが、Pt(111),(100),(110)で観測される水素発生反応は、全くstructure insensitiveで結晶面によらない。従ってUPD-Hは反応中間体とはなりえない。Bewickらの"in-situ" IR測定によれば[1]、表面白金原子の真上に吸着したon-top Hが反応中間体と結論される。なお水素発生反応の移動係数$\overleftarrow{\alpha}$は約2である。

2．4　UPD-Hは反応の中間体か？（2）

一方水素イオン化反応の律速段階は

$$H_2 \rightarrow H(a)+H(a) \qquad (2)$$

である。しかし、H_2の溶解度は小さく、実際の反応はH_2の拡散と混合律速となる。溶液と接触する単結晶面を回転させ拡散の影響を小さくして水素発生反応を観測した結果、(2)式の速度はPt(110)で若干大きく、Pt(111),(100)で同じであった。ここで注目すべきことは、移動係数$\overrightarrow{\alpha}$が、それぞれ1.8と1.5と観測されることである。素反応速度論によれば、

$$\overrightarrow{\alpha}+\overleftarrow{\alpha} = 2$$

となるが(化学量数 1)、上記の結果は3.5～4となり理論値と一致しない。このことから、(1)と(2)の素反応は別径路と結論され、on-top H は(2)式の反応中間体とはなりえない.想定される径路は僅かに存在するUPD-Hの空site,もしくはstepなどの不整合点で起こるものであろう。

3　反応外の吸着種

3．1　白金電極上の吸着ＣＯ

Pt上の吸着COもvoltammetryによって容易に検出できる。また"in-situ"IR測定も行われいる。それらの結果をまとめると、(1)COの吸着状態はstructure sensitiveで、特にアルカリ溶液中で著しい。(2)低吸着率でlinear, bridged COが共存するが、吸着率とともにlinear COが主吸着種となる。(3)電極上で吸着COはimmobileである、などである。

3．2　吸着ＣＯの阻害作用（1）

水素発生反応をCOの吸着率、θ、をかえて測定したところ、その速度は$(1-\theta)$に比例し、(1)式から想定される$(1-\theta)^2$ではなかった。また、αは$\theta<0.75$でθに無関係であった。吸着COは単にblocking効果を示すのみで、classicalな隣接siteで反応が起こるという考え方は否定される。一方水素イオン化反応は、僅かな空サイトで充分であることがわかる。

3．3　吸着ＣＯの阻害作用（2）

3．4　溶媒分子のかかわりあい

Pt上に水分子から吸着酸素種を形成するためには、電極を少なくとも0.8v以上に陽分極しなければならない。一方CH_3OH酸化は0.4v程度で酸化が始まる。このときの酸素は水分子から提供される。ここに電極表面上にある水分子の特別なかかわり合いがあり、今後の重要な問題点である。"in-situ"QCM の測定によれば、Pt極を陽分極するとともに単分子層の水が化学吸着することが判明している[2]。一方、"in-situ"IR法で観測される SO_4^{2-}吸着による重量増加は支配的でなかった。われわれが単純に考えてきた吸着現象も再度考え直す時期にきているものといえよう。

1) R.J.Nichols and A.Bewick, J.Electroanal.Chem., 234,445(1988)

2) K.Shimazu and H. Kita, ibid,in press

1B08

白金及び金単結晶表面のin-situ STM

(慶大・理工) ○戸村貴徳、尾田一郎、犬飼潤治、伊藤正時

In-situ STM of Platinum and Gold Single Crystal Electrode Surfaces

T.Tomura, I.Oda, J.Inukai and M.Ito (Keio Univ.)

1.目的

電解質水溶液中に存在する電極表面構造は表面化学や電気化学の基礎的研究対象として大変興味深いものである。本研究では白金及び金電極表面の電極電位を制御し電気化学反応を行いながらその反応過程をECSTMを用い観測した。

2.方法

金単結晶（１１１）面は表面をダイヤモンドペーストを用いて研磨した後、７００度で２４時間アニールしたものを使用した。白金単結晶（１１１）、（１１０）面については表面を研磨し熱濃硫酸に１時間程度浸して表面の有機不純物を取り除いた後、Anneal-Quench法により、単結晶面を再配列させて原子オーダーで平滑にした。白金電極表面にヨウ素を単原子層だけ吸着させるために次の方法を用いた。0.1M過塩素酸水溶液中に５０μMヨウ化カリウムを混在させ特定の電位でこれを保持し、その後測定用のセルに移し0.1M過塩素酸水溶液中もしくは0.5M硫酸水溶液中でＳＴＭ観測を行った。

3.結果

白金単結晶（１１１）、及び（１１０）面上のヨウ素の原子像のみをそれぞれ図１、図２に示す。これらの周期構造は下地の白金単結晶の構造を反映しており、図１はＰｔ(１１１)($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)-Iの構造であることがわかる。また、図２については〔$1\bar{1}0$〕軸方向に縦縞が走っていることが観測でき、この縞と縞との間隔がおよそ0.8ｎｍであることからこれはＰｔ(１１０)(２×３)-Ｉの構造に相当することがわかった。金単結晶表面についても同様に溶液中においてアトミックレベルの像が得られており現在実験を進めている。

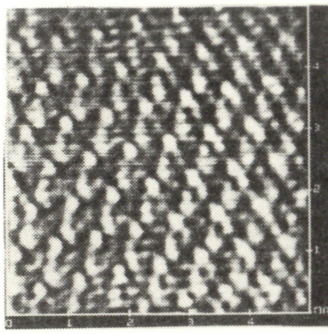


図１　Pt(111)($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)-I

in 0.1M $HClO_4$

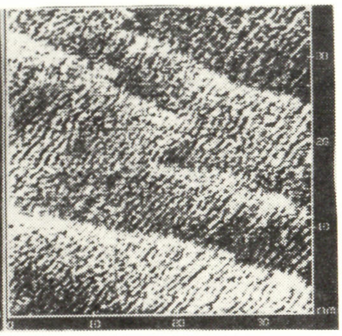


図２　Pt(110)(2×3)-I

in 0.5M　H_2SO_4

1B09

Pt(111)面上でのAgの電解析出過程のＳＴＭ

（東北大工）　○君塚　直彦，阿部　孝之，板谷　謹悟

STM observation of silver adlayers on Pt(111) electrode

N. Kimizuka, T. Abe and K. Itaya (Tohoku Univ.)

1．目的　単結晶表面で起こる反応によって生ずる構造を原子スケールで明らかにするために、演者等は電気化学in-situ STMを開発し、単結晶電極表面の構造解析を行ってきた。今回は、Pt(111)電極上での銀の電解析出による結晶成長の過程について行ったＳＴＭ測定について報告する。

2．実験　Pt(111)試料電極はClavilierの方法により作製し、清浄表面を得た。ＳＴＭ測定は1mM Ag_2SO_4+0.05M H_2SO_4溶液中で行い、銀原子の吸着構造及び析出層の成長過程の解析を行った。

3．結果

電気化学測定：図１にPt(111)電極の1mM Ag_2SO_4+1M H_2SO_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(b)の結果を示す。バルク電析の平衡電位よりアノード側の電位領域で、0.7Vと1.1V付近で銀のアンダーポテンシャルデポジッション(UPD)による２波の電流ピークが観測され、２段階の吸着過程が存在することがわかる。各段階の反応に伴う電荷の移動量はどちらもほぼ240μC/cm²と観測され、バルク電析が起こるまでに最密構造で吸着した銀の吸着層が２層形成されることが予想される。

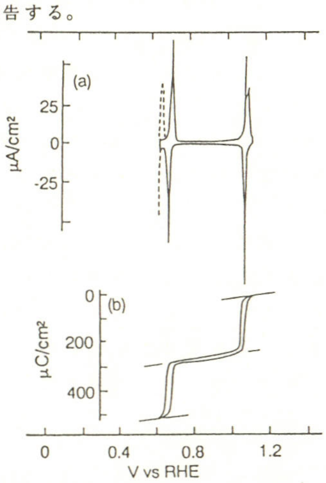


図１　1mM Ag_2SO_4+1M H_2SO_4溶液中でのPt(111)のCV

in-situＳＴＭ測定：２波のUPDピークの間の二重層領域でのＳＴＭ測定の結果、Pt(111)面上にp(1x1)構造で吸着している銀原子像が観察された。この吸着構造は、電気化学測定による銀の吸着電荷量から予想される構造と一致する。また、試料電位を平衡電位と0.65Vの間に設定すると、３回対称に配列した、銀のバルクの格子定数を有すると考えられる銀の原子配列が観察された。更に、バルク電析を行った試料表面の測定によりAg(111)面の数100Åのテラス幅を有するステップ・テラス構造と共に原子配列が観察された（図３）。以上の結果からPt(111)面上で銀の電解析出層はエピタキシャルに成長することが考えられる。

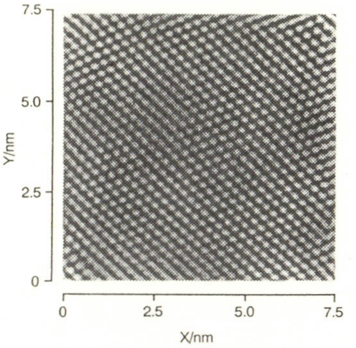


図２　バルク電析を行った試料表面のＳＴＭ像

1B10

ＳＴＭによる金単結晶電極表面の反応と構造解析

（東北大工）　○杉田　哲・阿部孝之・板谷謹悟

STM observation of I coated Au(111) electrode

S. Sugita, T. Abe, K. Itaya (Tohoku Univ.)

１.　目的　電極反応を理解するためには、電極表面構造を原子レベルで決定することが重要である。Underpotential Deposition(ＵＰＤ)は金属イオンの単原子層での初期電析過程であり、極めて興味深い現象である。ここでは、液中の電極表面構造を原子レベルで観察可能な電気化学ＳＴＭを用い、ヨウ素(I)を吸着させたAu(111)(I/Au(111))単結晶電極上でのAgのＵＰＤに関して検討を行った結果を報告する。

２.　方法　試料として用いたI/Au(111)電極は、Au(111)電極をアニール - クエンチ法で処理した後、1mM KI + 0.1M $HClO_4$溶液中に５分間浸漬して得られた。ＳＴＭ測定は、1mM $AgClO_4$ + 0.1M $HClO_4$溶液中で行い、試料及び探針の電位は参照電極に対して、それぞれ決定した。

３.　結果　図１に1mM $AgClO_4$ + 0.1M $HClO_4$溶液中におけるI/Au(111)面のサイクリックボルタモグラム（ＣＶ）の結果を示す。ＣＶからバルク電析よりもアノード側で、AgのＵＰＤによる特徴的な波形が現れている。0.04V, 0.15V, 0.39V vs Ag/Ag^+付近に現れる３つのピークは、AgのＵＰＤによるものであり、少なくとも３段階でＵＰＤが進行すると考えられる。ＳＴＭ測定より、0.48VではI原子で構成される($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°構造を観察した。ａピークを越えた0.35Vでは、図２に示したI原子を観察し、I原子列は下地のAu原子列に平行であり、I原子間距離4.3ÅはAu原子直径の約1.5倍に相当することから、I吸着構造は(3×3)構造であることがわかった。更に、(3×3)構造には欠陥部分が確認された。この理由は、I吸着構造が被覆率の高い構造に変化したため、I原子が不足し欠陥部分が生じたと思われる。また、I原子下のAg吸着構造はAg被覆率が電析に要した電荷量から約1/3となることと、I原子の立体配置から($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°構造を形成することが考えられる。また、Agのバルク電析後の-0.2Vでは、Agのバルク電析層上にI原子の($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°構造が確認された。

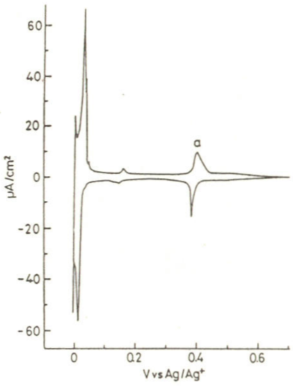


図１　1mM $AgClO_4$ + 0.1M $HClO_4$ 溶液中におけるI/Au(111)のＣＶ

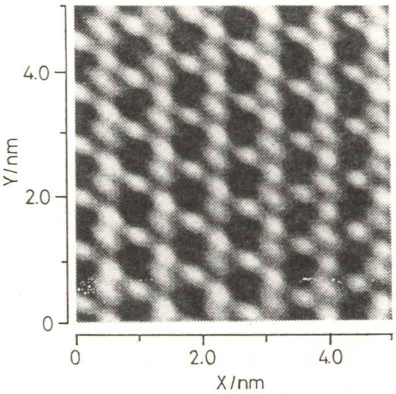


図２　I/Au(111)面のAgUPD後のI原子像（試料電位 0.35V vs Ag/Ag^+）

1B11

電気化学ＳＴＭによる$Hg_{1-x}Cd_xTe$のカソード還元表面観察

新日本製鐵　先端技術研究所　°島ノ江　憲剛、田中　曉、坂下　雅雄

Observation of cathodically reduced surface on Hg1-xCdxTe using electrochemical STM.

K.Shimanoe, S.Tanaka, M.Sakashita (Advanced Material & Technology Research Labs. Nippon Steel Corp.)

１. 緒言　$Hg_{1-x}Cd_xTe$（ＭＣＴ、ｘ＝０.２～０.３）はナローバンドギャップの化合物半導体であり、赤外線検出素子として用いられている[1]。この素子製造においてＭＣＴ表面は研磨後にBr_2+メタノール溶液でエッチングが施されるが、表面はバルク組成からのズレや酸化物が生じている。我々はエッチング後の表面を酢酸緩衝液中で電気化学的にカソード還元することにより、フラットで酸化物が無く組成がバルク値に近い清浄表面が得られることを報告している[2]。今回、このカソード還元過程を電気化学ＳＴＭで観察したので報告する。

２. 実験　ＭＣＴ（ｘ＝０.２、ｎ型（１１１）Ｔｅ面）を０.０５μｍアルミナで研磨し、０.５％Br_2+メタノール溶液で１分間エッチング後、電気化学ＳＴＭ装置内で酢酸緩衝液（ｐＨ ５.０）中、－９００ｍＶ（vs. Ag/AgCl）で還元し、その還元過程を観察した。観察時の探針－試料間のトンネル電流は４ｎＡである。

３. 結果及び考察　試料電位を－３００ｍＶに保持したときのマクロ像は粒状物または帯状物が存在する荒れた表面を示すが、電位を－９００ｍＶに保持するとTeO_2と過剰Teの還元に伴い表面がエッチングされ、時間経過とともにフラットな面が現れる。このフラットな表面のミクロ領域において図に示す原子像が観察された。この像は図中の○印からも分かるように三回対称性をもっており、像の間隔は０.４５ｎｍ、コルゲーションは約０.０８ｎｍであり、ＭＣＴ（１１１）Ｔｅ面の原子間隔とほぼ一致する。この原子像は、ＭＣＴ表面がバルクの分解電圧まで至っておらず、過剰元素は表面に存在しないこと、水銀化合物であるため水素過電圧が大きく表面はヒドロニウムイオンの吸着層で覆われている可能性があることを考慮すると、ＴｅとＨに関係したものと思われる。

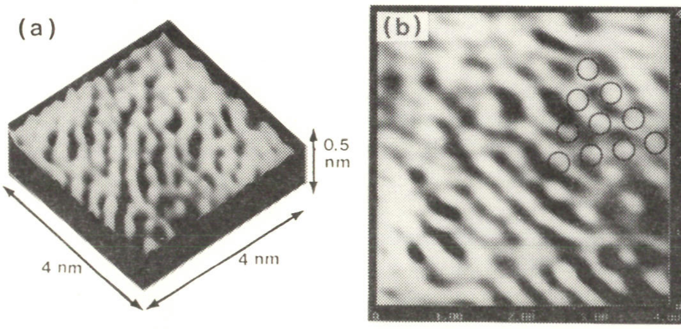


Fig. STM topograph (a) and a top view (b) of 4 x 4 nm² MCT surface obtained at -0.9 V vs Ag/AgCl. The tip potential was held at 0 V vs Ag/AgCl.

1)K.Shimanoe and M.Sakashita : Solid-State Electronics, 33(1990)351.
2)K.Shimanoe and M.Sakashita : Jpn. Appl. Phys., 30(1991)2723.

1B12 STMによる電極表面修飾物質及びタンパク質の観察

○藤澤 直樹、原 正彦*、相樂 隆正、仁木 克己、雀部 博之*（横浜国大工学部、*理研フロンティア）

STM Images of Modifiers and Proteins on Gold Surfaces

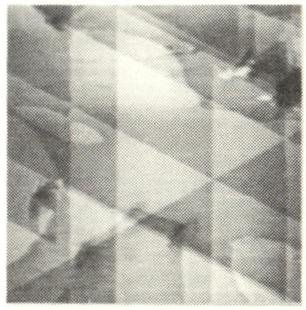
N. Fujisawa, M. Hara*, T. Sagara, K. Niki, H. Sasabe* (Yokohama Natl. Univ., *FRP, RIKEN)

1．目的　バイオ素子の開発において、タンパク質と導電性基板との界面を分子レベルで制御することは極めて重要である。一方、そのような界面をSTM を用いて直接観察することが盛んに行なわれている。我々はこれまでに、高配向グラファイト(HOPG)上に吸着した電子伝達タンパク質チトクロムC_3(cyt.c_3)のSTM による直接観察を試みてきた[1]。しかし、HOPG上 へのcyt.c_3の吸着力は弱く、分子レベルでの配向制御と信頼性の高いSTM 観察は困難であった。近年、チオール類で表面修飾した金電極上で、 cyt.c_3 が可逆的に酸化還元されることが見出され[2]、チオール修飾金電極上でのタンパク質の配向制御が注目されている。この界面を分子レベルで制御するためには、基板に単結晶を用いる必要がある。本研究では金の単結晶面を広い領域で再現性高く作成し、その表面における表面修飾物質および表面修飾物質に結合したcyt.c_3のSTM観察を目的とした。

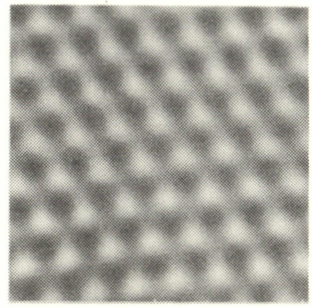
2．方法　金の単結晶は、へき開後加熱処理した雲母上に真空蒸着（5×10^{-7}torr以下・基板温度500℃）で作成した。表面修飾物質として 3-mercaptopropanoicacid(3MPA)等を用い、cyt.c_3は大量培養した硫酸還元菌(gigas 株)から抽出・精製して得たものを用いた。STM はナノスコープⅡを用い、大気中で観察した。

3．結果　DeRoseらは、60°で交わるステップラインが金(111)面の特徴であると報告している[3]。我々が作成した金のSTM像においても、この特徴が観察された（図a）。また高分解STM像では金(111)表面における原子間距離 0.288nm によく一致する金の原子像が得られた（図b）。さらに電子線回折像で、30° ごとの角度依存が得られたことから、金(111) 面が広範囲に成長していることが確認された。

STM による金単結晶上の表面修飾物質層の観察では、明らかに金表面とは異なる像が得られている。分子レベルでの配向を観察するためには修飾層を安定に固定することが必要であり、その上に吸着させたcyt.c_3 像等の詳細は当日報告する。



a)



b)

a: steps on a gold surface, scan size 683 nm x 683 nm
b: atomically resolution of gold atoms, scan size 2 nm x 2 nm

1) 宮沢 他、第28回生物物理学会予稿集 3H1615(1990)
2) 菊間 他、電気化学協会第59回大会講演要旨集，2K06(1992)
3) J.A.DeRose et al., Surface Science. 256,102(1991)

1B17 原子間力顕微鏡（AFM）の電気化学への適用

（北海道大学・理学部）○鯉沼陸央，魚崎浩平

The Application of Atomic Force Microscope (AFM) to Electrochemistry

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

［目的］近年、走査型トンネル顕微鏡(STM) を電気化学に適用する試みが活発に行われている。しかし、STM を用いて絶縁体や導電性の低い半導体を測定することは不可能である。これに対して原子間力顕微鏡(AFM) はそれらの物質についても測定可能であり、電気化学系への適用が検討されはじめている。本研究ではへき開面に垂直の方向に対して電気的抵抗が非常に高いためにSTM の測定が困難であるセレン化インジウム(InSe)の表面構造を電位制御下でAFM を用いて決定した。InSeは、Ⅲ－Ⅵ族層状化合物半導体であり、その結晶構造はRhombohedralで、a=0.40,c=2.485nmである。層は Se-In-In-Seユニットから出来ており、層と層とは弱い van der Waals力で結合している。このためこの結晶は強い異方性を持っている。

［方法］試料はp型(Zn dope)のInSeを用い、測定前にスコッチテープではく離、清浄面を得た。オーミックコンタクトは In-Zn合金でとり、試料台との固定にはAgペーストを用いた。参照電極には Ag/AgCl、対極にはPt線を用い、測定前に窒素で充分に脱気した10mM Na_2SO_4を支持電解質とした。AFM装置は市販のNanoScopeⅡを用いた。

［結果］電解質溶液中で観測を行う前に大気中と超純水中で観測を行ったところ、それぞれの場合について原子像が得られた。一般に水中おける測定の方が長時間原子像を観察することができた。得られたこれらの原子像は原子間距離0.40nmであり、X線回折から決定された結晶構造から予想される0.40nmと一致した。さらに一層下のIn原子の存在も確認できた。図１にp-InSeのNa_2SO_4中における暗所と白色光照射下での掃引速度20mV/sの電流－電位曲線(CV)を示した。光電流が -1V付近から流れ始めた。この光電流は水素発生によるものであると考えられ、このため光照射下では -1Vよりも負の電位領域では安定に AFM測定を行うことができなかった。図２は10mM Na_2SO_4中でAg/AgClに対し-230mVに電極電位を保持した時のp-InSe(0001)面の 5nm四方領域におけるAFM像であり、六回対称の構造が見られる。van der Waals 面がSe原子から構成されることから、ここで観測された原子はSeであると考えられる。原子間距離は0.44±0.05nmであり、大気中や純水中測定の結果とは多少の違いがみられた。これは電解質溶液により原子間隔がひろがった訳ではなく実験的問題により起きたものと考えている。また広領域の観測において電極電位を+300mVより正にすると表面の溶解反応が観察された。現在この溶解過程を原子分解能で検討中である。

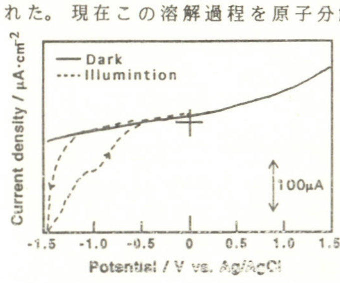


図1. 10mM Na_2SO_4中のp-InSeのCV

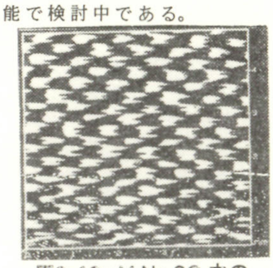


図2. 10mM Na_2SO_4中のp-InSeの原子像；-230mV vs. Ag/AgCl

1B18

核生成における非平衡ゆらぎスペクトルの解析

（職業訓練大学校造形工学科）　○ 只野敦史，青柿良一

Spectrum Analysys of Non-Equilibrium Fluctuation in Nucleation

A.Tadano, R.Aogaki　(The Institute of Vocational Training)

【目的】　電極表面上の核生成の様子についてはＳＴＭ等、最近の測定技術の進歩に伴って様々な実験事実の蓄積がなされている。しかしながら、その理論的基盤については必ずしも十分な検討がなされているとはいい難いのが実情である。その理由の最も大きなものは反応制御に際して我々が用いる電位、電流、濃度といった巨視的な物理量と、その結果生じる微視的な核生成という現象の間の関係が未だ明らかになっていないということである。しかも問題にしている核生成は個々の粒子の挙動から決定されるというよりも、むしろ多数の粒子の集団としての振る舞いから決定されていると言って良く、この点も十分な理解を難しくしている理由である。

以上の点をふまえて我々は粒子の集団としての振る舞いを非平衡条件下で生じる物理量のゆらぎとしてとらえ、巨視的な実験条件と微視的な核生成現象の間の関係を明かにしようと試みてきた。この際の理論の妥当性は(1)巨視的な反応速度の時間依存性、即ち電流－時間曲線を正しく表せること。(2)微視的な反応速度の時間依存性、即ち結晶核の成長の様子を正しく表せること。という２点によって検討された。ここでは特に非平衡濃度ゆらぎのもつ空間スペクトルと巨視的な電流－時間曲線の間の関係について検討を加えたので報告する。

【方法】　まず、非平衡濃度ゆらぎを例にとると、それは反応によって生じる平衡値からの変化分として定義される。このゆらぎには時間変化に対して、一定の振幅をもつ安定成分と増大する振幅をもつ不安定成分の２つが存在する。さらにこのゆらぎをその由来から分類すると、界面での電極反応由来の成分と物質移動由来の成分の２つに分けられる。従ってこれらゆらぎ成分の性質を知る上でその空間スペクトルの検討が重要になる。そこで計算機上で様々なスペクトル分布とその結果生じる電流値の時間変化の様子を求めて実測値との比較を行った。実験としては白金電極上への定電位ステップによる銀の析出を取り上げた。溶液は１Ｍ $NaNO_3$に所定の$AgNO_3$を溶かしたものを用いた。実験用のセルは自然対流を出来るだけ抑えるように設計されたものを用いた。

【結果】　Fig.1,2 に反応由来の不安定ゆらぎのもつスペクトルと安定ゆらぎのスペクトルを時間を追って示した。Fig.3 はその時求まる電流時間曲線である。スペクトルの変化に伴って核生成電流が変化してゆく様子が示されている。

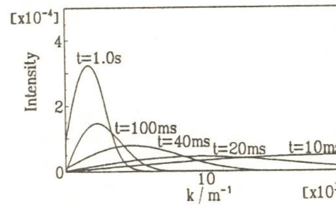


Fig.1 Power spectrum of unstable fluctuation

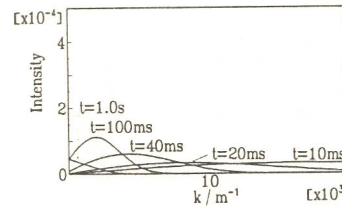


Fig.2 Power spectrum of stable fluctuation

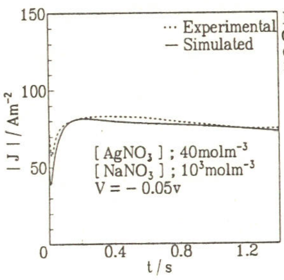


Fig.3 Observed and simulated current−time curve in Ag nucleation

1B19

核生成における非平衡ゆらぎスペクトルの表面形状への影響

（職業訓練大学校造形工学科）　○ 浅沼美紀，青柿良一

Effect of Non-Equilibrium Fluctuation on Nucleus Morphology

M.Asanuma, R.Aogaki　(The Institute of Vocational Training)

【目的】　溶液中では各構成粒子は熱運動により激しく運動しており、従って巨視的物理量は常に時間・空間的に変動する。この変動は電極系が非平衡状態にあると反応および物質移動によって増幅され、反応と物質移動自体を支配するようになる。これが非平衡ゆらぎであり、その基本成分は空間的な波の形をとることから、波長の逆数である波数と振幅の二乗との関係、つまりスペクトルによってその性質を表すことができる。

ここで取り上げている白金電極上への銀の核生成の場合にはその初期過程は反応律速となる為に、この時求まるゆらぎのスペクトルは界面状態の変化を敏感に反映したものとなる。即ち、表面エネルギー、adatom 濃度といった巨視的な表面物理量、さらには反応速度定数を変えることによってスペクトルの形が大きく変化することが予想される。そこでここでは上述のように白金電極上への銀の核生成に対して計算機により様々にスペクトルを変化させた場合の表面形状変化の様子を求めたので報告する。

【方法】　非平衡ゆらぎの種となる溶液中での粒子のランダムな運動に基づくゆらぎは計算機により乱数を発生させて求めた。この時の計算手順は Fig.1 に示すとおりである。またこの時のスペクトルは Fig.2 に示すようにがマックスウェル型をとると仮定してある。

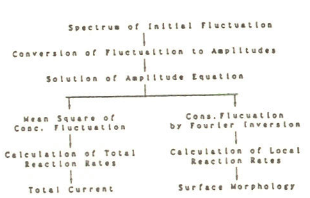


Fig.1 Flow chart of calculation

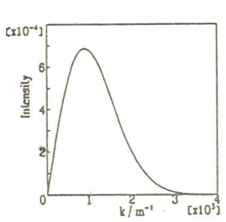


Fig.2 Initial spectrums of fluctuation

核生成では初期においては二次元核の成長による反応律速となるために、生じた非平衡ゆらぎは Fig.3 に示すようにはじめとは異なった形をとるようになる。この時表面形状は Fig.4 のようになる。

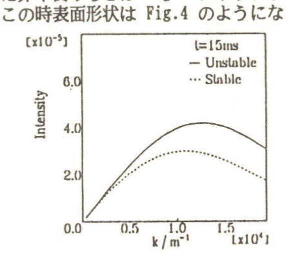


Fig.3 Spectrums of fluctuation after 15ms
u: unstable component
s: stable component

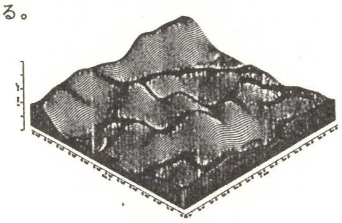


Fig.4 Surface form after 15ms

しかしながら、時間の経過とともに初期のスペクトルは Fig.5 のように低波数側にずれる。Fig.6 のように生じる二次元核の大きさが大きくなることがわかる。

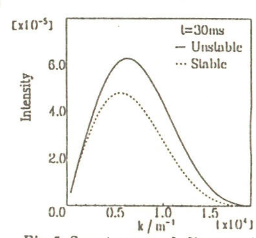


Fig.5 Spectrums of fluctuation after 30ms

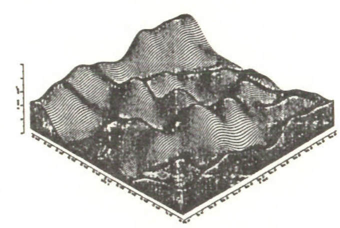


Fig.6 Surface form after 30ms

1B20

イオン／電子混合伝導性高分子中での電子移動反応

(上智大学理工学部)　○長坂秀昭、陸川政弘、讃井浩平、緒方直哉　(横浜国立大工学部)　渡辺正義

Electron Transfer Behavior between Fixed Redox Sites in Ion/Electron Mixed Conducting Polymers

H.Nagasaka, M.Rikukawa, K.Sanui, N.Ogata (Department of Chemistry, Sophia Univ.)　M.Watanabe,(Yokohama National Univ.)

１）イオン伝導性高分子中に、溶解あるいは化学修飾によって導入されたレドックス分子が、高分子バルク中でレドックス活性を示すことを見い出してきた。このレドックス反応に伴う可能な電荷輸送には、電極界面への拡散による機構、レドックス分子間の電子移動という２つの機構が考えられ、後者の機構で電荷輸送が起きる系は、イオン／電子混合伝導性高分子とみなすことができる。レドックス分子を溶解した系では電荷輸送にこの両方の機構が働くのに対し、化学修飾によって高分子鎖に固定した系では後者の機構だけによって電荷輸送が起こることをビニルフェロセン共重合体を用いて示してきた。本研究ではビニルフェロセンを用いた系と共に、フェロセンより自己電子交換速度定数の大きいフェノチアジン誘導体を共重合によってイオン伝導性高分子中に導入し、高分子バルク中での電子移動挙動について比較検討した。

２）共重合体の合成：図１にレドックス分子を固定したイオン伝導性高分子を示した。イオン伝導性モノマーとしてメタクリル酸ノナ（エチレンオキシド）モノメチルエーテルを用い、レドックス活性モノマーとしてビニルフェロセン、３－ビニル－Ｎ－メチルフェノチアジンを用い共重合させた。

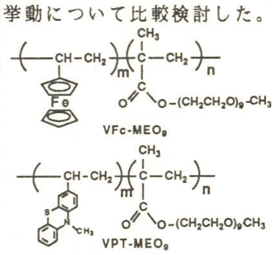


Fig.1 Structure of copolymers

電気化学測定：共重合体中のエチレンオキシドユニット（ＥＯ）に対して支持塩($LiClO_4$)をLi／ＥＯ＝1/30の比で共重合体と共にアセトニトリル中に溶解した。この溶液を微小電極（Pt,直径=10μm）上にキャストし、乾燥後サイクリックボルタンメトリー及びクロノアンペロメトリーを測定した。

３）電気化学的な電荷の輸送現象は、測定される見かけの拡散係数をＤとすると次式で表される。

$$D = D_{phys} + (1/6)\,k\,\delta^2 C \quad (1)$$

右辺第一項のD_{phys}はレドックス分子の拡散による寄与を示し、第二項目は電子交換速度定数ｋ、サイト間距離δ、レドックス分子の濃度Ｃで表されるレドックス分子間の電子移動による寄与を示している。図２にビニルフェロセン共重合体で測定されたＤのビニルフェロセン組成依存性を示す。フェロセンサイトが高分子鎖に固定されていることを反映し、Ｄの組成依存性はほぼ原点を通る直線となり(1)式を満足している。すなわちここで求められたＤは、電子移動の拡散係数に対応する。図３に示すＤの温度依存性は大きく、室温から１００℃の間で10^2倍変化し、かつその温度依存性はＷＬＦ型になった。このことは電子移動反応が高分子バルク中という特殊な環境下で生起しているために、ｋの温度依存性に、高分子鎖のダイナミクス変化が関与しているためと考えられる。さらに、ｋがフェロセンと比較し10^2倍程度大きなフェノチアジン誘導体の結果と比較することにより、高分子バルク中での電子移動挙動を議論する。

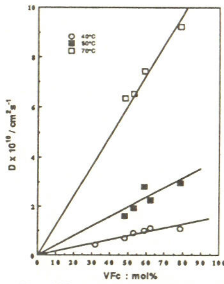


Fig. 2 VFc composition dependence of electron diffusion coefficient at various temperatures

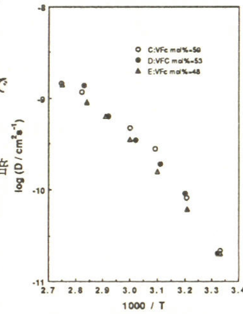


Fig.3 Temperature dependence of electron diffusion coefficient in P(VFc-MEO9)

特1B21　液液界面イオン移動過程の電気化学

京都大学　農学部　　垣内隆

Electrochemistry of Ion-transfer Processes Across the Interface Between Two Immiscible Electrolyte Solutions

T. KAKIUCHI (Kyoto University)

［目的］水と油の二つの相を横切るイオン移動は、イオンの溶媒抽出やイオン選択性電極など液膜を用いたイオンの分離・検出の基礎的過程として、また細胞膜のイオン透過のモデル系として重要であるばかりでなく、界面という不均一相を横切り、かつ脱溶媒和、溶媒和をともなうイオン移動過程であるから、イオンー溶媒相互作用の見地からそれ自身興味ある研究対象である。分極性油水界面を用いることにより油水界面におけるイオン移動を電気化学的に研究することができるようになり、このイオン移動過程についてこの約十年間にかなりの知見が蓄積されてきた。イオンの油水界面移動速度の電気化学的研究から見えてきたことを、われわれのグループの研究を中心に紹介する。

［方法］ニトロベンゼン／水界面を横切る一連のアンモニウムイオンおよび１価のアニオンの移動速度を交流インピーダンス法により測定し、イオン移動の見かけの標準速度定数（k_0）と見かけの移動係数を求めた[1-3]。

［結果］いずれのイオンについてもk_0は、25℃で0.1 cm s^{-1}程度であり、もちいた交流法の測定限界に近い。図１に四級アンモニウムイオンおよび１価アニオンのk_0のイオン半径依存性を示す[3]。界面を横切るイオン移動は均一溶媒中を横切るイオン移動と本質的には同じであると考えられる。図１は、界面を横切る移動の場合、テトラエチルアンモニウムイオンより大きなイオンではストークス則が成り立つが、より小さなイオンでは成り立たないことを示している。調べたアニオンについてもストークス則は成立しない。一連の４級アンモニウムイオンのWalden積は、種々の溶媒中でストークス則にほぼ従うから、図１の結果は、界面ではバルク相にくらべて誘電摩擦が大きいことを示唆している。さらに、(1)しらべたいずれのイオンについても $\log k_0$ vs. E プロットは、直線ではなく緩やかに上に凸である[1,3]、(2)標準イオン移動電位での移動係数は、すべてのイオンについて0.5±0.1である[1,3]、(3)イオン移動アドミッタンスの$\cot\phi$ vs. E プロットのピークは、Butler-Volmer型の電流電圧特性から予想されるよりも緩やかである[4]、(4)第二高調波の第１ピークにくらべ、第２ピークが常に高い[5]、などの油水界面イオン移動特有の振る舞いが見られた。

［考察］以上の結果は、界面を横切るイオン移動過程が、電子移動過程とは現象的にも区別されるものであることを示している。バルク相中でのイオン移動過程は、電子移動過程とは異なり、活性化過程ではないと考えられているから、上記の結果を説明するためにNernst-Planck式をベースにした新しいイオン移動モデルを提案した[6]。

界面にバルク相よりも粘度が高い厚さΔxの相が存在し、その中でのイオンの動きは、Nernst-Planck式に従うとする。さらに、この界面層の中では、イオンの静電ポテンシャルと標準化学ポテンシャルの和が距離に比例して変化するという、膜透過におけるGoldman式と同様の近似が使えるとすると

$$-J_i = \frac{D_i}{\Delta x}\left[\frac{ye^{y}}{\sinh y}c_i^{\mathrm{W}} - \frac{ye^{-y}}{\sinh y}c_i^{\mathrm{O}}\right]$$

なる電流ー電圧特性を得る。ここで

$$y = \frac{z_i F}{2RT}\left(\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\varphi - \Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\varphi_i^0\right)$$

であり、D_i は界面層中でのイオンの拡散係数、$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\varphi$ は二相間の内部電位差、$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\varphi_i^0$ は透過するイオンの標準イオン移動電位、c_i^{O} と c_i^{W} は油相と水相のイオンの界面濃度である。

この新しい電流ー電圧特性（仮にGoldman型と呼ぶ）は、上記の実験結果の主要な特徴を良く説明する。したがって、油水界面を横切るイオン移動過程は活性化過程を経ないと考えたほうが良さそうである。最近の、界面を横切るイオン移動の分子動力学計算の結果もこのことを支持している。

このモデルのもとでは、k_0の実験値よりΔx=1 nmと仮定すると、界面層中での１価のイオンの拡散係数は、バルク相中より500倍程度大きいことになる。ニトロベンゼンと接した水表面における水素結合性の構造形成が界面層の粘度と誘電摩擦の増加をもたらしている可能性が大きい。

電荷移動速度が効いてくる場合は、Bulter-Volmer型とGoldman型とで直流・交流特性など電気化学的挙動が違うから[7]、これを利用して電子移動反応とイオン移動反応とを実験的に区別できる可能性がある。このことは、油水界面での電荷移動反応のみならず、電極表面での電子移動反応機構の解析にも拡張して考えても良さそうである。

以上のように、Goldman型のモデルは実験結果をうまく説明するが、反応面を外部ヘルムホルツ面としたFrumkin型の二重層補正モデルは、k_0の支持塩濃度依存性を説明できないから[8]、イオン移動の律速段階を構成する界面層が界面の電気二重層の内部層と同じであるとすると、二重層効果の点では問題が残る。

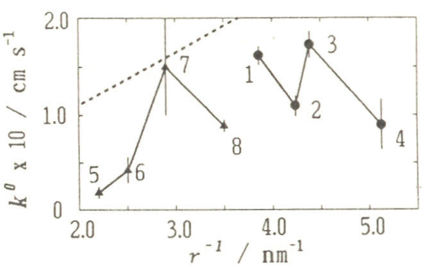


図１ Experimental values of apparent standard rate constant of ion transfer as a function of ionic radius for PF_6^- (point 1), ClO_4^- (point 2), BF_4^- (point 3) SCN^- (point 4), tetrabutylammonium ion (point 5), tetrapropylammonium ion (point 6), tetraethylammonium ion (point 7), and tetramethylammonium ion (point 8). The $k°$ values for tetraalkylammonium ions are taken from refs. 6 and 10. Vertical bars on the experimental points show the standard deviation. ------, theoretical prediction from Stokes' law.

[1] T.Kakiuchi, J.Noguchi, M.Kotani, and M.Senda, J. Electroanal. Chem., 296, 517-535 (1990).
[2] T.Kakiuchi and M.Senda, Coll. Czech. Chem. Comm., 56, 112-129 (1991).
[3] T.Kakiuchi, J.Noguchi, and M.Senda, J. Electroanal. Chem., 327, 63-71 (1992).
[4] T.Kakiuchi, J.Noguchi, and M.Senda, to be published.
[5] T.Kakiuchi, to be published.
[6] T.Kakiuchi, J. Electroanal. Chem., 322, 55-61 (1992).
[7] T.Kakiuchi, J. Electroanal. Chem., in press.
[8] T.Kakiuchi, J.Noguchi, and M.Senda, J. Electroanal. Chem., in press.

1B24　白金電極上のアルカンチオール単分子層：電気化学水晶振動子マイクロバランス法による検討

北海道大学理学部　○嶋津克明、八木一三、佐藤　縁、魚崎浩平

EQCM Study of Alkanethiol Monolayers on a Platinum Electrode.

Katsuaki Shimazu, Ichizo Yagi, Yukari Sato and Kohei Uosaki (Hokkaido Univ.)

１．安定で分子配列の制御された単分子層構築の方法としてセルフアセンブリング法が有効であり、多くの研究が行われている。しかし、同法は配列する分子と基板表面との化学結合に基づくため、用いられる基板の物質と配列分子の末端官能基（Head Group）の組み合わせは限定されている。最もよく研究されているアルカンチオールに対して用いられる基板はほとんど金に限られており、わずかに銀、銅が使用された報告があるだけである。我々も金電極上のフェロセニルアルカンチオール単分子層について報告してきた[1]。本研究では白金電極表面上のフェロセニルアルカンチオール単分子層構築を検討した。単分子層の安定性を金電極の場合と比較するとともに、末端のフェロセンの酸化還元に伴う物質移動を電気化学水晶振動子マイクロバランス（ＥＱＣＭ）法で評価した。

２．水晶振動子は白金を真空蒸着したATカット、5 MHzのものを用いた。周波数のノイズレベルは 0.1Hz以下であり、単分子層の現象を精度よく測定できる。テフロン製セル、SSCE参照電極を用いて電気化学測定を行った。

３．フェロセニルウンデカンチオールのヘキサン溶液を水素飽和させ、そこに白金つきの水晶振動子を浸して単分子層を構築した。この単分子層のサイクリックボルタムグラムと周波数応答を図に示した。水素の吸着波がまったく観測されないことから、白金表面はアルカンチオール単分子層で覆われ、白金の露出した欠陥がきわめて少ないと考えられる。フェロセンの酸化にともなう周波数減少から１Ｆあたり129gの質量増加があることがわかった。溶液中の過塩素酸イオンとイオン対を生成し、その時過塩素酸イオンが１分子程度の水をともなって移動していると解釈できる。これらの挙動は金電極の場合とほぼ同様であるが、単分子層の酸素に対する安定性は金より劣った。すなわち、空気飽和の水への含浸や正方向への電位走査で比較的容易に脱離した。この様に、白金を基板とすることで吸着水素波からパッキング状態を評価できるが、白金の酸素に対する親和性が高いため安定な単分子層を構築・保持するためには嫌気状態を保つ事が重要である。

1)Langumuir 7,1170(1991)など。

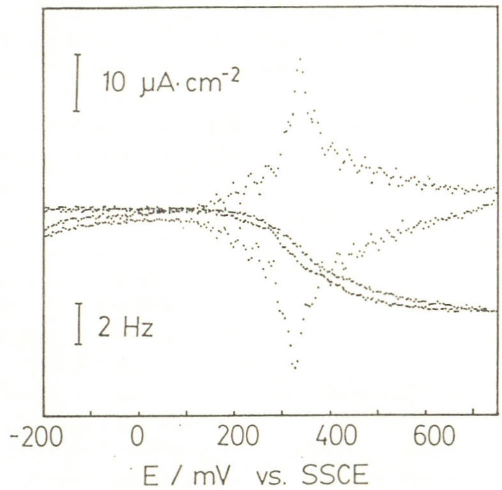


図　白金上のﾌｪﾛｾﾆﾙｳﾝﾃﾞｶﾝﾁｵｰﾙ単分子層のＥＱＣＭ応答。0.1M $HClO_4$、50mV/sec。

1B25　紫外・可視反射分光法による単分子吸着層の電子授受反応の速度論的解析

（横浜国大・工）　○相樂隆正、馮　志強、仁木克己

Electroreflectance Study of Kinetics of Electrode Reaction of Monolayers Adsorbed on Electrode Surface

Takamasa Sagara, Zhi-Qiang Feng, Katsumi Niki (Dept. of Phys. Chem., Yokohama Natl. Univ.)

目的　　電位変調－紫外・可視反射分光法（ＥＲ法）は、電極表面上に単分子層あるいはそれ以下で吸着した物質（酸化還元により吸収ｽﾍﾟｸﾄﾙが変化する物質）の電極反応に対して高い感度をもつ。ＥＲ応答をﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘのｼｸﾞﾅﾙとして用いるＥＲﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘの解析方法が確立できれば、ＥＲ法は、分子ﾚﾍﾞﾙで制御された電極表面上の超薄膜の電子移動過程を速度論的に理解するための強力な武器になる。電位変調を用いるＥＲ法は交流法の一つである。本研究では、ＥＲ法とｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽ法の同時適用による単分子層の電極反応の解析手法の確立を目指し、色素の単分子吸着層の電極反応の速度論的解析を試みた。

実験　　ｸﾞﾗｯｼｰｶｰﾎﾞﾝ（ＧＣ）等の電極上に吸着した色素（ﾒﾁﾚﾝﾌﾞﾙｰ等）の酸化還元電位においてｻｲﾝ波電位変調を用いてＥＲ応答と電流応答とを周波数の関数として同時測定した。参照極には飽和 KCl 中の銀／塩化銀電極、対極には白金黒化した白金網電極を用いた。本研究室で自作したＥＲ測定装置を用い、25°C においてｱﾙｺﾞﾝ雰囲気中で測定を行なった。

結果と考察　①理論：　溶液中に反応種が存在しない場合、電極／単分子吸着層／溶液界面の最も単純な等価回路は図１で与えられる。ＥＲ応答に対してﾘﾌﾚｸﾄﾐｯﾀﾝｽ（Reflectomittance：Y_A）を、（ΔＲ／Ｒ）＝$Y_A \cdot E_f$ で定義すると、Y_Aは、ＡｊY_f／ω と書ける（ΔR/R：ＥＲ応答、E_f：ﾌｧﾗﾃﾞｰ過程部分等価回路（図１の点線内）にかかる交流電圧、Ａ：還元体と酸化体の吸光係数の差に比例する定数、ｊ：虚数単位、Y_f：ﾌｧﾗﾃﾞｰ過程部分等価回路のｱﾄﾞﾐｯﾀﾝｽ、ω：角周波数）。電子移動速度定数（k_s）が非常に大きい場合、R_a（吸着種反応抵抗）は無視できるので、Y_A、E_fはR_s（溶液抵抗）、C_d（電気二重層容量）、およびC_a（吸着容量）によってのみ決まるため、k_sの下限のみが求められる。逆に、R_sが無視できる場合（吸着種の電子授受反応が遅い場合に相当）には、　k_s＝（ω／２）・（Real／Imag）　（１式）から k_sを決定できる。ここに、RealとImagは、それぞれ、酸化還元電位におけるＥＲ応答の実数部と虚数部の大きさである。後者の場合の理論は既に発表済みである[1]。実際の系は、多くの場合、上記の２つの場合の中間に相当すると考えられる。

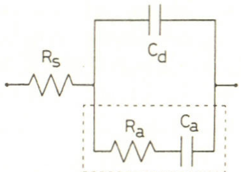


図１ 電極／単分子吸着層／溶液界面の等価回路

②実験結果：　ﾒﾁﾚﾝﾌﾞﾙｰを単分子層吸着したＧＣ電極のｱﾄﾞﾐｯﾀﾝｽ（Ｙ）およびＹ'$_A$＝（ΔＲ／Ｒ）／E_{ac}（E_{ac}は印加交流電圧）をωをﾊﾟﾗﾒｰﾀとして測定したところ、いずれも複素平面上にほぼ半円に近い軌跡を示したが、低周波数領域ではこの軌跡からずれた。半円部分で１式から計算したk_sはωに依存したことから、R_s、C_dのﾘﾌﾚｸﾄﾐｯﾀﾝｽへの影響をｱﾄﾞﾐｯﾀﾝｽと対応させて考慮する必要があることがわかった。一方、ﾍﾐﾝを単分子層吸着したＧＣ電極では、半円に相当する部分のピーク周波数はﾒﾁﾚﾝﾌﾞﾙｰの場合より低く、ﾍﾐﾝの反応がﾒﾁﾚﾝﾌﾞﾙｰよりも遅いことが示唆された。この関係は、ｸﾞﾗﾌｧｲﾄ電極とは逆である。解析の詳細は当日報告する。

参考文献　[1]　T. Sagara et al., *Langmuir*, 7 (1991) 1005.

1B26

Pd電極上に吸着したCOの赤外スペクトル ～水素吸収・脱離に伴うCOの吸着挙動～

（立教大学理学部） ○田中 晃、池澤泰成、高村 勉

IR Spectra of CO Adsorbed on a Pd Electrode Treated by Hydrogen Absorption-Desorption Procedure

A.Tanaka, Y.Ikezawa, T.Takamura (Rikkyo Univ.)

［目的］　金属電極／支持電解質界面における CO の吸着状態については、赤外反射分光法（IRAS）、電気化学的測定等により多くの研究が行なわれてきた。酸性溶液中において Pd 電極上に吸着した CO は IRAS により二座吸着の bridge 型が主吸着種であると報告されている。しかし、Pd 電極への水素吸収・脱離等の操作を行なった後、CO を電極表面に吸着させ IRA スペクトルを測定したところ、linear 型 CO と bridge 型 CO の赤外吸収の強度比が従来報告されているものとは大きく異なる現象が観測された。

そこで本研究は、再現性のあるこのような吸着状態を得るために、CO の吸着条件の検討を行なった。

［方法］　測定は偏光変調赤外反射分光法によって行なった。分光電気化学セルはテフロン製で、赤外線は CaF_2 の台形プリズムを通し 65°で入射させた。電極は直径 10 mmの多結晶性 Pd をアルミナで鏡面とし、超音波洗浄・水蒸気洗浄を行なった後に使用した。支持電解質には 1.0M $HClO_4$ を用い、N_2 ガスにて溶存ガスを脱気しつつ酸化還元サイクル（ORC）を行ない、電極表面の活性化をはかった。電極への水素吸収・脱離は電位を水素領域、二重層領域間をサイクル（0.1V／s）させることにより行ない、その後もう一度電位を水素領域にし水素を吸収させた。CO の吸着は CO ガスをセル内に 30 分導入することによって行なった。スペクトルの測定時には、電極をプリズム面に押さえつけた。

［結果］　通常の前処理及びその後電位を0.15V～0.40V(vs.SHE)間でサイクルさせ水素吸収・脱離を行ない、次にもう一度電位を 0.20 V にし水素を吸収させた Pd 電極上に吸着した CO の電位依存性 IRA スペクトルを Fig.1、Fig.2 に示す。これらの結果より水素吸収・脱離等の操作を行なった Pd 電極上に吸着した CO の linear 型と bridge 型の吸収強度の比が通常の前処理しか行なわなかった Pd 電極上のものと比較すると大きく異なっていることが分かる。また、Fig.2の IRA スペクトルより電位をアノード方向にするに従って linear 型 CO と bridge 型 CO の吸収強度の比率が徐々に変わっていくことも観測される。このような CO の吸着状態は Pd 電極中に吸収される水素の濃度や水素吸収・脱離等の操作と関わっているのでわないかと思われる。

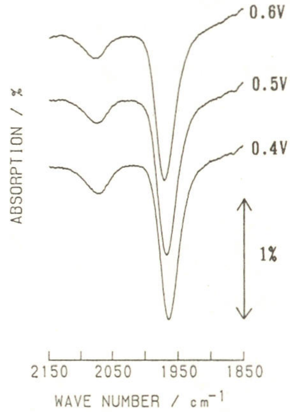


Fig.1 IR spectra of CO adsorbed on a Pd electrode after ordinary procedure

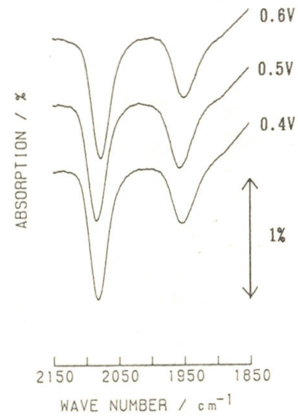


Fig.2 IR spectra of CO adsorbed on a Pd electrode after Hydrogen absorption-desorption procedure

1B27

多結晶金電極に吸着したチオールのＩＲＲＡＳスペクトルの電位による変化

北海道大学工学部 ○佐々木 健、石川 達雄

Potential Dependency of Infrared Reflection Absorption Spectra of Thiols Adsorbed on Gold Polycrystalline Electrodes

T. Sasaki, T. Ishikawa (Faculty of Eng., Hokkaido University)

【目 的】

赤外線その場測定法を用いると、電極上に単分子層として吸着した有機物の吸着状態、およびその電極電位による変化を、あるがままの状態で明らかにすることができる。それらは、分子機能性電極の作製、そのキャラクタリゼイション、ならびに新しい有機電極反応の創製などのためにきわめて有益な知見となりうる。　本報告では、 p-mercaptophenol (MP) および 4-methoxybenzenethiol(MBT)を多結晶金電極上に吸着させ、その電位を変えて、 FTIRRAS その場測定によって吸着状態の電位依存性を調べたので報告する。

【方 法】

試験槽は Kel-F 製であって、約 4 ml の溶液を導入できる。Kel-F に鋳込だ金板（Johnson Mattey 社 99.99%）を試験電極として、エメリー紙およびアルミナ粉末を用いて研磨して用いた。CaF_2 製 65 度のドーブプリズムを光学窓として用い、日本分光（株）社製　FTIR/8000 赤外分光器によって、 1000 ～ 2000 回のインターフェログラムの積算をおこないスペクトルを得た。MP 試験液は、3 回蒸留水で調製した 0.1 M $HClO_4$ 溶液に、市販の MP を溶解し 10 mM MP の 0.1 M $HClO_4$ 溶液として用いた。一方、MBT 溶液は、1 mM (4:1 CH_3CH_2OH : H_2O) として調製した。それぞれの有機物含有溶液を、あらかじめ洗浄処理してある試験電極に数分間接触させ、 MP あるいは MBT を電極表面に吸着させた。次に、 0.1 M $HClO_4$ 溶液で数回洗浄し、溶液中に残存している MP あるいは MBT をのぞいて電気化学的および光学的測定をおこなった。なお、照合電極として銀－塩化銀電極を用いた。

【結 果】

電位 0 V における吸着 MP のスペクトルには、ベンゼン環骨格振動に対応する1430から1600 cm^{-1}にわたる３本のピーク、C－O伸縮振動に対応する 1250 cm^{-1}近傍のピーク、さらにO－H変角振動と思われる 1370 cm^{-1}のピークが現た。550 mV までの電位領域では、骨格振動のバンドは変化しないけれども、C－O変角振動のピークは、22 cm^{-1}/V の割合で高波数側へシフトした。それ以上に分極するとベンゼン環骨格振動に対応するピークは徐々に消滅し、新たにC－C伸縮振動に対応すると思われる 1300 cm^{-1}のピークが現れた。800 mV 以上にすると炭酸ガスのピークが現れ、スペクトルがフラットに変化してゆく。これらのことから、MP は、550 mV を越えると酸化反応が起き、キノン形に変化し、800 mV を越えると二酸化炭素まで酸化されることがわかる。一方、550 mV までの電位域では、化学反応が起きずに、吸着状態に対する電位の影響現れ、C－O結合を強化するようである。一方、MBT は、1490-1590 cm^{-1}にベンゼン環骨格振動、1250-1300 cm^{-1} にC－O－C非対称伸縮振動が現れた。この場合は、1 V まで化学反応が起きずに電位の変化とともにC－O－C伸縮振動は 15 cm^{-1}/V の割合で高波数側へシフトした。また、MP と同様に、ベンゼン環骨格振動に由来するピークは変動しなかった。1 V を越えると二酸化炭素にまで酸化された。

特1B28

赤外・ラマン分光により観測された電極表面の構造とその性質

慶大理工・ 伊藤正時

Structures of electrode surfaces studied by infrared and Raman spectroscopies

M. Ito (Keio Univ.)

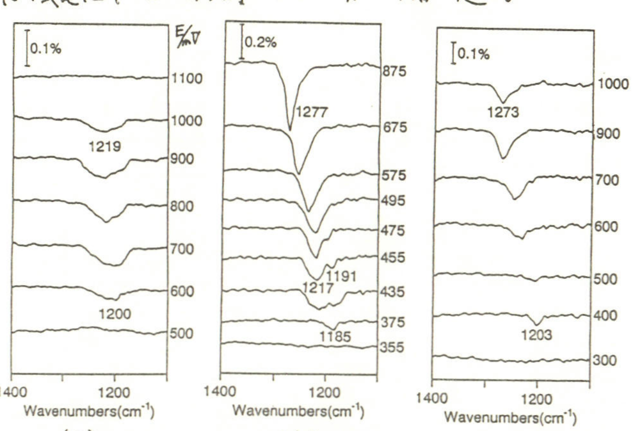
1. 目的

吸着化学種の示す振動スペクトルの強度、吸収帯の波数には非常に多くの情報が含まれている。加えて、光を用いた手法には溶液中における in-situ 測定が可能であるという最大の利点があり、吸着種や最表面原子配列、電気二重層の構造が電極電位の変化に、どの様に影響されるのかを分光学的に検証することができる。

2. 結果と考察

2-1 Pt(111)上に吸着した電解質アニオンの赤外分光

図(a)は Pt(111)表面に吸着した ClO_4^- の IRASスペクトルである。溶液中では $1120\,cm^{-1}$ に現われる赤外活性(ν_s: C_{3v})振動が $1200\sim1220\,cm^{-1}$ に見出される。この化学吸着した ClO_4^- は CVでシャープなスパイクの現われる 800 mVで一度強度が減少する。(b)は CVに現われるスパイク波(~450 mV)と IRASの関係を詳細に検討したものである。吸着 HSO_4^- には2種類の配向様式が考えられそれぞれ $1200\,cm^{-1}$ 帯の高波数バンドと低波数バンドに対応する。430 mVから 480 mVの間で後者が前者に変わる。表面選択率から観測された振動はいずれも C_{3v} 対称を持ち、ClO_4^- では 600 mV近くから、HSO_4^- では 370 mV位から単座で吸着し始める。スパイク波の現われる電位で、単座から3座に変化した後、1000 mV位から OH^- の吸着(酸化)により脱離することがわかった。HSO_4^- では正電位程、吸収の半値巾が狭くなり、非常に対称性よく吸着していることが予想される。以上の事は(c)のPbをUPDした表面でも確認された。HSO_4^- の吸着が始まる電位で Pbの第1脱離ピークが CVで観測される。又スパイク波近傍で強度変化(波数変化も)が起こる。Pt(110)表面では更に低電位(~200 mV)側から HSO_4^- の吸着が起る。

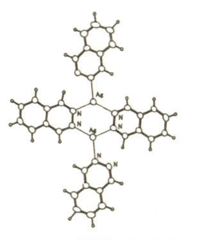


(a) ClO_4^-/Pt(111)　(b) HSO_4^-/Pt(111)　(c) HSO_4^-/Pb-Pt(111)

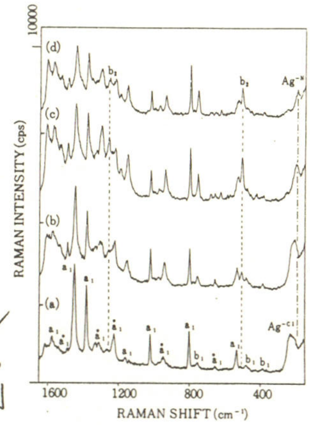
SNIFTIRS : background potential はいずれも 100 mV (v.s. NHE)

2-2 フタラジン−銀錯体, iMNT−銅錯体の分子構造と SERS

錯体中のフタラジンには、2種類の配位状態が存在する。窒素単座および二座配位である。一方、電極表面を高試料被覆率、低電解質アニオン被覆率の条件に調整し、SERSスペクトルを観測すると、502, $1257\,cm^{-1}$ に特異的なバンド(b_2)が見出された。これらは、分子が長軸を表面に立てて吸着したときに、表面選択率により強くなることが期待されるバンドである。これらのバンドを与えるフタラジンは窒素二座で、表面に分子の長軸を立てて配向した吸着種に起因する SERSバンドである。また、電気二重層内の電解質アニオン濃度が高い場合には、分子は単座配位しか出来ず、面に対して自由な傾きをとる結果、スペクトルは溶液類似の形状を示すことになる。

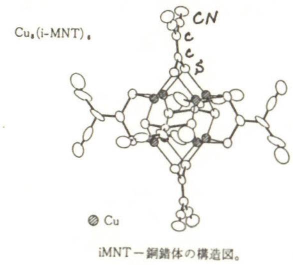


フタラジン−銀錯体の分子構造図。



銀電極上に吸着したフタラジンのSERSの電極電位依存性。0.01Mフタラジン+0.1M KCl 水溶液中で 514.5nm励起, (a) 0V, (b) −0.4V, (c) −0.7V, (d) −0.9V (Ag/AgCl) で観測。

下図の様に $iMNT^{2-}$ は S原子を介して Cu原子と結合していることが判明した。ナトリウム塩において非常に大きい低波数シフトが見られるのは、2⁻の電荷が完全に分子全体に広がった π軌道に入っており、これらのアニオンの HOMO は C=C 結合に関して反結合性であることを示している。銅錯体では、最も高い C=C 振動数が得られた。これは iMNTアニオンから Cuカチオンへの電子授与により、C=C 結合に関する反結合性が減少したためである。電位を正側に掃引することは、iMNT アニオン全体に非局在化した π電子軌道から、金属側へ電子を授与することになる。逆に電極電位を負に掃引することは、金属のフェルミ準位近傍の電子が、iMNT の C=C に関して反結合性を持つ軌道へ逆供与されることを促進する。このような電子の授受のために、C=C バンドが電位変化に伴って波数シフトを起こすことになる。



iMNT−銅錯体の構造図。

iMNTアニオンのC=C伸縮振動の振動数 (cm^{-1})

Na_2iMNT	1323
$[Cu_4(iMNT)_4]^{4-}$	1416
adsorbate on Cu electrode (SERS)	
−50mV	1423
−850mV	1380
[ethylene]	1623

1B31

Pt電極上に吸着したＣＯのFT-IRASスペクトル

（立教大理）○鳥羽賢一、池澤泰成、高村　勉
An FT-IRAS Investigation of CO Adsorbed on a Pt Electrode
K.Toriba, Y.Ikezawa, T.Takamura (Rikkyo Univ.)

１．目的　当研究室では、Pt電極上に吸着したＣＯの電気化学的及び分光学的測定により赤外反射分光法では観測されない吸着ＣＯ（ＲＡＳ不活性型ＣＯ）の存在の実証を試みてきた。そして、電位走査法と分散型分光器を用いた吸着ＣＯの赤外吸収強度の測定を同時に行い、その存在を示唆する結果を得ている。しかし、分散型分光器ではスペクトル測定に時間がかかるので波数を吸着ＣＯの赤外吸収ピーク波数に固定してその電極表面での反射強度変化を測定したが、これには電極電位や被覆率により吸着ＣＯの吸収ピーク波数がシフトするという問題がある。そこで、今回はフーリエ変換赤外分光光度計　ＦＴ－ＩＲ　を用いて赤外反射スペクトルの測定を行った。ＦＴ型分光器ではごく短時間でスペクトル測定ができ、波数シフトの問題はない。Pt電極上にＣＯを吸着させ、一定速度で電位を走査して吸着ＣＯを酸化脱離させながら、ＣＯの酸化電流と赤外スペクトルを同時に測定し、その結果について検討を行った。

２．方法　ＦＴ－ＩＲは JEOL JIR-5500(JUDSON MCT検出器装備)を用いた。電極は多結晶性で10mmφのPt板を機械研磨した後、超音波洗浄及び水蒸気洗浄を行って使用した。また、測定用セルはテフロン製で赤外窓にはＣａＦ$_2$プリズムを用いた。支持電解質溶液（1M $HClO_4$）中の溶存ガスをＮ$_2$ガスで脱気しながら、酸化還元サイクル（ＯＲＣ）により電極表面を活性化した。次にＣＯガスを導入し吸着させた後、Ｎ$_2$ガスで溶存ＣＯを脱気した。その後、電極をプリズムに押さえつけて測定を開始した。電位走査速度は１mＶs^{-1}、スペクトルは分解能４cm^{-1}、積算25回にて約21.5秒おきに測定した。

３．結果　電位走査による吸着ＣＯの酸化脱離中に測定した一連の赤外スペクトルをFig.1に、電流－電位曲線をFig.2に示す。これにはＣＯの酸化電流ピークが二つ観測されたが、このうち高電位側のピークIIは電極側面に吸着したＣＯによるものと考えられる。従って低電位側のピークＩと赤外吸収強度変化が対応するはずであるが、460mV付近から酸化電流が流れ始めて580mV付近でピークに達するまで赤外吸収強度は殆ど変化しておらず、また600mV付近で赤外吸収強度が０になった後にも電流が流れている。吸着ＣＯの酸化電流と赤外吸収強度が対応していないが、この結果はＲＡＳ不活性型ＣＯの存在を示唆している。

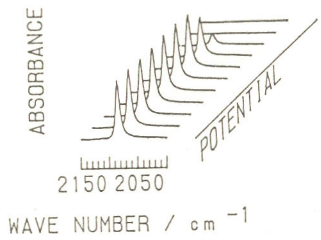


Fig. 1　FT-IR Spectra obtained for electrooxidation of adsorbed CO during a positive-going potential sweep at 1mVs^{-1}

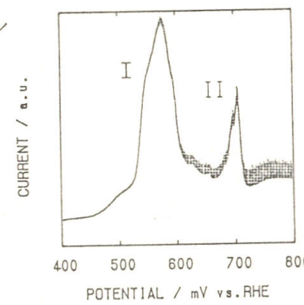


Fig. 2　Voltammogram for electrooxidation of adsorbed CO obtained simultaneously with the spectral data of Fig.1

1B32

in-situ FTIRによるリン酸緩衝溶液中でのPt電極上へのCOおよびCO_2の吸着挙動

北海道大学触媒化学研究センター　○田口　哲，荒又明子，大森唯義，延与三知夫
The study of adsorbed CO and CO_2 on Pt electrode in phosphate buffer solution
by means of in-situ FTIR spectroscopy.
S.Taguchi, A.Aramata, T.Ohmori and M.Enyo (Catalysis Research Center, Hokkaido Univ.)

【緒言】Pt電極上に吸着したreduced CO_2はこれまで数多く研究されてきたが、研究者あるいは実験方法により-CO, -COH, -COOHと異なった吸着種が結論されている。in-situ赤外分光法によってもreduced CO_2[1]は調べられており、linearおよびbridged COとして吸着していると報告されている。本研究ではin-situ FTIRによりPt上に吸着したCOとreduced CO_2とを比較検討した。

【実験】Pt電極は都市ガス－酸素フレーム中でアニールし、すばやく純水中でクエンチしさらにセルに移し使用した。溶液はリン酸緩衝溶液（pH=6.4）を用いた。赤外分光測定には液体窒素温度に冷却したMCTディテクターを外づけしたPerkin-Elmer1720Xを用いた。IR窓にはZnSeを使用した。空気中の水蒸気および炭酸ガスの影響を避けるために、定流速の窒素ガスで分光器内の空気をパージした。スペクトルは、吸着種が完全に酸化されている0.7V(vs.RHE)との差スペクトルで表した。電位はRHE基準で表している。

【結果】Fig.1に0.05Vで吸着したCOのIRスペクトルを示す。1854cm^{-1}および2050cm^{-1}に吸収がみられる。前者はASV(Anodic stripping voltammograms Fig.2)でのプレウエーブの電流が流れ始めた電位（0.2V）で吸収強度が落ちるのに対し、後者はメインピークの電流が流れ始めた電位（0.4V）で吸収強度が落ちている。以上の結果より、プレウエーブは1854cm^{-1}に吸収を持つ吸着種、メインピークは2050cm^{-1}に吸収を持つ吸着種であると結論される。これらは、bridgedおよびlinear COとして同定されている吸収である。そこで、プレウエーブにある吸着種のみを酸化し、この吸着種の酸化により回復した水素波からeps(electrons per site)を求めたところ約4という値が得られた。このプレウエーブがbridged COによるものとするとepsは1にならなければならない。したがって、このプレウエーブでは何らかの形で水素も関与していると考えられる。次に、0.05Vでreduced-CO_2を生成（θ=0.95）、さらに同じ電位でCOを導入した。reduced-CO_2のみを生成させた場合、ASVではメインピークのみが見られプレウエーブは見られないが、この場合はプレウエーブが見られた(Fig.2)。0.05Vにおけるreduced-CO_2のみのIRスペクトルは1842cm^{-1}に弱い吸収が、2044cm^{-1}に強い吸収がある。一方、このreduced-CO_2＋COの場合、0.05Vで1916cm^{-1}と2050cm^{-1}に吸収がみられる(Fig.3)。1916cm^{-1}の吸収はプレウエーブに相当するものと考えられるが、先ほどのCOのみの場合に比べて74cm^{-1}も高波数側にシフトした。この高波数側へのシフトはC-O間の結合強度の増大、したがってM-C間の結合強度の減少によるものと考えられ、それはASVでのプレウエーブが低電位側にシフトとしている結果(Fig.2)とも一致している。このシフトの原因の詳細は不明であるがメインピークに相当する吸着種がCOかreduced-CO_2かでプレウエーブに相当する吸着種との相互作用の仕方、あるいは程度が異なっていることが考えられる。

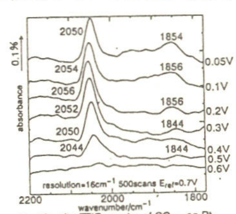


Fig.1 in-situ FTIR spectra of CO_{ads} on Pt electrode in phosphate buffer solution.

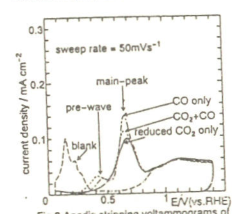


Fig.2 Anodic stripping voltammograms of reduced CO_2 and CO. E_{ads}=0.05V

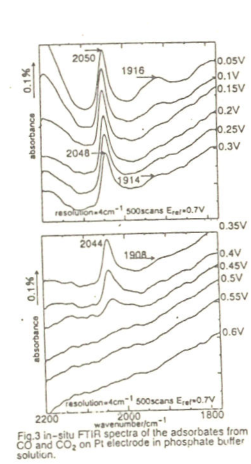


Fig.3 in-situ FTIR spectra of the adsorbates from CO and CO_2 on Pt electrode in phosphate buffer solution.

1)H.Huang, C.Fierro, D.Scherson and E.B.Yeager Langmuir 1991, 7, 1154

1B33　　Ｆｅ電極に吸着したＣＯの赤外分光法による測定

（千葉大学工学部，北海道大学触媒化学研究センター）　○古賀　修，山崎裕規，堀　善夫，荒又明子，延与三知夫

Infrared spectroscopic studies of CO adsorbed on an Fe electrode.

O. Koga*, H. Yamazaki*, Y. Hori*, A. Aramata**, and M. Enyo** (*Chiba Univ., **Hokkaido Univ.)

１．目的　　COはFe電極上で還元され，CH4，C2H6等を生成する．その電流効率は約10%に達する．また，CO雰囲気下では，Fe電極の水素発生は抑制される．CO吸着種が電極表面に存在し，それ自体が還元されると同時に水素発生を抑制していると考えられる．本報告では，Fe電極上のCO還元における吸着種を赤外分光反射法を用いて測定した結果を述べる．

２．実験　　99.9%のFeを板状に切り出して電極とし，アセトン脱脂後，硝酸－エタノール溶液あるいは濃リン酸溶液でエッチングを行った．リン酸緩衝液を実験条件下でpH6.8になるように調製し，予備電解の後用いた．N2，CO雰囲気下で電気化学的測定と赤外反射スペクトル測定を行った．CaF2窓付きセルを用い，65°の入射角で赤外光を電極に照射した．断わらなければp偏光した赤外光を用いている．赤外分光装置は日本電子FTIR 6000を用いた．

３．結果　　図１にN2とCO雰囲気でのボルタンメトリーを示す．還元電流はCO雰囲気においても主に水素生成によるものである．CO下においてカソードスキャンを行うと，N2下に比較して電流の立ち上がりは約0.2 V負方向にずれ，水素生成が阻害されている．一方，N2雰囲気でアノードスキャンを行うと，-0.6 V vs SHE付近からFeの酸化電流が見られるが，CO下ではこの電流は著しく減少する．-0.3 V付近でアノード電流が流れはじめるが，これはCOの酸化によるものであろう．この時Feも同時に酸化されると考えられる．このようにCO雰囲気下では，CO吸着種によって水素の発生とFeの酸化が抑制される．

Fe電極表面の赤外反射スペクトルをCO雰囲気下で測定した．その結果を図２（ａ），（ｂ）に示す．ここでは-0.8 Vでの反射スペクトルを基準として-0.4 V，-0.7 Vで測定した結果を示す(SNIFTIRS)．赤外吸収ピークは電位に対応してシフトする(-0.4 V:1990 cm-1，-0.7 V:1973 cm-1)．ｓ偏光を参照光として測定したところ各電位でほぼ同じ位置に吸収ピークを得た．一方吸着COの赤外吸収は2000cm-1付近にあることが知られている．以上により，CO雰囲気下ではFe電極上にCO吸着種が存在することが確認された．

[参考文献]電化59 499 (1991)

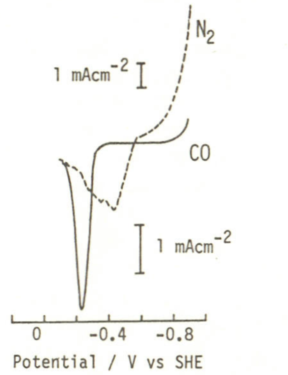


図1．N2(---)，CO(——)雰囲気におけるFe電極のボルタンメトリー

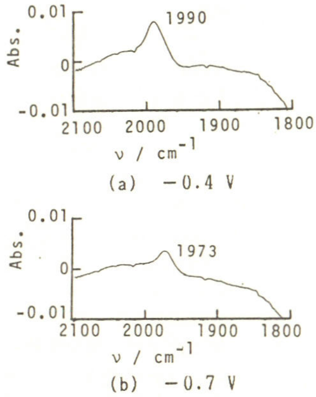


図2．Fe上の吸着種の赤外スペクトル(－0.8V基準)

1B34　　# 銅及び銀電極表面に吸着した一酸化炭素の赤外分光

慶大理工・○小笠原寛人、犬飼潤治、伊藤正時

Infrared Study of Carbon Monoxide Adsorbed on Copper and Silver Electrode Surfaces

H. Ogasawara, J. Inukai and M. Ito (Keio Univ.)

目的

CO_2電解還元反応では中間種としてCOが推定されている。そこで、本研究では炭化水素生成に活性な銅電極と不活性な銀電極についてCOの吸着状態を分光学的に明らかにすること、およびCO_2電解還元反応の中間種としてのCOの検出を試みた。

方法

白金電極に銅または銀を硫酸ナトリウム水溶液中で数層電析して清浄な電極を作成した。i)銅および銀電極にCOが吸着することを明らかにするために、-600 mVでCOを吸着させた後、電位を100 mVステップで貴に掃引しながらIRスペクトルを測定した。ii)CO_2の電解還元反応の際の中間種を明らかにするために、-1000 mV(vs. NHE)でCO_2を５分間電極に吹き付けて反応を行った後、-500 mVを参照電位としSNIFTIRS測定をした。

結果

i)では銅および銀電極ともに2000 cm^{-1}付近にon-top COの吸収が観測された。また、銅電極では2100 cm^{-1}付近にも吸着COの吸収が観測された。ii)では銅、銀電極ともに≈1950から≈2000 cm^{-1}付近に0.03~0.07%の微弱な吸収が観測された。さらに、銅電極では≈1530 cm^{-1}に吸着CO_3^{2-}の吸収が観測され、二座で吸着していると推定される。これらの結果からCO_2電解還元の機構について検討する。

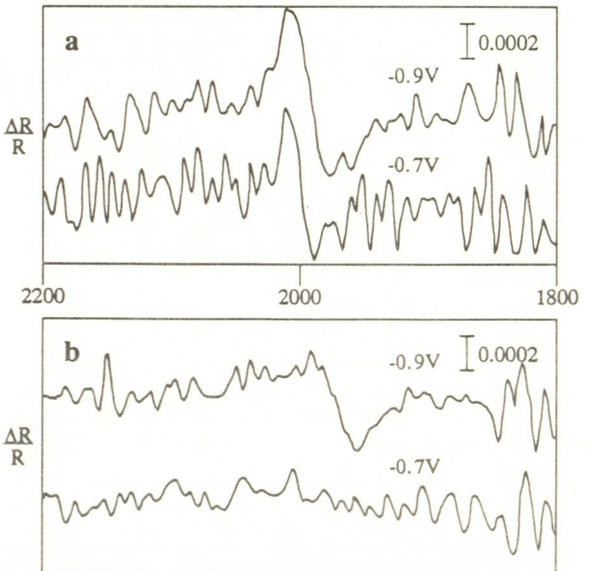


図1　a)銅電極表面にCO_2還元で生じた吸着COのSNIFTIRS
b)銀電極表面にCO_2還元で生じた吸着COのSNIFTIRS

2B01　Ｎｉ電極によるＣＯ2とＣＯの電解還元の赤外分光法的研究

（千葉大学工学部，北海道大学触媒化学研究センター）　○古賀　修，山崎裕規，堀　善夫，荒又明子，延与三知夫

Infrared spectroscopic studies of electrochemical reduction of CO2 and CO at an Ni electrode.

O. Koga*, H. Yamazaki*, Y. Hori*, A. Aramata**, and M. Enyo** (*Chiba Univ., **Hokkaido Univ.)

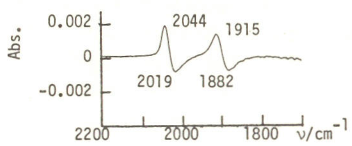
１．目的　CO2あるいはCOをNi電極上で還元すると，CH4，C2H4，C2H6などの炭化水素が生じる．炭化水素類生成の電流効率は数％にとどまるものの，NiはCuの次に活性が高い電極金属である．我々はこの反応の中間種について検討を行ってきたが，すでに電気化学的測定によって，Cu電極およびNi電極ともに吸着CO種が炭化水素類に至る中間種であることを明かにした．本報告では赤外分光反射法を用いて，Ni電極の表面吸着種を測定した結果を述べる．

２．実験　99.99%のNiを板状に切り出して電極とし，アセトン脱脂後，電解研磨を行った．リン酸緩衝液を実験条件下でpH6.8になるように調製し，測定前に予備電解を行った．N2,CO,CO2雰囲気下で電気化学的測定と赤外反射スペクトル測定を行った．赤外分光系は前講演（１Ｂ３３）に準ずる．

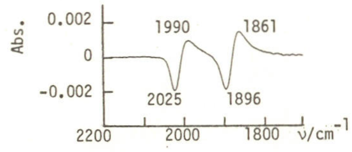
３．結果　Ni電極を-0.4 V vs SHEに維持してCOを吸着させた後，雰囲気をN2に変えた．不可逆的にCOが吸着していることを電気化学的に確認した後，赤外スペクトルを測定した．-0.4 Vでの反射スペクトルを基準として，種々の電位での測定結果を吸光度で表現した(SNIFTIRS)．図１(a),(b)に-0.1 Vと-0.8 Vで行った結果を示す．また，CO2雰囲気下で-1.2 Vに電位を走査し，還元種が生成した後，スペクトル測定を行った．結果を図２に示す．上向きのピークは測定電位での吸着種のピークを，下向きのピークは基準電位(-0.4V)での吸着種のピークを示す．図１，２のいずれにおいても，2000 cm-1付近と，1800 cm-1付近にピークが見られる．2000 cm-1付近のピークはlinear CO，1800 cm-1付近のピークはbridged COに帰属される．CO2還元種のスペクトルが，吸着COと類似していることから，CO2還元でCO吸着種が生成することが，赤外分光法によって明かである．図１(b)と図２のピークの位置，高さが一致しないことは，COの被覆率が異なることによるものと推定される．また，吸着COの種々の電極電位によるスペクトル測定結果から，linear CO，bridged COともに電位によるピークシフトは 50～70 cm-1/Vであった．

［参考文献］

Elecrochim.Acta 35 1777 (1990)



(a)　－0.1 V



(b)　－0.8 V

図1.Ｎｉ電極上のＣＯ吸着種の赤外スペクトル(－0.4V基準)

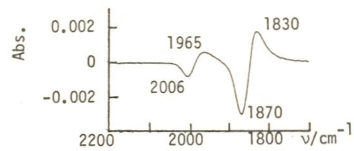


図2.Ｎｉ電極上のＣＯ2還元種の赤スペクトル(－0.8 V.　－0.4 V基準)

2B02　**PdおよびRhを電析したPt(111)およびPt(100)電極表面上のCOのIRAS**

慶大理工·○犬飼潤治、伊藤正時

IRAS of CO adsorbed on Pt(111) and Pt(100) electrodes electrochemically modified by Pd and Rh

Junji Inukai and Masatoki Ito (Keio University)

［序］Pt(111)およびPt(100)単結晶電極上にPdおよびRhを電気化学的に単層以下で修飾して得られた表面のキャラクタリゼーションを、IRAS、CV（サイクリックボルタモグラム）により行い、電析の過程を考察した。

［実験］PdあるいはRhイオンを$1x10^{-4}$ M 含む1N H_2SO_4 水溶液を用いて、アニール·クエンチ法で作製した白金電極表面上にそれぞれの金属を電析させた。1N H_2SO_4 溶液中で、CVの測定、あるいは赤外セルに移動してCO飽和吸着後、IRASの測定を行った。以下電位は水素基準で示す。

［結果と考察］図１(a)はPd-freeなPt(100)電極、(b)～(d)は、Pd電析過程のPt(100)電極のCVである。0.37Vのピークが減少し、0.1Vに新しいピークが現れた。図２(a)～(d)はこのCVに対応するPd修飾電極の0.1 VにおけるIRAS、(e)はPd(100)電極のIRASである。電着のごく初期において、Pd(100)上COのbridge種に対応すると思われる吸収が$1940cm^{-1}$に現れ、以後ほとんど波数変化を示さずに成長した。一方、Pt(100)上の$2059cm^{-1}$のon-top、および$1895cm^{-1}$のthree-foldは、$1940cm^{-1}$の成長につれ減少し、0.1Vのピークが最大となる(d)で消滅した。Pd電着のごく初期にすでにPd(100)上COのbridge種と思われる吸収が存在し、またこれが電着を進めることによってもほとんど波数変化を示さないことは、吸着Pdが電着初期より２次元の島成長をし、これがPt表面を被っていくというモデルを与える。また、修飾表面上の各Pt、Pdサイトに吸着したCOの波数シフトが、それぞれの単独表面上での値と一致することはtop layerにおけるPdおよびPtの電子状態が、それぞれ元の金属と変わらないことを示唆する。類似の結果は、Pt(111)電極、およびRhの電析についても得られ、同様の現象が起こっていると考えられる。

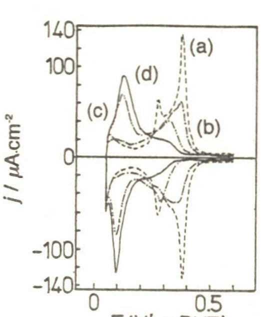


図１、Pd修飾過程のPt(100)表面のCV.
(a)Pd-free Pt(100)、(b)0.37Vピーク減少(c) 0.1Vピーク成長、(d)0.1Vピーク最大

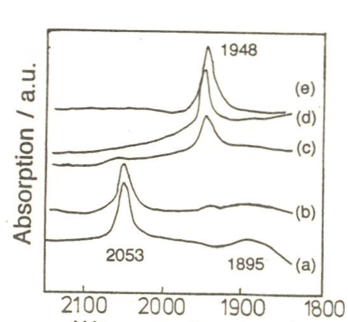


図２、Pd修飾Pt(100)表面上に吸着したCOのIRAS.
CO導入及び測定は、0.1V.
(a)～(d)は、図１の結果に対応、(e)は、Pd(100)単結晶電極

2B03 金及び銅電極表面に吸着したp-nitrothiophenol,p-aminothiophenol Redox系の振動分光

慶大・理工 ○末岡孝章、犬飼潤治、伊藤正時

Vibrational study of p-nitrothiophenol and p-aminothiophenol adsorbed on Au and Cu electrode surfaces

T.Sueoka,J.Inukai and M.Ito (Keio Univ.)

目的：標記の化合物のredox反応を赤外ラマン分光法により検討することを目的とした。まずp-nitrothiophenolの吸着状態をnon-SERSで確認した。次いで、還元反応生成物のSERSを測定した。

方法：non-SERSの測定では、anneal-quench法により原子レベルで平滑なAu(111)を作製した後、モノレイヤーのp-nitrothiphenolを吸着させた。励起光はAr^+レーザー（波長514.5nm、出力500mW）、検出器はCCDを用いて測定した。SERSの測定では、表面を荒したAu多結晶を用い、同様の方法で試料を吸着させた。励起光は色素レーザー（波長650nm、出力100mW）、検出器はPTMを用い、電位をステップ的に変化させながら（0～-1000mV、v.s.Ag/AgCl)スペクトルを測定した。

結果：Fig.1に示したようにp-nitrothiophenolのnon-SERSからは、1080cm^{-1}近傍にベンゼン環の振動が観測された。この波数は固体のp-nitrothiophenolの1102cm^{-1}より20cm^{-1}低波数シフトしており、SよりP偏光で強く現れる。これよりthiolのHが解離して金原子と結合を生じ、分子面を立てて吸着していることが考えられる。Au多結晶電極表面に吸着したp-nitrothiophenolのSERSスペクトルの電位による変化をFig.2に示す。この図より、ニトロ基が電気化学的に還元されていることが分かる。現在4-aminothiophenolの酸化反応に関するSERSやIRASによる測定を進めている。

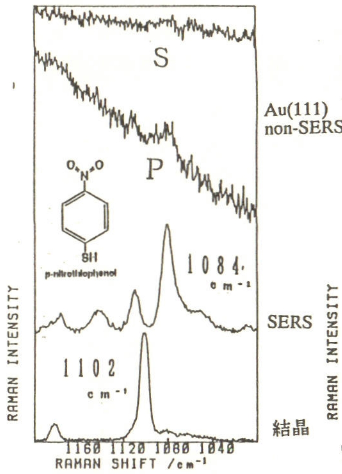


Fig.1 p-nitrothiophenolのnon-SERS、SERS、結晶のスペクトル

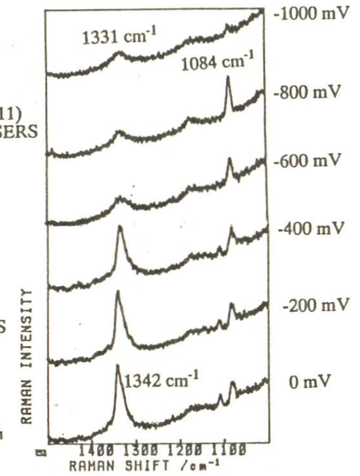


Fig.2 Au表面に吸着したp-nitrothiophenolのSERSの電位変化

2B04 高感度反射吸収赤外分光法その場測定によるチオ尿素の吸着挙動の検討

北海道大学工学部 ○佐々木 健、 石川 達雄

In situ Infrared Reflection Absorption Spectroscopic Investigation of Adsorption Behavior of Thiourea

T. Sasaki, T. Ishikawa (Faculty of Eng., Hokkaido University)

【目 的】

金属上に吸着した有機物が、金属の電析あるいは溶解に対して、きわめて大きな影響を与えることは経験的に知られている。しかし、その働きは必ずしも明らかではない。このために、赤外線を用いたその場測定によって、それら有機物の吸着状態、その電位変化を明らかにできれば、有機物の働きをミクロに明らかにすることができ、きわめて有効な知見となりうる。まず、初歩的な知見をえるために、吸着剤の例として、比較的挙動が明らかと思われるチオ尿素を取り上げた。すなわち、チオ尿素は、重金属の塩と安定な錯体をつくったり、硫黄を介して金属に強く吸着することがよく知られている。本報告では、チオ尿素を多結晶金電極、および鉄電極上に吸着させ、その吸着状態の電位依存性を、FTIRRAS その場測定によって調べたので報告する。

【方 法】

試験電極として、Kel-F に鋳込だ金板、および鉄板（Johnson Mattey 社 99.99%）をエメリー紙、アルミナ粉末を用いて研磨し、鏡面仕上げして用いた。光学窓として CaF_2 製の 65 度のドーブプリズムを用いた。赤外線分光器は日本分光（株）社製 FTIR/8000 であって、1000～2000 回の積算をおこないスペクトルを得た。金電極に対して、3 回蒸留水を用いて調製した 0.1 M $HClO_4$ 溶液に、チオ尿素（和光純薬、特級）を溶解し 5 mM の試験液を調製して用いた。あらかじめ洗浄処理してある試験電極を、溶液に数分間接触させ、チオ尿素を電極表面に吸着させた。次に、 0.1 M $HClO_4$ 溶液で数回洗浄し、溶液中に残存している チオ尿素をのぞいて光学的測定をおこなった。まず基準溶液 0.1 M $HClO_4$ 溶液のスペクトルを照合スペクトルとして、吸着したチオ尿素のスペクトル測定し、次に、電位を変化させて吸着状態の電位依存性を調べた。なお、照合電極として銀－塩化銀電極を用いた。

【結 果】

結晶状態のチオ尿素は、3000-3300 cm^{-1} にN－H伸縮振動、1600 cm^{-1}近傍に－NH_2変角振動、1450 cm^{-1} 近傍にN－C－N、C＝N骨格振動を示す。多結晶金電極に吸着したチオ尿素は、1600 cm^{-1}近傍の変角振動に対応するバンドは比較的強く現れるが、1450 cm^{-1}近傍の骨格振動はきわめて低いピークを与える。これは、吸着によりC＝S結合が弱められ、C－N結合が相対的に強められたためと考えられる。電位を貴の方向に変化させると1600 cm^{-1} のピークはよりブロードになり二つのピークに分裂してゆくようである。一方、1450 cm^{-1}のものは変わらない。 1 V 以上の電位域では二酸化炭素のピークが現れ、スペクトルは時間と共にフラットになって行く。すなわち、この電位域では、チオ尿素は二酸化炭素まで酸化されることがわかる。鉄電極上に吸着したチオ尿素の測定結果もあわせて報告する予定である。

2B05

in-situFTIRによる白金単結晶上のアニオン吸着

(北海道大学理学部化学科) ○葉　深、喜多英明、荒又明子

in-situFTIR Studies of Anion Adsorption on Pt Single Crystal Electrodes

S. Ye, H. Kita and A. Aramata (Hokkaido Univ.)

[目的] 本研究では、白金単結晶電極におけるアニオン吸着の検出に用いられるIR測定の測定条件を吟味し、水素波との関連を明らかにすることを目的とした。

[実験] 白金単結晶電極はClavilier法で作製された。赤外分光測定はPerkin-Elmer1720XによりZnSe窓を用いin-situで行われた。リン酸緩衝液を支持電解質として用いた。電気化学的測定は通常の手法によるものである。電位はすべてRHEに対するものである。

[結果] 白金単結晶電極における強吸着水素は溶液のpHとアニオンによって大きく変わる[1]。例えばPt(111)の場合、酸中で観測される0.4V付近の強吸着水素は、pHの増加とともに正方向へシフトし、pH7付近から二つのピークにスプリットし、さらにpHが11を越えると、大きな一つの可逆波$P_{O,1}$となって、0.76Vに現れる。吸着電気量は、酸中でmonolayer量であるが、アルカリ中では、monolayer量より上回る。$P_{O,1}$は、吸着水素と若干の吸着酸素種が含まれていると考えられる。

図1にpH11.7のリン酸塩緩衝液で観測されたPO_4^{3-}とHPO_4^{2-}の赤外スペクトル強度の電位依存性を示す。約0.7V付近からPO_4^{3-}の強度が減少し始め、代わりにHPO_4^{2-}の強度が増加し始める。この変化がおこる電位は$P_{O,1}$(0.76V)とよく対応している。このことは、吸着水素から生じた水素イオンが電極近傍のPO_4^{3-}に捕獲されていることを意味する。したがって、観測されたスペクトルは、吸着種ではなく電極の極く近傍に存在する化学種を検出している可能性がある[2]。生じたH^+の捕獲を目的として、微量のPO_4^{3-}を含む濃いアルカリ溶液中(1M KOH)で、SNIFTIRS法により測定を行った。その結果、いままでとまったく異なったスペクトルが観測された（図2)。ピークの電位依存性も認められたことから、吸着種の検出には実験条件の設定が極めて重要であることがわかった。

Figure1:Potential dependence of the bands for the phosphate species at Pt(111). pH=11.7.

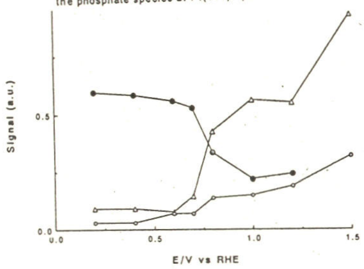
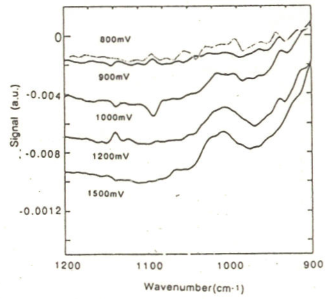


Figure 2: FTIR Spectrum in 1mM Phosphate + 1M KOH.



[1] S. Ye, H. Kita and A. Aramata, J. Electroanal. Chem., in press
[2] T. Iwasita, F. C. Nart and H. Polligkeit, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 95(1991)638

2B06

表面増強赤外分光法とその電極系への応用

（東北大学工学部）吉井克昌、安宅憲一、○大澤雅俊

Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy and Its Application to Electrochemistry

K. Yoshii, K. Ataka and M. Osawa (Tohoku Univ.)

1．はじめに　赤外分光は、電極表面のin situ測定法として有力な手段の一つである。これまでの研究では主として外部反射法が用いられてきたが、電解液による強い赤外吸収を避けるために、電極と窓板との間の電解液層を数μmに薄くする必要がある。このため、反応種の拡散が妨げられるといった、電気化学的な問題を抱えている。図1に示したような内部反射(ATR)法を用いれば、こうした問題は解決できる。また、表面増強赤外吸収(SEIRA)現象によって、吸着分子の赤外吸収が、外部反射法よりも10倍程度高感度に測定できる。本研究では、SEIRAの機構と、電極系への応用について検討した。

2．実　験　半円筒型Geプリズムの底面にAgあるいはAu薄膜（5-20nm）を真空蒸着し、これを作用極とした。膜厚は、QCMで測定した。赤外光はプリズム側から入射角60°で入射し、全反射光を測定した。

3．結　果　蒸着金属薄膜は、20nm程度の微粒子から成る不連続膜、あるいは、表面に同程度の微粒子が存在する膜であった。これら金属微粒子は、可視から赤外域にわたって、プラズマ共鳴によるブロードなバックグラウンド吸収を示した。プラズマ共鳴の励起によって微粒子表面に強い電場が生じることは理論的に明らかにされており、これが吸着分子のSEIRAの主因であると考えられる。

以上の知見を基に、図2に模式的に示した機構を考え、理論解析を行った。すなわち、金属微粒子に赤外線を照射すると、プラズマ共鳴励起によって分極が生じる。この微粒子内の分極は、表面に存在する分子振動によって変調されるので、分子振動の周波数で金属の光学的性質（透過率）が変化する。モデル計算によれば、金属微粒子が扁平な楕円であれば、表面分子の吸収が数十倍強く観測されることがわかった。

吸収増大に寄与するのは、金属表面から数分子層程度の距離にある分子に限られ、また、電解液側に浸みだすエバネセント波は金属膜によって大きく減衰するので、電解液ならびに溶存分子による吸収妨害なしに、電極表面だけを選択的、かつ高感度に観測できる。これは、外部反射法にない性質で、電気化学の一手段として有望である。

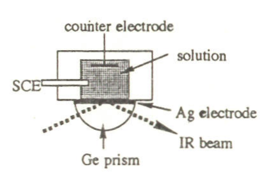


図1．SEIRA用電解セル

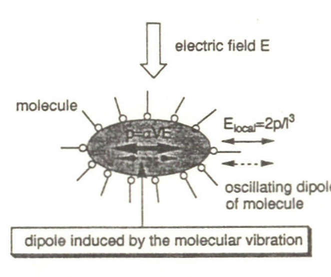


図2．SEIRAの理論モデル

2B07 **全反射赤外分光法を利用したH末端修飾Si(111)単結晶電極表面の研究**

慶大理工・○中村雅紀、犬飼潤治、伊藤正時

IR-ATR Study of Hydrogen-Terminated Si(111) Electrode Surface

M.Nakamura, J.Inukai and M.Ito (Keio Univ.)

目的 シリコンウェハを希釈HF溶液あるいは緩衝HF溶液で処理することにより、シリコン表面の未結合手を水素によって終端できることが数々の実験により報告されている。しかし、そのほとんどが超高真空下で行われたものであり、本研究のように水溶液中で行われた実験はほとんどない。本研究では、水溶液中で実験を行う上でのメリットとしてシリコンを電極として用い、電位の変化によって、Si-H結合がどのように変化していくのかを調べることを目的とした。

方法 今回の実験では、IR-ATR法で測定を行うためにシリコンウェハ（20mm×25mm×0.6mm、n型、比抵抗値10Ω・cm）を45°の角度をもつ平行四辺形にして測定をした。表面の調整はあらかじめ酸化処理したサンプルを緩衝HF溶液（NH_4F : HF : NH_4OH =7 : 1 : 3、pH=9.6）を用いて処理し、超純水でリンスして、その表面状態の確認を空気中でIR-ATR法により調べた。測定は1N-H_2SO_4溶液中で、電位を-0.6Vから+2.0Vまで変えることにより、Si-H結合の酸化反応をおこし、それをIR-ATR法で調べた。バックグラウンドは、空気中では酸化膜のついたサンプルを使い、溶液中では完全に表面が酸化されている+3.0Vで測定したものを用いた。尚、参照電極として硫酸第一水銀電極を用いた。

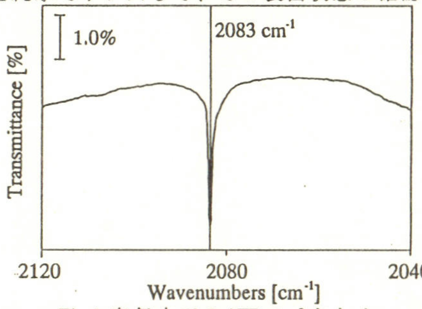


Fig.1 空気中でのATRスペクトル

結果 Fig.1に空気中でのIR-ATRの結果を示す。これを見ると分かるように2083cm^{-1}にSi-Hによる吸収が見られる。この吸収は半値幅1.1cm^{-1}であり、かなり広い(1×1)-Si(111)テラス上におけるモノハイドライドによるものである。Fig.2に溶液中でのATRの結果を示す。空気中での結果と異なり、2083cm^{-1}にSi-Hによるシャープな吸収とそのまわりにかなりブロードな吸収が見られる。ブロードな吸収は徐々に強度を減じ+1.6Vで消失するが、シャープな吸収は比較的安定で+2.0Vで消失することがわかる。このブロードな吸収については現在検討中である。

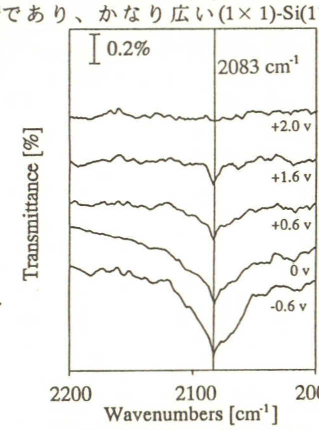


Fig.2 1N-H_2SO_4中でのATRスペクトル

2B08 **赤外反射分光法による電極表面原子の移動過程の観測**

慶大理工・°小笠原寛人、犬飼潤治、伊藤正時

Migration of Electrode Surface Atoms Studied by IRAS

H. Ogasawara, J. Inukai and M. Ito (Keio Univ.)

目的

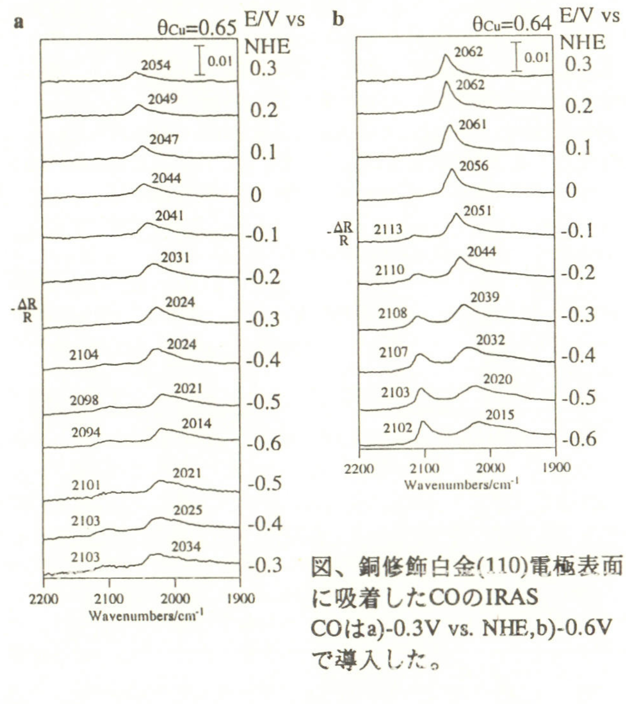
電解酸化および還元反応あるいは電析反応では、電極表面吸着種の拡散過程が重要な役割を果たす。このような観点から、本研究では電極表面の吸着種誘起再配列について金属原子の動きやすさと電極電位の相関を調べた。

方法

i)白金単結晶(110)電極表面にCOを導入すると表面の白金原子が移動し、その表面は(1×1)構造から(1×2)に再配列する。(1×1)構造と(1×2)構造は吸着COのIRASから区別できるので、再配列の程度から白金原子の移動と電極電位の関係を調べた。ii)UPD銅修飾白金(110)電極表面に、COを導入するとad-atom銅原子が移動して、もとの表面とは異なるCOの吸着サイトを生じる。COを導入する電位とその吸着サイトをIRASにより調べ、ad-atom銅原子の移動と電極電位の関係を調べた。

結果

白金(110)電極表面の白金原子やUPD銅修飾白金(110)電極表面の銅原子はともに電極電位がマイナス側では移動しにくく、プラス側では移動しやすい事が分かった。また、この性質は電極表面を構成する原子の種類に依らない普遍的なものである。



図、銅修飾白金(110)電極表面に吸着したCOのIRAS
COはa)-0.3V vs. NHE,b)-0.6Vで導入した。

OPTICAL SECOND HARMONIC GENERATION STUDIES OF ELECTROCHEMICAL INTERFACES

Robert M. Corn

Department of Chemistry, University of Wisconsin
1101 University Ave., Madison, WI 53706 USA

The nonlinear optical process of second harmonic generation (SHG) is an inherently surface-sensitive technique for studying the interface of two centrosymmetric media. This surface selectivity has led to its application as an *in situ* probe of chemisorption, molecular orientation, and adsorbate organization at electrochemical surfaces.

For systems where the SHG from the interface is dominated by the molecular contributions to the surface nonlinear susceptibility, the adsorption isotherm, average orientation and absolute molecular direction of molecular monolayers can be monitored with resonant and near-resonant SHG measurements. In particular, we have examined the adsorption of molecules at liquid-liquid interfaces and have monitored how this adsorption is modified upon application of an external electric field. Perturbation theory calculations using pi-electron wavefunctions are used to identify which molecular nonlinear polarizability tensor elements dominate the SHG surface response. The average molecular orientation within the adsorbed monolayers is obtained from the polarization dependence of the surface SHG, and is described by an order parameter $D = \langle\cos^3\theta\rangle/\langle\cos\theta\rangle$ where θ is the angle between the molecular symmetry axis and the surface normal. Additional measurements of the phase of the surface SHG both on and off resonance are used in conjunction with the calculated signs of the molecular nonlinear polarizability tensor elements to ascertain the absolute direction of the molecules at the surface. For molecules with acidic functional groups, the surface population of the acid and conjugate base species depend upon the microscopic potential at the interface.

At metal-electrolyte surfaces, changes in the SHG from the metal surface can be used to indirectly monitor chemisorption processes. For example, the average surface symmetry of flame-annealed single crystal Pt(111) and Pt(110) electrodes examined in perchloric acid solutions by off-angle (60°) and normal incidence SHG rotational anisotropy measurements. The SHG rotational anisotropy from these electrodes is used to identify *in situ* changes in the average symmetry due to either chemisorption or surface reconstruction. These measurements demonstrate that the single crystal surface order is preserved when the electrodes are transferred to solution with an iodine overlayer and cleaned through an iodine-CO exchange reaction and subsequent CO oxidation electrochemistry. The chemisorption of iodine, CO, and hydrogen all result in an anisotropic response from the surface with a reduced average surface symmetry due to the presence of the adsorbed overlayer.

2B12

高調波発生法による機能性累積膜の評価

（東大工）　○佐藤　治、馬場　涼、橋本　和仁、藤嶋　昭

Characterization of organic thin films by optical harmonic generation measurement.

(The Univ. of Tokyo)　O.Sato, R.Baba, K.Hashimoto, A.Fujishima

（目的）　二次の超分極率の小さい分子やＹ型のＬＢ膜は第二高調波発生（ＳＨＧ）に関して不活性でありＳＨＧ法によってよって評価するのが難しい。この難点を克服するために光と物質系での角運動量保存則を利用した新しい表面非線形分光法を考案し、その有効性について検討することを試みた。

（方法）　円偏光をポンプ光として用い、発生する高調波信号（第二高調波、第三高調波など）をモニターする。以下では第三高調波発生（ＴＨＧ）を例にして説明する。円偏光した光は角運動量１（ｈ）をもつ。三つのフオトンから三倍波の一つのフォトンが放出されるＴＨＧプロセスでは入射光子は全体として角運動量３（１＋１＋１）をもつ。一方、第三高調波の光子がもつ角運動量はたかだか１である。従って、角運動量の保存則が成り立たないために等方性の媒質ではＴＨＧは観測されない。しかし、表面やＬＢ膜のような異方性の媒質では角運動量を物質に与えることによりＴＨＧが可能となる。このことはＴＨＧをモニターにすることによって表面やＬＢ膜の情報を選択的に得ることが出来ることを意味している。

この原理を確かめるために、第二高調波発生と第三高調波発生の実験を直線偏光、および円偏光をポンプ光として用いたときの両方について行い比較検討した。ＳＨＧに関してはヘミシアニン吸着膜、ＴＨＧに関してはポリジアセチレンＬＢ膜を測定分子として用いた。

（結果と考察）　ＳＨＧ強度のポンプ光入射角依存を図１に示した。ｐ偏光入射、及びｓ偏光入射の時にはｐ偏光したＳＨ信号が得られた。一方、円偏光をポンプ光として用いると楕円偏光のＳＨ信号が得られた。ＳＨシグナル強度は直線偏光をポンプ光として用いた時と同レベルであり十分観測可能であることがわかった。

基板上にポリジアセチレン膜が累積されているサンプルと基板のみのサンプルに対して直線偏光と円偏光を入射した時のＴＨＧ信号を図２に示した。直線偏光を使うと膜からだけでなく基板からもＴＨＧが観測される。しかし、円偏光を用いると基板（膜が無いサンプル）からのＴＨＧが観測されないのに対し膜が吸着しているサンプルからは楕円偏光したＴＨＧが観測された。これは、基板からの影響を受けることなく、ポリジアセチレン膜だけに由来するＴＨＧシグナルをモニター出来たことを意味している。これらの結果は本手法が表面分析法として有効であることを示唆するものである。

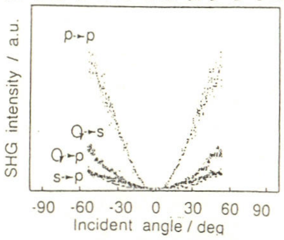


図１　直線及び円偏光励起による　ＳＨＧ強度の光入射角依存

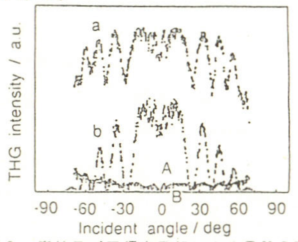


図２　直線及び円偏光励起によるＴＨＧ強度の光入射角依存；ａ：直線（基板＋膜）Ａ：円（基板＋膜）ｂ：直線（基板）Ｂ：円（基板）

2B17

表面増強ラマン散乱における電荷移動機構

（東北大工）○大澤雅俊、松田直樹、内田　勇

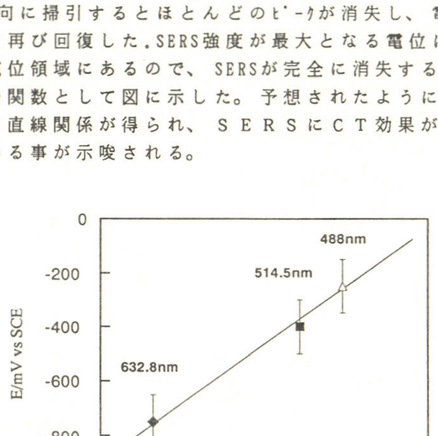
Charge Transfer Mechanism of Surface-Enhanced Raman Scattering

M. Osawa, N. Matsuda and I. Uchida (Faculty of Engn., Tohoku Univ.)

1. 緒言　表面増強ラマン散乱(SERS)は電極／溶液界面及び吸着分子のその場微細構造解析の有力な手法の一つである。SERSが生じる機構として電磁気学的効果(EM)効果と、電荷移動(CT)効果の２つが考えられている。EM効果に関しては詳細な検討がなされているがCT効果については確認されていない部分が多い。SERSスペクトルから正確な情報を導き出すためには、その機構を十分に理解することが必要である。本研究ではAg電極上に吸着したp-ｱﾐﾉﾁｵﾌｪﾉｰﾙ(PATP)のSERSスペクトルを測定し、CT機構を考察した。

2. 実験　試料として、PATP単分子修飾Ag電極を用いた。電極はｱﾙﾐﾅの研磨剤でﾎﾟﾘｯｼｭし、酸化還元処理(ORC)は行わなかった。支持電解質として$NaClO_4$とKNO_3を、参照電極としてSCEを用いた。SERSの励起光として、Ar^+ﾚｰｻﾞｰの448と514.5nm及びHe-Neﾚｰｻﾞｰの632.8nmの光を使用した。

3. 結果と考察　CT効果とは励起光を照射した時に電極と吸着分子の間でCTが生じ、共鳴ﾗﾏﾝと同様の効果が起こっているとするﾓﾃﾞﾙである。CTは電位と励起波長の関数でありSERSにCT効果が寄与していると考えると、SERS強度が最大になる電位を励起光のｴﾈﾙｷﾞｰに対してﾌﾟﾛｯﾄした時に傾きが１の直線になる事が予想される。しかし、実際に傾きが１になる事が確認されているのは僅か一例のみであり、その場合にも支持塩によって異なる結果が得られている。その原因として、①電位によって吸着量が変わる、②酸化還元処理(ORC)を行っているため界面の状態が複雑で再現性に欠ける、と言う可能性が考えられる。今回用いたPATPは自発的に安定な単分子吸着層を形成し、ORCを行わなくても十分なｽﾍﾟｸﾄﾙが得られたので、この様な問題なしに、SERS強度の電位ならびに励起波長依存性を詳しく検討することができた。PATPのSERSは、電位をｶｿｰﾄﾞ方向に掃引するとほとんどのﾋﾟｰｸが消失し、電位を反転させると再び回復した。SERS強度が最大となる電位は、Ag電極の酸化電位領域にあるので、SERSが完全に消失する電位を励起波長の関数として図に示した。予想されたように傾きが0.9の良好な直線関係が得られ、ＳＥＲＳにＣＴ効果が大きく寄与している事が示唆される。



Plot of the potentials where the peak intensity of the SERS spectra diminishes to 0 versus the excitation energy.

2B18 **ポリピロール膜のラマン散乱波数の電位依存性**

名古屋工業大学 ○大塚 俊明、若林 徹、永長 久彦
Dependence of Raman Shifts of Poly-Pyrrole Film on Potential
Toshiaki Ohtsuka, To-oru Wakabayashi, and Hisahiko Einaga (Nagoya Institute of Technology)

1．はじめに 電解重合で作製したポリピロール膜をラマン散乱分光法で"in-situ" 条件下で測定した。電極上の膜の酸化還元に伴うラマンスペクトルの変化を報告する。
2．実験 ポリピロール膜は金電極上、0.1Mピロールモノマー 0.1M KClを含むpH 2の酸性水溶液中、0.187 mAcm^{-2}の定電流条件下、通電時間103sで作製した。膜生成後、溶液を0.1M KCl (pH 2)に取り替え、定電位で分極しながらラマン散乱分光を調べた。ラマン分光器はJASCO R-800 であり、励起光は514.5nm波長のアルゴンイオンレーザー光である。励起光強度は試料点で約5 mWと極めて小さくした。
3．結果 膜生成し、溶液交換した後に電位は約-0.1V (vs,Ag-AgCl)を示す。この電位から負側に分極したスペクトルを図の左側に示す。膜の厚さは密度ならびにエリプソメトリーの測定から約20nm程度の薄さと予想される。励起光が極めて小さいにもかかわらず、この程度の厚さから得られるラマン散乱光としては十分に大きい。かなりの共鳴ラマン散乱効果があると考えられる。-0.6V での中性のポリピロール膜と考えれるもののスペクトルはFurukawaらにより報告されている[1]ものに一致する。ここで、各々のラマンバンドの帰属はかれらの帰属を用いる。図の右側は電位を正側にした時のラマンスペクトルである。ラマン散乱光強度に注目すると、電位を負側にする従い、ラマン散乱光強度は増加していく。皮膜の還元に伴い、皮膜の光吸収が少なくなっていくため、ラマン光を出す領域が皮膜全体に広がったためと考えられる。電位を高くしていくと、バックグランドが増加し、ラマン散乱強度が小さくなる。皮膜の光吸収が強くなり、蛍光が増加していくためと考えられる。ラマン散乱波数の変化に注目すると、$C_2=C_3$ならびにピロール環の結合のC－Cの振動に帰属される1570cm^{-1}から1600cm^{-1}のピークは、電位が高くなると、高い波数を示す。これは、電位が高くなると骨格が正に荷電される効果に対応しているであろう。

文献 1)Y.Furukawa, S.Tazawa, Y.Fujii, and I.Harada, Synth. Met., 24,329(1988)

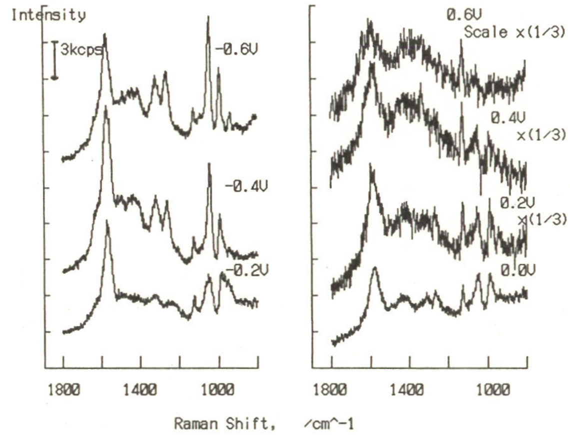


図 金電極上のポリピロール膜の"in-situ" ラマンスペクトル

2B19 **表面反応観測を目的とした光導波路システムの開発**

（横浜国大環境研） ○伊藤公紀、新倉 宏、陳 暁民、村林眞行
Optical Waveguide Systems for Monitoring Surface Chemical Reactions
Kiminori Itoh, Hiroshi Niikura, Xiao-Min Chen, Masayuki Murabayashi, Inst. Environ. Sci. & Technol., Yokohama Nat'l Univ.

序 我々は光導波路法を用いて、表面で起こる反応を高感度に測定する方法を開発している[1]。図1のような構造を利用すれば、電気化学反応も高感度に追跡できる[2]。現在我々が多用しているK$^+$イオンドープガラス導波路では、表面種に対する最大感度は、垂直入射を基準として導波路長1cm当り50倍程度である。今回は特に、表面屈折率が高くなるために高感度が期待できるAg$^+$イオンドープガラス導波路の感度について検討した。
方法 ガラス基板を溶融塩浴（KNO_3, $AgNO_3$, $NaNO_3$, 及び混合物）に浸して、熱イオン交換を行った。感度の算出には表面吸着色素による導波光吸収を利用した。吸光光度計で得た吸着色素（methylene blue、10^{-5}〜10^{-4}M水溶液から吸着）の吸光度をOD_{ads}、導波路上での導波光の減衰から求めた吸光度をOD_{OWG}とすると、導波路感度S_{OWG}はOD_{ads}/OD_{OWG}で与えられる[1]。S_{OWG}は、導波路長に比例する。
結果と考察 100%の$AgNO_3$浴を用いた光導波路[3]では導波モードが確認できなかった。これは、ドープされたAgがコロイド状になり、導波光を強く吸収するためであろう。そこで、$NaNO_3-KNO_3$混合溶融塩で薄めてイオン交換を行った。その結果［$AgNO_3$］=0.1〜10mol%の範囲で、等価屈折率N=1.54〜1.59の光導波路が得られた。この値は、K$^+$ドープ光導波路のN<1.52よりもかなり大きく、Ag$^+$のドープによるものである。高感度のため、また導波光の面内散乱等が大きいために、感度の測定は困難であったが、例えば［$AgNO_3$］=0.5mol%、イオン交換時間30分（モード1本）で、S_{OWG}〜1500/cm（K$^+$ドープ導波路の30倍）という大きな値を得た。これは、表面屈折率を1.6とした計算値[3]と良く一致している。
次に、導波光の減衰の問題を避けるために図2のような光導波路を作製した。この構造では、導波光は散乱の小さいK$^+$ドープ導波路部分で出入りし、Ag$^+$ドープ部には光の断熱遷移で移行する[4]。実際、導波路の通過光の性質は格段に改善された。感度S_{OWG}は、単純なAg$^+$ドープ導波路に等しい1500/cmのものから、K$^+$ドープ導波路に等しい50/cmのものまであった。前者では、光の断熱遷移は完全に起こり、後者では非断熱遷移が完全に起こったことになる。構造の評価と制御については現在検討中である。

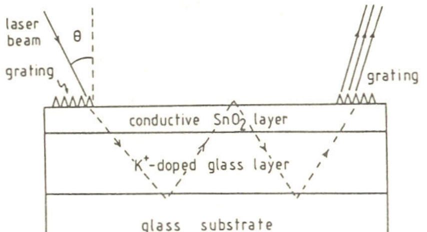


図1．光導波路電極の構造[2]。レーザー光のカップリングは、高屈折率プリズムでも良い。導波路内の光は簡単のため反射回数を減らして描いてあるが、実際には定在波として伝わる。

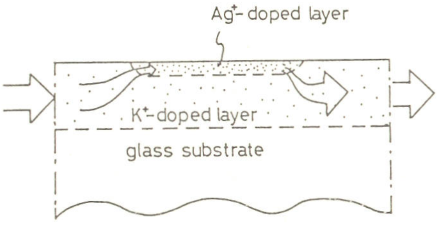


図2．光の断熱遷移を利用した高感度低損失光導波路

1)伊藤公紀、光化学、14 (1990) 69.
2) K. Itoh & A. Fujishima, J. Phys. Chem., 92 (1988) 7043.
3) 新倉 宏、伊藤公紀、村林眞行、'92春日化要旨集、2F744.
4) K. Itoh & M. Madou, J. Appl. Phys., 69 (1991) 7425.

2B20

電子移動反応誘起発光による金属／電解質溶液界面の電子構造に関する検討

（北大理）　○村越　敬、魚崎浩平

Mechanism of Photon Emission Induced by Electron Transfer Reaction at Metal/Solution Interface

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

【目的】　固液界面の電子移動過程の理解には界面の電子状態の情報を実際に反応の起こっている条件下で検討することが必要不可欠である。しかし、これまでは手法が限定されていることから以上の検討は殆ど成されていなかった。我々は溶液内の高エネルギー化学種より金属電極に電子が注入された際に誘起される金属表面からの微弱発光に電極の電子準位分布密度が反映されるとして詳細な実験的検討を行ってきた。本報告では発光過程をより定量的に取り扱う事を目的として発光モデルの構築を試み、本発光現象を用いた新しい分光法の可能性を検討した結果について述べる。

【実験】　作用電極として金、白金の蒸着膜または白金単結晶を用いた。電子注入種としては十分に脱水した0.2M $NaClO_4$ / HMPA溶液中にて金属Naを溶解させて化学的に生成させた溶媒和電子を用いた。電解質溶液の調製及び分光電気化学セルへの移送はすべて真空あるいは窒素雰囲気下で行った。測光には 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を用いた。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(U_w)を-1.0Vから0 V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。この時の発光の量子効率10^{-8}～10^{-9}と非常に低く、スペクトルの高エネルギー端はU_wが正になるに従い高エネルギー側にシフトした。スペクトルは半値幅0.5eV 程度のブロードなものであるが、白金は金と比べ高エネルギー光子放出の割合が大きいことが分かった。以上の結果をもとに金属内での注入電子緩和過程を定量的に扱い、光子放出を定式化したモデルの構築を試みた。モデルにおいては電子注入－発光過程を(1) 電子注入過程，(2) 注入電子の金属内散乱過程，(3) 発光過程，(4) 金属による放出光子吸収過程のステップに分けて考えた（図1）。特に発光過程ではバルクのd,spバンドへの逆光電子過程のみを想定し、k 保存則を無視した放射遷移を仮定した。以上のモデルに基づき行ったシミュレーションでは実験で得られたスペクトルの金属依存性が定性的に再現され（図2）、本モデルの妥当性が支持された。今後最も重要な課題は注入電子のエネルギー分布と表面局在準位の情報の分離、定量化にある。現在、白金単結晶を用いた放出光子の結晶方位異方性の検討から上記の問題解決を試みている。

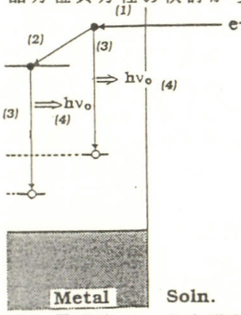


図1 電子注入－発光過程の 4ステップモデル

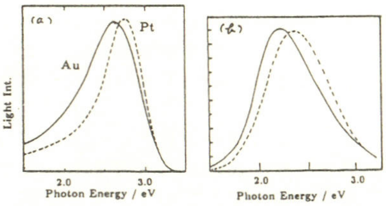


図2 発光スペクトル (a) ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝ、(b)実験

2B21

導伝性高分子薄膜被覆電極での色素の酸化還元過程の解析

横浜国立大学工学部　○中村寿久、相樂隆正、仁木克己

Electroreflectance Study of Redox Dyes on Polypyrrole Coated Electrode

Toshihisa Nakamura, Takamasa Sagara and Katsumi Niki (Yokohama National University)

目的　電解重合法を用いた導伝性高分子による電極表面の修飾は、薄膜形成過程の制御の簡便さや作製後の安定性等の理由から、近年注目されている。酸化還元種を取り込ませた電解重合膜は新規な反応場を提供するので新しい機能の発現が期待できる。本研究では導伝性高分子膜（ポリピロール薄膜）中の色素の酸化還元反応および色素溶液中でのポリピロール被覆電極の挙動をエレクトロリフレクタンス法（ＥＲ法）を用いて評価した。

実験　新鮮なａｂ面を露出させたパイロリティックグラファイト電極を重合溶液に浸し、定電流電解によりポリピロール膜を作製した。電解重合溶液は30mMリン酸バッファーに100mMのＫＮＯ$_3$を加えた溶液（pH7.0）に、ピロールモノマー300μMを溶かしたものである。色素（メチレンブルー：ＭＢ、ジクロロインドフェノール：ＤＩＰ）をブレンドしたピロール重合膜を、色素を加えた重合溶液の定電流電解により作製した。膜形成後電極を純水でリンスし、ＥＲ測定用セルに移した。参照電極に銀／塩化銀電極、対極に白金線を用いてアルゴン雰囲気中で測定した。

結果と考察　電極上ポリピロール薄膜の反射率を定電位で測定した結果、重合電荷量と反射率の間には一次的な関係があることが確かめられた。比較的厚いポリピロール膜を作り、30mMリン酸バッファー＋100mMＫＮＯ$_3$溶液中で、ＥＲボルタモグラムを測定した結果、アニオンのドープ、脱ドープに対応する酸化還元ピークの位置が入射光の波長によって、異なることがわかった。これは、ドープ状態から脱ドープ状態への変化では、初期段階において550-660nmの吸収が減少し、更に次の段階で450-500nmの吸収が大きく減少することを示している。重合液中にＭＢを混合して重合時に、膜中に取り込ませた場合、ＥＲスペクトルは、電極表面へＭＢを直接吸着させた場合のスペクトルと類似している。次に色素を含まないポリピロール薄膜を、ＭＢ溶液中に入れてＥＲスペクトルを測定した場合には溶液種と吸着種のスペクトルの和が得られた。このことは溶液中からピロール薄膜の内部へＭＢ分子が入り込むか、あるいは、ピロール膜で覆われていない電極表面に、ＭＢが吸着していることを示唆している。ＭＢ溶液中に色素を含まないポリピロール被覆電極を浸漬し、電位を+0.3Vに保ち膜自身の電荷を正にした場合と-0.6Vにし膜自身の電荷をゼロにした場合との挙動を比較した。ＭＢの酸化体は＋１に帯電しており+0.3Vに保ちながら吸着させた場合には静電的な反発が予想される。一方、-0.6Vにした場合にはＭＢの還元体の電荷がゼロであり、静電的には親和性も反発性もないと考えられる。実際の測定では前者はＭＢの酸化還元応答がほとんど得られなかったのに対して後者では明確な応答が得られ、数日の期間に渡ってこれが持続した。これは膜中にＭＢが侵入し得ることを示唆している。

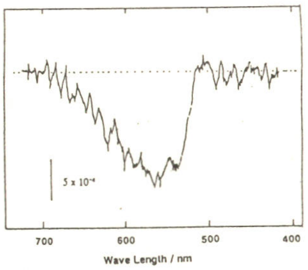
2B22

Ｉｎ－Ｓｉｔｕレーザー変調分光法による半導体電極の表面状態の動的挙動

（北大・理）　○中林　誠一郎　　魚崎　浩平

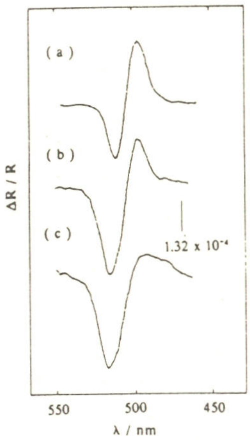
Surface Reconstruction of CdS Electrode Observed by Photo-Reflectance Spectroscopy

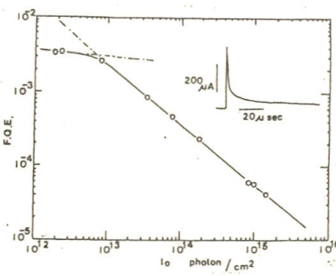
S.NAKABAYASHI and K.Uosaki (Hokkaido Univ.)



１．目的　半導体電極の電位変調反射スペクトルと励起変調反射スペクトルは，いずれも，空間電荷領域の電場強度の変調に関する差スペクトルである。これらのスペクトルでは、スペクトル強度が電場強度の変調幅の自乗に比例する（Aspensの規則）。　ここで、注目する表面準位や光生成キャリアの濃度と電場強度との関係をモデル化することができれば、Aspensの規則を手がかりとして，これらの変調分光法を Kinetic Spectroscopy として使用できる事を以前から報告してきた。　今回の発表では、硫化カドミウム単結晶電極の光励起密度を６桁に渡って大きく変化させると，測定される励起変調スペクトルの形状が顕著に変わる事を基にして、励起変調スペクトルの形状から電極表面の化学的変性を検出できることに付いて議論したい。　２．実験　２x１０^{16}ｃｍ$^{-3}$のドナ密度を持つＣｄＳ単結晶を，１Ｍ亜硫酸ﾅﾄﾘｳﾑを含む硫酸ﾅﾄﾘｳﾑ電解液に漬け，フラットバンドから０．７Ｖ分極して，電気化学系を構成した。　低励起密度（２－１６ｘ１０^{16}　光子／ｃｍ^{2}ｓｅｃ）の励起変調反射スペクトルは、Ａｒレーザー(458nm)を励起光として使用し，Ｘｅ灯分光光をプローブとしてロックイン検出して求めた。　光励起密度（１０^{12}－１０^{16}光子／ｃｍ^2・６ｎｓｅｃ）のスペクトルは、YAGレーザーの三次高調波を励起光として、レーザーパルスに同期したスペクトルをボックスカー検出して求めた。

高密度励起の際の量子効率は、流れる電流を積分して得た電気量を照射光量で規格化して求めた目安値である。　３．結果と考察　低い励起密度で得られる励起変調スペクトルと，高い励起密度で得られるスペクトルを対比して図１に示した。





励起密度が高くなるにつれて，高エネルギー側のピークが減少し、低エネルギー側のディップの線幅が広がってゆく。　Ferrerらに依って測定されたＣｄＳスパッタ・フィルム電極の電位変調反射スペクトルをもとに、励起変調スペクトルの形状変化を考えると、励起密度が高いほど、電極表面の結晶性が劣化しているように思われる。高励起密度励起での見かけの量子効率は、図２に示したように１０^{13} ／光子ｃｍ$^{-2}$pulse から急激に減少する。実験に使用した電解液組成では、５００ＷＸｅ灯の励起下で，電極表面は安定であることが知られているが、高励起密度下では，入射光量に対する亜硫酸イオンの比がＸｅ灯のそれに比べて１／１０^9 であり、量子効率の急激な減少と考え合わせると，この条件で得られるスペクトルは、電極表面の光溶解による劣化を反映した形状と考えることができる。　また、低励起密度におけるスペクトル変化(a-c)は、励起光量に対して可逆であり、これは、電極表面の浅い範囲での乱れは、液中で暗状態で保持することに依って再び結晶性の高い状態へ修復されることを示唆している。

2B23

単一微小油滴のレーザー捕捉・分光電気化学測定法の開発

（新技団・極微変換プロジェクト）○中谷　清治、内田　達也、三澤　弘明、喜多村　昇、下　紳郎、増原　宏†

Electrochemistry and Spectroscopy of a Single Laser-trapped Oil Droplet

K.Nakatani,T.Uchida,H.Misawa,N.Kitamura,N.Shimo,H.Masuhara(Microphotoconversion Project,JRDC)

1.目的　マイクロメートル領域の化学反応を計測・制御することを目的として研究を進めている。単一微粒子をレーザー捕捉し、光化学反応・分光計測する顕微分光システムと微小電極法を組み合わせた新しい手法を開発し、単一油滴中の電気化学・光化学反応の研究を行なった。

2.実験　単一油滴の電気化学及び蛍光測定は、レーザー捕捉・分光電気化学測定システム（図１）を用いて行なった。CW Nd^{3+}:YAG レーザー（Spectron SL-903U)の1064nm光を光学顕微鏡（Nikon Optiphoto XF)に導入し、100倍の対物レンズを通して油滴に集光（～１μm)することにより、ブラウン運動する単一油滴を捕捉した。また、捕捉した油滴を微小電極に接触させることにより電気化学反応を誘起させた。蛍光測定用のピコ秒半導体レーザー（浜松ホトニクス　PLP-02　391.5nm,～30ps, 1MHz）をYAGレーザーと同軸で油滴に集光し（～５μm）、油滴からの蛍光は同じ対物レンズを通してストリークカメラ（浜松ホトニクス C4334、時間分解能～15ps）で測定した。作用電極に金線（直径10μm、長さ～50μm）、又は微細加工で作製した金電極（幅10μm、長さ35μm）を用いた。対極に白金線、参照電極に銀/塩化銀電極を用いた。電気化学測定はナノ～ピコアンペアの微小電流を測定できる装置（BAS100B-ローカレントモジュール）で行なった。

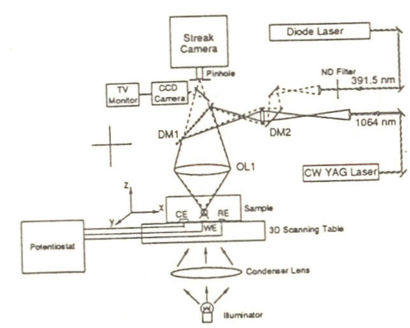


図１.レーザー捕捉・分光電気化学測定システム

3.結果　フェロセン（Fecp2; 0.1M）、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート（0.01M）、9,10-ジフェニルアントラセン（DPA; 0.01M）を含む直径～20μmのリン酸トリ-n-ブチル油滴（水相；塩化テトラブチルアンモニウム水溶液0.01M）を電極に接触させてFecp2の電解を行なった。DPAの励起状態はFecp2で消光されるため～1nsの蛍光寿命を示すが、油滴中のFecp2を電解した直後では寿命は～8nsとなりFecp2が油滴外に放出されることが示唆された。電解後、～10分で蛍光寿命が再び～1nsとなることから、Fecp2が油滴中に再び回復するものと考えられる（図２）。蛍光寿命の変化は、電気化学測定から求めた総電気量の変化と対応した。油滴-電極間の直接電子移動によるFecp2$^+$の油滴外への放出、及び油滴中へのFecp2の取り込み過程が初めて観測できた[1]。

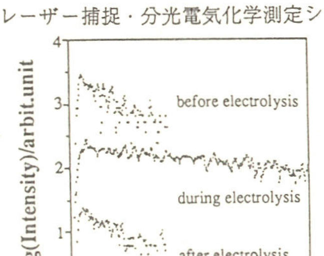


図２.電解時のDPAの蛍光減衰曲線

1）中谷ら、電気化学秋季大会講演要旨集（１９９２）2J07（本大会）．　†阪大工応物

2B24　同時分光測定が可能な電気化学水晶振動子マイクロバランス法の開発

北海道大学理学部　○嶋津克明、魚崎浩平

Development of Spectroelectrochemical Quartz Crystal Microbalance.

Katsuaki Shimazu and Kohei Uosaki (Hokkaido University)

1．電気化学水晶振動子マイクロバランス（ＥＱＣＭ）法は極めて高感度で定量性に優れていることから、電極／溶液界面での物質移動のその場評価法として有用である。しかし、観測された周波数変化が一義的に質量変化に起因するとは限らず、加えて重量測定法ゆえに状態分析が出来ないなどの欠点ももつ。本研究では、これらの問題点を解決する方法として紫外可視分光測定が同時に行えるＥＱＣＭ法の開発を検討した。

2．水晶振動子は5MHz、ATカットのものを用い、表面をメルカプトシラン処理してから金を60-70nm真空蒸着して透明電極とした.この電極（水晶振動子）を光路長１cmのセルに組み込み、透過法により分光測定を行った。電位・電流・周波数・吸光度を同時にパーソナルコンピューターに取り込んで解析をおこなった。測定時の発振は安定であった。参照電極にはAg/AgClを用いた。

3．このシステムにより測定されたヘプチルビオローゲン（ＨＶ）の酸化還元挙動を図に示す。図Ａのボルタムグラムにカチオンラジカル生成に基づく還元波が観測される。周波数は還元電流の増加とともに減少し（図Ｂ）、カチオンラジカルの析出を示している。同時に、カチオンラジカルに基づく吸光度の増加も観測された（図Ｃ）。電気量と周波数の間には直線関係が成立し、この傾きより１Ｆあたりの質量変化は 435gであると求められた。これはＨＶＢｒのモル質量（430）にほぼ等しい。また、吸光度と電気量の間にも比例関係が成立し、傾きより求めたモル吸光係数は$1.3\times10^{4}mol^{-1}l\cdot cm^{-1}$となり文献値とよく一致した。この様にＨＶはカチオンラジカルへの還元により定量的に電極に析出する。メチルビオローゲンについても同様な検討を行った。カチオンラジカルの生成とともに吸光度の増加は観測されたが周波数減少は極めて少なく、ＨＶの様な析出はなく単分子吸着層の生成のみが示唆された。これらの結果は従来の報告とも整合し、本報の測定法が有効に機能していることを示している。

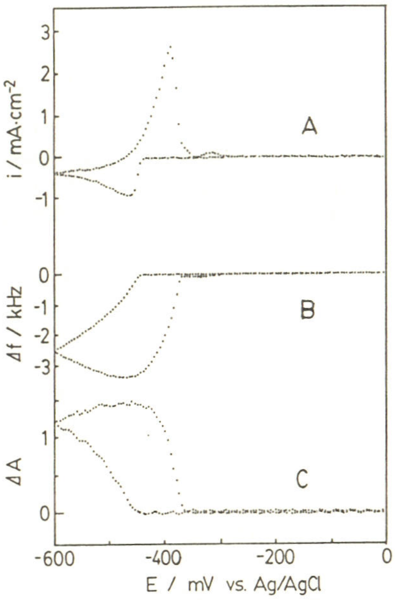


図　ヘプチルビオローゲンの酸化還元
Ａ：電流、Ｂ：周波数、Ｃ：吸光度応答。10mV/sec。

2B25　分光電気化学測定のための微小溶液用セルの開発と応用

（熊本大・工*, VCU**）○谷口　功*，冨永昌人*，F. M. Hawkridge**

Preparation and application of spectroelectrochemical cells for small sample solutions

I. Taniguchi*, M. Tominaga*, F. M. Hawkridge**(Kumamoto Univ.*, Virginia Commonwealth Univ.**)

1．分光法は、電気化学法に比べてより多くの分子レベルの情報を与える。従って、酸化還元状態の制御が容易な電気化学法と組み合わせることで、生体分子の機能の理解とその応用のために有力な分光電気化学手法が得られる。一方、分光電気化学測定において、比較的短時間での測定が要求される場合や微量の貴重な試料の測定などサンプル溶液量の小さい条件下での測定が必要となることが多い。そこで本研究では 100μl 以下のサンプル溶液で測定可能な分光電気化学セルの作製を試みた。

2．基本的な測定系は、対応する分光光度計と電気化学的制御系および全体の制御やデータ処理のためのコンピューター系から成り立っている。本研究目的の測定では特に、測定セルの工夫が大切なポイントとなる。

3．光透過性薄層電極　(OTTLE) セルは生物電気化学の分野でよく用いられる。一般に、この種のセルは光透過性の In_2O_3 などの電極あるいはミニグリッド電極が用いられる。前者は、電極自体の光吸収のため紫外部での測定は容易ではないが平板電極の取扱いができるのでダイナミクス測定などにおいては測定結果の解析が容易である。一方、後者は特に機能性修飾電極を用いて構成した OTTLE セルでは、紫外－可視全領域に渡って目的のタンパク質などの分光測定が可能となる。この場合、紫外部の吸光度の大きな吸収を利用して、微量タンパク試料の測定が可能となるばかりか紫外部のタンパク質に基づく吸収に関する情報が得られる。Fig.1 に、微小サンプル容量型の OTTLE セルの例を示した。いずれもサンプル量は、数 10 μl 程度で UV-Vis および CD 測定が可能である。これらのセルを用いてミオグロビンの酸化還元反応のモニター[1]、チトクロム c の CD スペクトルを用いた構造変化のダイナミクス測定[2]を行っている。さらに、新しく、蛍光分光電気化学測定が可能な微小容量型セルも作製した[3]。今後これらのセルを用いたダイナミクス測定への展開が期待できる。

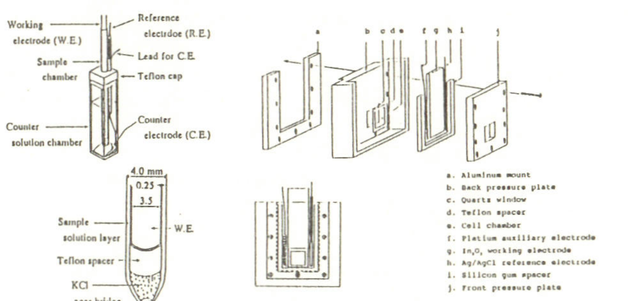


Fig. 1. Examples of spectro-electrochemical cells.

1) I. Taniguchi et. al., J. Electroanal. Chem., in press (1992).
2) X. Yuan, F. M. Hawkridge, I. Taniguchi et. al., J. Am. Chem. Soc., 112, 5380 (1990).
3) I. Taniguchi et. al., Chem. Lett., 1217 (1992).

特2B26　界面和周波発生を用いる固体表面の振動分光

東京工業大学・資源化学研究所　　堂免　一成

Surface Vibrational Spectroscopy by Sum Frequency Generation

K. Domen (Tokyo Inst. Tech.)

1．最近レーザー光を用いた非線形分光法による固体表面あるいは界面の研究が活発になりつつある。本講演では2次の非線形光学効果の一つである和周波発生（Sum Frequency Generation, SFG）を用いる界面の振動分光法について、その原理、実験方法及び最近の筆者らの結果を中心に述べる。Fig. 1に界面和周波発生の概略図を示す。固体表面に2種類の波長の異なるコヒーレント光（レーザー光）を同時に入射すると、それぞれの反射光の他に、2つの光のエネルギーの和に相当する波長を持った光が指向性を持って出射される。これが界面SFGである。用いる光の一方を波長可変の赤外光、他方を波長固定の可視光（今の場合、532 nm）として、赤外光の波長を掃引すると、表面吸着種の振動数と、入射赤外光の振動数が一致した時SFG強度が共鳴効果により増大する。従って赤外光の掃引により、固体表面の振動スペクトルが測定できるわけである。この手法は従来の振動分光法と異なるいくつかの特徴を持っている。まず、出射してくるSFG光が指向性をもった可視光である為、通常のラマン分光法よりも感度が良く、単分子層以下の吸着量でも充分の感度を有する。更にレーザー光が入射可能な平滑な界面ならばどの様な系にでも適用できる。実際気－固界面だけでなく、液－固、固－固、気－液界面の測定例が既に報告されている。また反射赤外分光法（IRAS）や高分解能電子エネルギー損失分光法（HREELS）では測定困難な酸化物等の絶縁体表面でも問題なく測定できる事も大きな魅力である。更に測定例は未だ極めて限られているが、SFGにはピコ秒（あるいはナノ秒）オーダーのレーザーパルスが用いられる為に、この手法は本質的に極めて高い時間分解能を有している。この様な能力を有する界面吸着種の振動分光法は他になく、今後の応用が注目されている。

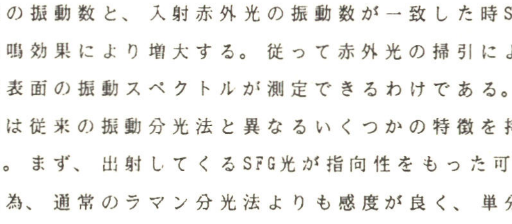


Fig. 1　界面SFGの概念図

2．レーザー光源はモードロックピコ秒Nd:YAGレーザー（35 ps, 10 Hz）である。基本波（1.06 μm）の第2高調波（532 nm）を波長固定の可視レーザーとして用いる。波長可変の赤外パルスは2個の$LiNbO_3$を用いたパラメトリック発生・増幅器によって得られる。これにより2700～4000 cm^{-1}領域の赤外光が得られる。更に長波長（～2000 cm^{-1}以下）の光を得る場合には、$AgGaS_2$等の他の非線形光学結晶を用いる必要がある。可視光と赤外光は時間軸を合わせて、試料表面に同時に照射する。反射光からSFG光をカットフィルターとモノクロメーターで分離して、通常のフォトマル及びボックスカーで検出積算する。

3．以下に筆者らの行ったいくつかの測定例を示す。Fig. 2に溶融石英上のアラキン酸カドミウムLB膜の単分子層及び9層のSFGスペクトルを透過型FT-IR法によるスペクトルと比較して示す。SFG法は単分子層でも良好なS/N比でスペクトルを与える事がわかる。しかしFT-IRスペクトルと比較するとそのスペクトル形状が全く異なる事がわかる。これはSFGが赤外かつラマン活性なモードのみと共鳴するという選択則の違いに基づくものである。つまり、FT-IRスペクトルでは、アルキル鎖に多く存在するメチレン基（CH_2）のスペクトルが主に観測されるが、SFGでは末端のメチル基のスペクトルが観測される。またSFGは入射する可視光及び赤外光更に検出するSFG光の偏光方向を適当に選ぶ事によって、固体表面における吸着分子の配向に関する情報を得る事も可能である。この様な配向解析の結果に加えて、種々の化学吸着膜の測定結果及び超高真空系内で測定したMgO(001)単結晶表面上でのギ酸の吸着及び分解過程のIn-situ測定例についても紹介する。

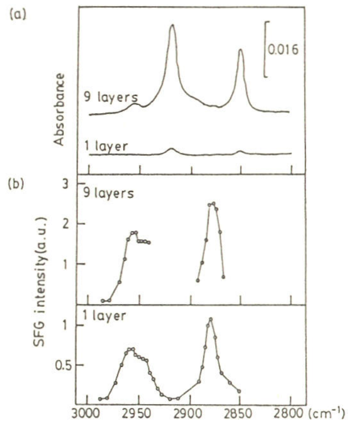


Fig. 2　溶融石英上のアラキジン酸カドミウムLB膜のFT-IRスペクトル(a)及びSFGスペクトル(b)。SFGスペクトルは、入射可視光、入射赤外光、SFG光としてすべてP偏光を用いて測定した。

C 会場

シンポジウム「光電気化学・光機能性材料」

1C01～1C31

シンポジウム「水素吸蔵性金属の電気化学と常温核融合」

2C01～2C35

1C01 4-ヒドロキシチオフェノールで表面修飾した硫化鉛超微粒子の表面構造と光化学特性

○鳥本 司、 内田 裕之、 米山 宏

Surface Structures of PbS Microcrystals Modified with 4-Hydroxythiophenol and Their Influences on Photoinduced Charge Transfer

T. Torimoto, H. Uchida and H. Yoneyama (Osaka Univ.)

1。 超微粒子の化学合成に際して表面の化学修飾を行うと比較的粒径の整ったものが得られることが明らかになってきたが、化学修飾にともなう微細な表面構造の違いが化学特性に及ぼす効果は大きいと考えられる。しかし表面に関する詳しい知見は未だほとんど得られていない。本研究では4-ヒドロキシチオフェノール(ArSH)で表面修飾したPbS超微粒子を合成し、粒子表面の構造を組成比から類推した。さらにこれらの構造が光電荷移動反応に及ぼす効果について検討した。

2。 ArSHのアルカリ性メタノール溶液に種々の割合で酢酸鉛を加え、その後-88℃で激しく撹拌しながらNa_2Sメタノール溶液を加えることにより表面を修飾したPbS超微粒子を合成した。またこれらのPbS超微粒子を単離し、10mMのメチルビオローゲン(MV^{2+})と0.1Mの酒石酸ナトリウムを含む水溶液(pH 7.5)に懸濁させ、Xeランプ光(λ>400nm)を照射した。

3。 生成したPbS超微粒子は$[Pb^{2+}]/[S^{2-}]=1.2$以上でArSHが存在する場合にのみ吸収端が800nm以下の茶色透明のコロイドであった。TEM観察により平均粒径(標準偏差)は$[Pb^{2+}]/[S^{2-}]=1.2$で28Å(4.7Å)、3.0で28Å(7.4Å)と求められた。これらの値とFig.1に仮定した表面構造を用いて理論組成比を求めたところTableに示すように$[Pb^{2+}]/[S^{2-}]=1.2$のPbS超微粒子はモデルBと、3.0のものはモデルAと良く一致しており、$[Pb^{2+}]/[S^{2-}]=1.2$のPbS超微粒子で部分的にArSHにより修飾されていない表面が存在すると推定される。さらにこれら2種類の超微粒子を用いてMV^{2+}の光還元に及ぼすPb^{2+}の添加効果を調べたところ、Fig. 2に示されるように$[Pb^{2+}]/[S^{2-}]=1.2$で調製したコロイドの場合にのみPb^{2+}の添加によりMV^{2+}の光還元速度が低下することが見出された。この結果は推定した表面構造の妥当性を裏付けるものであり、粒子表面に吸着したPb^{2+}が光励起電子を補捉するためであると考えられる。

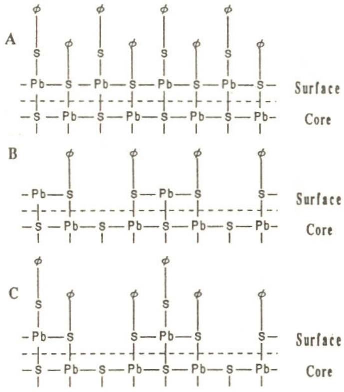


Fig.1 PbSの表面構造モデル

Table Analytically determined and theoretical compositions.

$[Pb^{2+}]/[S^{2-}]$		Composition Pb^{2+}: S^{2-}: ArS^-	Charge balance *
1.2	Anal.	1.30 : 1 : 0.65	1.02
	A	1.51 : 1 : 1.16	1.04
	B	1.26 : 1 : 0.51	1.00
	C	1.26 : 1 : 0.84	1.13
3.0	Anal.	1.57 : 1 : 1.56	1.13
	A	1.57 : 1 : 1.29	1.05
	B	1.29 : 1 : 0.57	1.00
	C	1.29 : 1 : 0.93	1.14

*Calculated by $(2[S^{2-}]+[ArS^-])/(2[Pb^{2+}])$

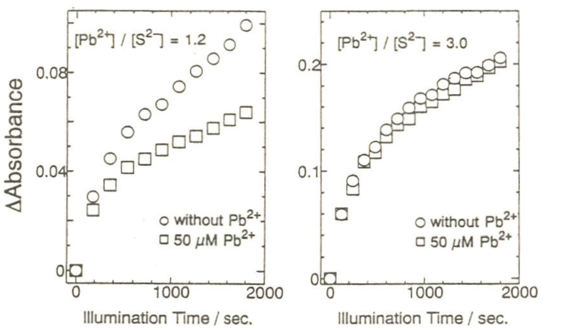


Fig. 2 $MV^{+\cdot}$生成の経時変化

1C02 薄い酸化膜と白金超微粒子をつけたｎ－Ｓｉと溶液の界面における光電子移動反応

大阪大学 基礎工学部および有機光工学研究センター ○八重真治、上辻正浩、中西 功、中戸義禮

Photoelectron transfer between a redox solution and an n-Si electrode coated with ultrafine platinum particles

S. Yae, M. Uetsuji, I. Nakanishi, Y. Nakato (Osaka Univ.)

1．n-Si表面に白金超微粒子をつけ、その他の部分を薄い酸化膜で覆い湿式太陽電池の光電極とすると、大きな開回路光電圧(V_{oc})が得られ、高効率が達成できる。我々は、Bredig法で作製した白金コロイド溶液を滴下・乾燥する方法で白金超微粒子をつけた電極において、光電変換効率(η^s)14.9%を得ている[1)]。今回、この電極に熱処理を施すと太陽電池の安定性が向上し、また、予め薄い酸化膜を形成したSiを用いると、V_{oc}が増大した。これらの電極での光電子移動と太陽電池特性について考察する。

2．エタノール中で、直流電圧を印加した2本の白金線の接触・分離を繰り返して、白金コロイド溶液を作製した(Bredig法)。HFでエッチングしたn-Si(100)単結晶ウェハー(1Ωcm)を用いた。場合により、室温で濃硝酸に10分間浸すことにより、シリコン酸化膜を形成した。これらの上に、白金コロイド溶液(0.3mg/ml)を滴下後、真空乾燥した。熱処理は、真空中(1×10^{-6}Torr)300℃で10分間行った。レドックス溶液には、8.6M HBr/0.05M Br_2 aq.を用いた。

3．熱処理を施していない電極(表1,電極1)では、30分間の光照射で曲線因子(F.F.)が0.694から0.627に低下したが、熱処理を施すと(電極3)、46時間の光照射で0.687となり、安定性が向上することが分かった。XPSにより、熱処理後には白金シリサイドが生成していることが明かとなった。熱処理を施していない電極の逆方向飽和暗電流密度は、V_{oc}から$2.87\times10^{-8}Am^{-2}$と計算され、少数キャリアーの拡散による電流の見積値$1.8\times10^{-8}Am^{-2}$とほぼ一致した。これらのことから、Bredig法で作製した白金コロイドを滴下・乾燥した電極では、Pt-Si接触面積が小さいために高いエネルギー障壁が形成されるとともに、電子－正孔の表面再結合速度が非常に小さくなり大きなV_{oc}が得られるが、白金粒子はSi上に付着しているだけなので、Si-Pt間の電子移動が酸化膜の成長により妨げられ、電極が徐々に劣化すると考えられる。また、白金量を少なくすると(電極2)、V_{oc}はほぼ一定であるが、F.F.はSi-Pt間の抵抗の増加によって大きく減少する。一方、この電極に熱処理を施した場合には、白金シリサイドの生成によって電極は安定になるが、白金シリサイドが大きくなりすぎるためにエネルギー障壁が低下しV_{oc}が減少する。熱処理を施した場合、白金量を少なくすると(電極3,5,6)、V_{oc}は増大したが、F.F.が低下した。レドックス溶液中の還元体濃度を低くすると、同様にF.F.が低下した。これらのF.F.の低下は、Pt-redox間の電子移動反応の過電圧の増大が原因であると考えられる。酸化膜をつけたn-Siを用いると、熱処理を施した場合(電極4)にも0.62Vの大きなV_{oc}が得られた。適当な厚さの酸化膜を形成したSi上に白金超微粒子をつけて熱処理すると、白金の接触面積を制御でき、良好な太陽電池特性が得られると考えられる。

1) Y. Nakato, H. Tsubomura, Electrochimica Acta, 37, 897 (1992).

表1． 太陽電池特性 擬似太陽光(AM1, 100mWcm^{-2})照射

電極NO.	熱処理	前処理	白金量/μgcm^{-2}	V_{oc}/V	F.F.	η^s/%
1	なし	HF	19	0.591	0.694	11.4
2		HF	9.5	0.585	0.613	9.2
3	あり	HF	19	0.515	0.725	9.4
4		HNO_3	19	0.620	0.741	11.7
5		HF	9.5	0.526	0.706	9.1
6		HF	1.9	0.555	0.607	8.4

1C03 二酸化炭素の光電気化学還元に対するp-GaP電極への*in-situ*金属被覆の影響

名古屋工業大学応用化学科・中部電力電力技術研究所* ○池田章一郎、坂口　慶、吉見信彦、山本晃生、伊藤　要、野田英智*、堺　松成*

Infruence of *in-situ* Metal Coating on p-GaP Electrodes on Photoelectroreduction of Carbon Dioxide.

S. Ikeda, K. Sakaguchi, N. Yoshimi, A. Yamamoto, K. Ito, H. Noda*, M. Sakai* (Nagoya Inst. of Technol., *Chubu Elecric Power Co., Inc.)

1．p-GaP電極にCO_2還元反応において活性のある金属を*in situ*で被覆し、CO_2の光電気化学還元を行い、結晶面の還元生成物への選択性、電極電位の経時変化などへの影響を検討した。
2．基体電極として、(100)面および(111)面のp-GaPウェハーを用い、常法により表面積1 cm²の電極を作成し、王水で表面をエッチング処理した後実験に使用した。電極表面への金属被覆は、カソード溶液中に各種金属イオン(Cu、Ag、Au、Zn、In)を所定濃度(0.1～1000 μmol/dm³)加え、CO_2の電解進行中に*in situ*電析させて行った。ここで、金の被覆には$HAuCl_4$、銀にはAgF、他の金属は硫酸塩の水溶液を使用した。*in situ*で金属を電析させながら、25℃、5 mA/cm²での定電流光電気化学還元により、結晶面の違いによる還元生成物の選択性への被覆金属の影響を調べた。還元生成物の分析は、ガスクロおよび高速液クロにより、既報と同様に行った。
3．p-GaP電極に*in situ*で金属を被覆して定電流光電気化学還元を行うと、還元生成物はどの金属の場合でも、ギ酸、CO、H_2であり、その他の生成物は検出されなかった。(100)面では被覆金属自体のCO_2還元反応における活性が現れないものと、現れるものとに分類することができた。前者は亜鉛、金、銅で、後者は銀とInである。すなわち亜鉛を被覆した場合、H_2発生が主反応となり、亜鉛自体のCO生成という活性が現れなかった。一方、銀とInの場合、被覆金属イオンの濃度の増加に伴い銀ではCO生成、Inではギ酸生成の効率がそれぞれ増え、被覆金属のCO_2還元の活性が現れた。(111)面では、銀、亜鉛、Inいずれも被覆金属自体の活性が顕著には現れなかった。亜鉛では、濃度の増加とともにH_2発生が増加し、CO_2還元効率は減少した。すなわちギ酸生成効率が一度かなり低下し、その後回復し、COは漸減した。銀の場合はギ酸は逓減し、COは漸増した。定電流光電気化学還元における電極電位の経時変化を観察すると、図1に示すように、経時変化の仕方により、(100)面、(111)面いずれも2つのグループに分けられ、一方が亜鉛、金、銅であり、他方は銀とInである。亜鉛の場合0.1 mmol·dm⁻³の時電極電位が卑側に急激に変化するのに対し、銀ではどの濃度でも電位の急激な変化は観察されなかった。以上の結果から、定電流光電気化学還元における電極電位は、電極の半導体の面配向および電極表面に被覆した金属の量や被覆状態と密接な関係があり、光半導体電極に金属を被覆した時に、その金属自体が持つCO_2の還元反応に対する触媒活性を示す場合には、その被覆金属は、定電流光電気化学還元における電極電位を安定に保つことができることがわかった。

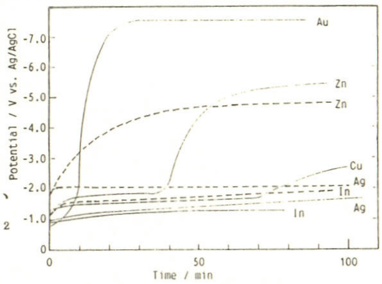


Fig. 1 Variation of the electrode potential with time in the reduction of CO_2 on (100)-[——] and (111)-[---] p-GaP potocathodes in 0.1M $KHCO_3$ soln. Initial conc. of metal ion: 0.1mM.

1C04 ナノスペース光電極による二酸化炭素の還元

（阪大工）○柳田祥三・金本正洙・緒方朋行・和田雄二

Reduction of Carbon Dioxide by Nano-space Photoelectrodes

S. Yanagida, M. Kanemoto, T. Ogata, Y. Wada (Osaka Univ.)

【目的】地球環境問題あるいはエネルギー問題の一解決策として、電気化学的・光化学的な手法を用いたマイルドな条件下での高効率CO_2還元反応系の構築が望まれる。光励起状態の分子または分子集合体は、それ自身ナノスペース光電極として作用すると考えられる。我々は既に、ナノサイズのZnSを光触媒とする高効率な紫外光CO_2還元反応について報告した。[1] 今回、太陽光エネルギーの有効利用という観点から、その吸収を可視光領域にもつナノサイズCdS光触媒反応系に展開したところ、高効率かつ選択的にCO_2がCOに還元されることが判った。また、我々は*p*-terphenyl(OPP-3)を光触媒とする、高効率なCO_2還元ギ酸生成反応についても報告している。[2] 今回この反応系に、CO_2のCOへの還元の電極触媒として用いられるCo(III)-cyclam錯体を共存させたところ、ギ酸生成を伴いつつも高効率にCOが生成することが判った。以上の2種の反応について報告する。

【方法】1．CdS超微粒子を光触媒とするCO_2還元反応　触媒の超微粒子CdSは氷冷下N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中、H_2Sと$Cd(ClO_4)_2$を混合することにより調製した(CdS-DMF)。光反応は、光触媒としてCdS-DMF(2.5 mM)、水(1%)、及び電子供与体としてトリエチルアミン(TEA)を含むDMF溶液2 ml中にCO_2を吹き込み300 Wハロゲンタングステン燈で400 nm以上光を照射することにより行った。

2．OPP-3を光触媒とするCo(III)-cyclam共存下でのCO_2還元反応　光触媒のOPP-3、Co(III)-cyclam(1.7 mM)及び電子供与体のTEA(0.5 ml)を含むアセトニトリル－メタノール(4:1)溶液3 mlにCO_2を吹き込み500 W高圧水銀灯を光源とする290 nm以上光を照射することにより行った。

【結果】CdS-DMFを光触媒とするCO_2の可視光還元反応の経時変化を図1に示す。わずかな誘導期間の後にCOが選択的かつ高効率に生成し、405 nmにおけるCO生成の見かけの量子収量は約10%に達した。電子供与体には、TEAが最も効果的であった。一般にCO_2の一電子還元電位は-2.21 V vs SCEと知られている。バルク粉末CdSでは反応は効率よく進行しないことから、CdS-DMFの量子サイズ効果および用いる溶媒効果の寄与が大きいと考えられる。この点について詳細に考察する。

図2は、OPP-3を過剰量(10mg)、Co(III)-cyclam及びTEAを含むMeCN-MeOH溶液に290 nm以上光を照射したときのCO_2還元反応を経時的に観察したものである。効率よくCOが生成し、同時にギ酸と水素の生成も認められるもののCOが優先的に生成することが明らかになった。またCo(III)-cyclamが共存しない系では、CO_2還元生成物が全く認められず、OPP-3の消失が速やかに進行したが、Co(III)-cyclamが共存する場合、OPP-3の消失は緩和され、COの生成が経時的に観察された。Co(III)-cyclamの存在により、OPP-3のラジカルアニオンからCo(III)-cyclamへの電子移動を経たCO_2還元反応の経路が主反応となり、それと競争して起こるOPP-3の分解が抑制されたと考えられる。以上の点について詳細に考察する。

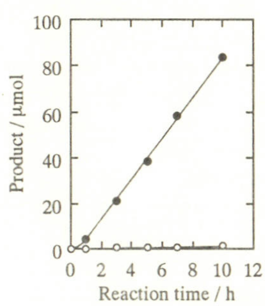


Fig. 1. Sequence of CdS-DMF-catalyzed photoreduction of CO_2 in DMF in the presence of TEA under >400 nm irradiation;●, CO;○, H_2.

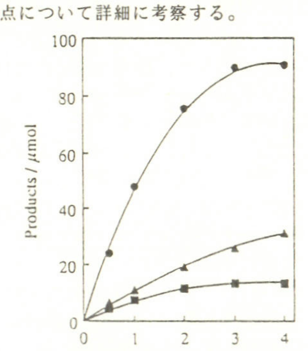


Fig. 2. Photochemical reduction of CO_2 in the OPP-3/Co(III)-cyclam/TEA/MeOH/AN system: ● , CO; ▲ , HCO_2^-; ■ , H_2.

1) M. Kanemoto *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 96, 3521(1992)
2) S. Matsuoka *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 96, 4437(1992).

1C05 CdS 電極上におけるアルコールの電流二倍効果と結晶面依存性

（岐阜大学工学部）○箕浦秀樹，稲吉伸泰，杉浦　隆，上野康定

Crystallographic Orientation Dependence of Current-Doubling Effect of Alcohols on CdS Electrode

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

（目的）演者らは、光照射された CdS 電極上で進行するアルコールの電流二倍効果に関して、ZnO 電極などの場合と異なり、高 pH 領域でのみ観察されることなどから、その反応は、アルコキシドイオンが正孔によって酸化されることから始まる、という機構を提案した。[1] 今回は、それを確認すると共に、CdS 単結晶電極表面とアルコキシドイオンの相互作用に関して、その結晶面の違いを検討した。

（方法）CdS 電極にはスプレーパイロリシスにより作成した約 300nm の膜厚の多結晶薄膜及び市販単結晶を用いた。CdS 単結晶は c 軸に垂直にカットした (0001)（以下 Cd 面と記す）及び $(000\bar{1})$（以下 S 面と記す）を面出ししたものを、それぞれ裏面を In-Ga 合金によりオーミック接触を形成させ、電極とした。それらの面の確認は測定前に HCl 水溶液中におけるエッチングパターンの観察により行った。アルコールには主としてエタノールを、また支持電解質には $LiClO_4$を用いた。

（結果）単結晶 CdS 電極を用いた実験においても、スプレー CdS 電極の場合と同様、中性水溶液中にエタノールを添加した場合には光電流の増加は見られなかったのに対して、NaOH を加えた水溶液中においては、エタノール添加により、Cd 面、S 面電極共に光電流立ち上がり電位が 0.1V 程度卑方向へシフトすると共に、飽和光電流の増加が観察された。これは、エタノールと NaOH との酸ー塩基反応によってできるエトキシドイオンが還元剤として働き、正孔による酸化を受けることによるものと推測される。それを確かめるために、エタノール中に金属 Na を溶解させてエトキシドを生成させ、それをエタノール溶媒中に添加したところ、光電流の立ち上がり電位は約 0.5 V だけ卑方向にシフトすると共に、飽和光電流値が約 1.8 倍になり、電流二倍効果が見られた。その反応としては次のようであると推測した。

$$CH_3CH_2O^- + p^+ \longrightarrow CH_3CH_2O\cdot$$
$$CH_3CH_2O\cdot \longrightarrow CH_3\dot{C}HOH$$
$$CH_3\dot{C}HOH \longrightarrow CH_3CHO + H^+ + e^-$$

エタノール溶媒中における Mott-Schottky プロットによれば、Cd 面電極の場合にはエトキシド添加によりフラットバンド電位（V_{fb}）の卑方向へのシフト（典型的には 0.5V 程度）が見られたのに対して、S 面電極の場合にはそれが見られる場合と見られない場合とがあった。エトキシドイオンは強い塩基であるため、ルイス酸点として働くと考えられる Cd 面には優先的に吸着するのに対し、ルイス塩基点からなる S 面には吸着しにくいことに起因するものと考えられる。また前述のデータのばらつきは、測定に先立って行った前処理としての機械研磨とその後の HCl エッチングのしかたに依存するらしく、表面に出た面のわずかな違いに原因があるものと思われる。なお、Cd 面の場合にもエトキシド添加によるシフト量が 0.2V 程度の場合があるが、これもこのことに関係しているものと思われる。

本実験結果は、今まで S を含むいくつかのイオン種に関して、それらの吸着に基づく V_{fb}のシフトが観察されてきたが、[2] それ以外のアニオン種においてもそれが起こり得ることを示している。

1) 箕浦　他、1991 年電気化学秋季大会講演要旨集、2A20.
2) H.Minoura *et al.*, *Japan.J.Appl.Phys.*, 16,865(1977); *Electrochim.Acta*, 23, 1377(1978); J.J.Hickman and M.S.Wrighton, *J.Am.Chem.Soc.*, 113 4440(1991).

1C06 光励起 TiO_2 を用いるポリビニルアルコール廃水の処理

名工大，富山県工業技術センター*，アラバマ大**，東大工***；加藤民彦，佛願保男，加藤一実*，Boon H. Loo**，藤嶋 昭***

Photoelectrochemical Treatment for Aqueous Polyvinyl Alcohole by Using TiO_2

Tamihiko Kato, Yasuo Butsugan, Kazumi Kato*, Boon H. Loo**, Akira Fujishima***
Nagoya Inst. Technol., Toyama Ind. Technol. Center*, The Univ. of Alabama**, The Univ. of Tokyo***

1. 目的

製織工業で縦糸の糊付に使われたポリビニルアルコール（PVA）は糊抜工程から水に溶解されて排出される。

このようなPVA廃水を処理するために、すでに演者らは光励起TiO_2またはZnOを用いるPVAの酸化分解を利用することを提案した[1]。PVA水溶液に懸濁したTiO_2またはZnOが、酸素通気下、光励起したとき観測されるのは、PVAの分解消失と、それにともなった酢酸の生成および分解消失であった。この反応がPVA廃水の分解処理に有効と考えられた。大谷ら[2]は水素発生に着目したPVA水溶液のTiO_2/Ptを用いた光触媒反応の報告でPVAからケトンの生成を示した。その反応機構からも上記の酢酸の生成および分解は説明できると考えられた。

今回は、光励起TiO_2を用いたPVA水溶液の分解の進行を反応液のCOD（Chemical Oxygen Demand）を測定して検討する。

2. 方法

ポリビニルアルコールは市販品ナカライの重合度約2000（けん化価99〜100 mol %）および重合度約500（けん化価86.5〜89mol %であり、後者の方が水溶性が高く、実際の縦糸の糊付に使用されている。TiO_2は日本アエロシルP25を用いた。アルコキシド法で合成したTiO_2[3]も使用した。光源に100 W高圧水銀灯を装備した理光科学産業UVL-100H-100P内部照射光化学反応装置（反応液量100 ml）を使用した。CODの測定はJIS K0102-1986にある過マンガン酸塩滴定法を採用した。

3. 結果

PVA（重合度約2000）1×10^{-3} mol（モノマー単位）の100 ml水溶液にTiO_2 1g を懸濁させ、酸素を100 ml min^{-1}の流速で反応液に通気し、磁気攪拌を800 rpmに保ちながら、TiO_2を光励起したとき測定した反応液のCODの経時変化を図1に示す。TiO_2 P25を使用した場合光照射2時間でCOD 286から3.6 mg l^{-1}まで減少した。チタンテトライソプロポキシドを加水分解し、700 ℃で焼成することにより調製したTiO_2を使用の場合光照射2.5時間でCOD 293から9.1 mg l^{-1}まで減少し、両者ともにPVAの分解処理が進行したことを示した。後者のアルコキシド法により合成したTiO_2は前者より約2倍PVAの分解に時間を要したとみられた。エタノール水溶液を酸化分解したとき観測したエタノール消失、アセトアルデヒド生成消失、酢酸生成消失では後者は前者より時間が短く、両者に選択性の相異があった。

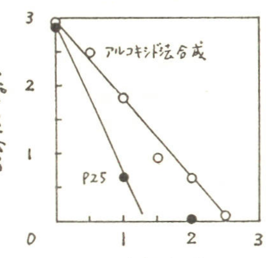


図1. 光TiO_2を用いるPVAの分解

1) T. Kato, N. Kunie, Y. Butsugan, K. Kato, B. H. Loo, A. Fujishima, ISE 42nd Meeting, 5-26(1991)
2) S. Nishimoto, B. Ohtani, H. Shirai, T. Kagiya, J. Polym. Sci.; Polym. Lett., 23, 141(1985)
3) K. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 34(1992)

1C07 湿式法で合成したＧａＡｓ超微粒子の光電気化学特性

（大阪大学工学部）　○松本　一，　内田裕之，　米山　宏

Photoelectrochemical Properties of GaAs Nanocrystals Prepared by Wet Process

H.Matsumoto, H.Uchida, H.Yoneyama (Faculty of Engineering, Osaka Univ)

1．Ⅲ－Ⅴ化合物半導体超微粒子では、電子の有効質量が小さいため非常に大きな量子サイズ効果が期待でき、ユニークな光学特性が予測される。最近、湿式法によりGaAs超微粒子（Q-GaAs）が合成可能であることが示された[1]。本研究では湿式法で合成したGaAs超微粒子の濃度と粒径分布を決定し、メチルビオローゲン（MV^{2+}）への光電荷移動についてバルクGaAs粉末と対比して検討した。

2．等モル量(0.5 mmol)の $As[Si(CH_3)_3]_3$と$Ga(III)$アセチルアセトナート$Ga(acac)_3$を窒素雰囲気下25 mlのトリグライム還流中（216℃）で、70時間反応させてQ-GaAsコロイドを調製した。MV^{2+}と2-メルカプトエタノールを含むアセトニトリル溶液にQ-GaAsコロイドまたはGaAsバルク粉末を加え、Nd:YAG レーザー光(532 nm)を照射して、$MV^{+\cdot}$生成初期速度を調べた。

3．粒子の電子線回折により閃亜鉛鉱型の Q-GaAs の生成が確認でき、TEM 写真から求めた粒径分布(Fig.1)より平均粒径45Å（標準偏差16Å）であることが分かった。蛍光X線分析より、コロイド中の Q- GaAs濃度は 0.84 mMと求まり粒子組成はGa過剰となっていることもわかった。この過剰のGaは Ga－トリグライム－(acac)錯体として粒子表面層に存在し、超微粒子の安定化剤として働いているものと考えられる。

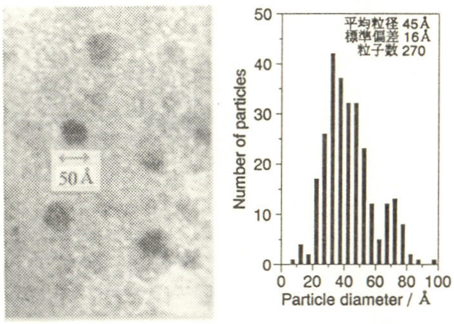


Fig.1　Q-GaAsのTEM写真とこれから求めた粒径分布

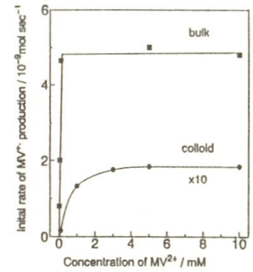


Fig.2　$MV^{+\cdot}$生成初期速度のMV^{2+}初期濃度依存性
bulk:1.3×10^{-5}mol,Q-GaAs:4.2×10^{-7}mol,光強度:500mW

Fig. 2に$MV^{+\cdot}$生成初期速度のMV^{2+}濃度依存性を示す。粒子の単位表面積、単位光子数あたりの$MV^{+\cdot}$生成初期速度はバルク粉末の方が約２桁高く、Q-GaAsは超微粒子特有の高い光電子移動速度を示さないことが分かった。Fig. 2の曲線から Langmuir 吸着を仮定して求めた MV^{2+} と GaAs の会合定数はバルク粉末（19000 M^{-1}）の方が Q-GaAs（930 M^{-1}）よりも約20倍大きく、Q-GaAs表面層の存在は安定化に寄与する一方MV^{2+}の吸着を阻害しているものと考えられる。

1) H.Uchida, C.J.Curtis, P.V.Kamat, K.M.Jones, and A.J.Nozik
J. Phys. Chem., 96, 1156 (1992)

1C08 TiO_2薄膜を担持したシリカゲル充てん槽の光触媒反応器としての性能

神奈川大学工学部・東京大学工学部　○小早川紘一、海老沢学、佐藤祐一、藤嶋　昭

Performance of Packed Bed of Silica Gel Coated with TiO_2 Thin Layer as a Photoreactor

K.Kobayakawa, M.Ebisawa, Y.Sato and A.Fujishima, Kanagawa Univ. The Univ.Tokyo

1．比較的大粒のシリカゲルの上にTiO_2を薄膜状に固定し（TiO_2/SiO_2と記す）、このTiO_2/SiO_2を安価な紫外線光源であるブラックランプの周囲に充てんして光触媒反応器とすると、光触媒と反応液を容易に分離できるが、本報では、それ以外の反応器としての性能について調べた。

2．チタンテトライソプロポキシドを無水エタノールで８倍に希釈し、2 mol dm^{-3}塩酸溶液を少量加えて$Ti(OH)_4$ゾルを生成させ、40-100メッシュ（0.38-0.15mm）のシリカゲルを加え、SiO_2上に$Ti(OH)_4$を付着させた。$Ti(OH)_4/SiO_2$を乾燥後、電気炉中で加熱してTiO_2/SiO_2とした。実験には、600℃で加熱して得た、SiO_2 1gあたり28 mgのTiO_2を固定した試料を用いた。FL-6BLランプ（管径15mm）を内径22mmのガラス管に入れ、両端を封じ、その間隙にTiO_2/SiO_2を充てんした。充てん槽の長さは16.5cmであった。この反応器の下方からチューブポンプで反応液を送り、流出液を一定量ずつ分取し（通過方式）、または、反応液を循環させて一定時間毎に溶液を採取し（循環方式）、溶液中の反応物あるいは生成物の濃度を測定した。

3．ベンゼン含有水溶液をTiO_2粉末（フルウチ化学）上で光触媒反応させると、フェノール(PhOH)が主生成物、ヒドロキノン(HQ)が副生成物で生成し、ムコン酸が微量生成した。TiO_2/SiO_2充てん槽に反応液を通過させた場合、主生成物はPhOHでムコン酸とビフェニルが微量生成したが、HQは検出されなかった。循環方式では、HQが主生成物となり、さらにはベンゾキノンが生成した。即ち、光触媒との接触時間が長くなると、通過方式の主生成物であるPhOHがさらに酸化されることが示された。溶液通過方式では、生成したPhOHがさらに酸化される時間が短いので、PhOHを選択的に生成させせることが可能である。

循環方式でトルエンを反応させた場合、濃度の違い等を考慮する必要があるが、藤平らの粉体触媒の結果[1]と異なる結果を得た。即ち、中性での主生成物はベンズアルデヒド(BzCHO)であり、藤平らの主生成物であるクレゾール類は生成しなかった。pH 1.4では、BzCHOは主生成物でなく、ヒドロキシ安息香酸類(BzOH)が主生成物で（図１）、pH 13.5では、BzOHが主生成物、安息香酸とBzCHOが副生成物で、選択的に生成すると報告されていたビベンジルは検出されなかった。このように、TiO_2/SiO_2は、溶液との分離を容易にするだけでなく、粉末触媒とは異なる反応場を備えているようで、充てん槽の長さや送液速度を変えることによって、選択的に生成物を得ることが可能になると予想される。

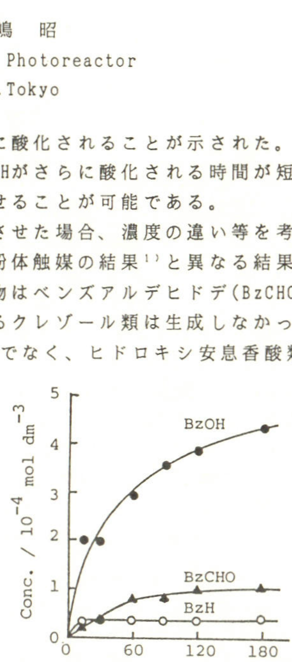


Fig.1 Changes of the concentration of oxidation products in effluent with irradiation time

1) M.Fujihira et al., Bull.Chem.Soc.Jpn., 55, 666(1982).

1C09 ジカルボン酸の半導体光触媒反応生成物における担持金属依存性

原田久志（明星大・理工）

Dependence of Phoocatalytic Reaction Products on Loaded Metal Using TiO_2-Based Photocatalysts

H. Harada(Meisei Univ.)

1. 一連のジカルボン酸の光触媒反応について酸化チタン系の光触媒を用いて検討している。ジカルボン酸の内シュウ酸及びマロン酸は、二つのカルボキシル基が同時にはずれるか又は順次はずれてモノカルボン酸を経由して反応が進行する。電極反応では同時にはずれ、光触媒懸濁系では順次はずれることが知られている。今回、反応物固体を光触媒粉末と直接反応させ（固－固光触媒反応）反応性及び生成物について懸濁系と比較した。又、担持金属の効果についても検討した。

2. 光触媒はメノウ乳鉢混合法により調製した。光応答半導体粉末としては二酸化チタン（TiO_2日本アエロジル，P-25）を用い、各金属を担持した。光触媒反応は、光触媒粉末（300 mg）と反応物をメノウ乳鉢中でよく混合し反応容器内で光照射した。光源には、100 W 超高圧水銀ランプ（東芝 SHL-100UV-2 又は UVQ-2 ）を用い、Ar 置換した後反応容器（パイレックス製）下方より光照射した。反応は常圧で行い、生成物の分析はガスクロマトグラフィーにて行った。

3. 表１にシュウ酸又はマロン酸を反応物とした場合の各金属担持光触媒による反応生成物を示す。白金又は金を担持した光触媒ではほとんど同一の反応性であったが、銅担持ではかなり低い反応性しか示さなかった。しかし銅担持の場合でも系に水が存在すると反応性は上がり、マロン酸では白金担持とほぼ同等の反応性であった。

反応系に水の存在する懸濁系の特徴として Pt/TiO_2 でマロン酸から水素発生反応が進行していた。

銅担持の場合生成物比をとると、他二種類の担持物とは異なった結果が得られた。シュウ酸について、白金又は金担持では H_2/CO_2 がほぼ 0.5 であるのに対して銅担持では 0.12 であった。これらの結果から、銅担持の場合は二つのカルボキシル基の内一つが脱炭酸した後次の段階に反応が進行していないことを意味している。

Table 1 Photocatalytic reaction products of Oxalic acid and Malonic acid in the solid system.

Reactant	Photocat. (300mg)	Products(cm³) CO_2	H_2	CO	CH_4	Ratio of Prod. H_2/CO_2	CH_4/CO_2
$(COOH)_2$	Cu/TiO_2	3.0	0.37	trace	-	0.12	*
	Au/TiO_2	23.9	11.1	trace	-	0.46	*
	Pt/TiO_2	22.3	11.0	trace	-	0.49	*
$CH_2(COOH)_2$	Cu/TiO_2	2.1	-	-	0.14	*	0.007
	(Cu/TiO_2#	66.1	trace	-	0.56	*	0.008)
	Au/TiO_2	24.9	0.46	-	6.7	*	0.38
	Pt/TiO_2	16.8	0.24	-	6.4	*	0.27
	(Pt/TiO_2#	50.6	0.86	-	0.39	*	0.008)

#Reaction was carried out in saturated solution.

第一段階 $(COOH)_2 \rightarrow CO_2 + HCOOH$ --- (1)

第二段階 $HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$ --- (2)

全反応（又は同時脱炭酸）$(COOH)_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2$ --- (3)

マロン酸でも銅担持の場合 CH_4/CO_2 が 0.007 と他の担持物に比べて桁違いに小さく第二段階反応が進行していなかった。

1C10 シート状TiO_2光触媒体による水中フェノールの分解挙動

（日本電池㈱）○北村雅紀，中島陽一，藤田雄耕

Photocatalytic Decomposition of Dissolved Phenol by TiO_2 Supported onto Ceramic Paper

M.Kitamura, Y.Nakashima, and Y.Fujita (Japan Storage Battery Co., Ltd.)

1．目 的　従来、TiO_2粉末懸濁系で水中に溶存している有機化合物の光分解に関する研究が多くなされてきている。しかし、排水処理などの実用的見地からすると、処理水と光触媒粉末との分離が困難なため、光触媒を何らかの支持体に担持固定化する必要がある[1]。

このような観点から、新しい試みとして、TiO_2粉末(P-25)をTiおよびSiのアルコキシドを出発物質とするゾル・ゲル法によって得られるTiO_2およびSiO_2をバインダーとして、セラミックペーパーに担持固定化した。こうして得られたシート状光触媒体のフェノールの分解挙動を、溶存酸素の濃度変化に注目しながら調べた。

2．方 法　支持体にはシリカーアルミナ系繊維を主成分とする日本無機㈱製ＭＣペーパーを、光触媒には日本アエロジル㈱製酸化チタンP-25を用いた。支持体には、P-25粉末の水スラリーを含浸乾燥し、次に$Ti(OPro)_4$または$Si(OEt)_4$を塩酸酸性で加水分解して得られたTiO_2またはSiO_2ゾルを含浸乾燥し、400℃で焼成することで光触媒粉末を担持固定化した。反応器には、大気を遮断した密閉系リアクターと、大気と平衡状態にした開放系リアクターの２種類を使用した。また、反応液のＤＯ濃度は日本電池㈱製ガルバニ電池式溶存酸素センサを用いて連続測定した。光照射は日本電池㈱製１kW高圧水銀ランプを用い、反応液はUV, FT-IR, HPLCを用いて分析した。

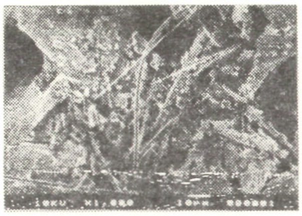


図1　シート状TiO_2光触媒体のＳＥＭ像

3．結 果　得られた触媒体のＳＥＭ像を図１に示す。P-25粉末が支持体繊維の表面に均一に担持された触媒体となっている。また、P-25粉末の保持性の評価を行うために、水中での触媒体の超音波処理を行ったところ、30分の処理後も触媒粉末の脱落は全く見られず、ゾル由来のTiO_2およびSiO_2が良好なバインダーとして作用することがわかった。また、この触媒体のフェノールの分解速度と、そのときのＤＯ濃度変化を図２に示す。これらの、P-25粉末懸濁系と比較した場合の見かけの反応速度は、およそ1/4程度であると見積られた。しかし、初期濃度が1mMおよび0.1mMの場合にフェノールの分解速度が遅いのは、酸素の溶解律速のためであり、本来の触媒体自身の特性は、粉末懸濁系の場合と比較してやや劣る程度であると考えられる。

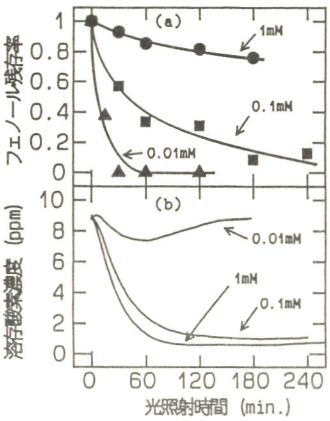


図2　シート状TiO_2光触媒体による(a) フェノールの分解速度と(b) 反応液のＤＯ濃度変化

参考文献
1) 久永、田中，電気化学，**60**，107 (1992)

1C11 アクリジニウム誘導体の電気化学発光挙動とその応用

○小笠原 稔、小畠 英理*、碇山 義人*、相澤 益男*（ヤトロン中研、東工大生命理工*）

Electrochemiluminescent Behavior of Acridinium Ester as a Label of Luminescent Immunoassay.

○M.Ogasawara,E.Kobatake*,Y.Ikariyama*,M.Aizawa*(Iatron Lab.Inc.,Tokyo Inst.of Tech.*)

【はじめに】 アクリジニウムエステルは、発光量子収率が高いために免疫測定の分野で注目されている。最近グラッシーカーボン電極を用いてこの化合物の電気化学発光が研究されている。+1.0Vから-1.0V(vs. Ag/AgCl)の範囲では電気化学的に不活性であるが、アルカリ性条件下(pH12)にて電極電位を-1.0Vに設定することによりH_2O_2を発生させ、ついでH_2O_2とアクリジニウムエステルを反応させることにより発光に導いている[1]。我々は、白金電極を用いたアクリジニウムエステルの電気化学発光を検討した結果、FAD(flavin adenine dinucleotide)の共存下では、弱アルカリ性条件下(pH8)で電極電位を-0.5Vに設定すると強く発光することを見いだしたので、発光免疫測定の可能性について報告する。

【方法】 アクリジニウムエステルとしては、4-(2-succinimidyloxycarbonylethyl)phenyl-10-methylacridinium-9-carboxylate fluorosulfonateを用いた。作用極は9×9×0.5(mm)の白金電極、対極は白金コイル電極(ϕ=0.5mm)、参照極はAg/AgCl電極を用いた。被検溶液（1.67×10^{-7}M アクリジニウムエステル、6.67×10^{-6}M FAD）に所定電位（-0.5V）を印加すると同時に、フォトンカウンターにて発光量を測定した。またFADを吸着させた電極を用いた発光反応の検討も行った。この際にSOD(superoxide dismutase)を注入し、O_2^-が反応系に関与しているかどうか調べた。FADを吸着した電極を用いてアクリジニウムエステルの検量線を求めた。

【結果】 図1に示すように、FADが被検溶液中に存在することにより発光量はコントロールに比べピーク値で約10倍となり、さらにFADを吸着した電極の場合には約100倍増感発光する事がわかった。被検溶液の溶存酸素を窒素ガスで置換すると発光はほとんど見られないことから、溶存酸素の還元体が発光反応に関与していると考えられた。そこで電位印加後27.5secの時点で714UのSODを発光セル内に注入したところ、発光量は著しく減少した(図2)。従って本発光反応では、H_2O_2ではなく溶存酸素の一電子還元体であるO_2^-が発光反応に関与していることが示唆された。次にFADを吸着した電極を用いて検量線を求めた結果、1×10^{-16}Mのアクリジニウムエステルが検出できることがわかった。さらに本報では、アクリジニウムエステルをタンパク質に化学修飾し、電気化学発光を利用した免疫測定の可能性について検討した結果についても報告する。

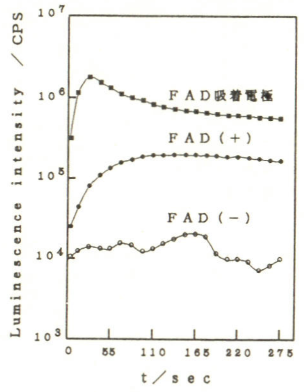


図1 FAD がアクリジニウムエステルの電気化学発光に及ぼす効果

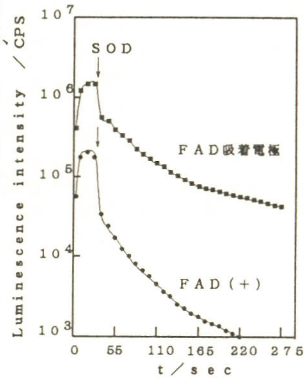


図2 SOD 注入による発光パターンの変化

1)J.S.Littig and T.A.Nieman., Anal.Chem.,1992,64,1140

1C12 SOD酵素存在下でのTiO2微粒子の光電気化学特性

（東大工・横浜市大医*） ○蔡 汝雄，馬場 凉，橋本和仁，窪田吉信*，藤嶋 昭

The photoelectrochemical behavior of TiO2 particles in the presence of SOD

(The Univ. of Tokyo, Yokohama City Univ*.) R. Cai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota*, A. Fujishima

【目的】TiO_2微粒子がUV光により照射されると電子と正孔が生成する。溶存酸素は電子のアセプターとして働き、O_2^-が生成する。SOD酵素の存在下ではO_2^-がH_2O_2へ変化して行く[1]。今回、光励起されたTiO_2粒子表面に生成した電子が酵素へ移動し、それからH_2O_2が生成する様子をスラリー電極の手法で調べた。

【方法】Fig.1の様なH型セルを用いる三電極系で測定を行った。SnO_2及びPtをそれぞれ作用極、対電極として、またSCEを参照電極とした。光源には500-Wキセノン灯を用いた。100μg/mlの濃度のTiO_2(p-25)分散液をセルに加え、SnO_2電極を+0.6V vs.SCEに固定した状態で光照射を行い、

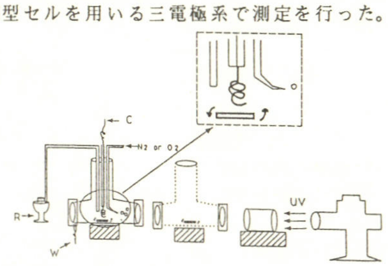


Figure. 1. A B

それに伴う電流(I_p)の変化を測定した。その後必要に応じて、SODまたはcatalaseを添加し、I_pの変化を測定した。測定は窒素及び酸素雰囲気下で行った。

【結果】まずTiO_2加えない状態で、SnO_2電極の光応答をしらべたところ200nA程度の光電流が観測された。しかし、酸化チタン微粒子をセルBに加えると、I_pは観測されなくなった。このことから光は全部加えたTiO_2に吸収されていることがわかる。同じ量のTiO_2をセルAに加え(セルBを除去し)、I_pが変わるならば、この変化は光励起されたTiO_2の表面に生成された化学種に由来するものであると結論できる。

窒素雰囲気で、TiO_2微粒子をセルAに加えると、15nAのI_pが観測された。これは光励起されたTiO_2からSnO_2電極への電子移動に由来するものだと思われる。そのI_pは非常に安定で、SODを加えても変化しなかった。一方catalaseを加えると、I_pは少し上昇した[Fig.2 curve (a)]。酸素雰囲気で同じ様な実験を行うと、全く異なる結果が得られた[Fig.2 curve (b)]。初めに、I_pが徐々に上昇し、それから飽和値に達した。その状態で、SODを加えると、I_pは一層大きくなったが、しかし、catalaseを加えると、I_pは大幅に減少した。これらの現象のメカニズムは次のように説明できる。溶存酸素は電子のアセプターとして働き、O_2^-が生成する。一部分のO_2^-は更に不均化反応によってH_2O_2に変換される。最初のI_pの上昇は直接的なTiO_2からの電子移動に由来したものと、O_2^-とH_2O_2からの電子移動に由来したものだと思われる。SODを加えると、より多くのO_2^-がH_2O_2変化されたため、更にIpは上昇する。catalaseを加えると、H_2O_2が分解されるため、I_pは大幅に減少する。以上のように光励起されたTiO_2粒子表面に生成した電子が溶存酸素を経由して電極へ移動する様子を観察することができた。

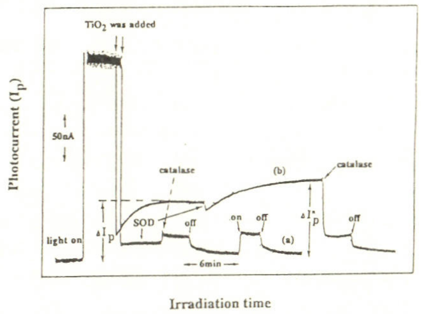


Figure.2 Photocurrent vs. time for stirred TiO2 suspension containing SOD and catalase (SnO2 electrode potential, +0.6V vs.SCE) (a) O2 purged. (b) N2 purged

参考文献

1)R. Cai et al.,J. Electroanal. Chem., 326(1992)345-350.

1C17 MoO_3薄膜における可視光効果

（東大工）o姚　建年、橋本和仁、藤嶋　昭

Visible Light Induced Photochromism Using MoO_3 Thin Films

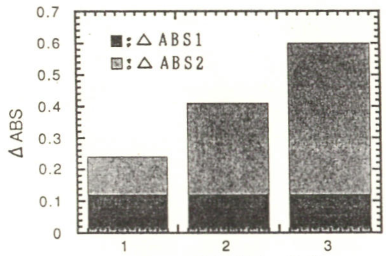
J. N. Yao, K. Hashimoto and A. Fujishima (the Univ of Tokyo)

[目的]前回我々は、酸化モリブデン真空蒸着薄膜のエレクトロクロミズムとフォトクロミズム反応を組み合わせた可視光効果について報告した。すなわち、エレクトロクロミズムにより薄く青く着色したMoO_3薄膜は、可視光照射することにより濃く着色することを見出した。本報告においては薄膜の作製条件を変化させ、さらに、白金や金などの薄膜をMoO_3薄膜の上に蒸着させることにより大きな可視光効果を得る条件を調べたので、その結果について報告する。

[実験]真空蒸着法により導電性ガラス基板上に約1μmのMoO_3薄膜を作製した。さらに必要に応じ、その上に金あるいは白金を30nm程度蒸着した。フォトクロミズム及びエレクトロクロミズム測定に用いた実験装置は前回の報告と同様である。すなわち、フォトクロミズム測定の際の光源(λ≧500 nm)は、500 w超高圧水銀灯とフィルタを併用した。エレクトロクロミズムに関しては、作製した薄膜を作用電極とし、溶媒中で三電極系で実験を行った。

[結果と考察]我々はMoO_3真空蒸着薄膜をいったんエレクトロクロミズム反応で薄く青色着色させると可視光にも反応するようになることを見出し可視効果と名付けたが、薄膜作製条件の僅かな違いによって特性が大きく変化する問題があった。そこで成膜条件を系統的に変化させることにより再現性良く良好な可視光増幅特性を示す薄膜の作製条件を確立した。この条件で薄膜を作製すると可視光増幅倍率は恒に約２倍の値が得られるようになった。

さらに、真空蒸着MoO_3薄膜の上に金や白金などの薄膜を蒸着させることにより大きな可視光増幅効果を得られることを見いだした。その結果を図１に示した。MoO_3薄膜単独の場合は、-0.025 mA/cm^{2}電流密度定電流で10mC電気量を流すことにより（ＥＣ薄く着色）薄膜の吸光度の増加（△ABS1）が0.12となった。その後、可視光(λ≧500nm)を15分間照射することによって薄膜は濃く着色されたが、その時の吸光度の増加（△ABS2）は0.12であった。一方、MoO_3薄膜の上に金や白金等を蒸着した薄膜の場合は、同じ条件でＥＣ着色（△ABS1=0.12）してから可視光を15分間照射すると薄膜はより効率よく着色し、その吸光度の増加（△ABS2）はそれぞれ0.29、0.48であった。すなわち、金や白金などの薄膜をMoO_3上に蒸着することにより可視光増幅倍率（△ABS2/△ABS1）は2から金で3.4、白金で5.0に増加した。



1. MoO_3 薄膜
2. MoO_3 + Au 薄膜
3. MoO_3 + Pt 薄膜

図1.可視光効果の比較

1C18 アゾベンゼン誘導体単分子膜におけるポテンシオクロミズム反応 (3)異性化現象と機構

（東大工、分子研*）○榎本　正・森垣憲一・劉　忠範*・橋本和仁・藤嶋　昭

Potentiochromism of Azo Compounds in the Assembled Monolayer Film (3)Isomerization and Mechanism

(Univ. of Tokyo, Inst. Mol. Sci.*) ○T.Enomoto, K.Morigaki, Z.F.Liu*, K.Hashimoto, A.Fujishima

［緒言］我々はこれまで、紫外光照射により生成したcis体を含有するアゾベンゼン誘導体(ABD)単分子膜に一定値以上の正電位印加を行なうと、non-faradicなcis→trans異性化現象が発現し膜中ABDがすべてtrans体になることを電気化学的、分光学的に確認し、発表してきた[1)]。今回は、本現象発現電位とABD分子構造との関連を考察し、また異性化反応の速度論的検討を試みたので報告する。

［実験］ABDとして、C_8AzoC_5,C_8AzoC_3,$C_{12}AzoC_3$(Fig.1)を用い、単分子膜は従来のＬＢ法によりNESAガラス上に作製した。正電位印加は、pH7.0に調整した0.1M $NaClO_4$水溶液中で単分子膜を作用極、Ag/AgClを参照極とした電気化学系を用いて、方形波発振器により行なった。ABD単分子膜中のcis体量の定量には、サイクリックボルタモグラム(CV)に現われるcis体特有の酸化還元ピークの積分値を利用した。

［結果と考察］紫外光照射を行ったC_8AzoC_5,C_8AzoC_3,$C_{12}AzoC_3$単分子膜にパルス幅40秒の正電位矩形波(vs.Ag/AgCl)印加し、その後の単分子膜中cis体残存量を印加電位に対してプロットしたグラフをFig.2に示す。Fig.2から静電的なcis→trans異性化反応発現電位はABD分子に大きく依存するという結果が得られた。上記３種のABD分子構造を考慮すると、本現象には単分子膜を含む電極近傍に存在する電場プロフィールとの関連の他に、双極子能率に代表される分子固有のパラメーターや基板上における分子配向状態などが密接に関係していると推測される。また$C_{12}AzoC_3$の酸化還元ピークが他の２種の約１０％と小さいことから、疎水部メチレン基の増加は単分子膜中cis体の不安定性を増大させ、UV照射trans→cis異性化反応を抑制すると推定できる。このことは$C_{12}AzoC_3$単分子膜における全操作終了後の操作前に対するcis-ABD生成量の減少度が、他の２種よりも大きいことからも裏付けられる。

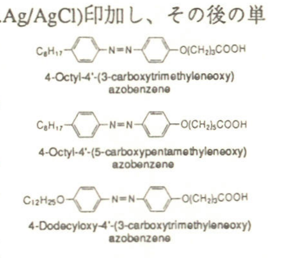


Fig.1 両親媒性アゾベンゼン誘導体

またC_8AzoC_5,C_8AzoC_3に対し、正電位印加中における膜中cis体量の時間変化、即ち本現象の速度論的検討を行なった。C_8AzoC_5に関してはFig.3に示すデーターが得られた。一次反応プロットでは全体を通して直線性は観測されないが、反応初期段階では比較的よい直線性が認められた。速度論的検討では本現象に関する動的知見が新たに得られると考えられ、現在その解析を進めている。

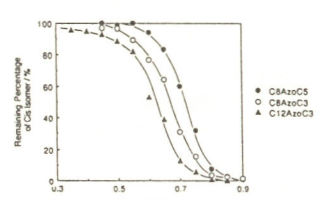


Fig.2 膜中cis体量の印加電位依存性(40sec.)

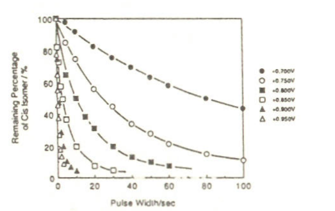


Fig.3 膜中cis体残量の正電位印加時間依存性

*参考文献　1)電気化学協会第59回大会講演要旨集

1C19　　多色フォトクロミックジアリールエテン分子の合成

九州大学機能物質科学研究所　○入江正浩・沖中正和・内田欣吾

Synthesis of Photochromic Diarylethenes with Multi-Coloured States

M. Irie, M. Okinaka, K. Uchida (Kyushu Univ.)

1.　酸化・還元あるいは酸・塩基の添加により多色変化をするフォトクロミック分子の構築を目指し、フェノール基、ジエチルアミノ基をもつジチエニルパーフルオロシクロペンテン分子を合成した。これらの分子は、光情報に加え、電気化学情報、プロトン情報を感知し、蓄えることができると期待される。

2. 3.　1の光照射、酸化・還元及び酸・塩基の添加による変換スキームを図1に示した。それぞれの状態に応じて異なる吸収スペクトルを与えると期待される。

1へ塩基を添加すると、OH基がO⁻基へと解離し（1→2）、λmaxは、アセトニトリル中で276nmから322nmへと長波長側へシフトした。1へ280nm光を照射すると、溶液は青紫色へと着色し、582nmに吸収極大を持つ閉環体4が生成した。この閉環体は、λ＞500nm光の照射により、1へと可逆的に戻ることが認められた。

一方、閉環体4に、塩基を添加すると、溶液の色は青紫色から緑色へと変化し、652nmに吸収極大をもつ閉環体5へと変化した。この閉環体5に酸を添加することにより、元へと戻ることが認められた。また、5に、500nm以上の可視光を照射すると緑色が退色し、このとき得られるスペクトルは、1に塩基を添加して得られる2のスペクトルと同じであった。

閉環体4は、酸化することにより、3へと変換し、λmaxは、582nmから565nmへと変化した。この3は、可視光を照射しても、安定であり閉環体を生成することはなかった。

5,5'位に、ジエチルアニリノ基をもつジチエニルパーフルオロシクロペンテンにおいても、酸・塩基の添加により同様のスペクトル変化が観測された。

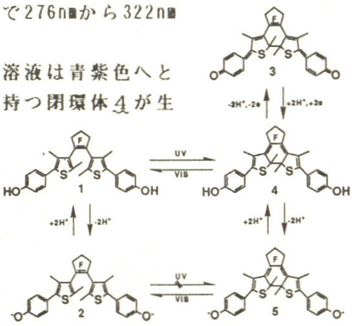


図1　光照射、酸・塩基添加及び酸化・還元による構造変化

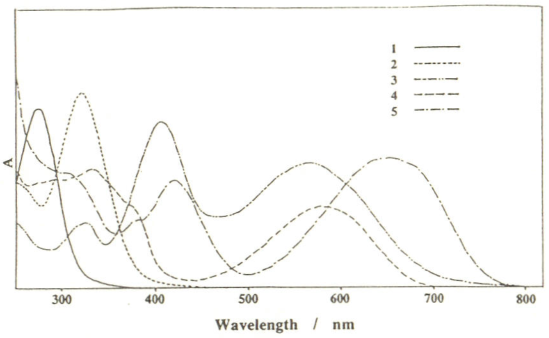


図2　光照射、酸・塩基添加及び酸化・還元による吸収スペクトル変化

1C20　　光励起された酸化チタン薄膜表面で生成する活性物質の微小電極を用いる電気化学測定

(東大工・横浜市大医*) ○酒井秀樹, 蔡　汝雄, 馬場　涼, 橋本和仁, 窪田吉信*, 藤嶋　昭

Detection of intermediates formed at the surface of photo-excited TiO_2 film electrode using microelectrode

(The Univ. of Tokyo, Yokohama City Univ.*) ○H. Sakai, R.-X. Cai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota*, A. Fujishima

［緒言］　光励起された酸化チタン(TiO_2)による水分解反応では反応生成物として酸素,水素の他に過酸化水素(H_2O_2)、ヒドロキシルラジカル(OH·)等の活性中間種が生成する。これらの活性種の光照射時の濃度をTiO_2の表面近傍で測定することは、活性種の寿命や拡散距離を知る上でも、また光触媒反応を利用した水の浄化等の応用における効率を考える上でも重要だと考えられる。そこで本研究では、TiO_2薄膜電極のごく近傍（数10μm）にカーボン微小電極を位置させ、光照射に伴って生成する活性種を電気化学的に測定することを試みた。

［実験］　TiO_2薄膜電極はスプレーパイロリシス法によりITOガラス上に作製した。カーボンディスク微小電極(径7μm)を顕微鏡観察下でTiO_2表面に近接（50-400μm）させ、両電極の電位をバイポテンシオスタットを用いて独立に制御した。対極、参照極にはPt線及びSCEをそれぞれ用いた。また光源としてHg-Xe灯を用い,測定は0.1M KCl水溶液中で行った。

［結果と考察］　TiO_2薄膜電極の電位を光電流が充分に観測される+0.2V vs.SCEに、また微小電極電位を+0.1V vs.SCEに独立に固定し、両電極間の距離を50μmまで近接させた状態でTiO_2電極に紫外光照射を行い、光のon-offに伴う微小電極の電流応答を測定した。その結果（1)持続的なカソード電流の増大、及び(2)on-offに伴うスパイク状の電流(恐らく電気ノイズだと思われる)、の2つの特徴的な電流応答が観察された(Fig.1)。応答のTiO_2電極電位依存性を調べたところ、光電流が流れる領域でのみ電流応答が観測され、またその大きさは光電流の大きさにほぼ比例していた。次に強い還元剤であるエタノール(5%v/v)、及び過酸化水素消去酵素であるカタラーゼ(50mg/l)をそれぞれ系に加えて同様の実験を行ったところ、(1)の応答はほぼ消滅した。従って(1)の応答はTiO_2表面に生成するホールに起因し、かつ過酸化水素を経由して生成する物質の還元によるものであることが示唆された。更に両電極の電位を固定して電極間距離を遠ざけていったところ、Fig.2の様に応答は顕著に減少した。すなわち本手法により反応生成物の拡散の様子や局所での濃度が測定できることが示唆された。今後STMなどを利用して微小電極の位置をより細かく制御することができればより寿命の短い（拡散距離の短い）物質の検出も可能になると思われる。

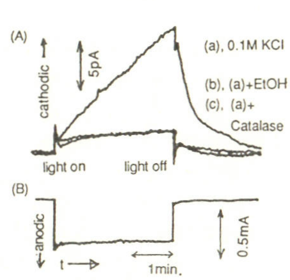


Fig.1　TiO_2電極表面への光照射に伴う微小電極の電流応答
(TiO_2電極; +0.2V, 微小電極; +0.1V vs.SCE, 電極間距離; 50μm)
(A)微小電流応答, (B)TiO_2電極の光電流

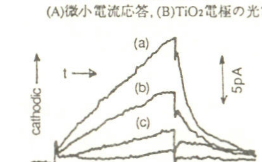


Fig.2　TiO_2 - 微小電極間の距離を変えた時の応答の変化
(a)50 μm, (b)100μm, (c)200μm, (d)400μm

1C21 **光触媒機能を有するマイクロアレイ電極（I） 水の光電気分解反応に及ぼすμm空間配置効果**

新技術事業団·極微変換プロジェクト ○内田 達也，ﾊﾟｽﾄｰﾙ ｶｰﾙﾏﾝ，杉村 博之，関口 敦，下 紳郎，喜多村 昇，増原 宏

Photocatalytic microelectrode arrays (I) Effect of μm spatial arrangement of electrodes on photoelectrolysis of water

T.Uchida, K.Pasztor, H.Sugimura, A.Sekiguchi, N.Shimo, N.Kitamura, and H.Masuhara (Microphotoconversion Project, JRDC)

［目的］ 当プロジェクトでは半導体マイクロアレイ電極を作成し、各電極上で起こる光電気化学反応をそれぞれ独立に制御，計測することによって、電極の空間配置が反応過程に及ぼす影響について検討してきた[1,2]。本研究では、酸化チタン電極上での水の光電気分解反応の結果生じる光電流が近傍に位置する白金電極上の電気化学反応によって増幅されることを報告する。

［方法］ ガラス基板上に微細加工によって作成したチタンのマイクロアレイ電極の構造を図1に示す。中心の反応窓内には、8本のバンド電極（長さ100 μm x 巾10 μm x 厚さ0.3 μm）が10 μmの間隔で平行に配置されている。＃1は1 M KOH水溶液中での陽極酸化により酸化チタン電極とし、＃2～8には白金を電析し白金電極とした。この酸化チタン／白金系マイクロアレイ電極をセルの底面に配置し、0.5 M Na_2SO_4水溶液でこれを満たした後、顕微鏡下に設置した。＃1の電極電位は0.5V (vs. SCE)に固定し、任意の白金電極の電位，或は電流を＃1とは独立に設定した。チョップした500 Wキセノンランプの光を顕微鏡に入射し、＃1のみに光を照射し、生じる光電流をロックインアンプで測定した。

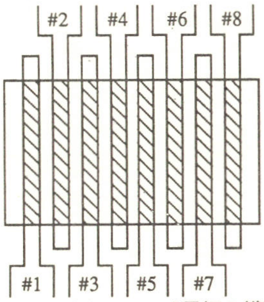


図1．マイクロアレイ電極の構造

［結果］ 図2に＃2の電位に対する＃1の光電流の変化を示す。0 V付近で35pA であった光電流が、-0.7 V付近で増加し始め、-1.2 V付近では約3倍程度増大した。この電位領域で考え得る＃2上での反応は水素ガス及び水酸基イオンの発生であり、ネルンスト式より推定されるこの反応の酸化還元電位と光電流の増加し始める電位は良く一致した。図3に＃2～8の任意の白金電極上で水を定電流(-9μA)分解した場合の光電流の酸化チタン－白金間距離依存性を示す。電極間距離が近い程光電流は増加した。以上の結果から、白金電極上で生じた水素ガス或は水酸基イオンが酸化チタン上に到達し、光電流に影響を与えているものと考えられる。

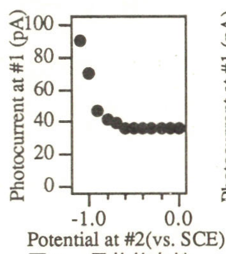


図2．電位依存性

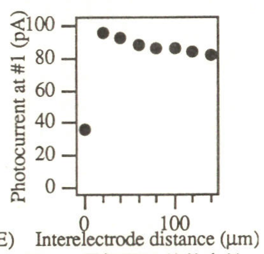


図3．電極間距離依存性

1）内田 達也ら，光化学討論会要旨集，桐生，p145(1991)
2）T.Uchida et al., 14th IUPAC Symposium on Photochemistry, Leuven, Belgium, July 1992; Abstracts p508.

1C22 **光触媒機能を有するマイクロアレイ電極（II） 光電流及びｐＨの時間·空間分解解析**

新技術事業団·極微変換プロジェクト ○ﾊﾟｽﾄｰﾙ ｶｰﾙﾏﾝ，内田 達也，杉村 博之，関口 敦，下 紳郎，喜多村 昇，増原 宏

Photocatalytic microelectrode arrays (II) Time- and space-resolved analysis of photocurrent and pH

K.Pasztor, T.Uchida, H.Sugimura, A.Sekiguchi, N.Shimo, N.Kitamura, and H.Masuhara (Microphotoconversion Project, JRDC)

［目的］ 前報に於て酸化チタンマイクロアレイ電極上での水の光分解に伴う光電流が、近接する白金電極上で生成するOH^-或はH_2に依存することを示した。本研究では白金上で生成するOH^-のアレイ電極に沿った２次元拡散のシュミレーションを行ない、これと酸化チタン電極上の光電流の時間変化とを比較検討した。

［方法］ 酸化チタン／白金系マイクロアレイ電極及び実験装置は前報と同じものを用いた。OH^-/H^+の拡散シュミレーションは、Joslin-Pletcherアルゴリズムを改良した２次元拡散モデル[1]を本実験系に適用し、Turbo Cコンパイラを用いて新たに作成したプログラムによって行なった。これにより、白金上で生成したOH^-が拡散によって酸化チタン上へ到達することで生じる局所的ｐＨ変化の時間依存性を推定した。

［結果］ ＃2，6或は8の単一白金電極上で水を定電流（－２μA）分解しながら測定した酸化チタン（＃１）の光電流の時間応答を図１に示した。光電流の立ち上がりは酸化チタン－白金間距離の増大とともに遅くなるのが確認できる。図１中の＃２及び6の結果を規格化し、シュミレーションによって推定された酸化チタン電極上でのｐＨの時間変化と比較した（図２a,b）。実測と計算結果は良く一致しており、酸化チタン上の光電流は白金電極からのOH^-の拡散による酸化チタン上の局所ｐＨ変化により支配されることが明らかとなった。以上の結果よりマイクロ電極の空間配置によって化学反応を任意に制御する集積化学反応システムの可能性が示唆された。

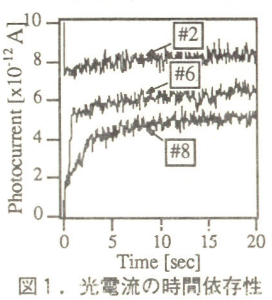


図１．光電流の時間依存性

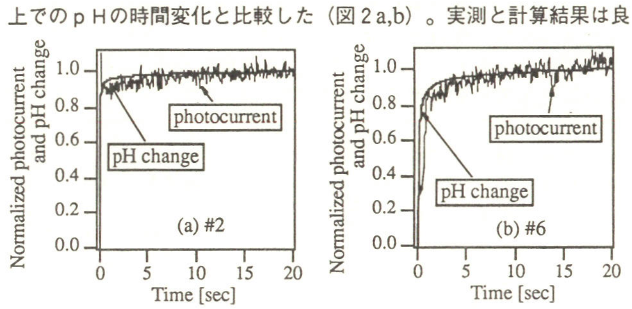


図２．光電流と局所的ｐＨの時間依存性

1) S.W. Feldberg; J.Electroanal.Chem., 127,1(1981).

1C23　スピンコーティング法によって作製したTiO_2薄膜の光触媒特性

（分子科学研究所、豊橋技術科学大学）佐藤真理・小柴寿人・角田範義・上野晃史

Photocatalytic Properties of Thin TiO_2 Films Prepared by Spin-Coating Method

Shinri Sato (Institute for Molecular Science), Hisato Koshiba, Noriyoshi Kakuta, Akifumi Ueno (Toyohashi University of Technology)

はじめに

半導体薄膜は将来のマイクロエレクトロニクスのデバイスの材料として期待されているが、その安定性と半導体としての特質が問題である。本報では石英基板上にスピンコーティング法によって作製した酸化チタン薄膜の光触媒特性を測定した結果について報告する。

実験

1，3ブタンジオールの硝酸酸性溶液に$Ti(OC_3H_7)_4$を懸濁、撹ハンして得たゾルを赤外線ランプ照射下で石英基板（36x24mm）にスピンコーティングして酸化チタン薄膜を作製した。いろいろな条件下で作製した薄膜について、エチルアルコール水溶液からの光水素発生反応を行い光触媒活性を評価した。薄膜に白金を担持するために溶液には既定量の塩化白金酸を加えた。また、ネサガラスの一部に酸化チタン膜を付け、他には白金をコートした”光化学ダイオード”を作製し、特性を検討した。光源として500W超高圧水銀灯を用いた。

結果と考察

作製した酸化チタン薄膜のXRD分析およびSEM観察により膜はアナタースの微粒子の集合体であることがわかった。これを焼成すると500℃付近から結晶成長が始まり、800℃以上で結晶形がルチルに転換する。

試料に担持する白金量が0．02mgの時に光触媒活性は最大になり、それ以上の担持量では減少した。薄膜が厚いほど活性は増大し、500nm厚まで膜厚と光触媒活性との間に直線関係が見られた。この原因については必ずしも明らかではないが、膜が薄い場合、酸化チタンの半導体特性が基板の影響で変化したとも考えられる。焼成温度が500℃のとき活性は最大となり、それ以上の温度では減少した。高温で焼成した試料を水素還元すると若干、活性は回復した。このような焼成による活性減少と還元による増加は酸化チタン（アナタース）粉末を焼成したときにも見られる。

石英板にSnO_2薄膜をコートした基板上に酸化チタンと白金を図1に示すように堆積させていわゆる光化学ダイオードを作製した。このデバイスをアルコール水溶液中で光照射すると酸化チタン上からのみでなく、白金上からもガスの発生が観測される。半導体上ではアルコールの酸化生成物であるCO_2が、白金上では水の還元による水素が発生しているものと考えられる。粉体の焼結体のような半導体を用いた光化学ダイオードはこれが初めてである。

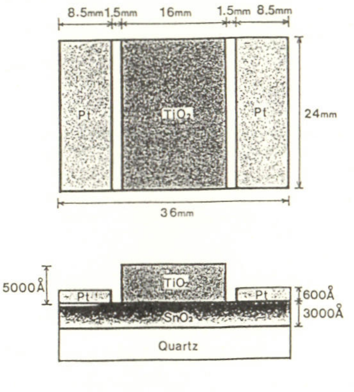


図1　酸化チタン薄膜を用いた光化学ダイオードの構造

溶液にNaOHを少量添加すると水素発生速度は著しく増加したが、硝酸では効果がなかった。したがってNaOHの効果は単にそれが電解質としてだけ働いたものではないようである。NaOH濃度を0．1Mとしたときの水素発生速度は28μmole／hrであった。

1C24　テンプレート法によるマイクロポーラス半導体薄膜の作成（III）

（東京都立大学・工）　○西尾和之、益田秀樹、馬場宣良

Preparation of Microporous Semiconductor Films by Templtae Method (III)

Kazuyuki NISHIO, Hideki MASUDA, Nobuyoshi BABA (Tokyo Metropolitan Univ.)

1．はじめに　既存の規則性多孔質体を母型とするネガポジ2段プロセスにより母型に対応した構造を有する半導体（TiO_2）ポーラス薄膜が作成可能なことを報告した[1]。今回はセンサー等への応用が期待されるZnOポーラス薄膜の作成、及び、本手法により作成可能な細孔径の範囲について検討を行った結果を報告する。

2．実験　図1にZnOポーラス薄膜の作成プロセスを示す。母型多孔質体として、シュウ酸浴中で化成した陽極酸化アルミナを用いた。この細孔にMMAモノマーを充填し、母型を除去することにより、PMMAからなるネガタイプを得た。ZnOの充填は、$Zn(OCH_3)_2$：H_2O：CH_3COOH：CH_3OH(mol)＝1：2：1.6：103の条件で透明溶液を調製し、これにPMMAネガタイプをディップコートした。ディップコート→室温乾燥を繰り返した後、アセトンでPMMAを溶解除去し、ポーラス薄膜を作成した。また、得られた薄膜に熱処理を行い、ポーラス構造の変化をSEM(JSM-6100)で観察した。

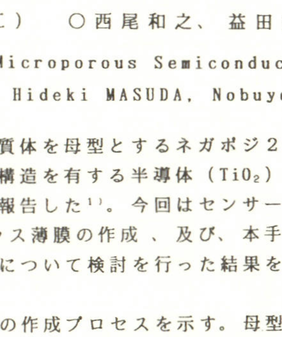


図1　ZnOポーラス薄膜作成プロセス

3．結果、考察　図2にアルコキシドを加水分解して得た試料のTG/DTA曲線を示す。250℃の吸熱ピークは試料の融解によるものと考えられ、300℃以上の温度では分解によりZnOの生成が起こっていることがX線回折の結果と合わせ確認された。図3に350℃，30分の熱処理を行ったZnOポーラス薄膜のSEM写真を示す。熱処理後も規則性ポーラス構造が維持され、直径約1000Åの細孔が規則的に分布した母型に対応したZnOポーラス薄膜が得られることが確認された。　母型となる多孔質体の細孔径を変化させ転写特性の検討を行った結果、細孔径400Åのポーラス半導体（TiO_2）の作成が確認された。また、細孔径の増大にともなって細孔形状を維持できる熱処理温度が変化することが観察された。

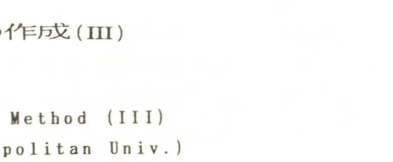


図2　固体粉末のTG/DTA曲線

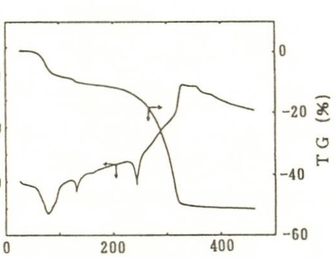


図3 350℃の熱処理によって得られたZnOポーラス薄膜

ZnO作成について御教示頂きました長岡科技大・野坂先生に深謝致します。

1)益田ほか，電化第59回大会p36，Jpn.J.Appl.Phys.投稿中

1C25

ＣｄＳ半導体超微粒子の三次非線形光学特性$\chi^{(3)}_{xyyx}$ の測定

（長岡技術科学大学） ○野坂 芳雄、 田中 一徳、 藤井 信行

Measurement of Third-Order Optical Nonlinearity $\chi^{(3)}_{xyyx}$ for Ultrasmall CdS Particles

Y. Nosaka, K. Tanaka, N. Fujii (Nagaoka Univ. of Technology)

はじめに：フィルター用の色ガラスで大きな非線形光学感受率$\chi^{(3)}$が報告され、それが光情報素子へ応用できることから、半導体超微粒子の三次光学非線形特性が注目されている。理論的計算からも、共鳴領域での大きな値を示す予測が為されている。しかし、理論的予測の結果が幾つかの報告で一致しないことから、共鳴領域$\chi^{(3)}$の超微粒子化による増加を疑問視する報告もなされている。実験的には、非線形吸光係数α_2の報告は多いが$\chi^{(3)}$として報告されていない。我々はＣｄＳ超微粒子の作成とその光誘起反応を研究してきたが、今回、その$\chi^{(3)}$の値を検討すべく、偏向弁別前方縮退四光波混合法（ＤＦＷＭ）により、$\chi^{(3)}$テンソルの一成分である$\chi^{(3)}_{xyyx}$ を測定したので、第３高調波発生の結果[1]と併せて報告する。

方法：種々の粒径のＣｄＳ超微粒子は、既に報告している、メルカプトエタノール（ＲＳＨ）を添加する方法で作成した。ＤＦＷＭはナノ秒ＹＡＧレーザーの３倍波(355nm)をビームスプリッター、２つのグランプリズム、1/2波長板を用い１ミリ厚のパイレックスセルに入れたサンプル溶液に入射させる、反射光を積算し、入射光強度の３乗に対しプロットした。標準試料としてCS_2のcyclohexane溶液を用い、サンプルの濃度はすべて吸光度が０．４になるように調整した。３倍波発生実験はＹＡＧレーザーの基本波を用いてＣｄＳ超微粒子をドープしたＰＶＡフィルムについて行った。

結果：ＲＳＨ濃度を変えて作成した、平均粒径の異なる４種類のＣｄＳ超微粒子水溶液、および、標準試料についてＤＦＷＭを測定したところ、反射光は入射光の３乗に比例することがわかった。その測定値をもとに、試料溶液の屈折率および体積占有率を用いて、ＣｄＳとしての$\chi^{(3)}_{xyyx}$ を計算した結果を表１に示す。等方性媒体の場合$\chi^{(3)}_{xyyx}$ は$\chi^{(3)}$ の1/3と考えられるので、本実験の結果は、共鳴領域における$\chi^{(3)}$ の値は非共鳴領域におけるもの（10^{-11}esu）と大差がないことを示す。

絶対値は大きくないが、粒径の減少に伴う$\chi^{(3)}$ の増加がみられる。共鳴領域の$\chi^{(3)}$ の原因として、大きく分けると、励起し相互作用と、表面補足電荷の効果が考えられている。前者を取ると、観測された粒径効果は、粒径の増大による共鳴波長の観測波長からのずれとして、後者を取ると、観測されている粒径減少による蛍光の大幅な増大から予測される、補足電荷の寿命の増大等により粒径効果が説明できる。

ＰＶＡフィルムに分散させたＣｄＳ超微粒子の三倍波発生実験では、ＰＶＡフィルムの場合に比較して、明らかに強く三倍波の発生がみられた。三倍波の吸収による補正を行ったが、粒径の減少にともなって、三倍波の強度が強くなるのが見られた。その結果は、共鳴効果が入っているためと考えられる。

表１

RSH/CdS	conc.	diameter	$\chi^{(3)}_{xyyx}$
0	2.40 mM	39 Å	0.7 x 10^{-11} esu
5	2.08	32	1.0
50	1.64	27	2.7
100	1.41	26	3.5

文献 (1) Nosaka, et al. J. Appl. Polym. Sci, in press.
(2) Nosaka, et al. DENKI KAGAKU 57, 1163 (1989).

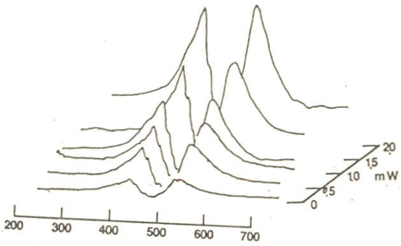
1C26

バイコール硝子中に封じ込めたＣｄＳ微粒子の励起変調透過スペクトル

（北大・理） 中林 誠一郎、o柳田 真利、 魚崎 浩平

Build-in Potential in CdS Q-particle Embedded in Vycor Glass

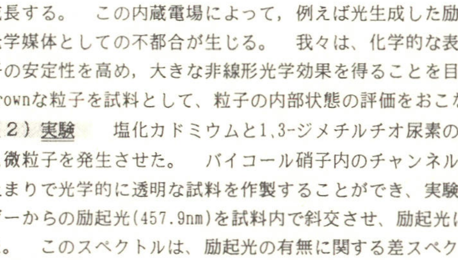
S.Nakabayashi M.Yanagida K.Uosaki (Hokkaido Univ.)



（１）目的　半導体微粒子の非線形光学特性を、光素子の機能素材として利用する試みが広く行われている。　この時、粒子表面に電子や正孔が捕獲されると，電荷の中性を満たすために，粒子内部に空間電場が成長する。　この内蔵電場によって，例えば光生成した励起子の安定性を大きく減少させるといった非線形光学媒体としての不都合が生じる。　我々は、化学的な表面改質により，粒子内部の電界を取り除き，励起子の安定性を高め，大きな非線形光学効果を得ることを目的に仕事を進めている。　今回の発表では、As Grownな粒子を試料として、粒子の内部状態の評価をおこなう実験手法に付いて議論を行いたい。

（２）実験　塩化カドミウムと1,3-ジメチルチオ尿素の熱分解によってバイコール硝子中に硫化カドミウム微粒子を発生させた。　バイコール硝子内のチャンネル径はカタログ値で４ｎｍである。　４割程度の歩止まりで光学的に透明な試料を作製することができ、実験に使用した。　励起変調スペクトルの測定系の概略を図１に示した。　分光したＸｅ光とＡｒレーザーからの励起光(457.9nm)を試料内で斜交させ、励起光に強度変調を掛け，これと同期した分光光の強度変化のみを、ロックイン検出してスペクトルを求めた。　このスペクトルは、励起光の有無に関する差スペクトルそのものである。

（３）結果と考察　定常光による透過吸収スペクトルを測定すると、通常報告されるものと同様に、巨視的な結晶に比べてブルーシフトした，だらだらとした吸収が測定され、空間封じ込めにより期待される鋭い室温励起子吸収は測定することはできなかった。　図２は、測定された励起変調スペクトルの，励起光強度に対する変化を示した図である。　スペクトルは，５００ｎｍに中心周波数を持ち，低エネルギー側と高エネルギー側に、それぞれ１個づつピークを持つ。　７９Ｈｚの固定変調速度で，励起光強度度を変化させると、０－２ｍＷ（ビーム径；１ｍｍ）の範囲でスペクトル強度は励起光強度に比例して増加した。　また、励起光強度を固定し、変調速度を１００ｋＨｚまで変化させたところ，３桁の周波数変化で２割程度のスペクトル強度の減少が認められた。



微粒子系における励起変調スペクトルの形状は、一見，電位変調幅の小さい（１００ｍＶ程度）ＣｄＳ単結晶電極の電位変調スペクトルと似ているが、各ピークの半値幅が単結晶では２０ｎｍ程度であるのに対して，この５倍弱の幅広いピークとなっている。　スペクトルの生成起因は、励起光照射下で表面準位，あるいはバルクのバンド間準位が光イオン化し，暗状態でイオン化準位が電子を再捕獲するサイクルによって，粒子内部の電場が変調される事に起因すると考えられる。（フランツーケルディシュ効果）　詳細に付いては今後検討を要するが、恐らく、本実験のように作製したＣｄＳ微粒子の内部には、かなり大きな内蔵電場が存在することは確実で，これが２次元超格子等で測定される顕著な室温励起子吸収を破壊する現因であろうと推定された。

1C27

多孔質シリコンの電気化学的処理による発光特性の変化

五明博之 岩谷浩司 浜砂栄二 秋永成信 森崎弘 矢沢一彦 小野洋 （電気通信大学）

Change in Photoluminescence Properties of Porous Silicon by Electrochemical Treatments

H.Gomyou K.Iwaya E.Hamasuna S.Akinaga H.Morisaki K.Yazawa H.Ono （The University of Electro-Communications）

１．目的

数年前、Ｃａｎｈａｍによって、多孔質シリコンの可視光発光が報告された[1]。この報告は、発光効率が悪く、光っても赤外領域であるというシリコンの今までの常識を覆すものとして非常に注目を集めている。しかも、その発光メカニズムがまだ解明されていないため、現在盛んに研究が行われている。

我々は、この多孔質シリコンの発光について電気化学的処理を施した時の影響を調べた。

２．実験方法

ＰＳの製作方法は、非常に簡単である。シリコン基板を電極とし、その対極となる白金電極と共にフッ酸水溶液中に浸す。次にシリコン基板側が陽極となる様に、定電流を流す。製作した多孔質シリコンは、周囲をモールドの後に電解液に浸し、そのままの状態でフォトルミネッセンススペクトル（ＰＬ）を測定した。

３．結果

多孔質シリコンは陽極化成後には、もうオレンジ色に発光しているもので、電子顕微鏡によるとその構造は、数ｎｍの粒径をもった微粒子状になっていた。

図１に多孔質シリコンを、電解液（０．１Ｎ　H_2SO_4）に浸した状態でのＰＬを示す。（多孔質シリコンの製作条件などは、図に示してある。また、図中の数字は、以下に示す電気化学的処理の数字と対応している。）

（１）電解液に浸すことによって、スペクトルのピーク波長が短波長にシフトし、強度が増加している。（２）次に、ＳＣＥに対して多孔質シリコン側に＋２．５ｖの電圧を印加すると、電圧印加直後は強度は上がるが、それから徐々に強度が下がっていき、ある強度で安定する。（３）続けて今度は、ＳＣＥに対して多孔質シリコン側に－２．５ｖを印加すると、若干減少しただけでほとんど強度変化は起こらない。（４）更に、この多孔質シリコン試料を電解液から取り出し乾燥後のＰＬ強度は、電解液に浸す前より１０倍も増加している。

つまり、多孔質シリコン層の光学的特性を電気化学的な処理によって大きく変化させることが出来る。

１）Ｌ．Ｔ．Ｃａｎｈａｍ：Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．５７，１０４６（１９９０）

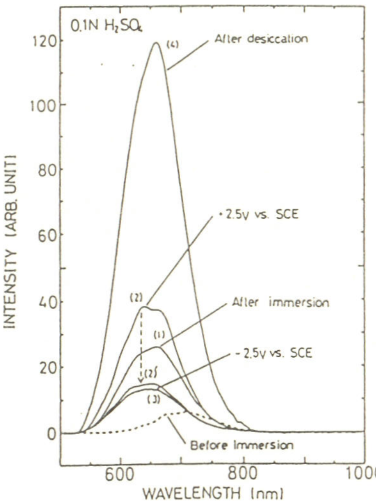


図１　多孔質シリコンの電気化学的処理による
フォトルミネッセンススペクトル

多孔質シリコンの化成条件
基板：ｐ型，（１００），１５～２１Ωｃｍ
電流密度：１ｍＡ／ｃｍ²
化成時間：６０分

1C28

The Electrochemical Activity of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin Film Electrodes

Tohoku University, Faculty of Engineering

Greg M. Swain

Diamond is an extremely hard crystalline form of carbon and its sp^3 bonding structure is fundamentally different from that of commonly used sp^2 carbonaceous electrode materials such as glassy carbon and carbon fibers. Diamond thin films have found a variety of applications owing to the unique physical and chemical properties of the material. A relatively new application is the use of this material as a working electrode in electroanalysis.

The diamond thin films used in the present work were grown on Si substrates by plasma assisted chemical vapor deposition (CVD) and were doped with boron in-situ giving the diamond thin films p-type semiconductor properties. The resistivities of the films used ranged from 10-500 ohm-cm, the nominal thickness was ca. 12-16 µm and the doping leval was ca. 10^{20} atoms/cm^3.

SEM indicates that the surface is well faceted with no evidence for extensive crystallite pitting. The film appears to be continuous over the entire substrate with a nominal crystallite size of 1-10 µm. Raman spectroscopy shows a very intense diamond band at 1334 cm^{-1} and some scattering intensity in the region of 1450-1600 cm^{-1} reflecting the presence of amorphous nondiamond carbon. The relative amount of the amorphous carbon is estimated to be ca 1-10%.

Figure 1 shows a cyclic voltammogram of the diamond film in 0.1M NaF in the absence of external illumination. The potential window is ca. 1.7 V. The voltammogram shows that at potentials from ca. 400 mV to the onset of the reduction of the solvent, the background capacitance is very small. Capacitance measurements indicate values of 1-4 µF/cm^2 in this region reflecting the capacitance of the space charge region and the surface states present at the diamond surface. Flat band potentials determined from measurements made in a variety of aqueous electrolytes range from 300-500 mV vs. Ag/AgCl.

Figure 2 shows an in-situ STM image of the diamond surface in 0.1M NaOH. The surface appears relatively flat on the nm scale with grain boundaries observed. Similar images have been observed in other aqueous electrolytes in a wide potential range. The STM and electrochemical data indicate that the diamond surface is highly inert with no evidence for structural change or corrosion at potentials between the anodic and cathodic limits. This electrode may prove very useful for analysis in highly corrosive environments and for use in photovoltaic cells.

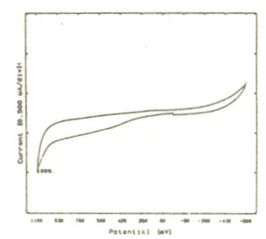


Figure 1. Cyclic voltammogram of the diamond thin film electrode in 0.1M NaF. Scan rate = 50 mV/sec.

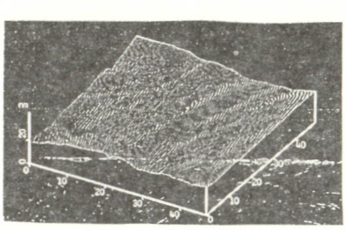


Figure 2. In situ STM image of diamond in 0.1M NaOH near the equilibrium potential.

1C29

ポーラスシリコンからの可視光放出－表面の構造及び電子状態に関する検討

（北大理）　○村越　敏、魚崎浩平

Electroluminescence from Porous Silicon Layer in Electrolyte Solution

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

【目的】　最近になって溶液中で陽極酸化して得られる多孔質（ポーラス）シリコン層(PSL)より可視領域の光放出が効率的に行われる事が見いだされ関心を集めつつある。現在までの所この光放出機構において(1)シリコンが数nm程度以下の非常に微細な構造を持つことに起因する量子サイズ効果、(2)表面に生成した酸化物の寄与などが考えられているが確定的な解釈は成されていない。

本研究では種々の条件下にて作成したPSLを用いて電解質溶液中にてELを誘起し、発光特性に影響を及ぼす溶液中の電解質、表面構造等の要因について検討し、溶液内でのPSL発光機構の解明を試みた。

【実験】　In-Zn台金でオーミックコンタクトをとったp-Si(0.015Ωcm)をテフロンホルダーにセットし、10% HF/EtOH溶液中にて溶液を攪拌しながら2極の定電流電解法によってPSLを作成した。次いで0.2M Na_2SO_4溶液中において定電流酸化を行いPSLよりELを誘起させ、発光強度、スペクトル測定を行った。EL観測時において電極電位はAg/AgClに対し測定した。作成したPSLの表面構造はAFMによって観察した。

【結果】　PSLは上記溶液中の定電流酸化過程において安定なELを発する。発光強度は酸化電流密度0.05～4mA/cm²の範囲で電流密度にほぼ比例し、その際の電極電位は1～2Vであった。図1には0.2M Na_2SO_4溶液中で2.4mA/cm²の条件下で定電流電解した際に観測される発光強度及び電極電位の時間依存性を示した。発光は定電流酸化開始と同時に誘起され、表面が完全に不動態化されて電位が増加するまで観測されることが分かる。この時の発光スペクトルは1.85eV付近にピークをもつ半値幅約0.4eVのブロードなものであった（図2(a)）。以上はHF溶液中で電流密度20mA/cm²、酸化時間200secにて調製したPSLの結果である。同様の検討を調製条件を変えて行った所、発光強度及びスペクトルが調製時の電流密度に依存して変化することが分かった。図2(b)、(c)にはそれぞれ電流密度40、1mA/cm²、酸化時間100、2000secで作製したPSLからの発光スペクトルを示した。(b)では半値幅が狭くスペクトルピークエネルギーが低エネルギー側に、(c)では全体的な分布がさらに低エネルギー側見られることが分かる。AFM測定の結果、調製直後のPSL表面には電流密度が小さいほどサイズの大きな数～数十nmのSi微細構造が存在することが確認された。以上の結果はスペクトルの形を決定する要因として表面構造が重要である事実を示唆するものである。

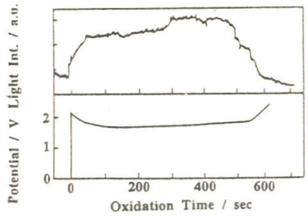


図1 0.2M Na_2SO_4中でのEL強度、電極電位の時間依存性

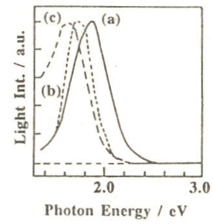


図2 調製条件の異なるPSLの規格化したスペクトル

1C30

レーザーパルス照射によるn－TiO_2の電荷移動過程の研究

（ロシア科学アカデミー、エネルギー問題研究所、九州工大）○Ｅ．Ａ．ポノマレフ、野上暁一

Investigation of Charge Transfer Processes at n-TiO_2 by using Short Light Pulse

E.A.Ponomarev, G.Nogami (Institute of Energy Problems, Russuan Acsdemy of Sciences, K.I.T)

The charge transfer processes at an electrolyte/n-TiO_2 interface occuring under light illumination were investigated by using an impulse laser. A typical experimental setup for measuring the phototransient response was used. The semiconductor electrode was polarized through external resistance, the value of which could be changed in range from 100 Ohm up to 100 kOhm. We used an impulse N_2-laser with rather short wavelength (337nm), which allowed us to assume that all photons are adsorbed in the depletion layer. According to this assumption the photogenerated charge Q_o, appearing at depletion capacitance, is determined only by light intensity and does not depend on electrolyte potential. Two different types of measurements were made. Photopotential measurements were obtained by using large external resistance (approximating a coulostatic condition). Measurements of photocurrent were obtained under approximately potentiostatic conditions by using lower external resistance. It was shown that for polycrystalline n-TiO_2 the photopotential time dependence is described by simple exponent decay. The time constant (τ) is proportional to external resistance, which indicates that photopotential decay is due to electric discharge through the external circuit. Near flatband potential a faster component precedes the RC-determinated decay which is due to an electron-hole recombination process. U_o^2 (initial photopotential²) is proportional to electrode potential. This experimental fact can be deducted from Mott-Schottky's theory and confirms our assumption about the invariability of Q_o. The intersection of $U_o^2(E)$ with a potential axis gives us the flatband potential and it is -0.71V(s.c.e.) for a 0.5M Na_2SO_4 solution and -1.20V(s.c.e.) for a 1M NaOH solution. The shift of intersection cleary depends on pH even in the case when ordinary Mott-Schottky plots indicate large frequency dispersion and are rather difficult to interpret. The dependence of $1/\tau^2$ vs. E is also a straight line but the intersection is shifted to the cathodic direction by 0.4V. It is possible to explain this by existence of some capacitance at the semiconductor/electrolyte interfase connected in series to the space charge capacitance. Photocurrent measurements indicate the existence of an electron-hole recombination current near the flatband potential. Characteristic time and amplitude of this current depend drastically on electode potential. Photopotential decay for a single crystalline n-TiO_2 indicates more complicated behavior. U_0^2 is proportional to electrode potential similar to a polycrystalline electrode, but time dependence contains fast and slow decay. Slow decay is due to ordinary electric discharge through the external circuit. Fast decay can be explained by recombination processes between holes and electrons comming to the surface from the bulk of the semiconductor through internal electronic levels existing in the forbidden gap.

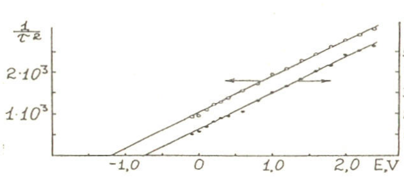


Fig.1. The potential dependence of U_0^2(arbitrary unit) and $1/\tau^2$ (s^{-2}) for polycrystalline n-TiO_2 in 0.5M Na_2SO_4 solution.

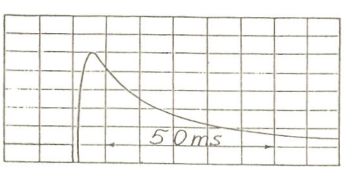


Fig.2. The time dependence of recombination photocurrent for polycrystalline n-TiO_2 near flatband potential. E=-0.45V(s.c.e.), 0.5M Na_2SO_4.

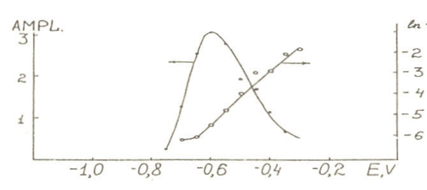


Fig.3. The potential dependence of amplitude (arbitrary unit) and time (s) of the recombination current for polycrystalline n-TiO_2 in 0.5M Na_2SO_4 solution.

1C31

ゾル－ゲル法で製作した酸化チタンのルミネセンス特性

九州工大・工，北九州高専* °村上和弘，大久保末廣，濱崎晏行*，野上暁一

Luminesence Characteristics of TiO2 Prepared by the Sol-Gel Method

K. Murakami, S. Ohkubo, Y. Hamasaki*, G. Nogami (Kyushu Inst. of Tech., *Kitakyushu Coll. of Tech.)

１．目的

酸化チタンの結晶構造には、比較的低温で生成するアナターゼ構造と高温で生成するルチル構造の二つがある。 前者は、水の分解において強い触媒反応があり、又、水や酸素に対して高い吸着活性種である。

本研究は、酸化チタンのアナターゼ構造とルチル構造の両者の結晶構造が、エレクトロルミネセンス特性においてどのような違いを示すかを調べたものである。

２．実験と結果

ゾル－ゲル法によって、チタン基板上に、酸化チタン薄膜を作製した。作製した薄膜をＸ線回折で結晶構造を調べると、焼成温度が４００℃ではアナターゼ構造、７００℃ではルチル構造、６００℃ではその両者の構造を示すことがわかった。 作製した薄膜を半導体電極にし、その特性を調べた。 図１に、焼成温度が４００℃で作製した薄膜の光電流－電位特性を示す。 アノード電位で光応答を示した。 この特性は、焼結体の酸化チタンと同じ傾向を示し、ｎ型半導体の特性である。 次に、作製した薄膜のエレクトロルミネセンスのスペクトル分布を図２に示す。 溶液として、１ＭＮａＯＨ＋１ＭＮ$a_2S_2O_8$を使用した。 図２より、アナターゼ構造の薄膜がルチル構造の薄膜より発光強度が強いという顕著な違いがわかった。 スペクトル分布は、５８０ｎｍにピークをもつ可視部（Γ_V）、波長の増加とともに増加する赤外部（Γ_{INF}）から成る。 そして、溶液中のＮａＯＨ及び$Na_2S_2O_8$の濃度が高くなると、発光強度も強くなる。 酸化チタン薄膜と焼結体の酸化チタンを比較するために、焼結体の酸化チタンのスペクトル分布を図２に点線で示す。 スペクトル分布のΓ_Vのピークの波長が違い、発光強度も１桁以上違うということが確認された。 ８３０ｎｍにピークをもつ赤外部（Γ_X）は酸化チタン薄膜には見られなかった。

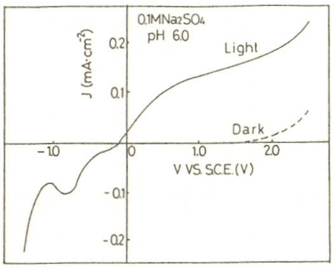


図１　光電流－電位特性

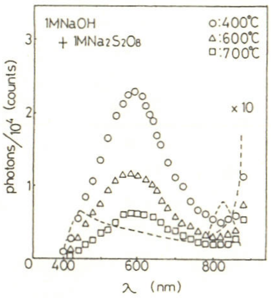


図２　スペクトル分布

特2C01

常温核融合研究の現状

核融合科学研究所　池上英雄

Present Status of Cold Fusion Research

Hideo Ikegami: National Institute for Fusion Science

いわゆる常温核融合において、核融合を主眼にした研究はBrigham Young 大学の S.Jonesによるもので、およそ 1 fusion/sec.cm^3 の反応率を検出した。この値は核物理から無理やり予想できる最大値を10^{50}倍上回る。また、この程度の核融合反応からの熱量はあまりに微量で測定不可能である。

当時 Utha 大学の M.Fleischmannと S.Pons は過剰熱の研究をした。パラジウムを陰極として重水(LiOD)の電気分解を行い、パラジウム中に重水素を吸蔵させるとき、電気入力 1W に対して 4W の熱出力が長時間持続して観測された。過剰熱出力の総エネルギーは数 MJ に達する。核融合エネルギーかもしれないと発表した。しかしこの程度の熱出力をDD核融合で得るためには最小10^{12}fusion/sec.cm^3.Pdの反応率を必要とする。

常温核融合現象は再現性が極めて困難な研究対象である。当初の発表から３年半を経過した現状を以下に概観する。

核融合反応

1)中性子検出　Jones レベルの微量中性子の検出は常にノイズとの弁別が困難な課題になる。独立した複数の検出器による同時検出実験の例を右図に示す。横軸は時間、縦軸は 100秒間に検出された中性子の数である。大きな信号はＢＧの10倍に達するが、長時間平均すると、これら異常中性子信号はＢＧの10-20%増に過ぎない。

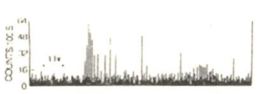


Fig.2(a) Neutron Bursts of Exp.4 Measured with Sys.A(6-8 Spt. 1990)

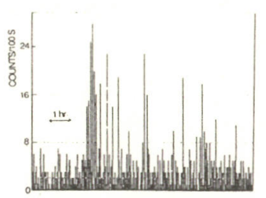


Fig.2(b) Neutron Bursts of Exp.4 Measured with Sys.B(6-8 Spt. 1990)

2)エネルギー測定　パラジウム陰極を用いLiOD溶液を電気分解するとき、中性子を He-3 検出器と NE213 検出器の同時性によって検出し、同時にその中性子のエネルギーを測定した実験（阪大　高橋）が右図である。エネルギー・スペクトラムにはdd核融合の存在の存在を示す 2.5 MeVのピークが見られる。しかし、これでもまだ発生源が同定されたことの完全な証明にはならない。何処かでDD核融合実験が行われていたかもしれない。

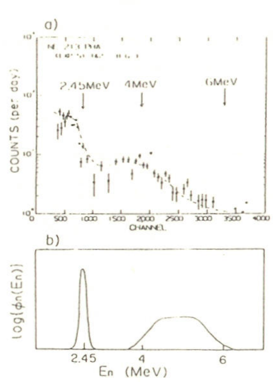
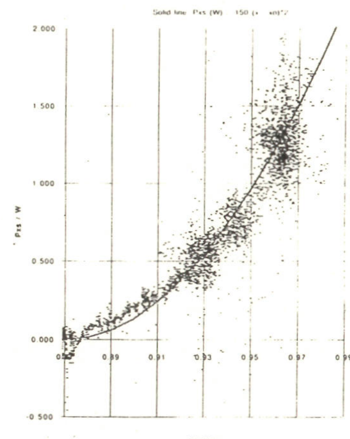


Fig.7 Fast neutron spectra obtained in Exp 5I;
(a) pulse height spectrum of recoil protons for excess neutron counts
(b) appropriate neutron spectrum which is obtained by differentiating smoothed curve (broken line in (a)) of pulse height spectrum

3)発生源の同定　神岡鉱山でのKAMIOKANDE（宇宙線研）は発生源の同定のためには理想的な設備である。

過剰熱発生

1)充填率(D/Pd)　過剰熱発生のためには充填率(D/Pd)≧ 0.9 が必要条件と考えられる。この条件の達成は通常のガス吸蔵法は勿論、電解法でも困難である。これが過剰熱発生の再現性を困難にしている主因と考えられる。右図は Stanford Research International(SRI) の実験データで、横軸は充填率(D/Pd)、縦軸は過剰熱出力(W)である。この場合の threshold は D/Pd ≧ 0.88 である。過剰熱出力が吸蔵された重水素密度の２乗に比例するという発見は貴重である。



2)電流密度　過剰熱発生のためには電流密度にもthreshold が存在すると考えられている。右下図は同じくＳＲＩの実験例である。横軸は時間 (hours)、縦軸は電流密度 (A/cm^2)、それに対応する過剰熱出力(W) を示す。また軽水を用いた場合には過剰熱が観測されないことも示されている。Fleischmann-Ponsによる複数の実験データは電流密度のthreshold として 200 mA/cm^2 を示唆するが、その結論はＳＲＩの場合にも当てはまるようである。このことと併せて重要なことは、電流値がゼロのとき熱出力もゼロになることで、過剰熱源が核融合ではないことを示唆しているようにも思われる。電解法によってパラジウムに一度吸蔵された水素は、電流値には大きく依存しなくなる。しかし充填率の threshold 近辺での微小変動は過剰熱発生には決定的であろう。

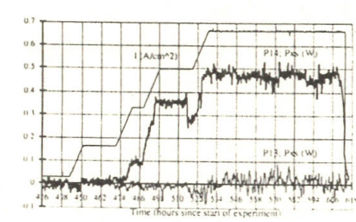


Figure 8 Current density and excess power for experiments P13 and P14

特2C03

「真空法」による常温核融合の検証

NTT 基礎研究所　山口 栄一，　西岡 孝

Search for Direct Evidence of Cold Fusion in Solids by "Vacuum Method"

E. Yamaguchi and T. Nishioka　(*NTT Basic Research Laboratories*)

1　はじめに

1989年3月，フライシュマンとポンスによる「常温核融合成功(?)」のニュースを聞いて，我々は，彼らの主張する「新しいタイプの核反応とそれに基づく発熱反応」の真偽は別にしても，そこに未知の非平衡現象が内在しているかも知れぬことを直観した。実際，彼らの行った電気分解実験は，本質的にはパラジウム(Pd)中の重水素(D)原子の輸送実験に他ならず，しかも固体中の水素・重水素の動的挙動は，物理学的にまだ良く分かっていなかったからである。当時，国内外において「固体中で二つの重水素原子が，核反応を起こし得る程度に近接する」可能性がしきりに議論されていたが，私たちは「平衡系ではその可能性は否定的だ」と考えた。また当初より，電気分解法による追試が盛んに行われ，ほどなく加圧冷却法などの気相法も報告されたが，我々は「これらの方法でたとえ再現に成功したとしても，現象の物理学的起源を探れない」とも考えた。

そこで我々は「固体中での重水素原子の輸送制御」という本質のみを純粋な形で抽出し得る，次の全く新しい方法を試みることにした。すなわち，あらかじめPdにD_2ガスを吸蔵させた後，表面からのD原子の漏れスピードを落とすために，パラジウムの一表面に酸化膜等の表面障壁を付す。一方，反対面には金を付して漏れを遮断する。そしてこの試料を真空中におき，PdからのD原子の外方拡散を促進させる。Pd内部から表面に向かって移動してきたDはPdと酸化膜の界面にたまり，蓄積して高濃度となる。すなわち，電気分解法などのようにD原子を固体の中に入れるのではなく，外に出すのである。「電気化学的方法」によらないこの方法の利点は，真空中で実験を行うため，(1)核反応の直接的証拠を与える荷電粒子検出が可能であること，(2)発生ガスの質量分析をリアルタイムで行い得ること，(3)幾多の原子状態分析手法が使えること，にある他，不純物要因を取り除くことができ，物理学的制御が可能である点にある。本講演では，1989年7月4日に観測した異常現象[1)]をレビューした後，その再現をめざすその後の試みを紹介する。

2　最初の実験

前節で述べたように，本方法のキーアイディアは，D原子の真空への外方拡散を制御することにより，固体表面に，D原子の蓄積層を形成することにある。すなわち，前もってPd板($3\times3\times0.1$ cm^3)の片面に50–200Åの厚さの酸化膜(Mn-O)を蒸着した後十分アニールし，D_2ガス雰囲気中に1日以上おいて，Pd中にDを吸蔵させる($D/Pd\simeq 60\%$)。それから，Pd板のもう片面に1000Å以上の厚さでAuを蒸着する。こうして得られたヘテロ構造のサンプルを真空中に起き，D原子のPdからの外方拡散を促進させる。温度勾配は，D原子のmigrationをさらに制御し得る。かくて酸化膜–Pd界面にD原子の蓄積層が形成される。

初期の実験では，^{3}He中性子ディテクター(Aloka: TPS-451S)の較正を容易に行うため，イオン注入装置のエンドステーションを真空チャンバーとして用いた。また，質量数6以下のガスの発生を観測するため，リークディテクター(Varian: 925-40)を設置した。なお，PdへのD_2吸蔵とAu及び酸化膜の蒸着とは，異なる真空チャンバーを用いて行った。

この様にして同一条件の下で同時に作成された（ただしAu膜厚の異なる）3枚のサンプルを真空チャンバーに設置し，真空引きを行った。真空引き開始約3時間後，次の4現象を観測した。

(1) 10^6n/sの中性子の2秒間にわたる発生

(2) 試料からのD_2ガスの爆発的放出

(3) 700°C以上に及ぶ過剰熱の発生

(4) 酸化膜面側の一様な伸びによる試料の2軸性塑性変形

以上の結果は，当初のアイディア通り，酸化膜とパラジウムとの界面に重水素が蓄積して相転移をひきおこし，試料をひずませるとともに，それが引き金になって，未知の反応による過剰熱の発生と核反応とが起きたことを示唆する。ガスの爆発的放出は，温度の急激な上昇に基づくものと考えられるが，それは，パラジウム表面で重水素原子の過度の非平衡運動をもたらし得るので，核反応を誘発した可能性は充分あり得るであろう。

3　その後の実験

「真空法」の利点を最大限に生かすために，新しい測定系を構築した。この測定系では，真空チャンバーの中に，2系統の独立した荷電粒子検出システム，2系統の独立した質量分析装置(Spectramass: Selectorr)が装着されている。さらに，最近，超高分解能質量分析装置(Extrel: C50)が付加された。試料にはタングステン針が接触して，通電により加熱できるようになっている。また，歪ゲージが接着されている。

5AのDC電流(電圧0.2–0.4V) + 2Aの矩形パルス電流(50Hz)を印加して，試料を過熱し，試料に温度勾配をもたらしたところ，定性的に上記(2)(3)(4)の3現象を再現することができた。すなわち，Au側に電極針をあててAu面を80–100°Cに保つと，1–3時間後に過剰熱発生を常に観測した。過剰熱発生に伴って，ガスの急激な放出が始まる。さらに，ガス圧のピークにおいて，サンプルの均一な2軸性歪が常に生じた。この曲がりは，始まって20秒以内に終了する。

特記すべきは，D_2をH_2に置き換えて作製したサンプル(Pd:H)においても全く同様の現象（過剰熱の発生とそれに続くガスの発生，及びサンプルの2軸性歪）が見られる点である。このことは，熱の発生をはじめとする現象が核反応とは無関係であることを示唆するが，未だ予断を許さない。

Pd:Dに対する実験においてのみ，発生ガスの高分解能質量分析を行ってきた。その結果，電流印加後DT (5.0302amu)とT_2 (6.0321amu)の急激な増大が認められた。さらに，少数の例で，^{4}He (4.0026amu)の発生と解釈しえるわずかなピークが観測された。講演では，さらに荷電粒子検出の結果についても詳細に報告する。

1) E. Yamaguchi and T. Nishioka, Jpn. J. Appl. Phys., **29**, L666 (1990).

2C06　酸素イオン注入したパラジウム電極の水素吸蔵反応と表面構造

(学習院大理[1]，理化学研究所[2]) ○上島雅人[1]，高橋勝緒[2]，岩木正哉[2]

Hydrogen Absorption Reaction and Surface Structure of Palladium Electrode Implanted with O^+

○Masato UESHIMA[1], Katsuo TAKAHASHI[2] and Masaya IWAKI[2]　(Gakushuin Univ.[1], RIKEN[2])

1）目　的

酸素イオン注入したパラジウム電極が水素吸蔵反応に活性な性質を示すことは前報［1］で発表した。そこで今回は，酸素イオンの注入量が水素吸蔵反応にどのような影響を及ぼすか，また注入層の構造がどうなっているのかを調べ，それらの関連性を検討した。

2）実　験

試料には純度９９．９％のパラジウム板を用いた。O^+注入は加速エネルギー１５０ｋｅＶ，注入基板温度室温，真空度3×10^{-4}Ｐａ，ビーム電流密度１．８μＡ cm^{-2}，注入量1×10^{17}～1×10^{18} ions cm^{-2}で行った。これら注入試料および未注入試料を電極として，０．２５Ｍ H_2SO_4水溶液中でサイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）により電気化学的性質を調べた。またこれらの表面構造はＸ線回折法によって調べた。

3）結　果

ＣＶから見た水素吸蔵量のO^+注入量依存性を図に示す。横軸はＣＶの掃引回数であり，縦軸はＣＶの各掃引時のアノード電流を時間積分して求めた吸蔵水素の酸化に要した電気量である。図から明らかなように，O^+注入量が多いほどこの電気量は増加しており，O^+注入により水素吸蔵反応が活性化したといえる。また，注入直後の試料のＸ線回折の結果は，注入量が多いほど基板表層に酸化パラジウム水和物（$PdO\cdot xH_2O$）が多く生成していることがわかった。なお，無水酸化パラジウムの生成は認められなかった。　これらの結果より，パラジウムへのO^+注入により$PdO\cdot xH_2O$が生成し，それがパラジウム電極の水素吸蔵反応の活性化に寄与するものと考えられ，その活性化の機構を検討中である。

［1］電気化学協会第５９回大会　２Ａ０７

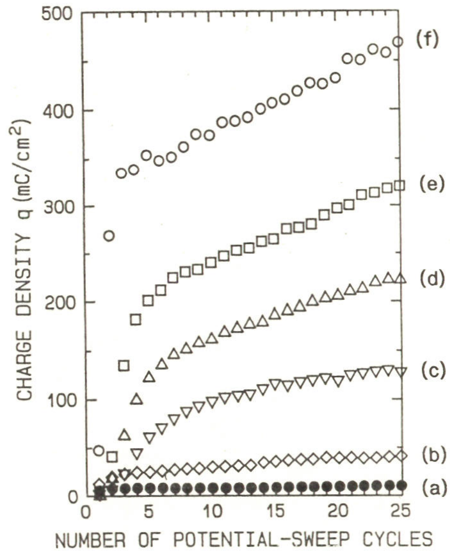


Fig. Charge densities of the oxidation of H-absorbed obtained from CVs for O^+-implanted Pd electrodes in 0.25M H_2SO_4. Fluences of O^+: (a) 0, (b) 1×10^{17}, (c) 1.5×10^{17}, (d) 2×10^{17}, (e) 2.5×10^{17} and (f) 3×10^{17} O^+ cm^{-2}. Potential sweep domain: -0.4~+0.8V vs.SCE.　Sweep rate: 50mv s^{-1}.

2C07　低温度領域電気分解およびメカノケミカル反応における中性子測定

(東京都立大学・理)○白川利昭、三浦洋昭、渡辺敏広、宮本真哉、鳥海秀行、植原寅彦、中光由貴、藤井政俊、末木啓介、千葉雅美、広瀬立成、中原弘道

Measurement of Neutrons in Electrolysis at Low Temperature Range and Mechanochemical Reaction.

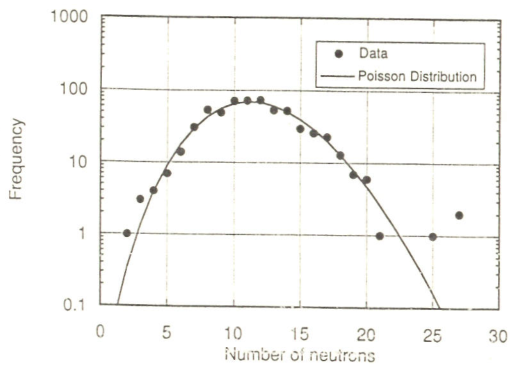
T.Shirakawa, H.Miura, T.Watanabe, S.Miyamoto, H.Toriumi, T.Uehara, Y.Nakamitu, M.Fujii, K.Sueki, M.Chiba, T.Hirose, H.Nakahara (Tokyo Metropolitan Univ.)

目的：常温核融合を起こし得る機構は、種々提出されているが本研究ではＦｒａｃｔｏ－Ｆｕｓｉｏｎ説を検証するため重水素ガスを多く吸蔵出来る低温度領域電気分解とメカノケミカル反応を利用した中性子発生を取り上げ中性子の発生を観測したので報告する。

１．低温度領域電気分解：　CD_3OD＋ＤＣｌを電解液として温度を－７０℃に保ったままＰｄを電極として低バックグラウンドの条件で中性子を測定しながら電気分解を行った。測定を行った東大宇宙線研究所鋸山観測所のバックグラウンドは、１２００－１６００ｃｈａｎｎｅｌの窓で３．９８ｃｏｕｎｔ／ｈｏｕｒであった。電気分解をはじめて約２ヵ月たったころから平均値を上回る中性子の発生が見られるようになった。Ｆｉｇ．１に示すようにＰｏｉｓｓｏｎ分布からはずれた２７ｃｏｕｎｔ／３ｈｏｕｒという10^{-3}の確率の事象が２回観測された。また２５ｃｏｕｎｔ／３ｈｏｕｒの事象も観測された。これらの特徴は、３時間という比較的長い期間にわたって中性子が発生したことである。これらの原因は、転位の運動による亀裂の緩和の時間と関連するものと思われる。

２．メカノケミカル反応を利用した中性子発生：　メカノケミカル反応の際高エネルギー状態（電荷の偏り、プラズマ状態など）が生じることが知られている。本研究では高誘電体を重水素雰囲気中で振動粉砕機で破壊して中性子が発生するかどうか試してみた。使用した試料は$LiNbO_3$とD_2ガスおよびと$LiNbO_3$＋ＬｉＤ＋D_2の系である。中性子測定装置および測定場所は低温電気分解と同じである。１時間粉砕を行った。Ｔａｂ．１に粉砕中の中性子発生数を示した。バックグラウンドの値　３．９８ｃｏｕｎｔ／ｈｏｕｒより多くの中性子発生が見られた事象が多かった。１２回の中性子の和をとると６４となりバックグラウンドの値４８より２σ以上も多くの中性子発生があった。固体の破壊の際圧電効果により高電圧が発生し重水素の加速が行われ核融合が生じたものと推定される。

Ｆｉｇ．１　180min. Frequency Distribution



Tab. 1 Samples and emitted Neutrons

Sample	Neutrons (count/h)
$LiNbO_3$ 12g+D_2 101kPa	7
$LiNbO_3$ 13g+D_2 101kPa	7
$LiNbO_3$ 15g+D_2 1.5kPa	8
$LiNbO_3$ 15g+D_2 6.6kPa	5
$LiNbO_3$ 20g+D_2 16.6kPa	3
$LiNbO_3$ 16g+D_2 13.2kPa	4
$LiNbO_3$ 10g+D_2 24.7kPa	3
$LiNbO_3$ 10g+D_2 25.3kPa	5
$LiNbO_3$ 15g+D_2 101kPa	3
$LiNbO_3$ 12g+D_2 ↑+LiD2g	8
$LiNbO_3$ 12g+D_2 ↑+LiD2g	4
$LiNbO_3$ 12g+D_2 ↑+LiD2g	7

2C08 **Ｐｄを用いた水素発生反応に及ぼすカチオンによる影響-交流インピーダンスによる検討**

(横浜国大・工)　○望月　孝之、吉武　英昭、神谷　信行、太田健一郎

Effect of Cations on HER on Pd - Studies of AC Impedance

○T.Mochizuki, H.Yoshitake, N.Kamiya and K.Ota (Yokohama Nat. Univ.)

【目的】

交流インピーダンス測定法は、電極表面上の様々な情報を得るために有効な手段である。我々はこの方法を用いてパラジウム電極上における水素発生反応に関して、特にアルカリ中を中心にして検討を進めている。前報では水酸化リチウム中において、電位により誘導成分に類似した挙動を示すことを報告した[1]。

本研究では、他のアルカリ溶液中においても同様な測定を行い特にアルカリカチオンによる電極挙動の差が、交流インピーダンス法において現れるか、否かの検討を目的とした。

【実験】

実験に使用した電解液は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び、硫酸であり濃度は0.1M、1.0Mとした。作用極には幾何面積を0.3cm^{2}としたパラジウム棒(1mmφ)と、その上にパラジウムを電着させたもの(パラジウムブラック)も使用した。対極には隔膜付きの白金線を用い、参照極には可逆水素電極(RHE)を用いた。測定温度は25℃とし、測定前には電解液の予備電解を行い、電解液中の不純物を取り除いた。交流インピーダンス測定は、周波数応答分析器(FRA)によって100kHzから100mHzの範囲で行った。

【結果及び考察】

まず反応抵抗について各溶液で比較すると、酸性よりアルカリ性溶液の方が大きくなった。アルカリ溶液の中では0.1Mの場合はリチウム、ナトリウム、カリウムの間ではほとんど差はなく、1Mになるとリチウム溶液の反応抵抗は増大するが、ナトリウム、カリウム溶液では0.1Mに比べて反応抵抗が減少することが確認できた。これらはカレントインタラプター法より得られている結果と同一となった。

また、リチウム溶液で見られた誘導成分にもとづくと思われるパターンは、ナトリウム、カリウムそして硫酸中ではパラジウムブラックを用いても観測できなかった。このことより、誘導成分の発現はリチウム溶液に特異な現象であるといえる。

ナトリウム溶液を用いた場合には、測定範囲(-100mV～-700mV)で反応抵抗とは異なるもう一つの半円が現れ、この大きさは電位による変化がみられなかった。これは、ナトリウムにより容量成分を発生させる相が電極上に生成したためと考えられる。

【参考文献】

1)望月、五十嵜、吉武、神谷、太田、電気化学協会第59回大会（八王子）、p17

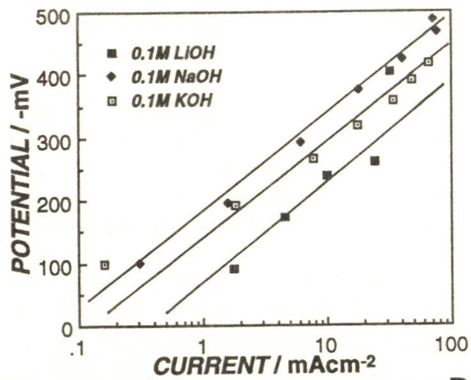


Fig. Potential-current cuves on Pd

2C09 **水素化パラジウムの電位と安定性**

(横浜国大・工) ○柴田　哲也、吉武　英昭、太田健一郎、神谷　信行

Electrode potential and stability of palladium hydride

○T. Shibata, H. Yoshitake, K. Ota and N. Kamiya (Yokohama Nat. Univ)

【目的】

水素化パラジウムが$\alpha+\beta$相で組成に関係なく、平衡水素圧が一定であることは知られている。一方、カソード分極によって水素化パラジウムは容易にβ相をとることが分かっている。したがってパラジウムを電解セル中でその場で分極し、参照極として用いることが可能である。 この場合、ガス配管が不要、RHEと同じpH依存性、イオンによる汚染がない等の利点が考えられる。

本研究では、軽水、重水溶液中でのカソード分極によって調製したPdH_x電極、PdD_x電極の平衡電位を測定し、その特性と性能について検討を行なった。

【実験】

純度99.98%のパラジウム線（1mmφ、0.5mmφ、0.3mmφ）を電極として使用した。これらを電極面積0.5cm^{2}になるように規制した。電解液は、1M H_2SO_4（1M D_2SO_4）を用いた。

パラジウムはアノードとして30分間電解を行い、その後、カソードとして電流密度100mA/cm^{2}で主に5分間電解を行い水素を吸蔵させた。また、対極には白金線を用い窒素ガス雰囲気において、回路を開いてからの電位をRHE（RDE）に対して測定した。電解セルは酸素（D_2SO_4の時はH_2Oも）の混入を防ぐため特に注意した。測定温度は25℃で行った。

【結果及び考察】

1M H_2SO_4 中においては、パラジウム線の太さに関わりなく、25℃において62±0.5mV vs RHEを示した。また、1M D_2SO_4中においては43±0.5mV vs RDEの一定電位が得られた。この同位体効果は、純パラジウムをH_2（D_2）下においた電極のもの（50mV,30mV）とほとんど一致している。換言すれば、H_2とD_2で吸蔵・脱離に伴うヒステリシスの大きさが同じであることを示している。

PdD_x電極の平衡電位はPdH_x電極と同様に温度変化に対して一次に依存し、

$$E/mv=56.09-0.505(T-273.15)$$

の関係が得られた。

Fig. 1はセル中の酸素分圧によってPdH_x電極が平衡電位に達するまでの時間を調べたものである。この図より、酸素の混入率が大きいほど早く平衡電位に達することが分かる。つまり、セル中の酸素がPdH_x電極中の過剰の水素と反応し、$\alpha+\beta$相に移る時間が短いためであると説明される。

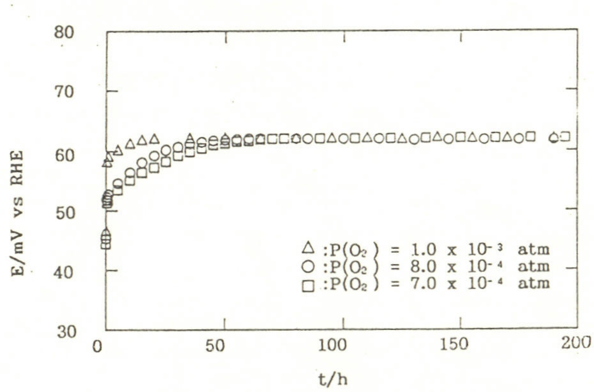


Fig.1 Potential of palladium hydride in various oxygen atmosphere.

2C10　溶融塩を用いたＰｄ－Ｄ系における常温核融合反応

沼田博雄*、高木隆三*、大野　湶*、河村和孝**、春山志郎***　*：東工大、**：東海大開発技研、***：東京高専

Cold fusion of Pd-D system during an electrolysis of Pd in LiCl-KCl-LiD melt

Hiroo NUMATA*, Ryuzo TAKAGI*, Izumi OHNO*, Kazutaka KAWAMURA** and Shiro HARUYAMA***

(* :Tokyo Inst. of Tech., ** :Inst.of R & D Tokai Univ., *** :Tokyo National College of Tech.)

I 目的

著者らは、以前に[(1)]パラジュウム棒をアルカリ重水中において、長時間電解する際、常温核融合反応の証拠となる中性子の放出を検出した。本研究では、高温である点から実用上重要な溶融塩を電解質としたパラジュウムの電解において、中性子の検出及び過剰熱の測定を行ったので、それらの結果を報告する。

II 実験方法

Liaw らは[(2)]、初めてパラジュウムへの重水素の吸蔵法として、溶融塩を用い、１モルの重水素当たり数ＭＪという大きな過剰熱の発生を報告した。本研究で用いた実験装置は基本的に彼らのものと同じであるが、カロリーメトリの測定において、熱電対の位置、キャリブレーション用ヒーターの使用などの点において改良を行った。また、電解の際の中性子の計測も行なった。

電解槽は、熱の均一化を容易にするため、ジュワー瓶に納められたアルミ合金製の茶筒とし、その内側にアルミ製のルツボを置き、その中に電極、熱電対、キャリブレーション用ヒーター を浸せきした。電解槽は、テフロンで密封し、ガス導出管から採取された重水素ガスはガス量積算計を通し、ガス発生量を測定した。

III 結果

重水素のソースであるLiD は密度が小さく（０．８２）電解質（LiCl-KCl共晶塩）に溶解しないものは液面上に浮いている。溶融塩中においてLiD はLi^+ とD^- とに解離する。電解するとアノードのPd 電極では次式により発生したD の一部がPd 中に溶解する。

$$D^- \rightarrow D_{ad} + e^-$$

$$D_{ad} \rightarrow D(Pd)$$

$$D_{ad} + D_{ad} \rightarrow D_2$$

カソード反応は次式のLi^+ の放電とAl との合金化反応で、合金化による発熱が起こる。

$$Li^+ + e^- \rightarrow Li \rightarrow Li\text{-}Al$$

電解の際の中性子計測の結果及び熱測定の予備的結果の議論は当日報告する。

(1) R. Takagi, H. Numata, I. Ohno, K. Kawamura and S. Haruyama, Fusion Tech., 19, 2135 (1991).

(2) B. Liaw, P. Tao, P. Turner and B. Liebert, J. Electroanal. Chem., 319, 161 (1991).

特2C11 金属における水素吸収と透過について

東京理科大学基礎工学部材料工学科　鈴木 平

Absorption and permeation of hydrogen atoms in d-band metals

Taira Suzuki, Department of Materials Science and Technology, Science Univ. of Tokyo

Experiments and important conclusions obtained on the permeation of hydrogen atoms in Pd and V in the connection with absorption experiments will be introduced in the present lecture.

I. Analysis for the permeation of hydrogen through a metal plate of thickness d

(a) Put

$$C(x,t=0)=0$$
$$C(x=0,t)=C_1=Kp_1^{1/2},$$

where p_1 is the applied pressure of hydrogen to form α phase in the subsurface layers of the specimen metal, and K Sieverts' const. In addition, put

$$C(x=d,t)=0.$$

We get the solution J for Fick's 1st law that $J=-DdC/dx$. Inserting the solution J into the equaion

$$Vdp/dt=AJ-Sp,$$

where V is the volume of the evacuation chamber, A the area for the permeation, S the pumping speed and D the diffusion coefficient of hydrogen. Then, the pressure of permeated hydrogen is written as

$$p(t)=DKp_1^{1/2}A/dS \quad \text{for } t=\infty \qquad (1)$$

The permeability is given by

$$\Phi=(p_\infty/p_1^{1/2})Sd/A=DK, \qquad (2)$$

where $p_\infty=p$ at a steady state of permeation ($t=\infty$).

Note that the above results are able to extend to any phase other than α as long as it gives $C_n=K_np^n$, where n is a numerical constant.

(b) As for the diffusion coefficient D, it will be determined by the time-lag method, which gives

$$D=d^2/6\{\tau-(V/S)\} \qquad (3)$$

Notice that the above theory by Tanabe(1977) is based upon the assumption that C_1 in the subsurface layers is always kept constant, that is, it holds that k=1.
In real cases, however, k<1, where k is the share rate of time for the inward diffusion to the time of observation of permeation, so that it gives in place of eqs.(2) and (3) as

$$\Phi=kDK \qquad (4)$$

and

$$D=d^2/6k\tau \quad \text{for } \tau \gg V/S. \qquad (5)$$

(c) The constriction effect due to O-rings is very important in the permeation experiment. Internal energy per hydrogen atom increases by 0.6 eV in palladium and 0.51 eV in vanadium. It is because the volume expansion of the matrix becomes about 0.19 per unit concentration, [H/M]=1.

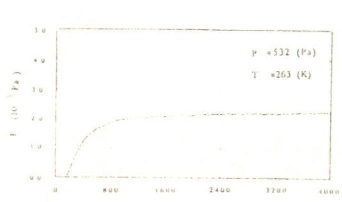


Fig.1

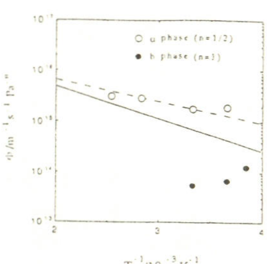


Fig.2

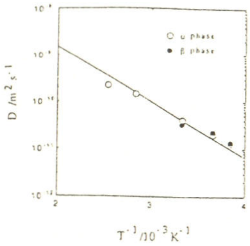


Fig.3

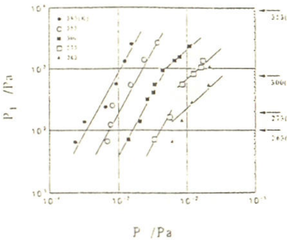


Fig.4

II. Experimental results on Pd

Fig.1 illustrates a permeation curve obtained under the applied pressure 532 Pa at 263K. Fig.2 is a plot of Φ vs. 1/T. Solid line is given by DK, where K is obtained by absorption experiment by Clewley et al.(1973) and D by the Gorsky method by Völkl et al.(1978). While, broken line, which agrees well with experimental points, is given by

$$\Phi=kDK\exp(\Delta H/k_BT),$$

where k=1/2 and ΔH=0.046 eV, which is the increase of the heat of solution of hydrogen atom. This is a characteristic of the subsurface layers shown in the dissolution of hydrogen atoms.

D is given by the time-lag method as illustrated in Fig.3 by open and solid circles by using k=1/2 and τ, obtained as the intersection between the integration with time of p(t) and the abscissa with respect to t, in the equation (5), which are in good agreement with solid line obtained by the Gorsky method.

III. Remarks

Plastic yielding so easily occurs in Pd owing to the constriction force due to O-rings that the effect of constriction due to O-rings does not directly enter the permeation process in Pd.

Permeation through β phase built in the subsurface layers is also observed, which gives more important informations of statistics on the arrangements of hydrogen atoms in Pd lattice than the absorption experiment (see Fig.4).

IV. Experiment and theory of permeation and absorption in V

Vanadium is more complex but interesting metal in respect of permeation and absorption of hydrogen atoms.
Theoretical and experimental studies on V will be introduced in this lecture if possible.

Finally, I would thank Mr.K.Takata for giving me a chance to talk about his experimental results introduced here.

References

K.Takata and T.Suzuki, Permeation of hydrogen in vanadium, to be published.
T.Suzuki and K.Takata, A theory for the solubility and permeability of hydrogen in vanadium, ditto.
K.Takata and T.Suzuki, Hydrogen gas permeation in palladium, ditto.
T.Tanabe, Y.Miyata and S.Imoto, Tech. Rep. Osaka Univ., Vol.27, p.389(1988).
J.D.Clewley, T.Curran, T.B.Flanagan W.A.Oates, Chem. Soc. Faraday Trans. 169, 449(1973).
J.Völkl and G.Alfeld, Hydrogen in metals I, ed. by G.Alfeld and J.Völkl, Springer-Verlag, Berlin (1978), p.321.

2C18 　　　　Pd陰極の水素同位体吸蔵とその放出過程

（東大ＲＩＣ[1]、東大工[2]、横浜国大環境科学研[3]）○野川憲夫[1]、野村貴美[2]、伊藤公紀[3]、村林眞行[3]

H_2、D_2 absorption and desorption at Pd electrodes

(The Univ. of Tokyo、Yokohama National Univ.*) N. Nogawa、K.Nomura、K. Itoh*、M. Murabayashi*

1．目的

Pd電極中の水素同位体の存在状態に関する知見を得ることを目的として、高電流密度で電解中のPdに吸蔵される水素同位体量と、昇温脱離スペクトルの測定から水素同位体の脱離のための活性化エネルギーを求めた。

2．方法

電解液は0.1MLiOHまたは0.1MLiODで、電解槽は陰極から発生するH_2またはD_2を酸素と分離して測定するための二極分離型である。陰極には、ニラコ社製の0.3mm厚のPdを市販品のまま用いた。陰極で発生したH_2またはD_2は、アルゴンをキャリアーガスとしてTCD（熱伝導検出器）で連続測定した。電解が進行するに従い、H_2またはD_2の気相への放出量は、次第に多くなりやがてPdへの吸蔵量が飽和に達すると一定値になる。電解は放出量が一定になるまでおこない、飽和吸蔵量は電解による発生量から放出量を差し引いた値とした。なお、H_2の発生量は電解される水素の96％として計算した。活性化エネルギーは、電解後のPdを毎分1、2、3、4、5、10℃の各昇温速度で加熱し脱離するH_2またはD_2をTCDで測定して昇温脱離スペクトルを観察することにより求めた。

3．結果

吸蔵量　0.1～2.4A/cm^{2}の電流密度で電解した場合のH/PdおよびD/Pdを求めた。この間のH/Pdの最大値は1.2で、H/PdとD/Pdはほぼ同様な値となった。

活性化エネルギー　実験には、100mA/cm^{2}の電流密度で3.3時間電解し水素を吸蔵させ2日間放置したPdを用いた。毎分10℃の昇温速度で加熱すると、ピーク温度が1、373K　2、453K　3、523Kの３個が観察される。昇温速度が遅いとピーク温度は低温側に移動する。1は室温から脱離が観測され、2は最も大きいピークで、3は電解条件によつては現れないという特徴がある。1、2、3について昇温速度（β）とピーク温度（Tm）を　Amenomiyaの式に代入して得た値をプロットしたのがFig.である。傾きから1、2、3の活性化エネルギーを求めると、それぞれ33、34、44kJ/molとなつた。2のピークがO-サイトにトラップされている水素に相当するとすると、得られた活性化エネルギーは文献値に対して3割程高い値となった。また、0.1MLiOD中で150mA/cm^{2}の電流密度で4時間電解し、18時間放置したPdからのO-サイトにトラップされている重水素の脱離の活性化エネルギーを求めると58kJ/molとなった。

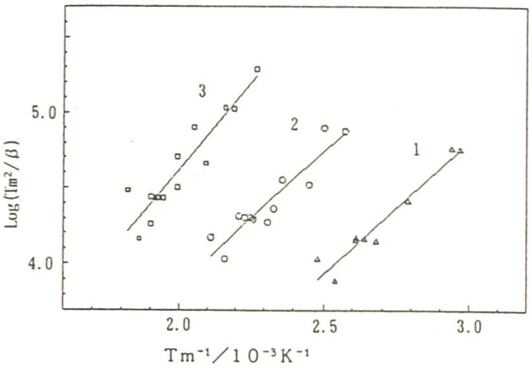


Fig. Analysis of the hydrogen desorption spectra for Pd

2C19 　　　　パラジウム水素電極への水素吸蔵６　　チオ尿素添加の効果

（イムラ・ジャパン）　　○中田俊秀、槌田弓子、國松敬二

Absorption of hydrogen into Pd hydrogen electrode 6.　Effect of thiourea.

Toshihide Nakata, Yumiko Tsuchida, Keiji Kunimatsu.（IMRA JAPAN CO.,LTD.）

1．緒言

Pd陰極でのCold Fusion現象は、重水素吸蔵率D/Pdが0.9以上でなければ起こらないと言われている。従ってD/Pdを増加させる条件を見出すことは重要である。延与らはPd内の水素圧力に相当する等価水素圧$P_{H_2}^*$を以下のように導いている。

$$P_{H_2}^* = P_{H_2}\exp(-2F\eta_2/RT)$$

P_{H_2}：水素ガス圧力

η_2：水素電極反応のTafel step　（2H(a)→H_2）の過電圧。

チオ尿素はPd表面に吸着して、η_2を増加させることが知られている。従って$P_{H_2}^*$、さらにはH/Pdの増加が期待できる。

本研究ではチオ尿素を含む電解液中でPd陰極への水素吸蔵を行い、H/Pdに対するチオ尿素添加の効果を検討した。

2．方法

Pd箔電極（ニラコ製、99.95％、厚さ50μm）を白金対極のガラス製電解セル中で、10℃で定電位電解することにより水素を吸蔵させた。電解液には0.4M LiOHと0.5M H_2SO_4を用いた。その後Pdを陽分極して吸蔵水素を放出し、その際に生じる水素のイオン化電流を積分して、電気量に対応する吸蔵水素量を求めた。各々の電解液について、30μM チオ尿素を添加する前後でH/Pdを測定して、比較を行った。一連の実験では１枚のPd箔を繰り返し使用した。

3．結果と考察

チオ尿素を含む電解液中でPdのＣＶ特性を測定したところ、アルカリ中、酸中ともに、Pdの水素過電圧が増加し、吸蔵水素の放出が抑制された。このことからチオ尿素が全電位領域でPd電極表面に安定に吸着していることが示唆された。

0.4M LiOH中での入力電気量とH/Pdの関係をFig.1に示す。チオ尿素を添加することによってH/Pdが数％増加して、最大0.91に達した。0.5M H_2SO_4中でも同様の傾向が見られた（Fig.2）。アルカリと比較するとH/Pdの値は低いが、これは電解電位が小さいためと考えられる。H/Pdの増加量はアルカリより大きく、チオ尿素の効果が著しい。

これらの実験よりチオ尿素の添加は、H/Pdを増加させるために有効な方法であることがわかった。同様に圧力セル中で行った実験についても報告する。

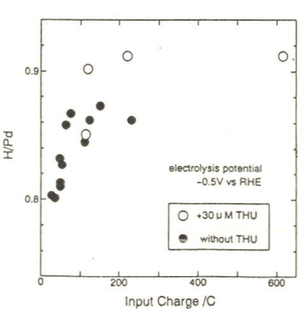


Fig.1 H/Pd vs. Input Charge in 0.4M LiOH at 283K

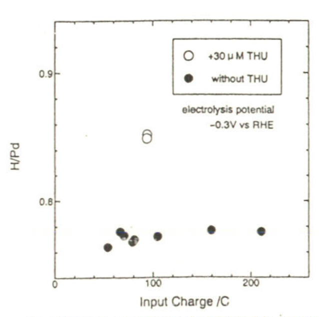


Fig.2 H/Pd vs. Input Charge in 0.5M H_2SO_4 at 283K

2C20 触媒毒添加によるＰｄ電極中への吸蔵水素量の制御

Control of Hydrogen Absorption into Pd Electrode by use of Catalytic Poisons

北海道大学触媒化学研究センター　○延与三知夫、Ｂｉｓｗａｓ，Ｐ．Ｃ．

Michio ENYO, P. C. Biswas, Catalysis Research Center, Hokkaido University

目的：「常温核融合」が提唱されてから、金属（合金）水素電極中への水素の取り込みに興味が持たれている。演者らは以前 Pd 水素電極での等価水素圧、それによる水素吸蔵などを報告したが、今回は触媒毒の添加により等価水素圧がどのように制御され、どこまで高め得るのか、また電極電位が吸蔵水素量により決められていることをどう確認するかについて検討した。

方法：定電流過渡現象法、特に過電圧の降下曲線の観測(時間窓の幅 10^{-5}～10^{3}s)により等価水素圧を見積った。試料としては Pd または Pd/Ag 合金の箔を予めガラス管に封入したTa線に固定して用いた。溶液には 1M H_2SO_4、触媒毒には既に有効であることが知られているチオ尿素を用いた。

結果：水素電極における等価水素圧は分極電流を遮断したときの急激な過電圧の降下の直後に現れる部分過電圧 η_2' から見積ることができる。この等価水素圧は吸着水素原子の結合反応の速度を遅くするような触媒毒を用いることにより高めることができると見られ、事実 30 μM チオ尿素存在下で見積られた等価水素圧は、観測上限の電流値 約 0.25 A cm-2 で 10^6 atm 程度と見積られた。この値は既知の水素吸収 isotherm によって換算するとほぼ H/Pd = 1.0 に相当する。次ぎにこのような η_2' の増加が真に Pd 中への吸蔵水素の活量の上昇によるものであるか否かを判定するため、電位降下中の電極に一定電気量の陽分極を加えて表面にあると思われる吸着水素を酸化除去する操作を加え、次いでその電流を切ったとき、電極電位がもとのレベルに復帰するか否かにより判定した。その結果、吸着水素の除去に要する電気量が 1 mC cm^{-2}程度と見積られるのに対し、100 mC cm^{-2} 程度の電気量での陽分極後でも電極電位は直ちに（＜1s）もとのレベルに復帰することが確かめられた（図１）。このことは表面の吸着水素を一旦強制的に除去しても、その操作を止めると電極内部から直ちに水素が補給されて電位が回復することを意味しており、従ってその電位からその時点での等価水素圧を見積ってよいことを示すものである。

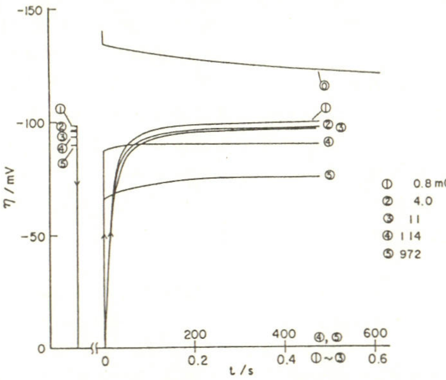


図１．除分極した$Pd_{90}Ag_{10}$電極の電流遮断後の電位降下と、その後、既知の電気量（0.8～972 mC）で陽分極した後の電位の回復。1M H_2SO_4，30℃

2C21 パラジウム水素電極への水素吸蔵２　連続運転型電解セルによる電解実験

（イムラ・ジャパン，*山梨大工）　○今井教雄、小林雅史、久保田章彦、石川雅美、長谷川規史、國松敬二、*古屋長一

Absorption of hydrogen into Pd hydrogen electrode 2. Electrolysis by continuously running fuel type cell.

Norio Imai, Masafumi Kobayashi, Akihiko Kubota, Masami Ishikawa, Norifumi Hasegawa, Keiji Kunimatsu, *Nagakazu Furuya. (IMRA JAPAN, *Yamanashi Univ.)

１．目的

これまで、我々は、電解中の吸蔵率をin-situに決定する方法を開発し、この方法を用い、いくつかの系で、電解実験を行なってきた。しかし、これまでの方法では、電解により電解液が蒸発し、長期間連続的で運転できないという問題があった。

本研究では、電解中の吸蔵率をin-situに決定しつつ連続運転可能な電解セルを開発することを目的とした。

２．方法

従来と同様に、陰極にＰｄ電極を用い、陽極に燃料電池用のガス拡散電極を用いて、水素あるいは重水素ガスを封入した圧力セル中で、軽水あるいは重水溶液中での電解を行なう。

圧力セルはＳＵＳ３１６製で、圧力セル内面に密着するようにＰＴＦＥ製の電解液容器を挿入してあり、電解液が蒸発しても、凝縮すれば、再び、電解液容器に戻ってくるようにした。

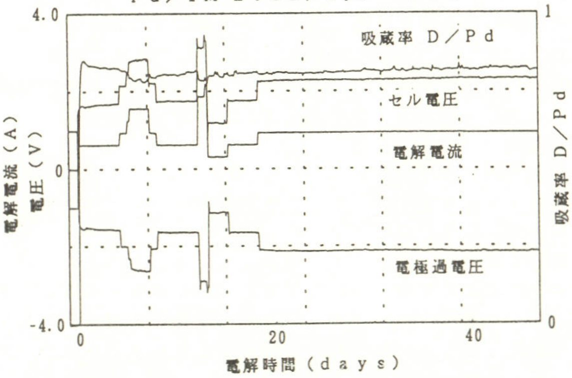
ガス拡散電極は、Ｐｄ電極を取り囲むように円筒状に配置し、電解液に半浸漬させた。

水素ガスはガス拡散電極のガス中に露出している部分のガス供給層から供給され、ガス拡散電極中を縦方向に通過し、電解液に接している部分の反応層でイオン化される。このようにガス拡散電極はＰｄ電極の対極として機能する。

３．結果と考察

図に今回開発した電解セルでの電解電流、セル電圧、電極過電圧、水素吸蔵率の時間経過を示す。

従来の方法では、電解による電解液の蒸発により電解セルに異常が生じ、それ以上電解を続けられないという問題が発生した。これに対し、今回開発した電解セルでは、図から分かるように、長期間にわたり、セル電圧、電極過電圧とも安定に推移している。このように、今回開発した電解セルにより、長期間連続して電解を行なうことが可能となった。



電解電流，セル電圧，電極過電圧，吸蔵率の時間経過

2C22

パラジウム水素電極への水素吸蔵３　　酸性電解液

（イムラ・ジャパン）　○秋田英美、久保田亜紀子、今井教雄、國松敬二

Absorption of hydrogen into Pd hydrogen electrode 3.　acidic electrolyte

Hidemi Akita,Akiko Kubota,Norio Imai,Keiji Kunimatsu(IMRA JAPAN)

１．目的

Cold fusion 現象と密接に関わりのある吸蔵率D/Pdは電解中のPd電極の水素過電圧に依存していると言われている。本研究は電気化学の分野で広く電解液として用いられている、H_2SO_4およびH_3PO_4中で軽水素吸蔵実験を行い、H/Pdと水素過電圧の関係を明らかにすることを目的とした。

２．方法

実験は、電解中の吸蔵率をin-situで測定可能な燃料電池型セルで行い、陰極には田中貴金属製のPd(ϕ5×16mm)、電解液は2.8M H_2SO_4 または85% H_3PO_4を用いた。電解は定電流電解で吸蔵率が一定となった時点で電解電流値を種々変化させ（電流密度は3mA/cm²～500mA/cm²とした）水素吸蔵率、水素過電圧を測定した。吸蔵率はガス圧力の減少から、水素過電圧は可逆水素電極との電位差から液抵抗分を差し引いて求めた。

３．結果と考察

Fig.1に、各電解液の吸蔵率と水素過電圧の関係を示す。

吸蔵率は水素過電圧の上昇とともに増加し、2.8M H_2SO_4 と85% H_3PO_4はほとんど一致している。また、Fig.2に示すように、電解液が酸性、アルカリ性であるにかかわりなく、吸蔵率と水素過電圧の関係は一致する。しかし、酸性電解液では電解電流を増加してもアルカリ性電解液ほど水素過電圧は上昇せず、吸蔵率もアルカリ性電解液より大きくならない。

酸性電解液中で、水素過電圧を高める方法として、電極表面での水素発生反応(Tafel step)を阻害する触媒毒の添加が上げられる。

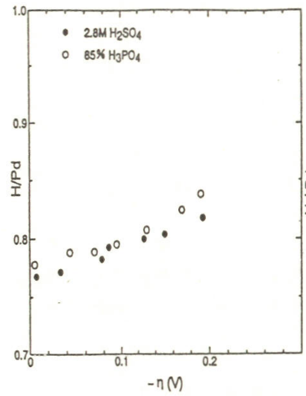


Fig.1 H/Pd vs. Overvoltage on Pd(TNK) ϕ5 in acidic electrolyte at 303K

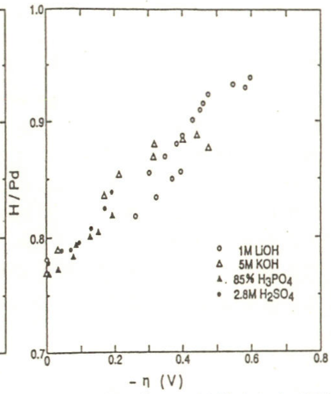


Fig.2 H/Pd vs. Overvoltage on ϕ5 Pd electrode at 303K

2C23

パラジウム水素電極への水素吸蔵４　　アルカリ性電解液

（イムラ・ジャパン）　○槌田弓子、秋田英美、早川菜、國松敬二

Absorption of hydrogen into Pd hydrogen electrode 4.　Alkaline electrolyte

Yumiko Tsuchida, Hidemi Akita, Nana Hayakawa, Keiji Kunimatsu (IMRA JAPAN)

１．目的

Pd電極を陰極とした重水電解による常温核融合では、吸蔵率D/Pdが高いことが必要とされる。本研究は、高い吸蔵率を得る電解条件を明らかにする事を目的として、燃料電池型電解セルで電解液に３種のアルカリ性溶液を用い、吸蔵率及び過電圧の測定を行った。

２．実験

陰極は田中貴金属製のϕ5×ℓ16mmのPd棒で、陽極には田中貴金属製のガス拡散電極を用いた。電解液は 1M LiOH、5M KOH、0.57M K_2CO_3 とした。充填ガスはH_2で7Kgf/cm² の初圧とし30℃にて電解実験を行った。過電圧はセル内の白金黒付け白金とPd電極との間の電位差とした。電解は定電流電解で、吸蔵率が一定となった時点で電解電流値を電流密度0mA/cm²～1000mA/cm²の間で種々変化させ、水素吸蔵率、Pd電極過電圧を測定した。吸蔵率H/Pdはガス圧力の減少から求めた。

３．結果と考察

Pd電極の電流密度と過電圧の関係をFig.1に示す。この図より、アルカリ性溶液の方が酸性溶液より過電圧が高い事が明らかである。

H/PdとPd電極過電圧の関係をFig.2に示す。この図より、全ての電解液において過電圧とH/Pdの関係は同様の傾向がみられ、過電圧が高いほどH/Pdが高い。

この結果から、高い吸蔵率を得るには、電解液はアルカリ性溶液の方が酸性溶液より適している事が判明した。

尚、H/Pdが高くなる高過電圧領域では、0.57M K_2CO_3 より1M LiOH の方がH/Pdが高いが、電解による電解液の温度上昇が有り温度一定の条件が保たれていないため、一概には結論できない。

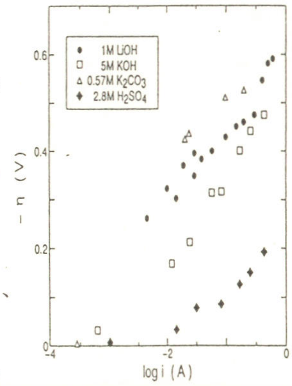


Fig.1 Overvoltage vs. log current density for ϕ5 Pd electrode at 303K

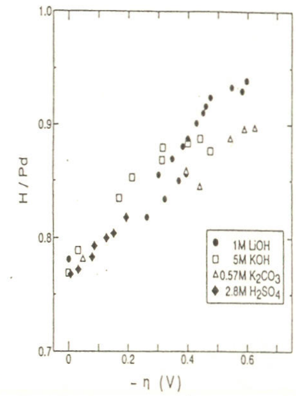


Fig.2 H/Pd vs. Overvoltage for ϕ5 Pd electrode at 303K

2C24 パラジウム水素電極への水素吸蔵５　φ２Pd及びPd-10%Ag電極へのＨ、Ｄの吸蔵

（イムラ・ジャパン）　○久保田章彦、國松敬二

Absorption of Hydrogen or Deuterium into Pd hydrogen electrode. 5 Absorption of H or D into Pd or Pd-10%Ag of φ2 rod.

Akihiko Kubota, Keiji Kunimatsu. (IMRA JAPAN)

１．目的

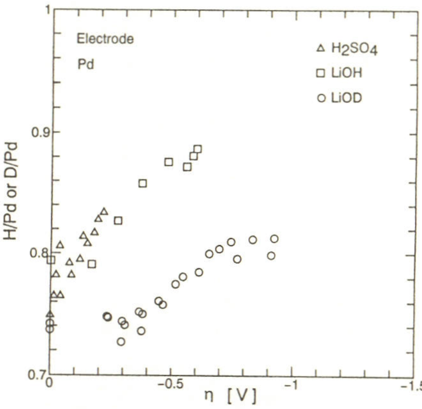
Cold Fusion現象の発生には、重水素の吸蔵率D/Pdが0.9以上になることが必要とされている。また重水素を吸蔵させるPdの製造方法にも依存すると言われている。そこで、加工率が高く、吸蔵にかかる時間が比較的短かくてすむφ２の棒材のPd及びPd-10%Ag合金を陰極として、電解による水素吸蔵実験を酸とアルカリの電解液について行い、H/Pd、D/Pdの特性を調べた。

２．方法

電解中の吸蔵率をin-situに測定するため、実験は当社で開発したH_2またはD_2ガスを封入した圧力セル（前大会で報告）で行った。φ２に冷間加工されたPd及びPd-10%Ag合金（ℓ＝50mm）を陰極とし、陽極は燃料電池用のガス拡散電極に長寿命加工を施した物を使用した。電解液は2.8M H_2SO_4、2.8M D_2SO_4、1M LiOH、1M LiODの中から選んだ。圧力セルは全体を30℃、もしくは10℃の恒温水槽中に置いた。電解は、ポテンシオスタットを用いた定電流法により行い、内蔵した平衡水素電極に対する水素過電圧を測定した。また同時に、電解中のPdの抵抗値を交流４端子法で測定した。

３．結果

右図に、Pdについての過電圧に対する吸蔵率の変化を示す。H/Pdについては、酸とアルカリの電解液の種類によらず過電圧に対する吸蔵率はほぼ同じになった。しかし同じ電流密度ではアルカリの方が過電圧が高くなる為、結果としてアルカリの電解液を使用した方が高い吸蔵率が得られた。ＨとＤの違いによっては、Ｄの方が4～8%吸蔵率が小さかった。この傾向は、Pd-10%Ag合金においても見られた。また、Pdの抵抗値はH/Pdの増加と共に大きくなり、H/Pd≒0.76で最大になり、その後小さくなる傾向を見ることができた。Ｄの吸蔵の場合も抵抗値が最大になる吸蔵率はほぼ同じぐらいであったが、それ以上吸蔵率が上がらず、その後の抵抗値が小さくなる傾向を見ることはできなかった。



H/Pd or D/Pd vs. Overvoltage for φ2 Pd rod in 2.8M H_2SO_4,1M LiOH and 1M LiOD at 30℃

特 2C25

重水Pd系L－Hモード電解による過剰熱発生と反応モデル

大阪大学 工学部　　高橋亮人

Excess Heat Generation by L-H Mode Elctrolysis of D_2O/Pd Cell and Reaction Model

Akito Takahashi, Faculty of Engineering, Osaka University

①　パラジウム板及びロッドを陰極とする重水の電気分解において、数時間の高電流（Hモード）と数時間の低電流（Lモード）を交互に繰り返す定電流制御法（L－Hモード）を用いることにより、電流モードと相関を持つ少量の中性子発生とn／t比が 10^{-5} ～ 10^{-6} となるトリチウムの発生を観測した[1]。　これにヒントを得て、反応量を増加すべく、面対称条件にしたパラジウム板陰極と白金陽極の電極セットを作成して、L－Hモード運転を試みたところ、平均で30ワットレベル、ピークで100ワット以上の異常な過剰発熱を観測した[2,3]。　この実験の詳細と再現実験の結果及び背後のメカニズムを説明するための仮説的モデルについて述べる。

②　パラジウム陰極板は、厚さ1㎜で25㎜×25㎜の大きさである。これを絶縁物（ポリエチレンまたはアクリル）で支持し、板から約10㎜の距離に白金線を等間隔に巻いて陽極とした。　この電極セットを700mlの重水電解液（0.3M LiOD）につけ、L－Hモードで重水素をPd板に吸蔵させる。　セル内部に取り付けた5ターンのガラスコイルを通して、20℃に温度制御した軽水により強制冷却する。　カロリメトリーは、セル内部にセットした1～4本の熱電対による温度の計測によっている。　補助として、冷却水の入口と出口温度もモニターしている。　約5ℓ／分の冷却水流量により、系は約30分で熱平衡に達する。　カロリメトリーの較正は、実験当初の電解によるジュール熱とセル温度の関係がほぼ直線となることを用いて行われた。　入口・出口温度によるカロリメトリーは、100ワット入力で温度差が0．7℃と少ないことと、室温及び結露の影響を受けて精度が悪く、内部温度によるカロリメトリーがこの場合は良い。

③約8時間のカロリメトリー較正ランの後、20分周期で最大値5Aのノコギリ波電流電解を1週間行った。　その後、0．2～0．4Aで6時間のLモード、3～5Aで6時間のHモードを12時間周期で繰り返すラン（L－H）を約2カ月行っている。測定は過剰熱の他にNE213による中性子数とスペクトル、電解液のサンプリング（1ml）によるLSCを用いたトリチウム測定である。

第一回目の実験結果の一部を過剰熱と中性子についてFig.1に示す。約2カ月たってピークで130ワット以上の異常な過剰発熱を突如観測し、そのときはPd板面で膜沸騰したと思われる。2カ月間の積分入力（電力）は250MJで積分発熱量は410MJであった。

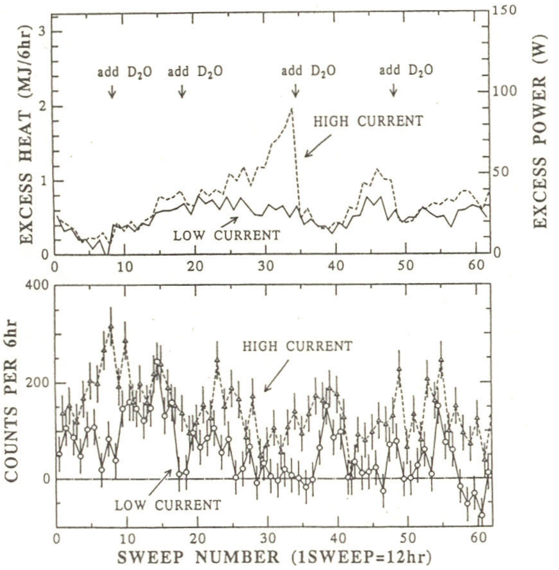


Fig.1　L－Hモードによる過剰熱と中性子の発生

この実験を再現すべく、カロリメトリーに改良を加えて、第2，第3の実験を行っている。　中間結果として、初期のノコギリ波で約20％に及ぶ過剰熱（～5ワットレベル）を、その後L－Hモードで3～10ワットレベルの過剰熱を観測している。　中性子発生量は、第1回目より少し多い。

④観測した中性子発生量（～1n/s/ソース）からするとごく少量の核反応が生じたと考えられる。一方観測した過剰熱のレベルは大きく、化学発熱での説明は無理である。　しかし、中性子がd－d反応で発生したとすると、発熱量とは 10^{12} ～ 10^{13} の開きがあるから、d－d核融合反応で全く説明できない。　我々は、高い重水素吸蔵条件（D／Pd比＞1．0）で、多体核融合反応（d－d－d及びd－d－d－d）がPdDx格子のコヒーレントダイナミクスの中で生ずるという仮説をたてて、実験結果を説明しようとしている[2,3]。

1)A. Takahashi, et al.;Proc. 2nd Conf. Cold Fusion, p93, Italian Phys. Soc., 1991.

2)A. Takahashi, et al.; "Nuclear Products by D_2O/Pd Electrolysis and Multibody Fusion", Proc. Int. Symp. ISEM-Nagoya, Jan..

3)A. Takahashi, et al.; "Excess Heat and Nuclear Products by D_2O/Pd Electrolysis and Multibody Fusion", Int. J. Electromagnetics in Materials, to be published.

2C28　**パラジウム水素電極への水素吸蔵８　Ｐｄ板を用いた鋸波／パルス電解**

（イムラ・ジャパン）　○小林雅史、今井教雄、長谷川規史、加藤宏治、國松敬二

Absorption of hydrogen into Pd hydrogen electrode 8.　Saw tooth/Pulse current mode electrolysis using a Palladium sheet cathode.

Masafumi Kobayashi, Norio Imai, Norifumi Hasegawa, Kouji Kato, Keiji Kunimatsu.（IMRA JAPAN）

１．目的

Ｐｄ板を用いた重水の電気分解において、大量の過剰熱発生を観測した報告が高橋らによりなされているが、過剰熱発生条件の詳細についてはほとんどわかっていない。

本研究では、燃料電池型圧力容器を用いて電解時の重水素吸蔵率Ｄ／Ｐｄ測定および熱測定を行い、高橋らが行った鋸波／パルス電解がＤ／Ｐｄおよび過剰熱発生に及ぼす影響について検討を行った。

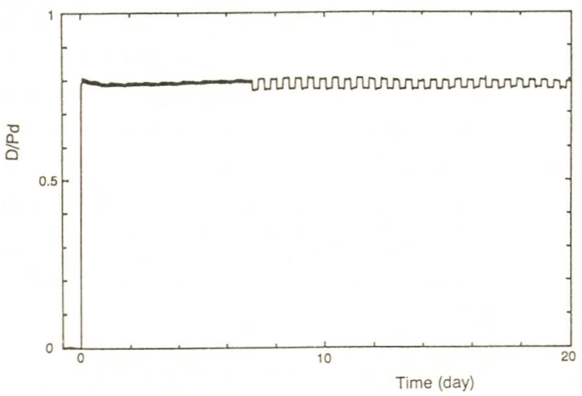
２．方法

陰極にＰｄ板材（田中貴金属製、25×25×1mm）を、陽極はＰｄ電極に平行に配置したガス拡散電極を用い、当社で開発した燃料電池型圧力容器中で１ＭＬｉＯＤの電解を行った。充填ガスはD_2、初圧は９kgf/cm²である。重水素吸蔵率Ｄ／Ｐｄは、D_2ガスの圧力および温度を測定することによって計算した。電解電流は高橋らにならい、１～２週間の鋸波電解（0.25Ａ－5Ａ、サイクルタイム20分および60分）を行った後、６時間毎に大電流（５Ａ）と小電流（0.25Ａ）を交互に用いる矩形波電流電解を２週間以上の長期にわたって行った。　過剰熱評価はＮｉ電極を用いた電解時の温度上昇（キャリブレーション）との比較によって行った。

３．結果と考察

重水素吸蔵率Ｄ／Ｐｄの経時変化をみると、矩形波電流電解時のＤ／Ｐｄは電流の上下に伴って上下している（約２％）ものの、Cold Fusion 現象に必要であるとされるＤ／Ｐｄ＝0.90に対してかなり小さい値（約0.8）で長期にわたって安定して推移していることがわかる。

更に、この値は棒材を用いて行った他の重水素吸蔵実験におけるＤ／Ｐｄに比較しても小さい値であることから、電極配置（geometry）とＤ／Ｐｄの関係、および水素過電圧とＤ／Ｐｄの関係について現在検討中である。Ｄ／Ｐｄが大きくなる条件で同様の電解を行ない、過剰熱測定を行う予定である。



D/Pd vs. Time on Pd(C)sheet cathode in 1M LiOD at 293K

2C29　**Ｐｄ電極を用いた重水電解における熱測定**

（横浜国大工）○太田健一郎、中村　仲、倉塚　真樹、柴田　哲也、安藤　柱、吉武　英昭、神谷　信行

Calorimetry of the heavy water electrolysis using Pd cathode

(Yokohama Nat. Univ.) K.Ota, M.Nakamura, M.Kuratsuka, T.Shibata, K.Ando, H.Yoshitake, N.Kamiya

［目的］

1989年3月のFleischmannらの発表に始まる常温核融合に関しては、ことの真偽に関して疑う向きも多いが、一部のグループにしろ、特に過剰熱に関して再現性よく、かつ入力の数倍の出力エネルギーを観測するに至っている。重水電解におけるこの異常現象については用いるパラジウムの性状が鍵になるとされている。本研究においては、パラジウムにいくつかの機械加工を施し、これを用いた重水電解における過剰熱の発生の有無を確認することを目的とした。

［方法］

用いたPdは強加工した99.9%のPdあるいは10%Ag-Pd合金の直径2mmまたは5mm、長さ10～20mmの棒に熱処理、機械加工を施したものである。これらによりPd試料の結晶粒径をできるだけ小さくし、かつ転位が多くなるような工夫をした。

対極は白金線を用い、電解液は1MのLiOD重水溶液とした。液量は45cm³程度とし、ガラスの溶解を防ぐためのアクリル製の電解セルに設置した。セルは内部に重水素と酸素の再結合触媒を置くことにより、閉鎖系とし、電解により入力される電気エネルギーが全て熱エネルギーに転化されるようにした。

入力は測定精度を上げるため定電力方式とし、通常は10Wで電解した。発生する熱はセルの周囲を流す水の温度上昇を測る液流通式で測定した。

［結果および考察］

Fig.1には作用極に直径5mm長さ10mmの10%Ag-Pd合金を熱処理、機械加工を施したものを用いたときの熱収支の結果を示す。電解開始後1155時間後から240時間の間に5%前後すなわち0.5W程度の過剰熱が観測されている。この時間帯の前後では出力は入力の98～100%であり、過剰熱は観測されなかった。99.9%Pdに同様な熱処理、機械加工を施した実験も2回行なったが内１回に最大13%の過剰熱を観測した。実験回数が少なく、断定的なことは言えないが、Pd試料に対する熱処理、機械加工が過剰熱発生という異常現象と関連している可能性があり、さらに詳細な検討が必要と判断される。

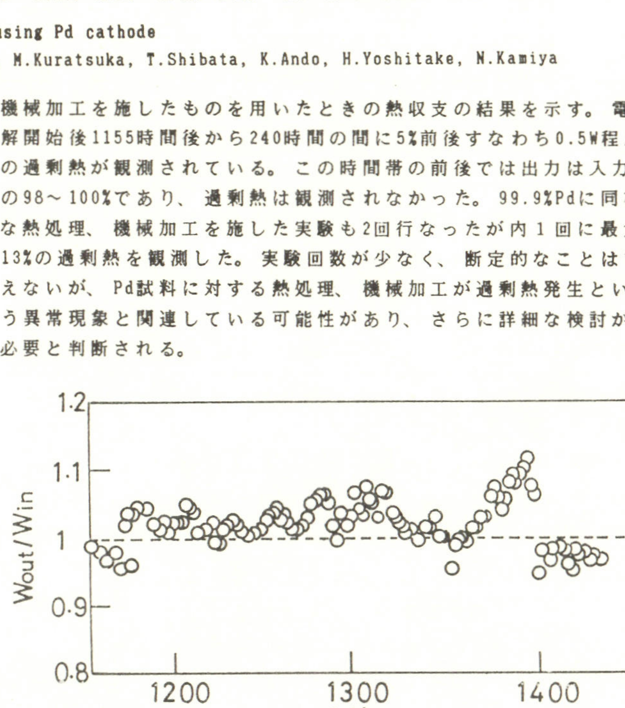


Fig. 1　Heat balance of 10W electrolysis on Pd

2C30

双子密閉型熱測定システムによる重水の電気分解のカロリメトリー

（東京農工大工）○小山　昇・寺嶋　隆・笠原　誠司・立間　徹

Electrochemical Calorimetry of D_2O Electrolysis with Twin Closed Cell System

N.Oyama, T.Terashima, S.Kasahara, T.Tatsuma (Tokyo Univ. of Agr. & Tech.)

1．Fleischmannらによるパラジウム陰極を用いた重水の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その関連実験を、電極の種類、形状及び容積、電解様式などを変えて行い、中性子測定、熱測定、トリチウム測定及びヘリウム測定などを行ってきた[1]。また、完全な密閉型電解セルを用いて重水の電気分解を行い、熱量収支の計算を単純化し、更なる精度の向上を目的に双子密閉型熱測定システムを確立してきた。本発表では、このシステムを用いて様々な熱量測定を行い、それらの熱量収支の評価を行った結果について述べる。

2．陰極にロッド（直径 2.0mm、長さ 5.0mm）のパラジウム電極（純度99.9％以上）を、陽極には白金網を用い、また電解液としては0.1M LiOD／D_2Oを用いた。電解セルは、形状、大きさ及び内容物が全く同様の２つの密閉型電解セルを用い、一方を測定用セル、もう一方を参照用セルとした。電解はある一定温度で二電極式定電力電解法により行い、コンピューターの自動制御システムで入力電力を常に一定の値に保った。これらをサーモモジュールタイプカロリーメーターの恒温槽内に設置し、２つのセルの間に生じる熱量の差を出力とした。全ての入出力に関するパラメーターの値は10秒毎にサンプリングされディスクに蓄えられた。

3．カロリーメーターの恒温槽内を8.0℃という比較的低い温度に保ち、長期間にわたり熱量測定を行った。この時の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.に示す。電解液に200ppm（7.4mM）のアルミニウムを添加した場合（A）、電解開始数時間後から連続的な過剰熱が観測された。しかしアルミニウムを添加していない電解液を用いた場合は（B）に示すように、明確な過剰熱は観測されないことが多かった。

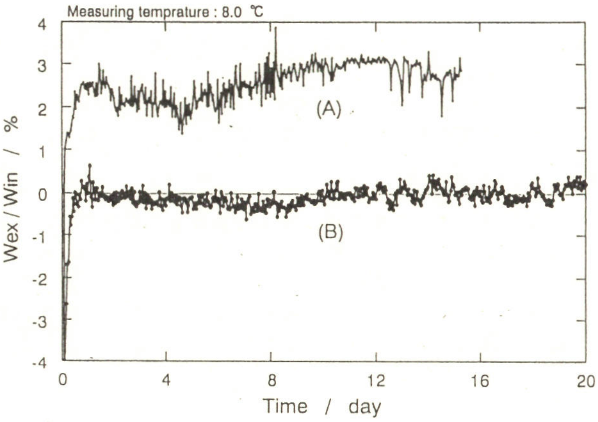


Fig. Energy balance for electrolysis of D_2O solution containing 7.4mM Al and 0.1M LiOD (A) and 0.1MLiOD (B) at Pd cathode with closed system at 8.0 ℃.

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).

2C31

パラジウム水素電極への水素吸蔵７　１Ｍ　ＬｉＯＤ，ＬｉＯＨ中での吸蔵率及び過剰熱測定

（イムラ・ジャパン，*アイシン材料開発研究所）　○長谷川規史、國松敬二、*大井民男、*寺澤俊久

Absorption of hydrogen into Pd hydrogen electrode 7.　Measurements of excess heat and loading ratio during electrolysis of 1M LiOD, LiOH.

Norifumi hasegawa, Keiji Kunimatsu, *Tamio Ohi, *Tosihisa Terasawa, (IMRA JAPAN CO., LTD. *AISIN MATERIAL R&D CO., LTD.)

１．目的

Pd電極を陰極とした重水電解において、入力エネルギーより大きな出力エネルギーが得られるという過剰熱発生現象が報告されている。今回，密閉型で陽極にガス拡散電極を用いた連続運転可能な燃料電池型電解セルで、吸蔵率及び過剰熱発生の有無を確認する。

２．実験

Pd陰極はφ4×ℓ18.5mmで、陽極にガス拡散電極（田中貴金属製）を用いた。電解液は1M LiOD 55mℓ、充填ガスはD_2で7Kgf/cm² の初圧とし２ヶ月間以上電解実験を行った。電解は定電流電解で吸蔵率が一定となった時点で電解電流値を種々変化させ（電流密度は50mA/cm²～1000mA/cm²とした）水素吸蔵率，電極の温度上昇を測定した。吸蔵率はガス圧力の減少から求めた。過剰熱の測定は、最初にNi電極を陰極に用いて電解を行ない、入力電力に対する電極の温度上昇の関係を求め，これをキャリブレーションとした。キャリブレーション測定終了後，直ちに陰極をPd電極に付け換えて電解を行なった。入力電力に対するPd電極の温度上昇をキャリブレーションと比較する事により過剰熱の有無を判断した。また、同様の実験を1M LiOH中で行った。

３．結果と考察

キャリブレーションカーブと入力電力に対するＰｄ電極の温度上昇の比較を図－1に示す。この図より、ある一定以上の入力において過剰熱が観測されている。特に入力電力が2～3Wにおいて過剰熱の発生が最大（35%）となっている。図－2に吸蔵率と過剰熱の関係を示す。この図より吸蔵率が上昇するにつれ過剰熱発生が増大しているのが解った。入力電力を大きくすると過剰熱発生が減少してくるのは、電解液温度の上昇のため吸蔵率が低くなる事に起因すると考えられる。すなわち過剰熱発生現象は吸蔵率依存性があると判断できる。また同様の実験を軽水素系で行った場合、過剰熱発生現象は観測されなかった。

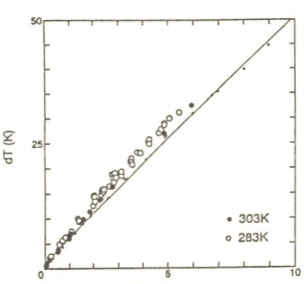


Fig-1　dT vs.input power on Pd in 1M LiOD at 283K,303K

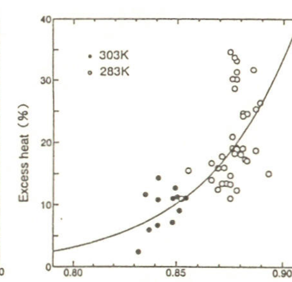


Fig-2　Excess heat vs.D/Pd on Pd in 1M LiOD at 283K,303K

2C32 重水電解におけるリチウム、水素のパラジウム内挙動

東京工業大学　原子炉工学研究所　岡本眞實、中田睦洋、楠　丈弘、藤井靖彦

Depth Profiles of Lithium and Deutrium in Pd Electrodes

M. Okamoto, M. Nakata, T. Kusunoki and Y. Fujii (Tokyo Institute of Technology)

はじめに

Ｐｄ－重水電気分解反応における核現象の検出が、数多く報告されるようになってきたが、反応系に必須とされるＬｉの役割に関する考察の報告は、極めて少ない。そこで、他のアルカリ元素と異なるリチウム特有の働きの存在が注目される。

本報告では、一連の中性子検出を目指した実験系でＰｄ電極表面でのＬｉ／ＤをＳＩＭＳで分析したところ、中性子検出があった電極と検出されなかった電極では、この２つの元素の表面でのdepth profileに大きな相違があることを見いだしたので、その詳細を報告し、Ｌｉの役割についての考察を試みる。

実験

電解における中性子検出実験は、阪大高橋等の報告にあるような高電流密度／低電流密度による電解を一定周期で繰り返す方式で行なった。中性子検出系は、３本、６本よりなる^{3}Ｈｅ検出器と５Ｘ５インチのＮＥ２１３液体シンチレーション検出器の３系を用いて行なった。実験では、Ｐｄ電極の形状、電流密度の高低を主なパラメタとして変化させ、それらの中性子発生への依存性を観察することを主な目的とした。

結果

同種の矩形波パルスモードで行なった５つの電解実験の内３つで中性子の検出をみた。　これは、高橋等が報告してきたほどではないが、比較的再現性の高い結果ということができる。少なくとも報告者等がこれまで行なってきた定常電流密度による中性子検出の頻度をはるかに越える頻度と言えるが、高橋等の報告にあるように検出中性子の数は、かなりひ弱であったので^{3}Ｈｅでは十分有意なシグナルを得ることはできなかっが、ＮＥ２１３からのシグナルをForeground／Backgraound比により識別した結果、高橋等と同様に２．４５ＭｅＶ付近と３～７ＭｅＶの領域に明瞭なピークを持つ中性子を検出した。この結果を受けて、中性子検出の３例と非検出の例でのＰｄ表面でのＬｉ／Ｄの分布状態をＳＩＭＳによる分析によって求めることとした。

ＳＩＭＳによって得られたDepth Profileには、中性子検出のあった実験系とそうでなかった系あるいは未使用のＰｄとの間に大きな相違があることを見いだした。すなわち前者では２元素共に構造をもったプロファイルを与えるに対して、後者は単調な減少曲線を与えることである。特に明瞭な中性子エネルギー分布を与えた反応系では際立って特徴あるプロファイルを与えている。注目すべき点は、中性子検出をみなかった系の電解条件が定常電流密度電解であったことで、高／低パルスモード電解が、ＬｉのＰｄ表面部分への集積を促しこれに呼応する形でＤが同様に集積する過程が考えられる。この現象がＬｉに特有であるかについては今後実験的に確認を要するが、Ｐｄ－Ｌｉ，Ｌｉ－Ｄ（Ｈ）の化学が関与していると考えられる。

もし、他のアルカリ金属でも高／低パルスモード電解で同様のアルカリ金属・重水素の集積が得られ、中性子の検出がないとすれば、Ｌｉには核的な役割が存在することになり常温核融合は、一層興味ある核現象として捉えられることになろう。

2C33 水素吸収金属(Pd,Ti,Zr)のカソード分極と常温核融合

北海道大学工学部：　水野忠彦、秋本正、安住和久、北海道大学触媒化学研究センター：　延与三知夫

Cathodic Polarization Behaviour of Hydrogen Absorbing Metals (Pd,Ti,Zr) and the Cold Fusion Reaction

Fac. Eng., Hokkaido Univ.:T. Mizuno, T.Akimoto, and K.Azumi, Catalysis Research Center, Hokkaido Univ.:M.Enyo

目的　常温核融合反応として、カソード電解法が用いられている。重水素が Pd 等の金属にある濃度まで吸収されると、中性子や熱、さらにその他の生成物放出が報告されている。この時のD/Pd 比は異常に高く、それまでに報告されているものとは本質的に異なった挙動をしていることがわかった。ここではこのように極めて高い D/Metal 比ができる過程について報告をする。

方法　電解セルは内部に白金黒触媒を有したステンレス製の閉鎖系である。上部に電極導入部、圧力、温度測定端子がついており、電解によって発生する酸素分圧から直接、試料中の重水素量が測定できる。温度は 85～140℃、電流密度 40～400 mA/cm^2 において重水素の吸収、放出速度を調べた。

結果　カソード分極による金属中への水素の吸収は電流密度や温度の影響を大きく受ける。電解によって金属表面で生ずる水素圧 P と水素過電圧 η との関係は実験的に次式により表される。

$$\log P/P_{eq} = -\gamma(2F/2.30\,RT)\eta \qquad (1)$$

ここで P_{eq} は平衡水素電極電位における P の値(通常 1 気圧)である。η は電極、pH、温度(t)、電流密度(i)、溶液中の添加物等によって大きく変化する。また定数 γ は Nernst 型の式からのズレをしめす因子で、酸性溶液中の Pd では 0.4 と得られている。Pd の場合 η は通常実験的に Tafel 式 $y = a - b\log i$ で表されるが、高電流密度を含む領域での η の急上昇を含めると、むしろ次の経験式で近似的に表されることがわかる。

$$\log \eta = \log E_0 - C \log i \qquad (2)$$

実測例としては $E_0 = -1.2$V、C = 1/4 であった（i の単位は A・cm^{-2})。数 mA/cm^2 の電流密度、常温での電解水素吸収の場合、はじめは α 固溶限まで水素濃度が上昇し、その後 β 固溶限になるまで吸収が進む。しかし高温になると β 相の分解圧が高まるために Pd 全体がいったん α 固溶限になるまで水素吸収が進んだ後、吸収は極めて緩慢になる。(2) 式から単純化すると電流密度と過電圧の関係は $-\eta = ki^{\alpha}$ となり、近似的には $-\eta = ki^{1/4}$ (Bockris et al.)で表され、0.3～ 300 mA/cm^2 の範囲で成立している。(1)と(2) 式から近似的に実験式として $P = C + k_1\eta^4$ と表される。すると電流密度と等価圧の関係は次式のように表される。

$$P_{eq} \fallingdotseq C + Ki \qquad (3)$$

すなわち電解によって生ずる水素圧は電流密度に対して近似的に 1 次になる。この関係は 0.3～30 mA/ cm^2 の 2 桁におよぶ広い範囲で、ほぼ直線関係が成立している。1 mA/cm^2 の電流密度では 7×10^2 atm、30 mA/cm^2 では 1.7×10^4 atm の等価圧が得られる。これ以上の電流密度では P_{eq} と η の関係が実験的に測定されていないが、直線関係が成立すると仮定すると、200 mA/cm^2 では 10^5 atm という等価圧が得られることになる。

さて、(3) 式から β 相を越える水素溶解度 $C(\gamma)$ とその時の平衡圧 $P(\gamma)$ との関係は近似的に平衡状態図から次式で与えられる。

$$P(\gamma) = K_2 \exp\left(\frac{EC}{C_0} + \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S_H}{R}\right) \qquad (4)$$

ここで E および $\Delta H(\gamma)$ はそれぞれすでに知られている。ちなみにこれらの結果から30℃で 200 mA/cm^2 でカソード分極すると D/Pd=0.9、50 mA/cm^{2}で 0.85、10 mA/cm^2 では D/Pd=0.8 程度の値が得られる。

Ti、Zr の場合は分解圧 P が常温では極めて低いので、低過電圧においても高い水素濃度値が達成される。この時の水素濃度分布は表面から内部に向かって S 字型をしている。水素吸収挙動もはじめに α 相ができた後に γ、δ 相等の高い相ができていく。Pd については水素濃度分布の報告例はないが、Ti、Zr と近い分布をしているとすると、金属表面には極めて高い水素濃度相ができており、これが反応に直接関与すると思われる。

2C34　アルカリ溶液中のニッケル電極の電解で生じる過剰熱

北海道大学触媒化学研究センター　○大森唯義　延与三知夫

Excess heat produced during the electrolysis on nickel electrode in alkaline media

Tadayoshi Ohmori and Michio Enyo, Catalysis Research Center, Hokkaido University

【緒言】電解法による過剰熱の発生は 1989年 Fleischmann と Pons によって最初に Pd/LiOD の系で報告されて以来、非常に多くの研究者によって追試され、研究されてきた。まだ最終的な結論には到達していないものの、この結果を肯定する多くの実験事実が示されている。他方、Mills と Kneizys は最近 K^+ のイオン対および Rb^+イオンが軽水素原子の電子軌道を収縮させ核融合を促進するような触媒機能を持つことを主張し、実際に Ni/K_2CO_3 系での電解によって、百数十ミリワットの過剰熱を観測したという非常に興味深い結果を報告している[1]。なおかって、われわれは Ni上での水素電極反応の研究で、アルカリ金属原子が Ni 上にアンダーポテンシャル析出するという結果を得ているので、Mills 等の結果は Ni 表面に形成された K 原子によるのではないかとも考えられる。本実験では Ni/K_2CO_3 軽水溶液系で比較的高い負電位で分極し、生成する過剰熱の測定を行った。

【方法】電解セルはパイレックスガラス製で、試験電極、対極、照合電極、サーミスターおよびヒーターが取り付けてある。試験電極は見かけの表面積 60 cm^2の Ni foil (厚さ0.2mm, 99.9%)を円筒状にしたものである。電極表面はサンドペーパーで研磨後、エタノールおよびミリ-Q 水で超音波洗浄を行った。対極は白金網、照合電極にはロジウム線（直径 0.3mm 長さ 1cm)を用いた。またアニーリング(ヘリウム600℃)処理した電極による測定もおこなった。溶液は0.5 M 炭酸カリウム(100cc)を用いたが、それと対比するために、0.5 M 炭酸ナトリウム、0.5 M 硫酸リチウム溶液での熱測定も行った。ヒーターはセルコンスタント測定用で、0.4 mmφ のニクロム線をテフロンで被覆したものである。電解は水素をバブルしながら、1A の電流を通して行い、電解開始と同時に熱測定を行った。電解は空気恒温槽(25±1℃)中で行った。

【結果】電解セルのセルコンスタントを求めるために 0.5 M 炭酸カリウム溶液をセルにいれ、電解を行わない状態でいくつかの電流でヒーターを加熱し、温度上昇をヒーターに加えた電力に対してプロットした。その結果良い直線関係が得られ、その勾配は 3.26℃/W であった。炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫酸リチウム溶液で得られた熱測定の結果を表 1 に示す。炭酸カリウム溶液では 300 mW 程度の過剰熱の生成が観測されたが、炭酸ナトリウム、硫酸リチウム溶液では過剰熱の生成は全く認められなかった。これらの結果は Mills 等の報告と一致する。

表 1

電極	溶液	セル電圧 (V)	電流 (A)	過電圧 (V)	上昇温度 (℃)	過剰熱 (mW)
Ni	K_2CO_3	4.12	1	-2.16	0.75	208
	K_2CO_3	3.88	1	-1.32	1.26	387
	K_2CO_3	4.23	1	-1.26	1.21	336
Ni*	K_2CO_3	3.92	1	-2.03	0.38	105
Ni	Na_2CO_3	3.94	1	-1.18	0.02	6.
	Na_2CO_3	4.43	1	-2.25	0.08	22
Ni*	Na_2CO_3	3.94	1	-2.02	0.05	15.
Ni*	Na_2SO_4	4.17	1	-2.15	0.01	0
Ni*	Li_2SO_4	4.50	1	-1.84	0.01	0

Ni* annealed Ni

[1] R.L.Mills and S.P.Kneizys, Fusion Technology Vol30 66 (1991)

2C35

Ni/K_2CO_3系での電解における熱測定

（イムラ・ジャパン）○斎藤俊哉、国松敬二

Calorimetry during electrolysis with Ni cathode in K 2CO3 electrolyte

○T.Saito, K.Kunimatsu (IMRA JAPAN)

1．目的

Millsら*により、陰極にNi、電解液にK_2CO_3を使用して電解を行うことによって過剰熱が測定されることが報告されている。この報告を元に追試を試みた。

2．方法

MillsらはK_2CO_3電解液中でNi陰極を用いた電解で過剰熱の発生が見られ、Na_2CO_3での電解では過剰熱は見られないことを報告している。そこで7cm×5cm（t 1 mm)のNi板を陰極に、Pt線を陽極にし、K_2CO_3(0.57M)溶液を用い、300cm^3のデュワー瓶中で電解した。電解電流を下限が0mAと上限が700mA(500mA)で周波数500Hzのパルスで与え、電解時の入力電力と温度上昇を、対照セルのNa_2CO_3溶液(0.57M)を用いた実験と比較した。またNa_2CO_3電解液の場合で定電流電解をおこなった。

入力電力の計算にはH_2Oの電気分解に消費される電圧(1.48V）を差し引いて計算している。

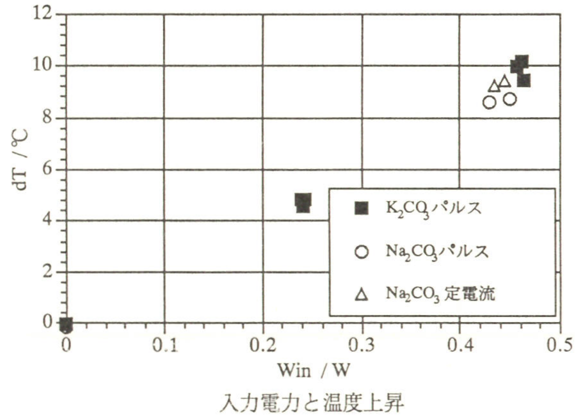
3．結果と考察

図にK_2CO_3とNa_2CO_3を用いて電解した場合の入力電力と温度上昇を示す。

図に見られるようにK_2CO_3を電解液に用いた場合と過剰熱の発生が見られないと言われるNa_2CO_3のパルス電解での温度上昇には顕著な差は見られず、K_2CO_3電解液を用いた電解に際して過剰熱は観測されなかった。

また特にパルス電解の場合電流は矩形波となるが、セル電圧が矩形波とならないため、入力電力の計算誤差が大きくなる可能性もあるが、Na_2CO_3でのパルス電解と定電流電解のデータの比較から、パルス電解時の入力電力の計算はほとんど誤差がないことがわかる。

*R.L.Mills,S.T.Kneizys, *Fusion Technology*, **20**, 65, (1991)



入力電力と温度上昇

D 会 場

シンポジウム「**海生生物汚損と対策**」

1D01～1D21

「**有機電気化学**」

2D03～2D11

「**環境化学**」

2D17～2D21

特1D01　ムラサキイガイの生態

（財）電力中央研究所　坂口　勇
Ecology of sea mussels, *Mytilus galloprovincialis* Lmk.
I. Sakaguchi (Central Res. Inst. of Elect. Power Industry)

ムラサキイガイは、ヨーロッパではムール貝として食用にされている貝である。わが国でも少量食用にされているが、むしろ臨界工業の海水取水設備に付着して産業上有害な生物として知られている。大阪湾に面する発電所の例では全付着生物重量の80%を占めており、多くの場合付着生物の優占種となっている。

ムラサキイガイは産卵期になると海中に放卵、放精して受精し、浮遊幼生（D型幼生、殻長期幼生）、付着幼貝、成貝という段階を経て、東京湾の例では１年以内で成貝になる。産卵期は生殖巣の観察から、大槌湾（岩手県）、横須賀市（神奈川県）が10～3月、浦底湾（福井県）が11～2月、大村湾（長崎県）が10～4月と推定されている。

このように産卵期は比較的長いが、海中で浮遊幼生が順調に成長して付着するのは春が多く、付着個体数が最も多くなるのは日本の中部以南では４～５月である。東京湾湾口部でムラサキイガイの付着期の３～５月に調査を行ったところ、昭和60年にはD型幼生の出現量のピークは４月５日にみられ、これから１週間後には殻長期幼生のピークがみられた。４月10日から１週間浸漬したロープに付着した幼貝の数は急増した。一方、ムラサキイガイ成貝群中で殻長10mm未満の稚貝の個体数の割合は４月22日以後徐々に増加し、５月上旬には40%以上に達した。このように浮遊幼生の出現ピークから成貝群集の中の稚貝の割合が増加するまで約１カ月を要した（図１）。付着幼貝を処理する場合には、D型幼生出現ピークから１カ月後に処理を行えば効果的と推測される。

ムラサキイガイは潮間帯に生息し、空気中でも比較的長い間耐えられることが知られている。空気中でどの程度耐えられるか（干出耐性）を気温を変えて実験した。ムラサキイガイの干出耐性は干出気温により大きく異なり、0～10℃で最も強く、半数致死時間は10日以上と非常に長かった。15℃以上では、気温が上昇するにつれて干出耐性は弱くなり、20℃で110時間であった半数致死時間が40℃で約１時間となった。

平均殻長1,5,10,30,40,50mmのムラサキイガイについて、干出気温と半数致死時間の関係を調べたところ干出気温が30℃以下で殻長が大きい方が耐性が弱く40℃以上では逆に強くなる傾向がみられた。

次に塩分耐性について検討した。殻長5mm貝では塩分濃度17～35で温度耐性は最も強く、水温10～15℃で塩分耐性は最も強かった。平均殻長が1.25mm以下では塩分0、24時間暴露で死亡するが、殻長4.0mm以上であれば全数が生存した。このように殻長が大きくなるにつれて塩分、水温耐性は強くなった。殻長７mm貝の96時間暴露実験では、塩分濃度14以下および70以上では致死個体が出現し、塩分濃度14～70では全数生存した。処理温度と半数致死時間との関係について、干出と淡水暴露とを比較した。10～30℃では両者は良く一致した半数致死時間を示したが、40℃では干出より淡水暴露の方が約1/10の短時間であり、空気と水の熱伝達率の違いによるものと思われた。

幼貝の行動に及ぼす塩分濃度の影響は、塩分0では全く移動しないが、7～35で移動し、特に14～28で良く移動した。14～21では水表面に浮遊する個体が多くなり、不適な環境からの逃避するための行動と思われた。

ムラサキイガイの成長速度は速く鹿児島湾の筏での測定例によれば、４月に付着した貝は、１カ月で5mm、３カ月で18mm、8～9月に高水温のためほとんど付着しなかったが、秋から再び成長を続け、半年後の10月には27mm、１月には55mm、１年後の４月には69mmとなった。横浜の潮間帯の測定例では、４～12月（水温12～26℃）の間には直線的に成長するが、１～３月には低水温（8～11℃）のため成長しない。４～12月の平均日間成長量（殻長）は０才貝で0.11mm、１才貝で0.05mmであった。成長の阻害要因として、夏季の高温、冬季の低温があるがその影響の現れかたは場所により異なる。

ムラサキイガイは一般の岸壁では潮間帯に多く付着し、潮下帯では減少する。潮下帯での減少の原因は、主に他の生物との生息場所の競合と捕食生物による食害によると思われる。しかし、取水管のような速い流れのある環境下では、潮下帯であるにもかかわらず付着量は多い。これはムラサキイガイを捕食するヒトデ等の天敵が高流速により生息しにくいことが一因と考えられる。

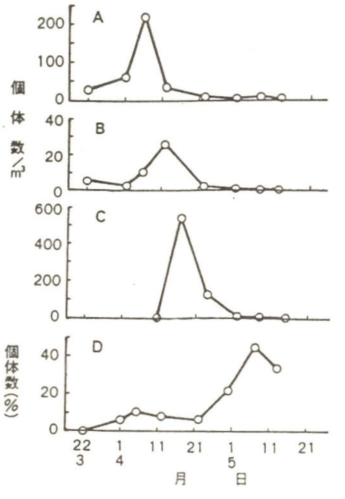


図 1.　久里浜湾におけるムラサキイガイの幼・稚貝の出現．A: 浮遊 D 型幼生，B: 浮遊殻頂期幼生，C: 1 週間浸漬ロープに付着した幼貝，D: 岸壁に付着していたムラサキイガイ群中の殻長 10 mm 未満の幼・稚貝の割合（個体数 %）.

1D04　　海面下50～80cmに垂下した各種試験板に対する海産付着物種と付着量の観察結果

前田邦夫（北里大学水産学部，ニチバン㈱）　北崎寧昭（ニチバン㈱）

Observation of Marine Attaching Organisms on Several Kinds of Plastic and Metal Plates

K.Mayeda(Kitasato Univ., Nichiban Co.,Ltd.)　Y.Kitazaki(Nichiban Co.,Ltd.)

1．目 的

ヨット、モーターボート等小型船舶に使用される各種プラスチック及び金属材料（防汚塗料を塗布しない生地のまま）を試験板としてヨットより垂下し、海産付着生物の種別及び付着状況を時系列的に観察し、材質毎の付着量の推移及び材質間の付着量の差異の有無を検定し、今後系統的且つ定量的研究を進めるための試験板を選択する目的で予備実験として行った。

2．方 法

2.1　試験板の種類

以下の4シリーズ

P1：PVC	M1：Fe	C1：Cu
P2：PE	M2：Sus	C2：Cu－Ni 9/1
P3：FRP	M3：Zn	C3：Cu－Ni 7/3
P4：PTFE	M4：Al	C4：Ni
P5：Si－ゴム	M5：Ti	C5：Cu－Zn 65/35

及び　H1～H5　Hul Gard® 各種施工

2.2　試験板の寸法

長さ：30cm　　巾：10cm　　厚さ：1～5mm（材質による）

2.3　垂下方法

直径32mmの塩ビパイプで100cm×50cmの枠をつくり、これに各シリーズ毎の試験板5板を取りつけ、枠毎に重垂をつけてヨットの舷側より垂下し、試験板の上縁が吃水面以下50cmになる様に調整した。

2.4　観察方法

毎月下旬に各枠を海面より引き上げ、各試験板毎にその表面と裏側を引揚直後と水洗後に観察し、付着生物種の同定と付着量の評価を生物付着評価基準（宮嶋時三：付着生物研究　1990年12月）により計数化した。

2.5　観察期間及び場所

1990年10月23日浸漬、1991年11月23日に至る396日　毎月下旬にチェック

ニッサンマリーナ東海（愛知県三河湾）

3．結果

3.1　付着生物種

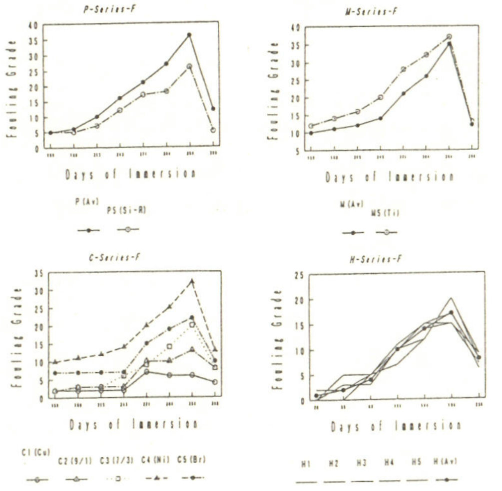
付着珪藻（約10種）とデトリタス

海草：ヒビミドロ、アオノリ、アオサ、シオミドロ

無殻動物：ホヤ（シロ、ユーレイ）、イソギンチャク、ヨコエビ、ワレカラ、カイメン、コケムシ（ナギサ、モングチ、ヒラヤワ）

有殻動物：フジツボ（タテジマ、ヨーロッパ、アメリカ、シロスジ、ミネ）カンザシゴカイ、ムラサキイガイ

3.2　付着量



3.3　付着量差異の検定

1D05　**MSフィルター装置による海生生物除去技術の実用化研究**

東京特殊電線㈱研究開発部　○山口敏明，久保田節，後藤成明

東北電力㈱応用技術研究所　村木泰郎，長谷良悦

Study of Marine Organisms Removal by the MS(micro-slit)Filter

T.Yamaguchi,M.Kubota,N.Gotoh*,Y.Muraki,R.Hase**(*TOTOKU ELECTRIC CO.,LTD.**TOHOKU ELECTRIC POWER CO.,INC.)

1．目的　火力発電所などで使用する冷却用海水系に付着生息して障害を起す、ムラサキイガイやフジツボなどの大型付着生物の付着防除対策として、これらの付着生物の幼生を、MS（micro-slit）フィルターを用いたろ過技術を応用して防除し、無公害で実用的な除去技術の確立を目指すものである。

2．方法　新仙台火力発電所内の実験施設に、処理能力が250t/hのろ過装置を設置し、平成2年4月から4年11月まで実証試験を継続している。試験装置の構成を図－1に、MSフィルターの概略を図－2に示す。

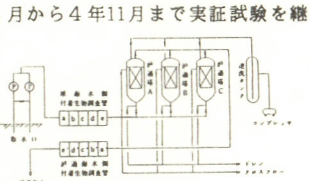


図1　試験装置の構成

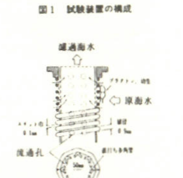


図2　MSフィルターの構造

一般に付着期の幼生の大きさは、ムラサキイガイ250μm、フジツボ1000μmといわれており、フィルターのスリット幅（目の開き）は100μmとした。付着生物の防除効果と試験海域の付着生物を調査するため、ろ過装置の入口側（対照区）と出口側（実験区）にモルタルライニングした付着生物調査管を設け、これら付着生物の付着量を比較した。

3．結果　平成2年度に付着生物調査管の上流側底部の付着物を20cm²×20cm²採取し、1ヶ月間ごとのムラサキイガイの付着個数は図－3に示すように対照区が9月まで増加し10月以降急減したのに対し、実験区は6月と8月に4個観測されただけであった。また、実験開始10ヶ月後(3年1月)にろ過装置入口、出口側の配管を調査したが、図－4に示す結果のように対照区は大量のムラサキイガイなどの生物が付着していたが、実験区には貝類などの付着生物は全く認められず、優れた防除効果が得られた。ろ過装置は作業停止を除いて2年半の連続運転を達成し、システムの長期信頼性が確認された。また、台風などの影響で急激な海水濁度の増加による通水量の減少防止対策として、ろ過機をバイパスし海水を直接通水するための回路を設け、更に回路中に1m/m目のストレーナを設置した結果、通水量の安定確保が達成された。

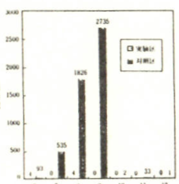


図3　月別ムラサキイガイ付着個数

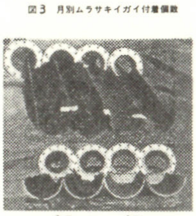


図4　ろ過装置入口・出口配管付着状況（10ヶ月）

一方、フィルター材質としてステンレス製とチタン製を供試したが、ステンレス製は腐食対策を必要とすることが分ったが、チタン製は耐食性に優れていた。

実用化試験は現在も継続中で、今後は装置の運転性、保守性を含めた、信頼性および経済性を明らかにし、研究成果のまとめを行う計画である。

1D06

生物付着防止塗料の効果迅速判定法の開発

中部電力（株） 鳥屋尾 守・浅野 宗光，玉野総合コンサルタント（株） 平田 和之

Development of quick test method for anti-fouring paint

M. Toyao, M. Asano (Chubu Electric Power Co., Inc.,), K. Hirata (Tamano Consultants Co., Ltd.,)

1．まえがき

火力発電所蒸気タービンの復水器冷却用の、海水導水管の内面には長期の使用により貝類が付着し、発電所の運転に支障を与えたり、その貝類の除去・処分に苦慮している。

この防止対策として、導水管の内面に生物付着防止塗料（防汚塗料）を毎年塗布しているが、より長寿命な防汚効果を有する塗料の開発が望まれる。

これに応え、塗料メーカーの努力により次々と新製品の開発がなされているが、従来その防汚効果の判定には実海域に、防汚塗料を塗布した試験板を１～２年間浸積し、定期的に試験板を点検し、生物の付着状況から効果を判定している。

この方法は、結果を得るまでに１～２年と言う長い期間と試験板の観察に多くの労力を要し、また結果が得られたころには、さらに改良された新製品が発表されるという、問題がある。

この問題点を解決するため、塗膜の劣化促進実験と海生生物の幼生付着実験を組合わせた、防汚塗料の効果迅速判定法の開発研究を行った。

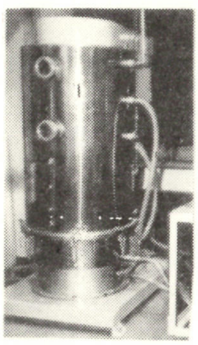


図1 ﾛｰﾀﾘｰ 試験装置

2．迅速判定法の開発

(1)強制劣化方法

防汚塗料膜の強制劣化方法としてウオータージェット法・熱冷衝撃法・ロータリー試験法について比較実験した結果、ロータリー試験法が劣化の均一性・再現性・劣化到達時間の短かさから、最も優れていると判断した。

(2)生物付着による防汚効果の判定方法

検定用生物は、机上検討で選定したタテジマフジツボとエゾカサネカンザシの幼生について付着特性などの実験を行った結果、生存率・入手のし易さ・保存性などからタテジマフジツボが適していると判断した。

図2 フジツボの幼生

3．フィールド試験法との整合性

開発した試験法が従来の方法と同様な結果が得られることを確認するため、フィールド（実海域）での試験板浸積試験結果と比較した結果、良好な整合性があり本試験法は信頼のおける方法といえる。

表1 従来法と開発した方法の比較

	従来方法	開発した方法
試験場所	実海域	室 内
試験期間	１～2年	2カ月以内
塗膜劣化方法	自然まかせ	人為的一定条件
生物付着方法	自然まかせ	人為的一定条件
長 所	総合的防汚力の把握可	迅速な判定が可

1D07

海生生物付着による塗膜の損傷と対策

㈱酒井鉄工所 三木，足利

Mechanical damages of Coating films for Marine Bio-fouling and Study on New Coating System

Y. Miki, T. Ashikaga (SAKAI IRON WORKS CO., LTD.)

1.はじめに　火力原子力発電所における復水器循環水管の海生生物付着対策は、防錆塗装と防汚塗装の併用され、近年、防汚塗料はシリコン樹脂系の塗料が使用されている。しかし、生物付着が生じなかった直管部分の防錆塗膜に生物付着が認められ、除貝清掃による塗膜の損傷が多くなってきた。そこで、これらの現状を考慮し、その対策について検討を行った。

2.防錆塗装の変遷　古くから用いられてきたコールタールエナメルは、貝の喰い込み塗膜の表面割れにより昭和40年頃よりタールエポキシ樹脂塗料が採用されるようになった。しかし、塩素処理が規制されるに従い、循環水管では海生生物の除貝清掃による擦過損傷に強い塗料が求められ、ガラスフレークを含有したエポキシ，ビニルエステル系の塗料が用いられ始めた。現状のこれらの塗料には未だ未解決の問題があり、厳しい施工管理と熟練した塗装技術を要するのが現状である。

コールタールエナメル
⇩
タールエポキシ樹脂塗料
⇩
エポキシ，ビニルエステル樹脂系塗料
⇩
特殊変性エポキシ樹脂塗料

3.問題点と対策　循環水管に広く用いられているタールエポキシは、優れた防食性能を持っているが、色彩性，耐候性，擦過損傷性に欠点がある。そこで、ガラスフレークを含有し塗膜硬度の高いエポキシ樹脂又はポリエステル樹脂系の塗料が用いられ始めた。しかし、ガラスフレークの形状寸法，塗膜硬度により付着低下及び硬化収縮が発生した。以上の問題点とさらに従来品の欠点であった低温乾燥性を改善するために、下塗と上塗の性能を向上させ冬期の施工を可能とした。下塗は、鋼面への付着性について、濡れ性，可撓性，耐陰極剥離性，耐温度勾配性（防食性）が優れた良好なエポキシプライマーを開発することができた。上塗は、エポキシフレーク塗料を選定し、エポキシ樹脂の選定とガラスフレークの形状寸法について検討した結果、擦過損傷性に優れた塗料を開発することができた。

4.浸漬試験　本開発塗料は、従来型塗料と共に火力・原子力発電所の取水口前に浸漬し、海生生物の付着状況，除去性等を検討した結果、タールエポキシ樹脂塗料に比べ海生生物の喰い込み，きず等はなく、擦過損傷性に優れ、下表のとおり良好な結果が得られている。さらに火力・原子力発電所の循環水管の１部分に試験的に塗装しており、近いうちに調査及び試験報告を行う予定である。

以上

浸漬試験結果（継続中）

塗　料	特殊エポキシ樹脂塗料						タールエポキシ樹脂塗料					
場　所	A発電所			B発電所			A発電所			B発電所		
期間（ヵ月）	6	12	18	3	6	9	6	12	18	3	6	9
生物付着量	小	中	大	小	中	大	小	中	大	小	中	大
生物除去性	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△
防食性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

1D08　　　　スクレィパ型掃除具の構造と機能

松下紀生　（姫路気象株式会社）

Scraper: structur and function

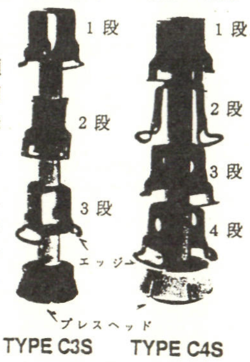
Norio Matsushita　(Himeji Kisho Co.,Ltd.)

1．はじめに

火力・原子力発電所では、復水器をはじめ海水を利用する熱交換器管内面の付着物による汚れや、最近では塩素無注入による大型海生生物の付着によって伝熱阻害が深刻な問題となっており、各発電所とも様々な手段でその対策が講じられている。しかし、ハードなスケールやフジツボ・ムラサキイガイ・マガキ・ヒドロ虫等の大型付着生物の除去に対する有効な手段は乏しく、効果的な洗浄方法の早急な開発が強く望まれていた。米国ではスクレィパ型掃除具が使用されているので掃除具の構造について述べたのち、海水使用復水器へ適用した場合の機能について報告する。

2．構造と種類

Ｃ３ＳとＣ４Ｓ(写真)の２種類があり、Ｃ３Ｓがハードケール用で、Ｃ４Ｓはソフトな汚れの除去に使われる。双方共に同じ鋼のスクレィパであるが取付支点が違うので、細管内面に対する圧着力に差があるのと、Ｃ３Ｓは６ヶ所のエッジ(３段)で細管内面の全周をカバーするのに対して、Ｃ４Ｓは８ヶ所のエッジ(４段)である。また寸法は15mmから32mmまでの各々の細管に合せて造られている。



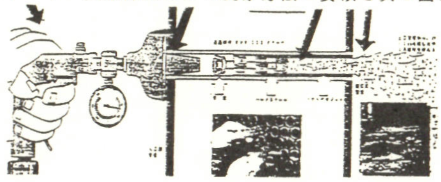
パレット

3．機能と方法

機能としては、管内面の付着物除去効果、管内面に付着成長している大型付着生物の除去効果、管を閉塞している異物の除去効果がある。

付着物の性状により一概にはいえないが、新管比77.5%の汚れ管が１回の通過洗浄で92.1%に回復している。

スクレィパ型掃除具による洗浄方法の要領を次の図に示す。



この洗浄方法は、加圧式ポンプとウォーターガンを用いて、細管の入口に挿入したパレットを水圧でシューティングし、細管内面の汚れを機械的に除去するものである。

専用の加圧式水ポンプは10KWで、吐出圧力14～21kgf/cm^{2}に設定可能であり、ウォーターガンのノズルは細管に合わせて使用する。パレットは細管の中を直進し(回転はしない)、約6m/secで通過する。

安全上絶対にエアー打ちをしてはならない。

4．管材への影響について

200回のパレット通過テストをアルミニウム黄銅の新管で行なった結果、Ｃ３Ｓが0.42μm、Ｃ４Ｓは0.33μmの平均摩耗深さ（重量測定による）であった。また、同じようなテストを塗装管（新管）で行なうと20～30回で金属地肌が現れる程度であった。

1D09　　　　スクレィパ型掃除具による管内大型付着生物除去効果

亀井克郎　（姫路気象株式会社）

Effectiveness: macro-fouling

Katsurou Kamei　(Himeji Kisho Co.,Ltd.)

1．目的

発電所に於ける復水器細管内の大型付着生物は、流動阻害、伝熱阻害のみならず銅合金管での腐食をもたらす。

ここでは機械的な除去手段であるスクレィパ型掃除具で復水器細管を洗浄し、管内大型付着生物の除去効果について発表する。

2．測定方法

復水器細管を洗浄後に３ヶ所の発電所において次の測定方法で除去効果を調べた。

Ａ発電所

管内の付着物を除去後、付着物量を試料細管の重量減から算出し、105℃で１時間乾燥後に乾燥重量を測定した。

Ｂ発電所

実機装着管にパレットを通し、復水器細管の出口で除去物を採取し、体積を算出した。

Ｃ発電所

復水器細管を抜管後、管を半割し、内面の目視観察と写真記録を行なった。

3．結果

３ヶ所の発電所で行なった洗浄結果を以下に述べる。

3－1　Ａ発電所

フジツボ・マガキの付着量は、未洗浄で15.2mg/cm^{2}であったのがＣ４Ｓパレット１回通過によって4.8mg/cm^2、Ｃ３Ｓパレット１回通過で3.9mg/cm^{2}まで減少し、フジツボの底盤が僅かに残存した。

3－2　Ｂ発電所

大型付着生物で閉塞していた長さ17mのアルミニウム黄銅管にＣ３Ｓパレットを１回通過させた。これによって約400ccの付着物（主にフジツボ）が除去でき、また同時に閉塞異物も除去された。

3－3　Ｃ発電所

フジツボ等が多数付着したチタン管も、Ｃ３Ｓパレットを２回通過させると、フジツボの底盤までほぼ除去できた。

4．考察

以上の結果に示されるように、スクレィパ型掃除具は、復水器細管内面に多数付着したフジツボの底盤・ムラサキイガイ・マガキ及び閉塞異物をほぼ除去できた。このことは、他の殆どの大型付着生物（ヒドロ虫等）の除去にも有効であり、特に完全除去がむずかしいとされるヒドロ虫の走根の除去についても可能と考えられる。

また、これら大型付着生物がスムーズに除去できることは、内挿型渦流深傷検査において、細管内へのコイルの挿入・通過が容易となり、検査の作業能率の向上が期待できるものと思われる。

1D10　　スクレィパ型掃除具による管内付着物除去効果

岩田成人　（姫路気象株式会社）

Effectiveness: micro-fouling, scaling, rusting, long-term deposits, etc.

Narihito Iwata　(Himeji Kisho Co., Ltd.)

1．はじめに

火力・原子力発電所では、復水器における伝熱性能の低下が問題となっており、その伝熱性能低下は復水器細管内面の汚れ（スケール、スライム）が原因となっている。ここでは、これらの汚れを除去し、伝熱性能向上策となりうるスクレィパ型掃除具の有効性について述べる。

2．試験方法

発電所から提供して頂いた実機引抜管に於いて、スクレィパ型掃除具（Ｃ３Ｓパレット）を用い、洗浄回数毎に於ける汚れの除去程度を測定した。

2－1試料

表1に示す3種類の実機引抜管を試料として用いた。各試料とも材質はアルミニウム黄銅管で、寸法は外径25.4mm、肉厚1.245mm、試験には長さ100～2,100mmのものを用いた。

表1　試料　細管の内訳

試料細管		A試料（A発電所）	B試料（B発電所）	C試料（C発電所）
条件	塩素注入	有	次亜塩素酸ソーダ	有
	鉄注入	有	有	有
	ＳＢ洗浄	1回／週	有	夏：1回/週 冬：2回/月
	逆洗	1回／週	有	1回／３日

材質：アルミニウム黄銅　　外径：25.4mm
肉厚：1.245mm

2－2洗浄

上記3試料をスクレィパ型掃除具（パレット）の洗浄システムを用いて洗浄した。スクレィパ型掃除具を入口部に挿入する。加圧式ポンプによる12kgf/cm²の圧力水を用いてパレットを試料内に通過（洗浄）させ、その洗浄回数は1、2、3、5、10（20）回とした。

2－3評価

試料の洗浄効果を評価する為に、細管の伝熱性能のパラメーターである汚れ係数と付着物量及び試料内面外観状況を測定・観察することとした。

3．結果とまとめ

各試料の汚れ係数と付着物量の結果を図1～3に示す。

3－1　A試料　（ハードなスケールで、鉄皮膜下に腐食生成分が存在）

汚れ係数は、洗浄前$11.0\times10^{-5}m^2h℃/kcal$が、1回洗浄で$7.2\times10^{-5}m^2h℃/kcal$、10回洗浄では$2.4\times10^{-5}m^2h℃/kcal$まで低下した。

付着物量は、洗浄前20.3mg/cm²のうち、1回洗浄で3.0mg/cm²、10回洗浄では12.9mg/cm²が除去された。

3－2　B試料　（ソフトなスケールで、鉄皮膜下に白色スケールが存在）

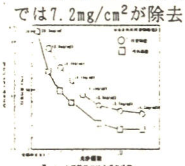
汚れ係数は、洗浄前$5.8\times10^{-5}m^2h℃/kcal$が、1回洗浄で$3.7\times10^{-5}m^2h℃/kcal$、10回洗浄では$2.1\times10^{-5}m^2h℃/kcal$まで低下した。

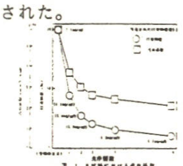
付着物量は、洗浄前7.5mg/cm²のうち、1回洗浄で4.1mg/cm²、10回洗浄では6.7mg/cm²が除去された。

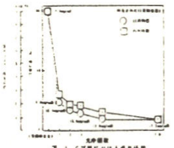
3－3　C試料　（ソフトなスケールで、鉄皮膜下に白色スケールが存在）

汚れ係数は、洗浄前$9.1\times10^{-5}m^2h℃/kcal$が、1回洗浄で$2.7\times10^{-5}m^2h℃/kcal$、10回洗浄まで$0.9\times10^{-5}m^2h℃/kcal$まで低下した。

付着物量は、洗浄前7.8mg/cm²のうち、1回洗浄で6.4mg/cm²、10回洗浄では7.2mg/cm²が除去された。







本試験で用いた試料は、冷却水として利用した海水（海域）や細管の運用方法などが異なり、そのため試料内面に付着したスケールの質が非常にハードなものからソフトなものまであり単純に試料毎の除去効果は比較できない。しかし、3試料とも洗浄回数2回までで一般的な管清浄度設計値85%（A試料；2回で約85%、B試料；1回で約89%、C試料；1回で約92%）以上に回復することが確認できた。また、いずれの試料に於いてもスケール（ほとんど鉄皮膜）や腐食生成物（A試料の場合鉄皮膜下に存在）のみを除去し、管材自体にはなんら悪影響を及ぼしていないことも確認できた。

1D11　　タテジマフジツボ幼生を用いた付着阻害物質探索法

○ 紺屋　一美・幹　渉（海洋バイオ研・清水研）

Assay for antifouling agents using barnacle, Balanus amphitrite

Kazumi Kon-ya, Wataru Miki. (Marine Biotechnology Institute Co., LTD.)

【目　的】海に棲息する生物は常に他の生物による「付着」という危険性に脅かされている．その危険回避のために，海洋生物には物理的な防御機構，あるいは防御物質（ケミカルシグナル）の存在が示唆されている．演者らはこの機構に着目し，広く海洋生物より付着阻害物質の探索を実施している．また，タテジマフジツボBalanus amphitriteのキプリス幼生の付着阻害濃度，致死濃度を調べることで，より低毒性付着阻害物質の開発について考察したので報告する．

【方　法】23℃の実験室内で飼育しているタテジマフジツボから孵化幼生を採集し，同じ温度条件下でChaetoceros calcitrans(10^5cells/ml)を投餌しながら6日目に，被検生物である付着期幼生のキプリス得，供試するまで5℃の冷所に保管した．

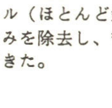
一方，国内外で採取した海洋生物のアルコール抽出エキスを所定濃度に希釈し，直径35mmのプラスチックシャーレ底面に塗布した．乾燥後，すみやかに濾過海水（0.2μ）5mlをとり，上記キプリス幼生を10匹づつ分注した．23℃で24時間静置後，シャーレ底面への幼生の付着変態数，死亡数を調べた．

活性の認められたサンプルについては，活性成分を各種カラムを用いて分離し，機器分析によって化学構造を解析した．

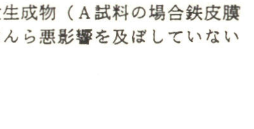
【結　果】まずフジツボ成体を室内飼育することで，通年的にキプリス幼生が得られ付着阻害検定が可能となった．

付着阻害物質では，小笠原諸島海域で採取した八放サンゴDendronephthya sp.の抽出エキスよりTrigonelline(1)，三浦半島沿岸産クロイソカイメンHalichondria okadai，の共存バクテリアAlteromonas sp. KK10304よりUbiquinone8(2)，パラオ海域で採取したカイメンHyrtios erectaよりSeco-manoalide(3)を単離した．いずれも活性は$CuSO_4$と同程度あるいはそれ以上であった．同様に，駿河湾沿岸で採取したホンダワラコケムシZoobotryon pellucidumの抽出エキスよりHalocynthiaxanthin (4)を得た．本物質は$CuSO_4$を凌ぐ活性を示した．これはカロテノイドが当該活性を示した最初の例である．

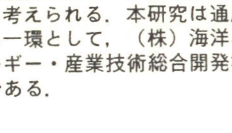
このように上記検定法を用いて，幼生の最低付着阻害濃度，致死濃度を調べその開きが大きい物質を選択することが望ましいと考えられる．本研究は通産省工業技術院の大型工業技術開発の一環として，（株）海洋バイオテクノロジー研究所が新エネルギー・産業技術総合開発機構から委託を受けて実施したものである．



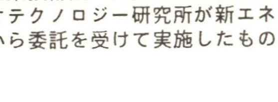
(1)



(2)



(3)



(4)

特1D17

付着生物の隠れた化学的一面

株式会社　片山化学工業研究所・若尾芳治

The invisible action of chemical upon a sessile organisms

Y. Wakao (Katayama Chemical, Inc.)

海洋構造物や船舶に付着して障害を引き起こす付着生物として，代表的なものにはムラサキイガイとフジツボなどがあります．これらの付着を防止する薬剤として，塩素剤や有機錫系塗料のように，全ての生物に影響のある薬剤が使用されてきました．環境保全と工業発展を両立させる立場から考えると，このような付着生物の防除方法は時代の趨勢に反しています．これからは，種別の付着生物についての弱点を研究し，防除方法を開発することが重要です．

最近では，天然物質から，有用物質を探索するのがブームになっています．その中の一つにムラサキイガイの忌避物質探索があります[1]．

本報告は，天然物質あるいは必須ビタミンB群の１つとして知られるニコチン酸アミドと天然界に広く存在し、食品添加物や医薬品のオキシフルとして使用されている過酸化水素がムラサキイガイおよびフジツボに対して特異な作用を持つことを報告します．

ニコチン酸アミドを添加した海水中では，ムラサキイガイは殻を開けたままになり(Table 1)[2]，そのまま時間が経過すると死滅します．ムラサキイガイの殻の開閉は，貝柱と呼ばれる平滑筋で構成された閉殻筋で調節されています．ニコチン酸アミドは殻を支えている閉殻筋を弛緩させるために，殻が開いたままになります．また，アサリやカキ，アコヤ貝も同じように殻を大きく開けたままとなります．巻き貝に対しても作用し，匍匐運動を中止させます．

Table 1. Atonic effects of nicotinamide on adductor muscle of bivalves.

Concentration of nicotinamide (ppm)	Mussel	Baby-neck clam	Oyster	Pearl oyster
0 (Control)	N	N	N	N
1	L	N	N	N
2	L	N	L	L
3	L	N	L	L
5	L	L	L	L
10	L	L	L	L
20	L	L	L	L

N, Open valves normal; L, Open valves large.

海水に添加された過酸化水素を硫酸第１鉄により活性化した場合，ムラサキイガイ仔貝は活発な匍匐行動を対照区と比較して持続します(Fig.1)[3]．これは、過酸化水素から発生した活性酸素の刺激から仔貝が逃れようと忌避行動をとっていると思われます．

過酸化水素を注入した海水中でのフジツボの付着状態を見ると，成長が阻害されています(Table 2)．酸化作用により殻等の成長が抑制されていると思われます．

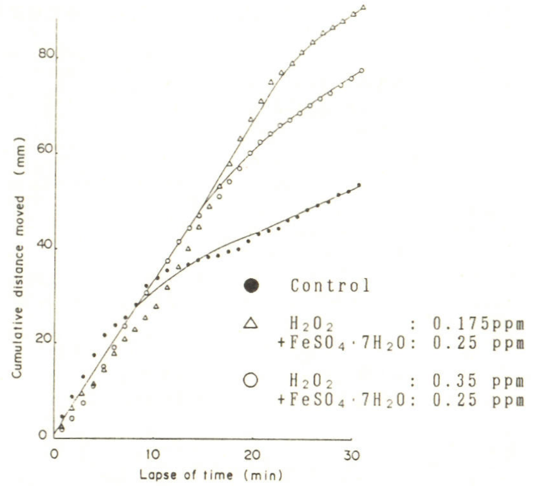


Fig.1. Results of experiments on behavior of plantigrade-stage mussels.

Table 2. Settlement pattern of barnacles.

Concentration of H_2O_2 (ppm)	Settlemented barnacle (at 450cm^2)		
	Number of individual		Maximum shell size (mm)
	Shell size 2mm<	Shell size 2mm>	
0 (Control)	51	10	6.3
0.175	0	124	0.8
0.35	0	104	0.8
0.70	0	145	0.8
1.05	0	127	0.8
1.40	0	109	0.8
1.75	0	156	0.8

今後は，環境保護と工業発展の調和をどの様にするかが大きな「鍵」になります．海水路に付着する生物対策も機械的手法を主として，薬品使用は最小限にする必要があろうと思われます．有機錫化合物のような一つの薬剤により，全ての付着生物を抑える時代は終わり，限定対象生物に対して作用する薬品を必要量使用することをさらに進めて行く必要があります．

参考文献

（１）伊奈和夫，衛藤英男：植物成分による海洋汚損生物の防除．化学と生物，30(4)249-253(1992)

（２）特許出願公告　昭５２－７０５３

（３）Nishimura, K., T. Yasunaga, S. Ichikawa and Y. Wakao : Development of a New Antifouling Method for a Marine Cooling Water System. Marine Biology 99,145-150(1988)

1D20 オゾンによる海水使用熱交換器管防汚効果の実験

恩田勝弘＊ 杉田雄二＊ 河内淳＊＊ 青木勝則＊＊（＊中部電力 ＊＊エナジーサポート）

Effect of Ozonation on Anti-Biofouling of Heat Exchanger Tubes.

K. Onda* U. Sugita* A. Kawachi** K. Aoki**(*Chubu Electric Power Co., Inc. **Energy Support Corporation)

1 目 的

海水を使用する熱交換器では付着生物によって流動抵抗や、伝熱面汚損が生じる。対策としてスポンヂボール・ブラシ・ジェット洗浄などや塩素処理が実用されているが効果、費用、環境影響などに一長一短がある。この他、温水循環、熱風乾燥、紫外線、マイクロストレーナなどが実験されていて、その一つにオゾン処理法がある。オゾン法には海水へ直接添加する方法および一時的にオゾンを含む空気を充満し殺菌するいわゆる気中処理法がある。本実験では気中処理法を取り上げ各種管材料に対する防汚効果を実験検討した。

2 実験方法

実験装置の概略系統を図１に示す。実験は発電所構内に於いて実海水を常時、所定流速で試験管に通水し、定期的に停止、オゾン含有空気を送り一定時間保持する。以降、一定インターバルでこれを繰り返す。実験終了後、各試験管の汚れ係数と、酸洗い前後の重量差から内面付着物量を測定した。

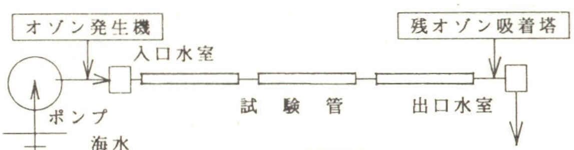


図１ 試験装置の概略系統

3 実験結果

表１に代表的な実験結果を示す。アルミ黄銅管の場合、未処理の内面付着物量は2.0mg/cm²、汚れ係数4.48×10^{-5}m²hr℃/kcal

表１ オゾン処理実験結果

材料・期間等	処理濃度	未 処 理	0.1wt%	1.0wt%
アルミ黄銅管	内面付着物量 ＊1	2.4	0.7	0.7
5hr/回、4 カ月	汚れ係数 ＊2	2.84	1.86	2.34
チタン管	内面付着物量 ＊1	5.4	0.7	0.7
3hr/回、2.5カ月	汚れ係数 ＊2	21.9	1.09	0.29

＊1:mg/cm² ＊2: $\times10^{-5}$m²hr℃/kcal 流速1.5 ~1.8m/sec 頻度1回/2週

であったのに対し、オゾン 0.1wt% 処理のものはそれぞれ0.7 、1.86×10^{-5}であった。なお、オゾン1.0wt%処理では汚れは管材の酸化によりやや増加した。

チタン管の場合、未処理の内面着物量は5.4 mg/ cm²、汚れ係数21.9×10^{-5}m²hr℃/kcalであったのに対してオゾン 0.1wt% 処理のものはそれぞれ0.7 、1.09×10^{-5}であった。試験後の管表面は変色も無くESCAによっても表面酸化層に異常は認められなかった。平行して評価した塩ビ管およびタールエポキシライニング管の付着物も大幅に抑制された。しかし、濃いオゾン処理系列ではタールエポキシ表面に変色が認められた。

4 まとめ

オゾン気中処理方式がアルミ黄銅管およびチタン管共、生物汚損に対して有効なことを確認した。この効果は殺菌作用の他、付着物の退化・剥離によるものと推定された。一方、オゾン処理濃度が高いと管およびライニング材料の酸化を促進するため最適条件の把握が今後の課題と考えられる。

1D21 海水径路内の付着生物防除

株式会社片山化学工業研究所・°松本克人，若尾芳治，西村国男

Prevention of macro-biofouling in seawater system

K. Matsumoto, Y. Wakao, K. Nishimura (Katayama Chemical, Inc.)

目的　海中構造物・岸壁などの水際には、ﾌｼﾞﾂﾎﾞ,ﾑﾗｻｷｲｶﾞｲをはじめとする多くの付着生物が生息し、卵～浮遊幼成～付着幼生～成体～卵放出の生活環が行われている。ところで、臨海地区の多くの工場では、沿岸の海水を取り入れ冷却水などとして利用されている。当然のことながら、取水海水中には多くの付着性生物の幼生が浮遊している。それら生物が、工場の海水系内に付着・成長すると流量低下，設備の腐食促進などの障害が生じる。これまで塩素剤などが障害防止対策として利用されてきたが、トリハロメタンの生成など環境面からその使用について取りざたされている。

今回、海水中に過酸化水素を添加することにより、障害性の高いﾌｼﾞﾂﾎﾞ,ﾑﾗｻｷｲｶﾞｲの付着抑制・成長阻害効果が見いだされたので報告する。なお、過酸化水素は水産業界においても利用され、安全性の高いものとされている。

方法　35%過酸化水素（Ａ剤）*及び硫酸第一鉄（Ｂ剤）の添加量と付着生物の付着防止効力との関係を調べるために、水深１ｍの位置から海水を取水し、海水径路（モデル水路）に通水し、所定量の薬剤を連続的に添加した。各水路の海水量は約１m³/h、試験板設定箇所の流速を約0.1m/sとした。効力評価は、試験板に付着した生物を目視及び顕微鏡下で計測することで行った。また、海生生物に及ぼす影響を調べるために、各種水産生物に対するLC_{50}あるいは卵の半数ふ化濃度を求めた。

結果　Ａ剤の濃度 0.25～0.5ppmでは、付着生物を減少させた。特にﾋﾒﾌｻｺｹﾑｼ，ﾎﾔ類の付着が減少し、ﾌｼﾞﾂﾎﾞの成長が抑制された。さらに、濃度 2ppm以上ではﾑﾗｻｷｲｶﾞｲの付着，成長が顕著に抑制された。Ａ剤の濃度 0.25～1.4ppmでＢ剤を濃度 0.1～0.25ppmで併用した場合、付着生物量はさらに減少し、ﾑﾗｻｷｲｶﾞｲの付着，成長に対する抑制効果は著しく増大した。水産生物に対するＡ剤の影響は、Ｂ剤を濃度 0.25ppmで併用した場合、ｸﾛﾀﾞｲの卵の半数ふ化濃度は 195ppm、仔魚のLC_{50}は 22.5ppmであった。ﾏﾀﾞｲ仔魚のLC_{50}は22.5ppm、ｸﾙﾏｴﾋﾞのﾐｼｽ期幼生では33ppmであった。

＊　商品名　シェルノンＶ－１０

2D03

反応性電極を用いた二酸化炭素の置換ハロゲン化アリルによる固定

北海道大学工学部　○徳田昌生・加藤佳孝・杉野目　浩

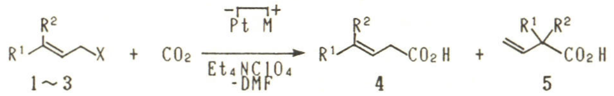
Electrochemical Carboxylation of Substituted Allylic Halides by the Use of a Reactive-metal Anode

M. Tokuda, Y. Katoh, H. Suginome (Hokkaido Univ.)

1．電極還元反応において，対極である陽極側にマグネシウムのような反応性金属電極を用いることにより炭素－炭素結合生成反応が高収率で進行することが見出されている.[1,2] このような反応系に常圧のCO_2を存在させ有機ハロゲン化合物を電解するとCO_2の固定化が容易に進行し，高収率で有機カルボン酸が得られる．本研究では，基質として置換ハロゲン化アリルを取り上げ，生成する二種のβ,γ-不飽和カルボン酸の位置選択性およびその制御について検討を行ったので，結果を報告する．

2．各種のハロゲン化アリル（2～5 mmol）と0.1M Et_4NClO_4を溶解したDMF溶液に常圧のCO_2を吹き込み，陰極としてPt，陽極としてMg，Al，Zn等の反応性金属を用い一室型の電解槽中で電解を行った．電解は25 mA/cm^{2}の定電流で行い，3 F/molを通電した．電解終了後常法によって処理を行いカルボン酸生成物を単離した．異性体比はNMRによって決定した．

3．置換ハロゲン化アリル（1～3）を常圧のCO_2存在下電解すると，β,γ-不飽和カルボン酸 4 とアリル基の転位した 5 が生成した．4と5の全収率はPt陽極を用いた場合20%程度の低収率であったが，MgやAl等の反応性金属を陽極として用いた場合には収率が飛躍的に向上した．ハロゲン化プレニル（1），ゲラニル（2）およびシンナミル（3）を用いて種々の条件下電解を行った場合の収率および 4と5の生成比をTable 1に示した．



1あるいは2を有機金属化合物に変換してCO_2と反応させる場合には5の生成物が得られるが，本電極反応では4が選択的に生成されており，本反応の合成化学的な有用性を示している．支持塩にEt_4NIを用いて基質のハロゲン化アリルのXの一部をIに変化させて電解を行った場合には位置選択性の向上がみられた（run 3, 7, 12）．位置選択性を支配する因子，および他のハロゲン化アリルの結果等についても報告する．

Table 1.

run	R^1	R^2	X	Anode	Yield of 4 + 5	4 : 5
1	CH_3	CH_3	Cl (1a)	Mg	51	62 : 38
2			Br (1b)	Mg	51	79 : 21
3			Br (1b)[a]	Mg	61	89 : 11
4	$CH_3\underset{CH_3}{C}{=}CHCH_2CH_2$	CH_3	Cl (2a)	Mg	53	86 : 14
5			Br (2b)	Mg	23	90 : 10
6	C_6H_5	H	Cl (3a)	Mg	95	46 : 54
7			Cl (3a)[a]	Mg	88	34 : 66
8			Cl (3a)	Al	87	52 : 48
9			Cl (3a)	Zn	78	39 : 61
10			Cl (3a)	Pt	21	16 : 84
11			Br (3b)	Mg	74	42 : 58
12			Br (3b)[a]	Mg	40	33 : 67

a) Instead of Et_4NClO_4, Et_4NI was used.

1) 徳田昌生，電気化学，60，9 (1992)
2) M. Tokuda et. al, Chem. Lett., 945 (1988); 461 (1990)

2D04

R_4NF-4HF電解液系での有機化合物の電解フッ素化(Ⅲ) フルオロベンゼン類の電解フッ素化

(森田化学，山口大工*) ○百田　邦堯，森田　昌行*，松田　好晴*

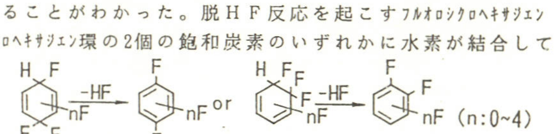
Electrochemical Fluorination of Organic Compounds in $R_4NF{\cdot}nHF$ Electrolytes (Ⅲ). Fluorination of fluorobenzenes.

○K. Momota, M. Morita* and Y. Matsuda* (Morita Chem. Co. Ltd., *Yamaguchi Uni.)

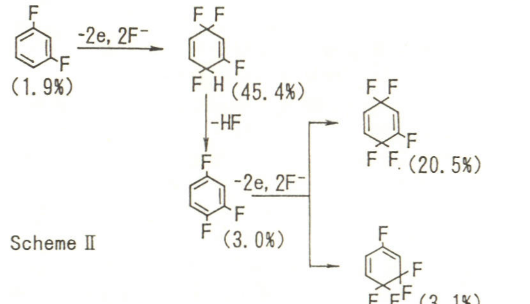
1．目的：$Et_4NF{\cdot}nHF$を電解液として用いてﾌﾙｵﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ，3種類のｼﾞﾌﾙｵﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝおよび3種類のﾄﾘﾌﾙｵﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝの電解フッ素化を行ない，電解生成物を同定し，通電電気量による各生成物の収率の変化およびそれらの脱ＨＦ反応について検討した。これらの結果から各基質の電解フッ素化反応の経路を明らかにすると共にそのフッ素化反応の機構を推定した。

2．方法：電解はフッ素樹脂(PFA)製の3極式ビーカーセル(陰陽極はそれぞれ2 cm×2 cmの白金板，参照電極はAg/Ag$^+$電極)を用い，電解液30 cm^{3}と基質(0.0123 mol)を入れて，陽極の電位を2.5 Vに規制して電流値が40 mA以下に下がるまで電解を続けた。通電電気量による電解生成物の収率の変化は，逐次サンプリングして，ＧＣにて定量(IS:ｸﾛﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ)して求めた。生成物の同定は，ＧＣ－ＭＳおよび^{19}ＦＮＭＲにて行った。アルカリ処理を行うことにより，脱ＨＦしてﾌﾙｵﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ類を生成するﾌﾙｵﾛｼｸﾛﾍｷｻｼﾞｴﾝ類を確認した。

3．結果：すべての電解において，ﾌﾙｵﾛｼｸﾛﾍｷｻｼﾞｴﾝ類が主な電解生成物として得られた。また，多くの電解例で基質がさらにフッ素化されたﾌﾙｵﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ類が少量含まれていたが，これらはﾌﾙｵﾛｼｸﾛﾍｷｻｼﾞｴﾝ類が脱ＨＦ(SchemeⅠ)することにより得られたものであることがわかった。脱ＨＦ反応を起こすﾌﾙｵﾛｼｸﾛﾍｷｻｼﾞｴﾝ類はｼｸﾛﾍｷｻｼﾞｴﾝ環の2個の飽和炭素のいずれかに水素が結合していた。



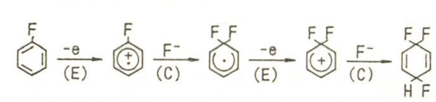
SchemeⅠ



SchemeⅡ

Electrolyte; $Et_4NF{\cdot}4.35HF$
Quantity of electricity passed; 2.7 F mol^{-1}

SchemeⅢ



SchemeⅡに1,3-ｼﾞﾌﾙｵﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝの電解フッ素化の経路を示す。SchemeⅡ中の数字は，電解液$Et_4NF{\cdot}4.35HF$を用い，2.7 F mol^{-1}の電気量を流した際の，未反応の基質の率および生成物の収率を示す。本電解液($R_4NF{\cdot}nHF$)系でのﾌﾙｵﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ類の電解フッ素化反応は，ECEC機構(SchemeⅢ)により基質にフッ素が 2個付加する電気化学的な反応と，化学的に不安定な ﾌﾙｵﾛｼｸﾛﾍｷｻｼﾞｴﾝ類が脱ＨＦして相当するﾌﾙｵﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ類を生成する反応で構成されると考えられ，この2つの反応の組み合わせによりすべての生成物の反応経路を説明することができた。

2D05 $R_4NF \cdot 4HF$電解液系での有機化合物の電解フッ素化(Ⅳ) トリフルオロメチルベンゼンの電解フッ素化

(森田化学，山口大工*) ○百田 邦堯，森田 昌行*，松田 好晴*

Electrochemical Fluorination of Organic Compounds in $R_4NF \cdot nHF$ Electrolytes (Ⅳ). Fluorination of trifluoromethylbenzene.

○K.Momota, M.Morita* and Y.Matsuda* (Morita Chem. Co. Ltd.,*Yamaguchi Uni.)

1．目的：電気化学的酸化に対して非常に安定な電解液$Me_4NF \cdot 4HF$を中心に，高い酸化電位を示すトリフルオロメチルベンゼンの電解フッ素化を行ない，その電解生成物を同定し，通電電気量による各生成物の収率の変化およびそれらの脱HF反応について検討した。それらの結果から，本電解液系($R_4NF \cdot nHF$)におけるトリフルオロメチルベンゼンの電解フッ素化の反応経路を推定した。

2．方法： 前報と同じ電解装置を用い，セルに電解液($Me_4NF \cdot 4HF$および$Et_4NF \cdot 4HF$) 30 cm^3とトリフルオロメチルベンゼン 1.80 g(0.0123 mol)を入れ，陽極の電位を規制し，電解電流値が電解液のバックグランド電流値付近に下がるまで電解を続けた。

3．結果：Fig. 1 に$Me_4NF \cdot 4HF$中で，陽極の電位を2.7 V(*vs.* Ag/Ag^+)に規制して電解した際の通電電気量による生成物の収率の変化を示す。 電解電位および電解液を変えて行った他の電解においても，これと類似した結果が得られた。主な最終生成物は，1-トリフルオロメチル-3,6,6-トリフルオロ-1,4-シクロヘキサジエン(Ⅰ)，1-トリフルオロメチル-3,3,6-トリフルオロ-1,4-シクロヘキサジエン(Ⅱ)および1-トリフルオロメチル-3,3,6,6-テトラフルオロ-1,4-シクロヘキサジエン(Ⅲ)の3種であった。Ⅲは化学的に非常に安定であるが，ⅠとⅡはアルカリ処理により容易に脱HFされ，いずれも2,5-ジフルオロトリフルオロメチルベンゼンを生成した。

電解生成物の種類，通電電気量による生成物の収率の変化および脱HF反応の結果から，トリフルオロメチルベンゼンの電解フッ素化の反応経路はSchemeⅠのように推定される。従って，本電解液系におけるトリフルオロメチルベンゼンの電解フッ素化は，フルオロベンゼン類[1-2]と同様にECEC機構によりフッ素が2個付加したフルオロヘキサジエン類を生成する反応と，化学的に不安定なある種のフルオロシクロヘキサジエン類が脱HFされることによりトリフルオロメチルフルオロベンゼン類を生成する反応の組み合わせであると考えられる。

一方，Knunyantsら[3]は$Et_4NF \cdot 3HF/CH_3CN$ 中でトリフルオロメチルベンゼンを電解フッ素化することにより，3-フルオロトリフルオロメチルベンゼンと3,5-ジフルオロトリフルオロメチルベンゼンが得られたと報告している。しかし，本電解液系を用いた電解フッ素化の生成物の中に，3,5-ジフルオロトリフルオロメチルベンゼンは得られず，アセトニトリル系の電解液を用いた場合と異なる反応機構でフッ素化されると考えられる。

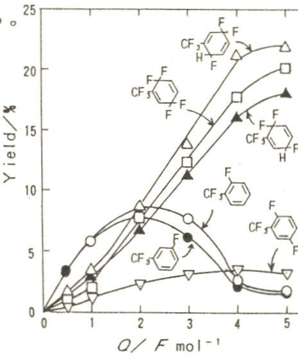
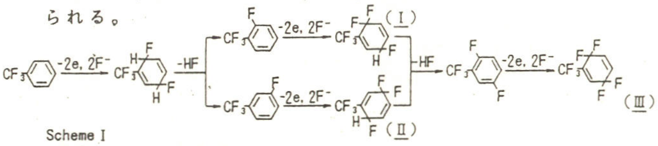


Fig. 1 Variations in the yield of products during the electrolysis of trifluoromethylbenzene in $Me_4NF \cdot 4HF$.



Scheme Ⅰ

最後に，本研究において，生成物の同定をして戴きました工業技術院名古屋工業試験所の木本博博士に深く感謝を致します。

1) 百田他，電気化学協会第59回大会要旨集，3E21 (1992)
2) 百田他，第14回エレクトロオーガニックケミストリー討論会講演要旨集，67 (1992)
3) I.L.Knunyants et al.,Izv. Akad. Nauk SSSR Khim.,1369 (1971)

2D06 トリアリールアミンの電極上への固定化と電気化学的挙動

(室蘭工大) 高野信弘・○川崎昭吾・竹野 昇

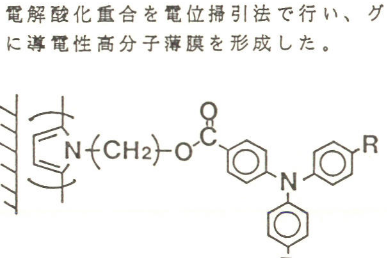
Immobilization of Toriarylamine on Electrode and Electrochemical Behavior

N.Takano, S.Kawasaki,N.Takeno (Muroran Inst.of Tech.)

1. 近年、合成を目的とする電気化学反応では、直接、基質が電極と電子授受を行なうのではなく、電子メディエータを介して間接的に行なう電極反応が盛んに検討されている。この方法の利点としては、基質の電解電位よりも低い電位で電解反応が進行するので、経済性だけでなく、生成物の再電解反応などの副反応が避けられ、選択性の高い反応が期待できる。おもに、これらの電子メディエータとしては、金属類が使用されているが、有機化合物であるトリアリールアミンも有効な酸化反応の電子メディエータのひとつとして利用されている。

本報では、トリアリールアミンを電極近傍に導電性高分子を利用して固定し、電子メディエータとしての電解酸化反応への適用を探った。

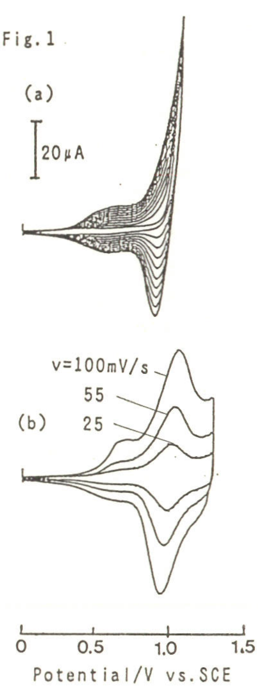
2. アセトニトリル中で、合成された*N*-トリアリールアミン置換ピロールの電解酸化重合を電位掃引法で行い、グラッシーカーボン電極上に導電性高分子薄膜を形成した。



3. Fig.1(a) に示すように、1mM *N*-置換ピロールを含むアセトニトリル溶液を0～1.1Vの電位範囲で電位掃引を繰り返すならば、0.6V付近にドーピング・脱ドーピングに基づく可逆ピーク対および0.9V付近にトリアリールアミンの酸化還元ピーク対の成長が観測され、電極表面に薄膜が形成された。

こうして得られた薄膜電極は、Fig.1(b)に示すように、アセトニトリルのバックグラウンド中では1.0V付近に可逆性の良い酸化還元ピーク対が観測された。この結果から、電極近傍に電子メディエータが固定され、電解酸化反応への適用が期待できる。

Fig.1



2D07 パラジウム固定化導電性高分子電極による電解還元反応

（室蘭工大）　高野信弘・○池田裕幸・竹野　昇

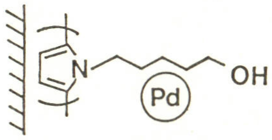
Electrochemical reduction on Palladium Microparticles Immobilized Conducting Polymer Film Electrode

N.Takano, Y.Ikeda, N.Takeno (Muroran Inst.of Tech.)

1.　近年、導電性高分子は、単に電導性新素材としてだけではなく、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、有機合成化学の分野において、パラジウム金属を利用する反応が数多く取り入れられており、重要な合成法として位置付けられている。しかし、パラジウムは高価な金属であり、環境保全のためにも出来る限り小量で効率よく利用する方法が望まれている。

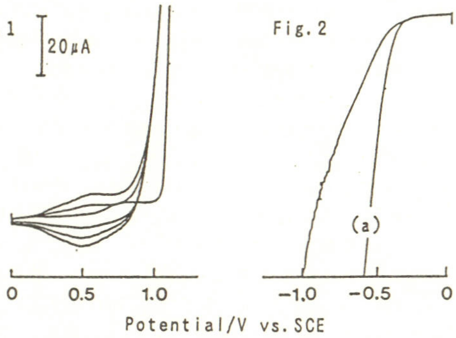
　そこで本報では、パラジウム金属を適当な導電性高分子膜内に超微粒子状態で固定した電極を作製し、有機化合物の電解還元反応を検討した。



2.　アセトニトリル中で*N*-置換ピロールの電解酸化重合によってグラッシーカーボン電極に導電性高分子薄膜を形成し、この電極を50mM Na_2PdCl_4の水溶液中に浸漬した後、配位した$PdCl_4^-$の電解還元によって微粒子状のパラジウムを薄膜電極に析出固定化した。

3.　Fig.1 に示すように、10mM *N*-置換ピロール溶液を0～1.1Vの電位範囲で掃引を繰り返すならば、0.5V付近に導電性高分子特有のドーピング・脱ドーピングに基づく可逆ピーク対が観測され、電極表面に薄膜が形成された。この薄膜は$PdCl_4^-$を取り込み易く、パラジウム金属析出のための還元電流が観測された。

　また、Fig.2(a) に示すように、50% エタノールを含むバッファー溶液(pH1)中で、パラジウム固定化電極は-0.4Vの低い電位で電解還元が起こり、水素発生に基づく電流が観測された。この挙動は、直接、電解還元が困難な有機化合物を間接的に接触水素還元できることを示唆しており、合成化学上、有効な方法と考えられる。



2D08 ニッケル微粒子修飾電極によるCO_2の電解還元

（神奈川大工）○岩本泰典、新井五郎、安盛岩雄

CO_2 reduction on Ni microparticles fixed in Poly(hydroquinone)

Y. Iwamoto, G. Arai, I. Yasumori

1.導電性ポリマーであるポリ（ヒドロキノン）膜に固定したNi超微粒子修飾電極を用いてCO_2の電解還元をおこなう。

2.メルカプトヒドロキノンを電解酸化重合するとポリ（p－ベンゾキノン）膜が得られる。この膜のキノン部位にメルカプト基あるいはピリジン環を導入したこの膜を還元体、ポリ（ヒドロキノン）膜とした後、Niを固定する。さらにNiを固定した膜被覆電極を用いてNi核の成長をおこない、膜中の高分散したNi微粒子担持修飾電極を作製した。定電位電解還元は、CO_2を飽和した0.2Mの硫酸ナトリウム溶液を電解液とし密閉系で室温でおこなった。基板電極としてカーボン電極を用い、参照電極として銀・塩化銀電極を、対極には、白金線を用いた。還元生成の同定・定量は、高速液体クロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ法、クロモトロープ酸法を用いておこなった。

3.結果

図１には、Niを固定した電極を用いてCO_2の電解還元を試みたボルタモグラムを示した。-0.7V vs. Ag/AgCl よりの電位域に還元電流の増加が認められ、明らかにCO_2の還元波であると判断できる。1mM のNiを含む1MKNO_3溶液中で定電位電解をおこない、Ni核の成長をおこなうと、核成長とともにCO_2の還元波は大きくなるが、その還元開始電位は僅かに卑方向に移行する。一方、水素発生電流は核成長とともに大きくなり、５分間核成長をおこなった後ではCO_2の還元波は全く認められなくなる。また、核成長をおこなう前の、Niを固定しただけの電極を用いた定電位電解を-0.85V vs. Ag/AgClで試みたところ、シュウ酸が主生成物として、電流効率100%近い値で得られ、その他に、微小量のホルムアルデヒドが得られたが、同様の方法でポリマーに固定したRuおよびRh電極で、主反応生成物としての得られたメタノールの生成は、全く認められなかった。

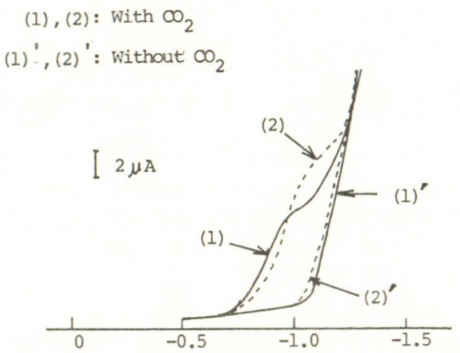


Fig. 1　Cathodic voltammograms in CO_2-saturated 0.2 M Na_2SO_4 solution for Ni-modified electrodes.　Scan rate : 2mVs^{-1}
——: Before Ni nuclear growth,
-----: After 1 min of Ni nuclear growth.

2D09

キラルＴＥＭＰＯ修飾電極のアルコール酸化反応における特性ならびに選択性

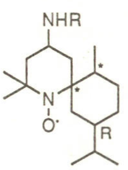
東北大薬学部[1]・Univ. Connecticut[2] ○柳澤吉則[1]、柏木良友[1]、長哲郎[1]、Z. Ma[2]、J. M. Bobbitt[2]

Electrochemichal Behavior and Optical Selectivity of Alcohol Oxidation on Chiral TEMPO Modified Electrodes

Y. Yanagisawa*, Y. Kashiwagi* T. Osa*, Z. Ma**, J. M. Bobbitt* (*Tohoku Univ., **Univ. Connecticut)

（目的）　2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-1-oxy(TEMPO)は安定な有機ラジカルであり、我々はこれまでにTEMPO修飾電極の作製法を確立し、種々の酸化反応に応用してきた。今回光学活性TEMPO誘導体１がアルコール類の不斉酸化反応の触媒として有用であることを見いだした。そこで我々は１を修飾したグラファイトフェルト電極およびグラッシーカーボン回転円盤電極(GCRDE)を作製し、電気化学的特性ならびにアルコールに対する反応性について検討した。

（方法）0.25%ポリアクリル酸(PAA)・メタノール溶液をグラファイトフェルト電極に浸せき、減圧乾燥し電極表面にPAAを被覆した。この電極のPAAのカルボン酸残基部分にdicyclohexylcarbodiimide(DCC)存在下１の異性体２種をアミド結合より導入した後、PAAの表面よりの脱離を防ぐためカルボン酸残基部分をDCC存在下hexamethylenediamineにて架橋した。さらにアニオンによる不活性化を抑えるため残存する遊離のカルボキシル基をメチル化あるいはブチル化処理した。この電極に対する１の修飾量はサイクリックボルタモグラム(CV)により確認した。この操作により電極は不活性化したためm-chloroperbenzoic acid(m-CPBA)で活性化し、CVにより電流値および電極反応の可逆性を確認した。さらに１の光学異性体間の反応性の差異を明らかにするためd-,l-およびdl-1-phenylethanolの酸化反応を行った。また、同様の手法を用いてGCRDE上に１を修飾し、この電極について上記の光学異性体に対する反応速度の差異を検討した。



1

Fig. 1 Structure of chiral TEMPO.

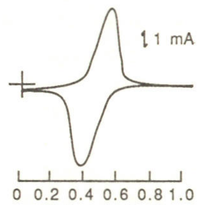


Fig. 2 Cyclic voltammogram of chiral TEMPO (1) modified graphite felt electrode in 0.2M $NaClO_4/CH_3CN$ at the scan rate of 10 mV s^{-1}.

（結果）　m-CPBA処理前の修飾電極のCVでは高い電流値が得られたものの不可逆的であり、１は電極上で不安定であり、かつ繰り返しの掃引により不活性化した。しかし、m-CPBA処理後の電極においては良好な可逆波が得られ(Fig. 2)、安定な電極が作製できた。不斉アルコールに対する反応性については１の異性体を修飾した電極間で差異がみられたほか、ブチル化とメチル化処理電極間も差異が認められた。

（文献）1) T. Osa, Y. Kashiwagi, Z. Ma and J. M. Bobbitt, "Electrooganic Synthesis" ed by R. D. Little and N. L.Weibeng, Marcel Dekker, Inc., 1991, 343.

2D10

フェロセン修飾グラファイトフェルト電極の作製と有機電解触媒反応への応用

東北大学薬学部　○柏木良友・長　哲郎

Preparative of Ferrocene Modified Graphite Felt Electrodes and Their Application to Electrocatalytic Reaction

Y. Kashiwagi, T. Osa (Tohoku Univ.)

１．目的　酵素を電極上に固定しバイオセンサとして利用する手法は広く研究されているが、マクロ有機電解への利用に関してはほとんど報告されていない。我々は、これまでメディエーターとしてTEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-1-oxy)を用いて耐久性、収率、電流効率などが良好な高能率修飾電極の作製法を確立している。本研究においてはフェロセンのメディエターおよびdiaphorase (Dp, EC 1. 8. 1. 4)の酵素を同一電極上に修飾することにより高選択性電極の作製を意図し、さらにNADHの基質特異的酸化反応を行った。

２．方法

１）フェロセン－酵素修飾ＧＦ電極の作製

グラファイトフェルト電極(ＧＦ,National Electric Carbon Corp. WDF, 5.0x2.0x0.5cm)を，a)0.25% ポリアクリル酸-メタノール溶液に浸したのち減圧乾燥，b) dicyclohexylcarbodiimide 存在下２種の40mM (M=mol·dm^{-3})フェロセン誘導体/N,N-dimethylformamide溶液5mlを用い 4℃で12h、室温で60h反応したのち減圧加熱乾燥，c)1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide·HCl存在下20μM Dp水溶液 5 mlを用い4℃で72h反応したのち減圧乾燥、 してフェロセン－酵素修飾ＧＦ電極を作製した。

２）フェロセン－酵素修飾ＧＦ電極を用いた電解触媒酸化反応

電解セルは無隔膜のビーカー、電解質液として50 mM NADHを含むphosphate buffer(pH 7.0) 50mlを用い、+ 0.30V vs. SCEで定電位電解した。電解は電流が殆ど流れなくなるまであるいは基質がすべて消失するまで行った。また生成物の同定は紫外可視吸光光度計を用いた。

３．結果

酵素としてNADH依存性酵素であるDpを修飾した電極のサイクリックボルタモグラムをFig. 1に示す。NADH共存下では酵素が未修飾のフェロセン修飾電極と比較して酸化ピークの電流値は大きく増加した。これはDpおよびフェロセンがNADHとの電子移動を触媒していることを意味している。次にこの電極を用いてNADHの電解触媒酸化反応を行った結果をFig. 2に示す。Dpを均一系で存在させた場合と比較して短時間で効率的にNADHをNAD^+に酸化でき、マクロ電解に効果的な修飾電極を作製できた。

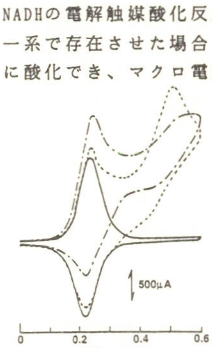


Fig. 1 Cyclic voltammograms at a ferrocene-diaphorase modified graphite felt electrode in the presence (—·—) and absence (——) of 10mM NADH, and at a diaphorase unmodified graphite felt electrode in the presence of 10 mM NADH (-----) in phosphate buffer (pH 7.0). Scan rate : 50mV/s.

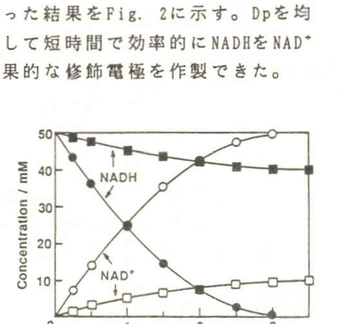


Fig. 2 Macroelectrolysis of NADH on a ferrocene-diaphorase modified graphite felt electrode (—○—), and diaphorase unmodified graphite felt electrode in the presence of diaphorase (—□—).

2D11　ビオローゲン修飾グラファイトフェルト電極の作製と有機電解触媒反応への応用

東北大学薬学部　○柴山法彦・柏木良友・長　哲郎

Preparation of Viologen Modified Graphite Felt Electrodes and Their Application to Electrocatalytic Reaction

N. Shibayama, Y. Kashiwagi, T. Osa (Tohoku Univ.)

［目的］　我々はこれまでに有機電解合成用触媒修飾グラファイト電極の作製、特性ならびにその有機電解合成への応用について種々検討してきた。本研究においては高選択性電極の作製を意図し、酵素、メディエーターを修飾した有機電解合成用グラファイトフェルト(GF)電極の作製法の確立を目的とし、ジアフォラーゼ(Dp,EC.1.8.1.4)－ビオローゲン系の修飾電極を作製した。ビオローゲンの固定化法、修飾電極反応挙動、さらにNAD^+の酸化還元酵素に対する電解触媒反応について検討した。

［方法］

1)メディエーターのグラファイトフェルト電極への固定

GF電極(5.0 x 2.0 x 0.5cm)を0.25%ポリアクリル酸－メタノール溶液に浸した後減圧乾燥した(被覆量:3wt%)。この被覆電極に数種のビオローゲン誘導体をアミドまたはエステル結合により固定することを試みた.一例として1-ethyl-3-(3-di-methyl-aminopropyl)-carbodiimide·HCl (WSC) の存在下2.2mM(M= mol·dm^{-3}) N,N'-di (3-aminopropyl) -4,4'dipyridinium saltをHEPES-Naの緩衝液を用いてpHを7.2-7.3に保ちながら 4℃で24h反応させた。ついで、充分洗浄し減圧下加熱乾燥した。

2)酵素のグラファイトフェルト電極への固定

a)メディエーターを固定した電極にDp10mgをHEPES-Naの緩衝液100mlに溶解しWSCを用いて上記と同様の方法で固定した。ついで電極の溶解性を低下させるためヘキサメチレンジアミンで架橋した。

b)メディエーターを固定した電極を酵素と血清アルブミンの混合物の水溶液 5mlに浸し、ついで 2%(v/v)のグルタルアルデヒド水溶液を用いて架橋した電極についても検討した。

［結果］　ビオローゲン修飾電極の電極反応挙動はアミド結合で固定化した方がエステル結合によるものより良好であった。

ビオローゲンのみを修飾した電極を用いてNAD^+およびDpを溶解した溶液中でサイクリックボルタムグラム(CV)を測定したが、触媒電流を得ることは出来なかった。

一方、Dpおよびビオローゲンを修飾した電極(2-b法)のCVをFig.1に示した.この図からわかるようにNAD^+の添加によって僅かではあるが触媒電流を観測することが出来た。このことはDpがビオローゲンからNAD^+への電子移動を触媒していることを意味し、NAD^+のNADHへのマクロ電解還元反応への利用が可能であることを示唆している。

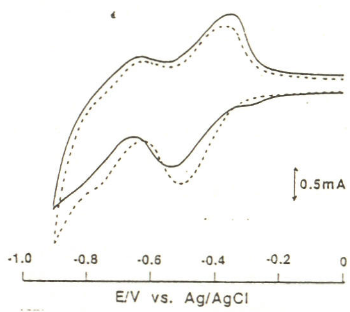


Fig.1 Cyclic voltammograms at a viologen and diaphorase modified graphite felt electrode in the presence (---) and absence (—) of 2.0mM NAD in pH 7 phosphate buffer. Scan rate : 50mV/S

2D17　水素吸蔵金属を電極に用いた炭酸ガス還元

(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 The Hydrogen-storing Metal Electrodes

K. Ohkawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Y. Noguchi, *S. Nakayama (The Univ. of Tokyo, *Electric Power Development Co.)

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と水素吸蔵後に還元生成物の生成効率や生成速度が上昇するが、この理由として水素吸蔵により電気化学的な活性が変化することや吸蔵水素が吸着反応中間体へ直接アタックする可能性があることを既に報告した。さらに炭酸ガス還元に特異的な活性を示すCuをPd表面に担持した電極上でも水素吸蔵後に還元生成物の生成効率が上昇することを示した。本研究ではPd電極を用い非水溶媒中にて水素吸蔵前後での炭酸ガス還元挙動を調べると共に、Pd表面をCuやNiで修飾した電極上での水溶液中での炭酸ガス還元挙動を調べることを目的とした。

実験　炭酸ガス還元はモレキュラーシーブにて脱水した0.1 M (1M=1mol dm^{-3}) TBAP/AN及び0.1 M $KHCO_3$水溶液中で定電位にて行った。カソード水素吸蔵したPd-H表面へのCu及びNiの担持は、吸蔵水素による還元作用を利用してそれぞれの金属イオンを含む溶液中にPd-Hを浸漬させることにより行った。アノード水素放出したPd表面への担持は電析により行った。他の実験方法は既報に準ずる。

結果　Table 1に水素吸蔵前及び-100C吸蔵後の非水溶媒中における-2.5 V vs. Agでの炭酸ガス還元の結果を示す。吸蔵前後でCO及びHCOOHの生成効率がほとんど変化しないのみならず、吸蔵後に水素が検出されなかった。

Table 1 Faradaic efficiencies for H_2, CO and HCOOH production in 0.1MTBAP/AN at -2.5 V vs. Ag.

	生成効率／%		
	H_2	CO	HCOOH
水素吸蔵前	nd	68.5	1.42
-100C吸蔵後	nd	69.2	2.01

水中ではPd-Hから放出される水素の気泡が見られたが非水溶媒に接触した途端にPd-Hからの気泡の発生が止まったことから、何等かの表面吸着種による水素脱離の阻害が示唆された。このように電極表面に吸蔵水素が存在しない系において吸蔵前後で炭酸ガス還元の触媒活性が変化しなかったことは、水溶液中での吸蔵後の生成効率及び生成速度の上昇が吸蔵水素が関与したためであることを示すものである。

次に、水素吸蔵を行わないPdに見かけ被覆率にして約10層に相当するCuを担持した電極(Cu/Pd)を用い、水溶液中にて炭酸ガス還元を行ったところ、Fig. 1に示すように低過電圧側でメタノールの生成が顕著にみられ、-1.4～-1.5 V vs. SCEでは生成効率が11%程度になった。Pd単味及びCu単味上ではこれまでにメタノールの生成は報告されていないことから、Cu/Pd上でのメタノール生成は渡辺等が指摘しているような合金化の効果によるものと考えられる。このような相乗効果によるメタノール生成はNiを担持したPd上でもみられた。水素吸蔵後のPd-HにCuやNiを修飾した電極上でもメタノールは生成されたが、顕著な水素吸蔵効果は今のところ得られていない。現在、様々な条件での炭酸ガス還元挙動を調べている。

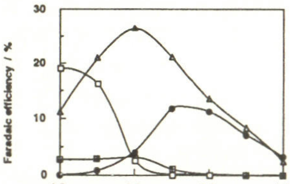


Fig 1. Faradaic efficiencies for HCOOH, CH_4, MeOH and EtOH production as a function of the applied potential on Cu/Pd electrodes. Apparent coverage of Cu = ca. 10. ▲:HCOOH on Cu/Pd, □:CH_4 on Cu/Pd, ●:MeOH on Cu/Pd, ⊠:EtOH on Cu/Pd.

2D18

固体型電解式除湿素子(5) ―高温・低温試験結果―

三菱電機伊丹　山内四郎　福富幸雄　花田武明　吉岡武男

Solid State Electrolytic Water Remover Device(5) High and Low Temperatur experiment.
S.Yamauchi, Y.Fukutomi, T.Hanada and T.Yoshioka　　Mitsubishi Electric Corp.

１．目的　白金めっきＳＰＥ膜を用いた除湿素子[1]の寿命は使用される環境の温度や通電状況によって影響を受ける。本報告では除湿素子を高温（１２５℃）及び低温（－４０℃）下に置き、電気抵抗の経時的変化を解析し、その除湿素子の寿命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を各１０個 恒温槽に入れ、下記に示す温度条件に設定した。

表１　温度設定条件

	温度	通電状況	時間
ケース１	高温(125℃)	非通電	１０００ ｈ
ケース２	〃	通電　５Ｖ印加	〃
ケース３	低温(-40℃)	非通電	〃
ケース４	〃	通電　５Ｖ印加	〃

除湿素子の電気抵抗はインピーダンス法によるＡＣ抵抗値を測定して求めた。

３．結果　除湿素子の寿命に与える温度の影響を調べ下記の結果を得た。

１）非通電品は高温、低温のいずれの条件下においてもＡＣ抵抗値の顕著な増大は無く、その値は高々６．５Ω前後(at１ｋHz)であった。

２）通電品は非通電品と比較し、経時的な抵抗の増大傾向が認められ、その傾向は高温ほど顕著であった。

３）供試除湿素子の除湿速度を解析し、素子の抵抗と除湿能力との関係を明かにした。

文献１）電気化学協会第５８大会予稿集ｐ１９３　（１９９０）

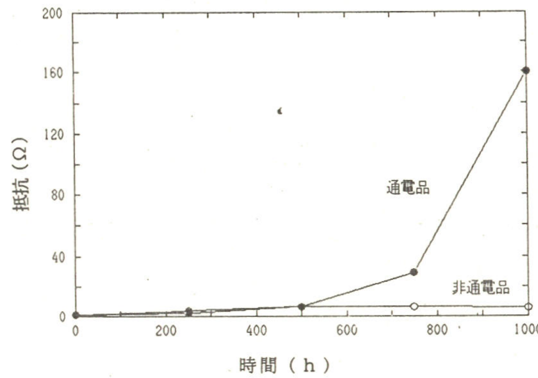


図１　高温試験結果（１２５℃）

2D19

酸性水溶液中の硝酸および亜硝酸イオンの電解還元挙動のDEMS観察

（信州大繊維・日立製作所*）　○春原聖司・西村勝憲*・矢彦沢清允・高須芳雄

DEMS Observation of Electroreduction Behavior of Nitrate and Nitrite Ions in Acid Solution

S.Sunohara, K.Nishimura*, K.Yahikozawa, Y.Takasu (Shinshu Univ., *Hitachi Ltd.)

1. 目的　窒素酸化物の電解還元反応は，大気汚染の電気化学的モニタリング等に関連する重要な反応である。 NO_2^- および NO_3^- は，酸性水溶液中で，水素過電圧の低い Ptをはじめとする金属電極上で電解還元され，揮発性生成物として N_2，NO ならびにN_2Oを生成する一方，水溶性生成物として NH_3，NH_2OH ならびに NH_2NH_2 を生成することは，すでに報告されている。しかしながら，NO などの不安定気体を検出することが困難なため，NO_2^- および NO_3^- の電解還元反応過程の詳細は，明らかではない。

本研究では，Pt ならびに遷移金属酸化物（本研究では，酸化銅電極）を用いて，反応生成物を，オンライン質量分析法（DEMS）によって解析した。

2. 実験方法　Pt電極には，Pt mesh (99.98% in purity, 150 mesh, 0.04mm in thickness, 0.5×0.5cm plate) を使用した。酸化銅電極は，グラファイト板 (99.98% in purity, 0.5mm in thickness, 0.5 ×0.5cm plate) に硝酸銅水溶液を塗布し，大気中 500℃で熱分解して作成した。これらの電極を，電解セルと真空系を仕切るテフロンシートの上に圧着し，電解生成物の揮発成分のみを真空系に速やかに導いて，四重極質量分析計（MSQ-101，日本真空技術）によって分析した。

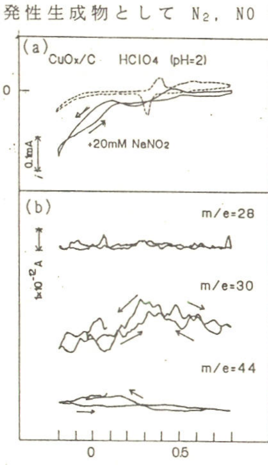


図1. NO_2^- の還元を示す酸化銅電極の電位走査曲線(a)およびマス電流曲線(b).
(…)：$HClO_4$(pH=2)
(－)：$HClO_4$(pH=2)＋NO_2^-(20mM)

3. 結果　図1(a)は，10mM $HClO_4$＋1M $NaClO_4$溶液(pH=2)中に，20mM $NaNO_2$ を添加した際の酸化銅電極に関する電位走査曲線である（走査速度 1mVs^{-1}，破線は $NaNO_2$ 無添加）。0.6V 付近から低電位側で NO_2^- の還元電流が観測された。このとき検出された N_2(m/e=28)，NO(m/e=30)，N_2O(m/e=44) のマス電流曲線を(b)に示した。N_2 のマス電流は，測定電位においてバックグランドのレベルにあるが，NO については 0.2～0.7 Vの両電位走査で，N_2Oについては 0.4～-0.2Vのカソード走査で増加した。このことは，NO_2^-の還元によって NO および N_2Oが生成したことを示している。 また，NO の生成挙動は，電極の履歴に依存することが判明した。pH=0 の強酸性水溶液中での NO_2^- の電解還元においては pH=2 溶液の場合では観測できなかった N_2 が，0.2～0.7V で観測された。このことは，反応生成物が，溶液の pH に依存することを示している。 Pt 電極についても同様に NO_2^-の電解還元について DEMS で観察したところ，pH=2 の低濃度溶液中でも，酸化銅電極のときには見られなかった N_2 が観測された。 以上のようにNO_2^-の電極反応の生成物の電気化学的挙動は，電極の履歴と濃度に依存することが明かになった。

2D20

地下水に含まれる硝酸塩の電気化学的除去（II）

（横浜国大工）　°岡崎慎司、蔵屋英介、朝倉祝治

Electrochemical removal of nitrates in underground water

° S.Okazaki, E.Kuraya, S.Asakura,(Yokohama Nat.Univ.)

【緒言】　近年、NO_3^-による地下水の汚染が深刻化している。そこで本研究では、電気化学的なプロセスによるNO_3^-の除去技術の確立を目的とした。

銅は、NO_3^-が本来不活性な中性溶液においても　NO_3^-の還元反応に対して活性であり、NO_3^-を速やかにNH_4^+まで還元し得る。しかし、中性溶液中でのNO_3^-の還元反応に関する研究はほとんどなく、反応機構は解明されていない。　そこで銅を電極として用い、中性溶液におけるNO_3^-の還元反応機構、電極の被毒に関する検討を行い、NO_3^-の電気化学的除去への適用を試みる。

【方法】　実験には回転ﾃﾞｨｽｸ電極を用い、銅ﾃﾞｨｽｸ電極の前処理にはﾀﾞｲﾔﾓﾝﾄﾞ研磨(3, 1um)を行った。NO_3^-溶液はリン酸緩衝液(Total 0.1M)によってpH=6.9に調整した。系は25℃、不活性雰囲気に保ち、参照電極にはAg-AgCl電極を用い、電位はSHE基準に換算して表示した。

【結果及び考察】

図１に中性溶液中で得られた分極曲線を示す。曲線aは水素発生反応、曲線b～dはNO_3^-濃度を変化させた場合に得られた分極曲線である。図より還元電流が-0.45V付近より得られることが分かる。分極曲線には２つの波が現れる。第１波は-0.55V付近に現れる限界電流であり、第２波は-0.65～0.70の間に現れるピーク電流である。この両波ともNO_3^-濃度に強く依存していることが分かる。

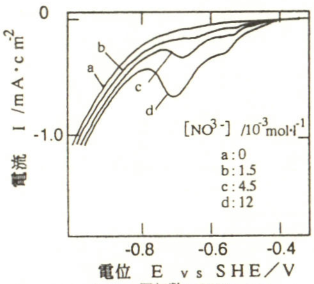


図1　分極曲線（回転数 =2000ｒｐｍ　スイープ速度 =10ｍV/s）

そこで、まず第１波の限界電流値とNO_3^-濃度との関係を調べた。結果を図２に示す。図より限界電流値とNO_3^-濃度が比例関係にあることが分かる。さらにこの限界電流値と回転数の関係を調べた。結果を図３に示す。図のように第１波の限界電流値は回転数の影響を全く受けていないことが分かる。従って第１波は、NO_3^-に関して一次の接触化学反応の限界電流を表すと考えられる。又、この限界電流値はスイープ速度の1/2乗に比例することも明かとなった。これらの知見をもとに中性溶液中におけるNO_3^-の還元反応機構を検討した。

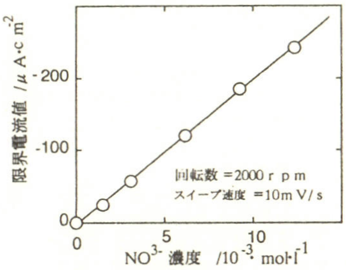


図2　限界電流値のNO^{3-}濃度依存性

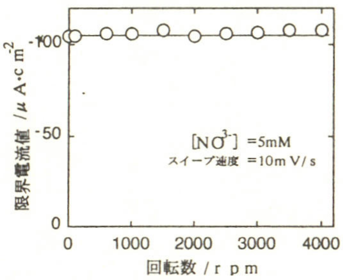


図3　限界電流の回転数依存性

2D21

銅担持鉄粉による硝酸塩の除去

（横浜国大工）　°岡崎慎司、　朝倉祝治

Removal of nitrates in drinking water by iron powder onto whose surface copper is deposited

° S.Okazaki, S.Asakura (Yokohama Nat. Univ.)

【緒言】　近年、都市人口の増加にともなうNO_3^-による地下水の汚染が深刻化している。

このため現在、NO_3^-の除去法としてイオン交換法、電気透析法などが考案されているが、未だ確立されたとは言い難い。

そこで本研究では、安価な粉末金属を用いた化学的なNO_3^-の除去法の確立を目的とした。

【方法】　鉄粉末（100ﾒｯｼｭ）10gを1M塩酸溶液100mlに5分間浸漬し、鉄粉表面を活性化した。次にそれに硫酸銅溶液を加え、鉄表面に銅を析出させた。それをpH=6.8の硝酸ナトリウム溶液500mlに加え、　NO_3^-濃度の経時変化を調べた。系は25℃不活性雰囲気に保った。また、還元生成物としてNO_2^-、NH_4^+を想定し、これはイオンクロマトグラフィー及び分光測定により定量した。

【結果及び考察】　図１に銅担持鉄粉　（モル比 Fe/Cu=2.8・10^{-2}）をNO_3^-溶液に加えたときのNO_3^-、NO_2^-、NH_4^+濃度の経時変化を示す。図より中性溶液中においてNO_3^-が明らかに還元されており、８時間で約60%減少したことが分かる。鉄粉あるいは銅粉のみをNO_3溶液に加えた比較実験ではこのようなNO_3^-の減少は認められなかった。還元生成物としては、NO_2^-、NH_4^+が得られ物質収支はほぼ100%であった。NH_4^+はNO_3^-の減少に対応した増加を示していた。一方、NO_2^-の生成量はNO_3^-の減少量に対し、８時間で約5%と少量であり、時間の経過にともないほぼ一定値を示すようになった。以上のことから、銅担持鉄粉を用いた中性溶液中におけるNO_3^-の還元反応はNO_2^-を経て、NH_4^+まで還元されることが明かとなった。

NO_3^-の減少速度は図１に示すように一次の反応速度式で表現できる。そこで次に速度定数ｋを求めこれと銅の担持量との関係を調べた。　結果を図２に示す。速度定数はモル比がほぼ　$5\cdot10^{-4}$付近より急激に増加し、　$5\cdot10^{-3}$以降はほぼ一定となる傾向を示した。これより、モル比がほぼ　$5\cdot10^{-3}$　銅担持鉄粉を用いることで、経済的かつ有効に　NO_3^-を還元し得ると考えられる。

現在、50gの銅担持鉄粉をカラムに充填したNO_3^-還元プロセスと生成物のNH_4^+のゼオライトによる除去プロセスを組み合わせた実験において、流速 3(l/h)でNO_3^-除去率100%の結果が得られている。

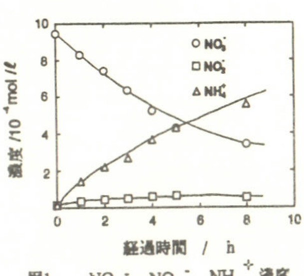


図1　NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+濃度の経時変化

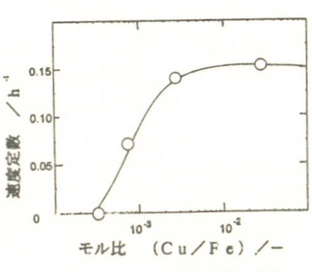


図2　モル比と速度定数の関係

E 会場

シンポジウム「**固体化学の新しい指針を探る**」

1E01～1E26

シンポジウム「**イオン導電性セラミックスの新展開**」

2E01～2E10

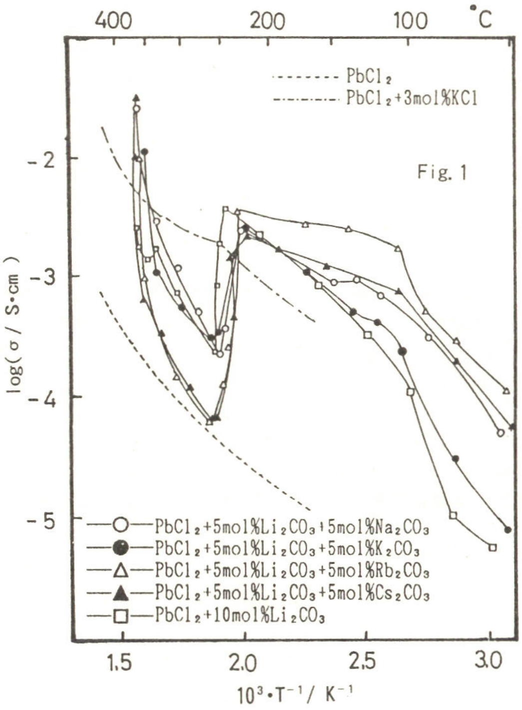
1E01　炭酸リチウムを用いた塩化鉛(Ⅱ)の高導電率化

東北工業大学　新関良夫、○赤木俊彦、平野宏侍、小島正美

Enhancement of conductivity of $PbCl_2$ by addition of Li_2CO_3

Y. Niizeki, ○T. Akagi, K. Hirano, M. Kojima (Tohoku Inst. of Tech.)

[目的]　塩化物イオン導電性固体電解質である$PbCl_2$(融点501℃)に数mol%のLi_2CO_3を添加し加熱処理したところ、100〜200℃の低温領域で$10^{-3}S\cdot cm^{-1}$台の高導電率を示し、200℃を越えた温度で一時導電率の急減する現象がみられた。アルミナやアルカリ金属炭酸塩をさらに添加し、導電率の温度依存性を調べた。
[方法]　特級試薬を再結晶した$PbCl_2$に所定量の市販特級アルカリ金属炭酸塩を混合し、約480℃で加熱後冷却し粉砕して試料粉末とした。この粉末の所定量を、$4\times10^3 kg\cdot cm^{-2}$で加圧し、直径1cm、厚さ0.3cmのタブレットに成型した。この両面にAu電極を蒸着し、Solartron FRAで10kHz交流抵抗を測定した。熱的挙動は、示差熱曲線、示差重量曲線および高温X線回折図により調べた。また、$PbCl_2$系電池を作り、その起電力からイオン輸率を査定した。
[結果]　導電率の測定値をFig. 1に示した。$PbCl_2$+5mol%Li_2CO_3+5mol%Na_2CO_3と$PbCl_2$+5mol%Li_2CO_3+5mol%K_2CO_3および$PbCl_2$+10mol%Li_2CO_3の導電率は、すべてほぼ類似の温度依存性を示した。また、$PbCl_2$+5mol%Li_2CO_3+5mol%Rb_2CO_3は、100〜200℃の低温領域で$10^{-3}S\cdot cm^{-1}$台の導電率を示した。この値は従来の$PbCl_2$系固体電解質の中では最も大きかった。$PbCl_2$+5mol%Li_2CO_3+5mol%Cs_2CO_3の導電率は、低温領域では、$PbCl_2$+5mol%Li_2CO_3+5mol%Na_2CO_3に類似し、また高温領域では、$PbCl_2$+5mol%Li_2CO_3+5mol%Rb_2CO_3と類似した。導電率の増大は、試料粉末の溶融処理の際、炭酸塩がCO_2を発生してアルカリ金属酸化物に分解し、その一部が固溶して塩化物イオン空孔を生じることに起因すると考えられる。炭酸塩の分解は、示差重量曲線より求めた減少量から確認された。200℃以上の高温領域での導電率の一時的な急減は、第3物質を添加してもほぼ同じ温度で起こった。この現象に対応する明白な変化は、示差熱曲線、示差重量曲線および高温X線回析図のいずれにも確認できなかった。導電率の温度依存性は導電率の急減を境にして大きく異なり、低温領域ではゆるやかで、主に粒界伝導効果が現れ、高温領域では急で、その効果が消えるからであると思われるが、詳細は検討中である。電極にPtメッシュを用いた電池(Pb|$PbCl_2$+10mol%Li_2CO_3+20mol%Al_2O_3|Pt, Cl_2)を作り、起電力を測定したところ、190.2 ℃と117.7 ℃で、それぞれ1442.5mVと1507.8 mVであった。電池反応$Pb+Cl_2 \rightleftarrows PbCl_2$に対するNernstの式からの起電力はそれぞれ1452.9mVと1495.8mVで上記の測定値と約 ±10mVの差があったが、実験誤差内で一致するとみなせるので、この電解質のイオン輸率はほぼ1であるといってよい。



1E02　ジルコニアの電極インピーダンスの等価回路による解析

神奈川県工業試験所　高見和清　馬飼野信一　森 修身　中井 章　荒 忠彦　河原三郎

An Equivalent Circuit Which Models Electrode Impedance of Zirconia

K. Takami, S. Magaino, O. Mori, A. Nakai, T. Ara, and S. Kawahara　(Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture)

1　目的

白金電極を持つジルコニアの電極インピーダンス特性を正確に表す電気的等価回路を設定し、この系の電気化学反応を考察する。

2　方法

イットリア8mol%を含む安定化ジルコニア上に白金電極を作製した。試料の一つは白金ペースト塗布により、他の一つは白金のスパッタリングにより電極を作製した。

試料を電気炉で一定温度に加熱しながらインピーダンス測定を行った。測定にはSolartron 1260型と1286型を使用した。電源周波数を100kHz〜1Hzとし、試験極·照合極間の電圧の振幅を5mVとした。この測定を種々の温度及び酸素分圧のもとで行った。試料雰囲気は窒素と空気の混合物とし、混合比により酸素分圧を調節した。

3　結果

電極をSEMで観察したところスパッタリング電極は白金が隙間なく付いていたが、ペースト電極には隙間が多く見られた。すなわちペースト電極の方が電極実面積が小さい。そして反応サイトである気相-電極-ジルコニア三相境界線はペースト電極の方が長い。

試料のインピーダンスを測定し複素平面プロットを行ったところ、円弧が得られた。円の中心はペースト電極·スパッタリング電極とも実数軸から外れていた。

試料の電気的等価回路を図2のとおり設定した。これは抵抗成分と容量成分の並列接続である。ただしここでの容量成分はjωの次数nを0〜1の任意の値としており、理想コンデンサーのインピーダンス(n=1)とやや異なる。

この回路はインピーダンス測定の結果を正確に再現した。図3はその例である。

ペースト電極とスパッタリング電極の等価回路を比較したところ抵抗成分、容量成分ともスパッタリング電極が小さかった。これは次の二つのことを示している。ペースト電極の方が反応サイトが長く反応が起こりやすい。そしてペースト電極の方が実面積が小さく容量成分が小さい。

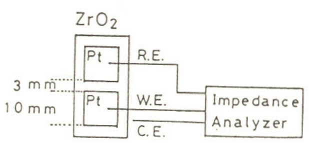


図1 試料と装置

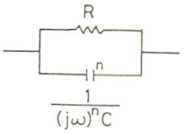


図2 等価回路

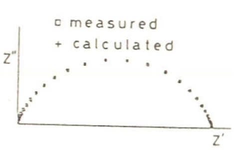


図3 複素インピーダンスプロット
(ジルコニア,白金ペースト電極,
825°C, P_{O_2}=0.20 atm)

1E03 水素-水蒸気，多孔性白金/安定化ジルコニア界面の電極反応機構

（横浜国大環境研）○水崎純一郎，田川博章，（芝浦工大）磯部健介，小城育昌，田鹿元昭，丸山英樹，平野克比古

Kinetics of the Electrode Reaction at the H_2-H_2O,Pt/Stabilized Zirconia Interface

(Yokohama National. Univ.) ○J.Mizusaki, H.Tagawa,
(Shibaura Inst. Tech.) K.Isobe, I.Koshiro, M.Tajika, H.Maruyama and K.Hirano

1．目的　ジルコニア酸素センサの応答特性を決定付け，またＳＯＦＣ燃料極のモデル反応としても注目される表記反応について，電気化学測定の結果に基づいて電極反応機構の解明を試みる．

2．実験　安定化ジルコニア(8m/oY_2O_3-ZrO_2:YSZ)に市販白金ペースト（nonflux-type)を900℃で1h焼付け電極とした．作動極の雰囲気はH_2-H_2O-Ar混合ガスを流通させて規制し，照合極雰囲気は空気とした．800℃以下に於て複素インピーダンス法により電極界面導電率σ_Eを，また定常法により分極曲線を，それぞれ水素分圧P(H_2)，水蒸気分圧P(H_2O)の関数として測定した．

3．結果　白金表面での吸着酸素の拡散が律速となる酸素中の電極反応速度に比べて，H_2-H_2O系での電極反応速度は更に１桁以上遅く，H_2-H_2O雰囲気での反応は電荷移動以外の過程（拡散，化学反応過程など）で律速されると考えられる．反応速度はP(H_2)，P(H_2O)及びYSZ/Pt界面の酸素活量a_O*(Fig.1参照)の関数になる．

電極反応速度式を，a_O*の関数となる速度定数k，k'を用いて
$i=k(a_O^*)P(H_2)^mP(H_2O)^n-k'(a_O^*)P(H_2)^{m'}P(H_2O)^{n'}$　(1) と表したとき，実験結果から$0\leqq m\leqq 1/4$，$n=0$，$-1/4\leqq m'\leqq 0$，$n'=1/2$ となる．この様な小さな分圧依存を与える反応のモデルをFig.2に提案する．ある面に吸着したガスの被覆率がθである時，辺に対する被覆率は$\theta^{1/2}$になる．従って，二つの面の接線での反応が律速となるときは，反応速度は反応化学種の被覆率の1/2乗に比例する．この考え方によると，反応はYSZ表面とPt表面の接する，いわゆる三相界面で起こり，Pt表面の反応種は被覆率の大きなH_{ad}と弱く吸着したH_2O_{ad}とになる．(1)式は$i=k(a_O^*)\theta_H^{1/2}-k'(a_O^*)\theta_{H_2O}^{1/2}$　(2)となる．(2)式と実験結果とから求めたkとk'のa_O*依存をFig.3に示す．またFig.4にはYSZ表面に想定される吸着化学種のa_O*依存を示す．両図の比較から，YSZ上の反応化学種はa_O*が高い条件下ではOH_{ad}とH_2O_{ad}，低い条件下ではV_{ad}とH_{ad}であると結論された．

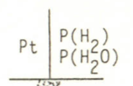


Fig.1. Definition of a_O*.

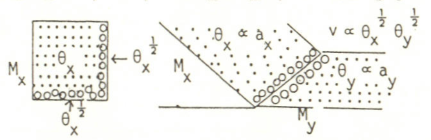


Fig.2. Kinetics of the reaction between the adsorbed species across the boundary of two surfaces.

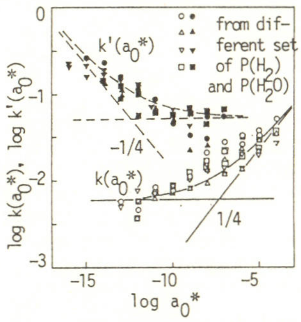


Fig.3. Dependence of the reaction rate on a_O*.

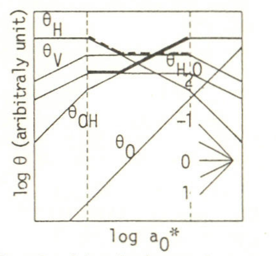


Fig.4. Adsorbed species on YSZ surface for the case the exchange of H_2O between the surface and gas phase is rapid enough.

1E04 ゾル－ゲル法を用いたZrO_2薄膜作製における熱処理雰囲気の影響

橋本正人*，佐藤茂樹**，吉村　昇*　（＊秋田大学，＊＊ＴＤＫ㈱）

Effect of Heat Treatment Atmosphere on The Preparation of ZrO_2 Thin Films with Sol-Gel Method

M.Hashimoto*, S.Sato**, N.Yoshimura*　(＊Akita Univ., ＊＊TDK(Co.ltd))

1．はじめに　ゾル－ゲル法を用いたセラミックスの作製における特長の１つに、従来の粉末原料から作製する場合に比べてはるかに低い温度で熱処理できることが挙げられる。しかし、セラミックス薄膜として各種デバイス、金属等へコーティングするためには、この低い熱処理温度でさえも弊害となる。そこで、熱処理時の雰囲気を大気よりも酸素リッチとすることで、その低温化が可能ではないかという点に着目した。

本研究では、将来的に酸素センサへの応用を目的とした安定化ZrO_2薄膜の電極用金属基板へのコーティングを想定し、基板が耐え得る温度でかつ機能性膜が性能的に遜色のない熱処理の条件の選定に、この考えを用いた。そこで、基礎実験としてはじめに、ゾル－ゲル法を用いて作製したZrO_2粉末を、酸素分圧を制御した雰囲気で熱処理し、その構造的な変化に対する影響について大まかに把握した。次に、ZrO_2薄膜について、同じく熱処理雰囲気に対する構造的な変化と電気的特性の変化について検討し、熱処理温度の低温化の可能性を追求した。

2．実験方法　窒素気流させたグローブボックス中で、原料としてZrO_2の金属アルコキシドの一種であるジルコニウムテトラブトキシド［$Zr(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_4$］と、溶媒のブタノール、加水分解用の水、触媒の酢酸を混合し、ZrO_2ゾルを作製した。このときの組成比は$Zr(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_4:H_2O:C_4H_9OH=1:5:14$（mol比）で、これに全体量に対して$CH_3COOH$を15vol%加えたものである。$ZrO_2$粉末は、このゾルの加水分解反応を進めゲル化させた後、完全に乾燥させ粉砕し、熱処理することで作製した。ZrO_2薄膜は、このゾル溶液に基板を浸漬し、引き上げ、熱処理することでコーティングするディッピング法によって作製した。ここで、これらの熱処理において、混合比を制御した酸素ガスと窒素ガスをフローさせることで、その雰囲気の酸素分圧を0～100％まで変化させた。はじめに、粉末に対する熱処理雰囲気の酸素分圧の影響を、熱分析とＸ線回折（ピーク強度と平均結晶粒子径）により、構造的な面から検討した。次に、薄膜に対してＸ線回折により構造的な面、また電気的特性（電気伝導特性、誘電的特性）の面から、低温化の可能性を検討した。

3．結果　図１に、温度600℃と800℃で、雰囲気の酸素分圧がそれぞれ0%,20%,60%,100%で熱処理したZrO_2粉末の、立方晶(111)面のＸ線回折ピーク強度を示す。ここで、安定化していない純粋なZrO_2の結晶構造は常温で単斜晶となるはずであるが、本研究で作製したZrO_2粉末は立方晶－単斜晶混合系の構造となった。この原因としては、ZrO_2は出発原料や作製プロセスに依存した生成相ができやすいことが挙げられる[1]。この図から、熱処理雰囲気の酸素分圧が高くなるほどピーク強度が大きくなることがわかる。また、800℃-20%と600℃-100%のピーク強度に注目すると、ほぼ等しく、雰囲気の酸素分圧20%を通常雰囲気と仮定すると、通常雰囲気800℃で熱処理したものと同じピーク強度を得るのに、酸素雰囲気だと600℃の熱処理で可能であることがわかる。したがって、酸素雰囲気での処理によって約200℃程度の低温化の可能性も考えられる。その他の、TG-DTA、Ｘ線回折からの結晶粒子径、電気的特性からの検討は、当日発表の予定である。

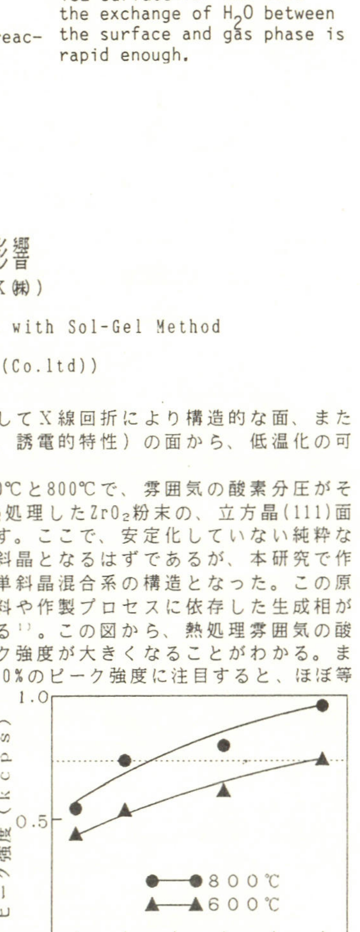


図１．熱処理雰囲気に対するＸ線回折のピーク強度の変化
［立方晶（111）面について］

参考文献　1)宗宮・吉村編：ジルコニアセラミックス２，pp.149-174，内田老鶴圃(1984)

1E05 気相法によって作製した高温固体電解質型燃料電池用燃料極の微細構造

（京大・工）小久見　善八・○五百蔵　勉・内本　喜晴・竹原　善一郎・（関西電力）小川　貴則

Fine Structure of Ni/YSZ Cermet Prepared by Vapor Deposition Process

Z. Ogumi, T. Ioroi, Y. Uchimoto, Z. Takehara (Kyoto Univ.), T. Ogawa (Kansai Electric Power Co., Inc.)

1.目的

固体電解質型燃料電池の燃料極には、Ni/YSZサーメットが用いられるが、電極の電気化学特性や焼結性はその微細構造に依存するものと考えられる。本研究ではサーメットを気相法で作製することを目的としており、Ni上にポーラスなYSZ膜が作製できることをすでに報告した。[1] ここで、気相法で作製した膜の微細構造の評価を行い、反応の機構についての知見を得ることを目的とした。

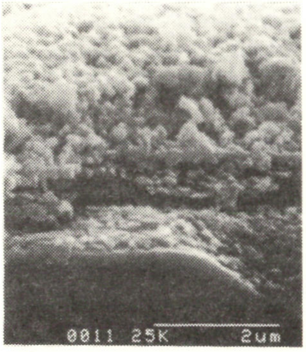
2.方法

気相法でNi/YSZサーメットを作製するための酸素源として酸化ニッケルを用い、表面を酸化したニッケルまたは酸化ニッケルのペレットを試料として反応させた。$ZrCl_4$, YCl_3をそれぞれ独立に加熱して気化し、特定の割合にした混合気体をアルゴンをキャリヤーガスとして、試料部に供給した。反応は1000℃で行なった。作製した膜の組成・微細構造・結晶構造はそれぞれEDX, SEM 及び XRDによって評価した。

3.結果

酸化ニッケルのペレットを試料として、反応時間をきわめて短くした場合に生成したYSZ膜断面のSEM写真を図1に示す。サブミクロン径の粒子からなるYSZ層が生成していることがわかる。図2に、反応時間を1.5hとしたときの断面SEM写真を示す。約2 μm程度の緻密なYSZ膜が生成していることがわかる。図3のXRDから、酸化ニッケルが還元されて、ニッケルが生成していることがわかる。前回報告した、Ni板を薄く酸化したものを反応させた場合も図1のような構造が得られたことを考慮すると、酸化ニッケル量・反応時間を操作することにより、生成するYSZ膜の構造を制御できると考えられる。

1)小久見　善八、五百蔵　勉、内本　喜晴、竹原　善一郎、小川　貴則、野条　貴司、1992電気化学春季大会講演要旨集、P199、3106



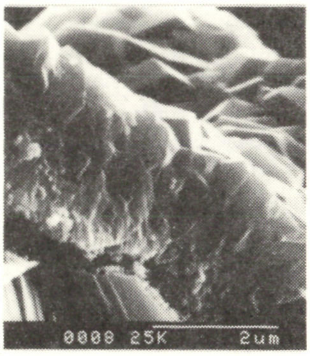


図1（左）、図2（右）　酸化ニッケルペレット断面のSEM写真

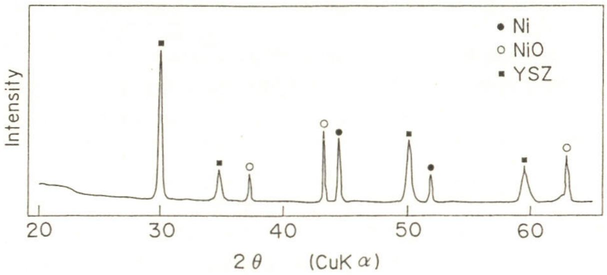


図3 酸化ニッケルペレット反応後のXRD測定結果

1E06 ゾル－ゲル法によるZrO_2-Y_2O_3-TiO_2系セラミックスの合成と導電特性（Ｉ）

（名古屋工業大学）　加藤欽也，山口　周，○小林　清，井口義章

Preparation of ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2 ceramics by the Sol-Gel method

Kinya Kato, Shu Yamaguchi, Kiyoshi Kobayashi, Yoshiaki Iguchi (Nagoya Institute of Technology)

（目的）固体燃料電池の電極材料としては，誘電分極の小さい混合導電体であること，電解質，雰囲気ガスなどと反応しないための化学的安定性，使用温度範囲で相転移を示さないための結晶学的安定性，十分な機械的強度などが要求されている．本研究ではこのような材料として期待されているZrO_2-Y_2O_3-TiO_2系に着目し，ゾル－ゲル法による合成を行った．また種々の温度における等温熱処理後の試料の粉末X線回折の結果から生成相図の検討を行った．

（方法）種々の組成比のZrイソプロポキシド，Yイソプロポキシド，Tiイソプロポキシドを総量0.0014molとなるようにグローブボックス内乾燥窒素雰囲気中で秤量し，エチルセロソルブ（エチレングリコールモノエチルエーテル）20mlに溶解した．その後，得られた溶液を大気中で加水分解反応させた後，393Kの恒温槽内で乾燥させてZrO_2-Y_2O_3-TiO_2系セラミックスの非晶質前駆体を合成した．これらの前駆体の熱重量-示差熱分析（TG-DTA）は昇温速度10K/min，大気中で行った．またZrO_2-Y_2O_3-TiO_2系の生成相図を作成するため，これらの前駆体を1073, 1273, 1473, 1773Kで熱処理したものを用いて，粉末X線回折により各温度での生成相および格子定数を明かにした．この生成相の同定の結果と格子定数の変化を考慮し生成相図を作成した．

（結果）図１は粉末X線回折の結果から作成した，1273K，36ksecの熱処理をしたものの生成相図を示す．この結果から蛍石構造中へのTiO_2の最大固溶限は，1473K，216ksecの熱処理では従来の報告と同様にx=0.10であったのに対し，1273K，36ksecの熱処理ではx=0.43まで拡大することが明かとなった．この結果からゾル－ゲル法により，従来の固相反応法では得られない組成のTiO_2を固溶した準安定な蛍石構造相が得られることが明かとなった．

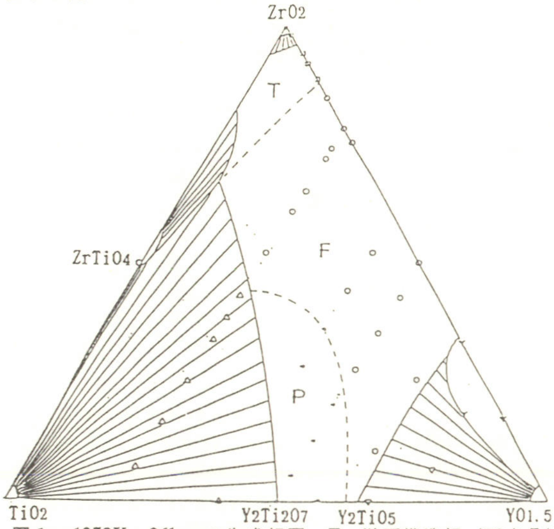


図１．1273K，36ksecの生成相図．T：蛍石構造相（正方晶），F：蛍石構造相（立方晶），P：パイロクロア構造相を示す．

1E07

ゾル－ゲル法によるZrO_2-Y_2O_3-TiO_2系セラミックスの合成と導電特性（Ⅱ）

（名古屋工業大学）　○小林　清，加藤欽也，山口　周，井口義章

Electrical Conductivity and Defect Structure of TiO_2 doped YSZ

Kiyoshi Kobayashi, Kinya Kato, Shu Yamaguchi, Yoshiaki Iguchi　(Nagoya Institute of Technology)

（目的）酸素イオン導電体であるYSZにn型の半導体であるTiO_2をドープすると低酸素分圧領域において電子伝導性を示す混合導電体となることが本研究において見出され，固体燃料電池の電極材料としての応用が期待されている．本研究では，この混合導電体の電子伝導機構を明かにするため，低酸素分圧領域において，種々の濃度のTiO_2を固溶させたYSZの導電率を測定した．その測定結果をもとにTiイオンが格子間位置を占有する欠陥構造の検討を行った．

（方法）測定試料は，ゾル－ゲル法によって合成された種々の濃度のTiO_2をドープしたYSZ（(85.6-x)mol% ZrO_2-14.4mol% Y_2O_3-xmol% TiO_2）粉末を10t/cm²の圧力で一軸プレスした後，これを同組成の溶液に含浸させた．その後，1773K，36ksecで焼結し，導電率測定用に約1×2×5mm³に成形した．導電率は交流インピーダンス法により金電極を用いて測定した．測定周波数範囲は1Hzから100KHzで，測定温度は1273，1173，1073Kで測定した．酸素分圧はH_2とCO_2の混合気体，Ar，およびO_2ガスを用いて10^{-22}から1atmの範囲で制御した．

（結果）図1に1273Kにおける18mol%のTiO_2をドープしたYSZ（67.6mol% ZrO_2-14.4mol% Y_2O_3-18mol% TiO_2）の酸素分圧と導電率の関係を示す．酸素分圧の高い領域では導電率は変化しないが10^{-10}atm付近から導電率が上昇した．またTiO_2をドープしていないYSZではこのような導電率の変化は見られなかったことから導電率の変化はTiイオンによることが明かとなった．このような電子伝導機構をTiイオンが格子間位置を占有する欠陥反応

$$Ti_{Zr}^{\times}+2O_O=Ti_i^{3+}+O_2+3e$$

を推定し検討する．

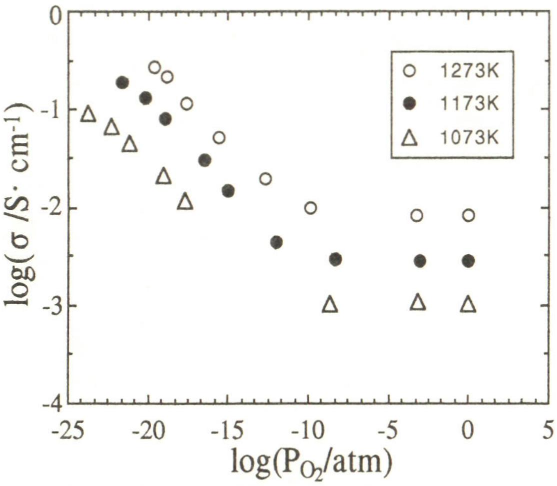


図１．YSZ(67.7mol% ZrO2-14.3mol% Y2O3-18mol% TiO2)の導電率と酸素分圧の関係

1E08

Bi_2O_3を含むセラミックス溶融塩複合材の導電性

（鳥取大学工学部）　○江坂享男・鎌田正裕・沢本英人・上田祐資

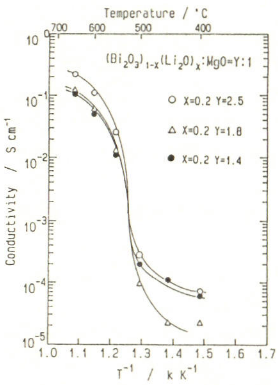
Electrical Conduction in the Ceramic-Molten Salt Composite Material Including Bi_2O_3

Takao ESAKA, Masahiro KAMATA, Hideto SAWAMOTO, Yusuke UETA　(Faculty of Engineering, Tottori Univ.)

1.緒言　演者らは、これまでに各種の酸化物系焼結体のイオン導電性について検討し、従来の安定化ジルコニアなどの酸化物イオン導電体に優る高酸化物イオン導電体を種々見いだし報告した。また先に、更に導電率が高い酸化物イオン導電体を得る目的で、MgOやAl_2O_3をマトリックスとして用いたBi_2O_3を含むセラミックス溶融塩複合材の導電性について検討した結果、確かに高酸化物イオン導電性が現れるもののあることを明らかとした[1]。本研究では、それ以後検討した結果を合わせ、標題の複合材の導電特性についてまとめて報告する。

2.実験方法　低融点のBi_2O_3系試料を得るために、Li_2Oなどのアルカリ金属酸化物あるいはPbOを添加することとした。このためまず、Bi_2O_3にLi_2CO_3などの炭酸塩あるいはPbOを所定のモル比に混合し、約600℃で焼成（炭酸塩は分解させた）した後、粉砕した。これをあらかじめ焼成して粒子を荒くしておいたMgOあるいはAl_2O_3と所定の重量比で混合し（以下、組成は$(Bi_2O_3)_{1-X}(Li_2O)_X$：MgO＝Y：１などとした時のXおよびYで示す）、加圧成型後750°～800℃で二度目の焼成を行い、得られた焼結体を各種の測定に用いた。これらには電極としてAuペーストを焼き付け、インピーダンスメーター（主に10kHz）を用いた導電率測定、酸素ガス濃淡電池の起電力測定および通電時の電極での分極測定を行うことにより、イオン導電特性について検討した。

3.実験結果　調製した焼結体についてＸ線回折を行った結果、MgOを用いた場合にはどの組成のものもBi_2O_3とMgOのピークが現れ、MgOはこれらとは反応しないものと考えられたが、Al_2O_3の場合にはBi_2O_3との反応が著しくマトリックスとしての機能を果たさないと考えられた。そこでここでは主にMgOを用いた場合について詳しく検討した。



図は、Li_2Oを含む系の中で代表的組成試料の導電率をアレニウスプロットの形で示したものである。これらの場合530℃付近で急激な立ち上がりを示している。PbOを含む試料においても590℃でほぼ同様な現象が見られた。ＤＴＡなどの測定を行った結果、これらの温度以上では試料中に液相が現れることが分かった。Ｘ値およびＹ値を種々変えて導電率を測定すると同じような導電率の急上昇が見られたが、導電率はＸの値にはあまり依存せずＹの値で大きく変化することが分かった。ただしＹ値をあまり大きくすると、試料が高温で柔らかくなるために再現性のあるデータが得られなかった。次に試料を電解質として酸素ガス濃淡電池を構成しそれらの起電力を測定したところ、導電率の立ち上がり温度以下ではほとんど起電力が測定されなかったのに対し、その温度以上ではほぼ理論起電力が測定されるとともに、電池からは電流を安定に取り出すことができた。これらは低温域では電子による導電が主であるのに対し、高温域ではイオンによる導電が支配的であり、特に酸化物イオンの導電があることを示している。講演では、混在する金属イオンの導電に寄与する割合などについて種々検討した結果についても発表する。

1) 江坂享男，沢本英人：日本化学会中四国支部・同九州支部合同大会講演要旨集 p.73，1991年

1E09

アパタイト型化合物$Ca_5(CrO_4)_3OH$の導電性と化学的安定性

東京ガス（株）基礎技術研究所　○安田　勇、　疋田　知士

Electrical conductivity and chemical stability of the apatite-type compound $Ca_5(CrO_4)_3OH$.

○ I. Yasuda and T. Hikita (Fundamental Technology Research Laboratory, Tokyo Gas Co., Ltd.)

１．目的　ＳＯＦＣ用インタコネクタ材料である$La(Ca)CrO_3$の焼結体は、Ca過剰組成とした場合に高温の加湿雰囲気において変質し、その表面にアパタイト型化合物$Ca_5(CrO_4)_3OH$を生成することについてはすでに報告した[1]。本研究においては同化合物の生成がＳＯＦＣの特性に及ぼす影響について明かにするために、同化合物の導電率および化学的安定性について検討した結果について報告する。

２．方法　試料は、$Ca(OH)_2$およびCr_2O_3を出発原料とし、室温加湿のAr気流中900℃において合成した単一相のアパタイト型化合物である。導電率は、室温加湿のAr気流中1000℃において焼成した焼結体を用い直流４端子法により測定した。化学的安定性の評価は、合成した粉末をＳＯＦＣ用空気極材料または燃料極材料の粉末と混合したものを空気中または$N_2/H_2/H_2O$混合ガス中、1000℃において所定時間保持したあとに生成物をＸＲＤにより同定することにより行なった。

３．結果　Fig.1に導電率の測定結果を示す。①少なくとも２つの折れ曲がりが見られること、②ヒステリシスが見られること、および③TG/DTA測定においても吸・発熱を伴なう重量変化が観測されていることから、測定を行なった温度範囲において少なくとも２回の相変化が起こっているものと考えられる。これらの相変化は基本的にはアパタイト型類似の結晶構造を維持したまま脱水もしくはＣｒの価数変化が起こったことによるものと推察される。

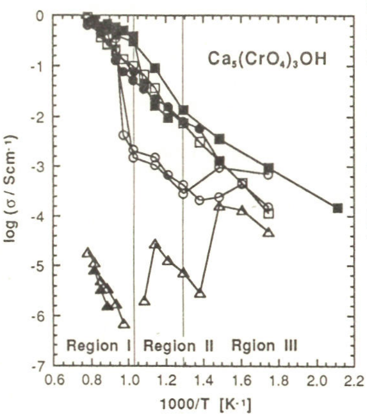


Figure 1. Temperature dependence of electrical conductivity of $Ca_5(CrO_4)_3OH$ in Air/H_2O (○, ●), Ar/H_2O (□, ■), and $N_2/H_2/H_2O$ (△, ▲) Open and closed symbols are for heating and cooling runs, respectively.

1000℃においては酸化性雰囲気では1 S/cm程度の導電率を示すのでこの化合物が生じても電気的に大きな抵抗を生じることはないが、約10^{-5} atm以下の還元性雰囲気においては$Ca_5(CrO_4)_3OH$がCaOと$Ca(CrO_2)_2$とに分解するために、導電率は10^{-5}S/cmオーダーの小さな値を取り、電気的に大きな抵抗を生じてしまう。

Table 1は、ＳＯＦＣ用電極材料との反応性に関する実験結果をまとめて示したものである。４～６相の多相混合物の同定であるため、確定的な結論を引き出すことは困難であるが、（１）アパタイトの分解生成物は燃料極材料中のYSZおよびNiと反応してそれぞれ$CaZrO_3$と$NiCr_2O_4$を生成する、（２）アパタイトは空気極材料中のＳｒ成分と反応して$SrCrO_3$を生じ、過剰となったMn成分はMn_2O_3として遊離する、可能性が示唆された。

Table 1. List of reaction products of powder mixture of $Ca_5(CrO_4)_3OH$ and electrode materials for SOFC.

Powder Mixture	Annealing Condition	Identified Phase after Annealing
Ni/YSZ + $Ca_5(CrO_4)_3OH$	$N_2/H_2/H_2O$ 1000°C 100 hours	YSZ, Ni, α-Ca(CrO2)2, CaO, $CaZrO_3$, $NiCr_2O_4$
$La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ + $Ca_5(CrO_4)_3OH$	Air/H_2O 1000°C 100 hours	$La_4Mn_4O_{11}$, $Ca_5(CrO_4)_3OH$, $SrCrO_3$, Mn_2O_3

＜参考文献＞　安田、疋田、1991年電気化学秋季大会講演要旨集、p.79

1E10　アルカリ土類金属（Mg, Ca, Sr）をドープしたランタンクロマイトの電気的・機械的性質

（電力中央研究所）○森　昌史、伊藤　響、森　則之、阿部俊夫

Electrical and Mechanical Properties for Alkaline Earth Metal(Mg, Ca, Sr) Doped Lanthanum Chromites

M. Mori, H. Ito, N. Mori and T. Abe (CRIEPI)

１．目的　アルカリ土類金属をドープしたランタンクロマイトは、平板型固体電解質燃料電池のセパレータとして期待されている材料である。平板状の電池構造は熱応力が発生しやすいので、セパレータの機械強度は重要である。また、ランタンクロマイトの導電率は雰囲気によって異なり、スタック特性に影響を及ぼす。本研究は、ランタンクロマイトの機械強度と電気特性を調べた。

２．実験　市販のLa_2O_3, MgO, $CaCO_3$, $SrCO_3$, Cr_2O_3 を所定のモル比で混合し、急速昇温により1500℃、空気中で各種ランタンクロマイトを合成した。そして、本粉末を加圧成型し、Ar-CO 雰囲気中において1900℃, 1hでち密な試験体を作製した。機械強度は３点曲げ試験法により測定し、電気特性はAr-H_2, Ar-O_2系雰囲気中において室温～1000℃の範囲で４端子法により測定した。

３．結果　図１に各ランタンクロマイトの機械強度、表１にそのとき得られた最大強度を示す。Mg系ランタンクロマイトの機械強度が42.7kgf/mm² と最も高く、Sr系, Ca系がそれぞれその強度の64%、40%であった。これは、不均質性が強い粉混ぜ法により空気中で合成したため、合成時に中間生成物として６価のクロムを含む化合物が現れ、液相を経由してランタンクロマイトに変化したためと考えられる（Ca-Cr-O 系は1022℃、Sr-Cr-O 系は1230℃で既に液相が表れるが、Mg-Cr-O 系は本実験条件では液相が表れない）。そのため、合成時において既に急激な粒成長が起こっており、焼結体を構成している粒子の大きさが違うため、機械強度に差が出たと考えられる。$(La_{0.9}Sr_{0.1})CrO_3$の1000℃の電気的特性を表２に示す。Ar雰囲気での導電率は8.8 S/cm(1000℃）で、酸素，空気中の導電率とほとんど変わらなかった。しかし、H_2が存在すると大きく減少することがわかった（H_2分圧：0.03 atm, 4.2 S/cm）。これは水素が存在するとランタンクロマイトの酸素量が少なくなり、導電率に影響を与えると考えられる。

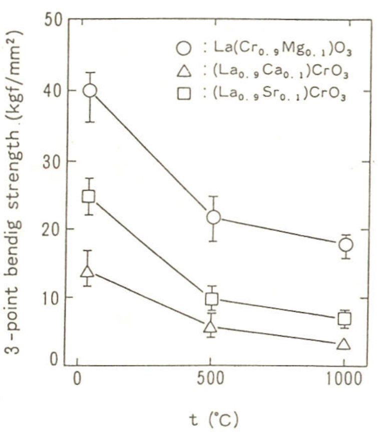


図１　各ランタンクロマイトの機械強度

	Mg	Ca	Sr
室温	42.7	16.9	27.4
500 ℃	24.8	7.9	11.1
1000 ℃	19.0	3.7	7.9

表１　各ランタンクロマイトの機械強度（kgf/mm²）

雰囲気	O_2	空気	Ar	H_2
(S/cm)	8.4	8.4	8.8	2.2

表２　1000℃における$(La_{0.9}Sr_{0.1})CrO_3$の導電率

1E11

$La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$の導電率と酸素の化学拡散

東京ガス（株）基礎技術研究所　○安田　勇、　疋田　知士

Electrical conductivity and oxygen chemical diffusion coefficient of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$.

○ I. Yasuda and T. Hikita (Fundamental Technology Research Laboratory, Tokyo Gas Co., Ltd.)

１．目的　$La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$系材料はＳＯＦＣの空気極として広く用いられている。本研究では電極反応サイトを特定するうえで有用な酸素の拡散速度に関する知見を得るために、x=0.15の組成について伝導度緩和法により決定した酸素の化学拡散係数について報告する。

２．方法　構成金属元素の酸化物および炭酸塩を原料として固相反応により合成した粉末を成型後、1400℃で焼成した棒状緻密焼結体（相対密度９８％以上）を試料とした。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。酸素の化学拡散係数は既報[1)]と同様に伝導度緩和法により決定した。

３．結果　Fig. 1およびFig. 2に導電率および酸素の化学拡散係数の雰囲気酸素分圧依存を示す。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指数関数的に減少するというｐ型酸化物半導体の挙動を示した。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緩和曲線は、表面反応の影響を考慮した拡散モデルによりよく表現できた。酸素の化学拡散係数$\tilde{D}$の値は10^{-5}～10^{-4} cm^2/sのオーダーであり、酸素分圧の低下とともに大きな値を示した。

酸素の動きをより直接的に記述できる空孔拡散係数を求めるために、本系の酸素不足組成領域においては La_{Sr}', $Mn_{Mn}^{\cdot}$, $V_o^{\cdot\cdot}$を支配的な点欠陥種であるとする欠陥平衡が成り立ち、酸素は空孔機構により拡散するものとして次式による換算を行なった結果をFig. 3に示す。

$$D_v = -2\,\tilde{D}\;\partial\ln\delta\,/\,\partial\ln P(O_2)$$

空孔拡散係数の値が雰囲気酸素分圧に依存しないという妥当な結果が得られ、上記の解釈の正当性が示された。さらに、Dvの値を他のペロブスカイト型酸化物固溶系と比較すると、$LaCrO_3$系[1,2)]よりも大きく、$LaCoO_3$系[3)]および$LaFeO_3$系[3)]と同程度ないしは若干大きな値となり、本系が酸素不足組成を取っている場合には、酸素の拡散はかなり速いことが明かとなった。

＜参考文献＞

1) I. Yasuda and T. Hikita, *Proc. 2nd Int. Symp. SOFC*, Athens, pp. 645-652 (1991)
2) 安田、疋田、電気化学協会第５９回大会講演要旨集, p.208 (1992)
3) T. Ishigaki *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 73(1), 179-187 (1988)

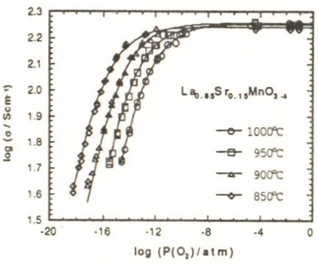


Figure 1. Electrical conductivity of $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_{3\pm\delta}$ as a function of oxygen partial pressure at 850, 900, 950, and 1000°C.

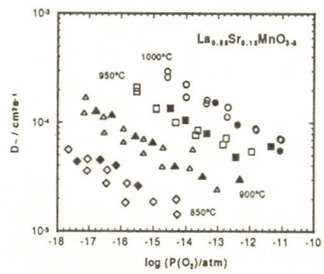


Figure 2. Oxygen chemical diffusion coefficient of $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_{3\pm\delta}$ as a function of oxygen partial pressure. Open and closed symbols are for reduction and oxidation runs, respectively.

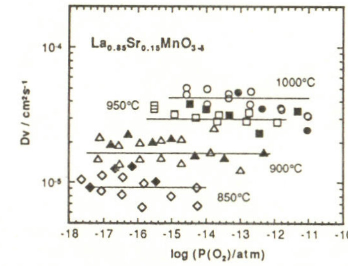


Figure 3. Oxygen vacancy diffusion coefficient of $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_{3\pm\delta}$ as a function of oxygen partial pressure. Open and closed symbols are for reduction and oxidation runs, respectively.

1E12

$La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$の酸素不定比性と熱力学的考察

○金井秀樹，水崎純一郎，田川博章　（横浜国立大学 環境科学研究センター）

Oxygen Nonstoichiometry and Thermodynamic Property of $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$

○Hideki Kanai, Junichiro Mizusaki, Hiroaki Tagawa (Inst. Environm. Sci. Tech., Yokohama Nat. Univ.)

1.緒言　高温超伝導酸化物$La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$は酸素不定比性を持ち超伝導特性に大きな影響を及ぼすことが知られている．しかし，Srドープ量に対する酸素不定比性の変化についてはまだ報告されていない．本研究では$La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$(X = 0, 0.05, 0.10, 0.16, 0.20, 0.30)について微重量熱天秤，クーロン滴定を用いて酸素不定比量δ，及び分解酸素圧を測定した．それらの結果より熱力学的性質のSr添加量依存性について考察した．

2.実験　試料粉末は固相法により合成した．混合粉末は900℃で10時間仮焼した後，更に1000℃で12時間の仮焼を2回行なった．ペレット成型後,1050～1200℃で3時間焼成したものを測定に用いた．$P(O_2)\geqq10^{-5}$atmでの領域は微重量熱天秤，$P(O_2)\leqq10^{-4}$atmでの領域はジルコニア(YSZ)セルを用いたクーロン滴定により400～1000℃の温度範囲で測定を行なった．δの絶対値はヨウ素滴定により決定した．

3.結果と考察　粉末Ｘ線回折より求めた$La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$の結晶構造は，X=0～0.05では斜方晶，X=0.10～0.30では正方晶であった．Fig.1に$La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$の酸素不定比性の酸素分圧依存性を示す．δの絶対値はできるだけδの変化量が小さい温度の$P(O_2)$=1atmにおいて平衡とした試料を急冷し,ヨウ素滴定により求めた． X=0, 0.05では下に凸の曲線であり，X=0の方がδの変化量が大きい．しかし，どちらとも酸素含有量がほぼ4.00において分解している．X=0.10～0.30では上に凸の曲線を示した．Srの含有量が多いほどδの変化量は大きくなることが分かった．この２つの領域はそれぞれ半導体的，金属的な電子状態に対応し，欠陥は格子間酸素，酸素空孔が考えられる． Fig.2にそれぞれの試料の分解酸素圧の温度依存性を示す．X≧0.10の領域ではSrドープ量が増大するにつれ，Cuの平均原子価数が増加し，分解酸素圧は上昇する傾向を示している．一方，X=0, 0.05ではSrドープ量が増えると分解酸素圧は低下する傾向を示した．これらのことから$La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$においてSrドープ量が0.05～0.10の間で熱力学的性質が大きく異なってくることが分かった．

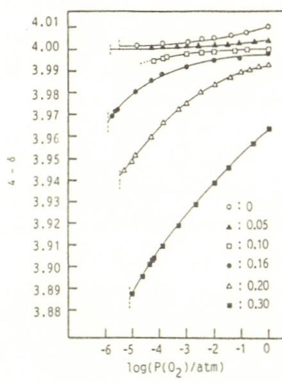


Fig.1 Oxygen Nonstoichiometry Curves of $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ at 900°C

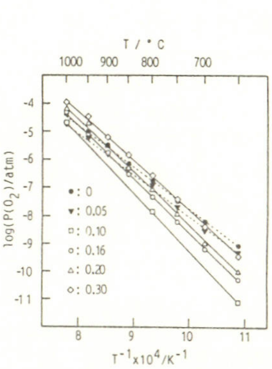


Fig.2 Temperature Dependence of Decomposition $P(O_2)$ of $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$

1E17

反応性イオンプレーティングによるハフニウムホウ化物皮膜の生成

（室蘭工大・工）　○高橋千一郎、佐藤忠夫、嶋影和宜

Formation of HfB_2 Thin Film by Reactive Ion Plating

S. Takahashi, S. Sato and K. Shimakage (Muroran Institute of Technology)

1．目　的

一般に金属ホウ化物は超硬性、耐熱性、耐食性、電気伝導性をはじめ多くの優れた特性を持っているセラミックスとして知られている。その皮膜のCVDやPVDによる生成に関してはチタン、ジルコニウム、タンタルのホウ化物について報告されているがハフニウムホウ化物皮膜の生成についての報告は極めて少ない。

本研究はジボランガス中でハフニウムを電子ビーム蒸発させることにより基板上にハフニウムホウ化物皮膜を生成させせようとするものである。

2．方法

実験にはCVDガス導入系を付属させた電子ビーム蒸発源を持つ高周波励起イオンプレーティング装置を使用した。試料は蒸発物質としてHf、CVDガスとして10%B_2H_6-H_2混合ガスを使用した。基板には軟鋼板、アルミニウム板およびシリコン板を用い耐水研磨紙によって＃1000まで研磨し、その後アセトン脱脂した。

実験操作は、①チャンバー内を10^{-3}Pa台まで排気する。②チャンバー内をArガスによって置換し、その後10^{-3}Pa台まで排気する。この操作を3回繰り返す。③約6PaのArガス圧中で、基板表面をイオンボンバード（基板バイアス-1kV×15min）によりドライエッチする。④チャンバー内を10^{-3}Pa台まで排気する。⑤Hfを電子ビームによって溶融蒸発させる。⑥B_2H_6-H_2混合ガスを導入する。その際、高周波実効投入電力は約15W、基板に印加したバイアス電圧は-0.5kVとした。⑦電子ビームおよび混合ガスを止め、槽内をArガスで置換後、基板を取り出す。⑧生成皮膜のX線回折、SEM観察および電気伝導度の測定を行う。

3．結　果

図は軟鋼基板上に生成した皮膜のX線回折図である。（a）はCVDガス供給速度×時間が30cm^3/min×60minの場合、（b）は45cm^3/min×20minの場合である。（a）の場合にはHfBが（b）の場合にはHfB_2が生成していることがわかる。いまHfの蒸発速度が一定であるので、基板上におけるB_2H_6とHfの供給速度により生成されるホウ化物が変わることがわかる。また生成皮膜は方向性をもって成長していることがわかる。

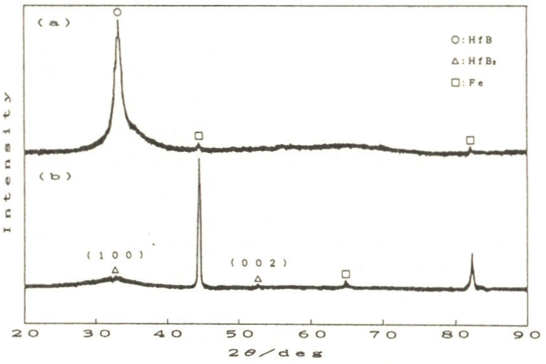


図　生成皮膜のX線回折図形

1E18

希土類ー遷移金属系金属間化合物のプラズマ窒化特性

（阪大工）○町田憲一、山本英二、中本　彰、足立吟也

Plasma Nitriding Characteristics of the Intermetallic Compounds in Rare Earth-Transition Metal Systems

K. Machida, E. Yamamoto, A. Nakamoto, and G. Adachi (Osaka Univ.)

1．$Sm_2Fe_{17}N_x$、$NdFe_{11}TiN_x$等を始めとする希土類系金属間化合物は最近、高いキュリー温度と良好な一軸磁気異方性を示すことから、優れた永久磁石材料として注目されている[1]。しかしながら、通常の熱窒化法では高温で加熱処理を行うため、生成した窒化物がLnNやα-Feへと熱分解する危険性を伴っている。従って、低温でも効率的に窒化できる反応プロセスの確立はこの場合極めて重要となる。そこで本研究では、反応性に富むプラズマ法をこの窒化反応に適用し、反応特性とりわけ窒化開始温度の低減化の可能性について検討を加えた。

2．実験に供したSm_2Fe_{17}および$NdFe_{11}Ti$は、三徳金属工業（株）より提供を受けたもので、使用に先立ちこれらにはアニーリング処理を施した。次に、N_2雰囲気中で70 μm以下まで粉砕後、ガラスセル（図1参照）を用いN_2-H_2（混合比1:2、差動排気下2 Torr）中、150～600℃で数時間プラズマ処理した[2]。得られた試料の窒化状況は、XRD測定および N量の分析結果を基に評価した。

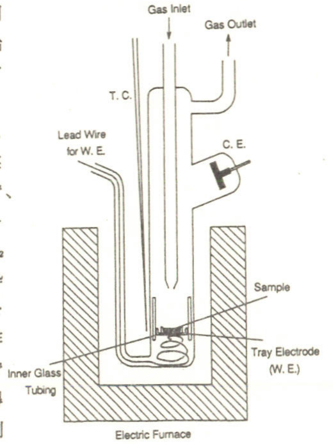


Fig. 1. A glass cell for plasma nitriding.

3．<u>$Sm_2Fe_{17}N_x$</u>　まずSm_2Fe_{17}では150℃付近から$Sm_2Fe_{17}N_x$に基づくピークが出現し始め、原料は300℃、2時間の条件でほとんど単一相の$Sm_2Fe_{17}N_x$へと移行した。図2に300℃でSm_2Fe_{17}を1～4時間プラズマ処理したXRDパターンを、N量の分析結果と共に示す。4時間の処理によりx=2.9付近まで窒素が導入されていることがわかる。

<u>$NdFe_{11}TiN_x$</u>　$NdFe_{11}Ti$では300℃付近で窒化が進行したが、450℃ではNdNとα-Feへの分解反応が併発した。従って、$NdFe_{11}Ti$では300℃前後での処理が$NdFe_{11}TiN_x$の生成に有効であると考えられる。

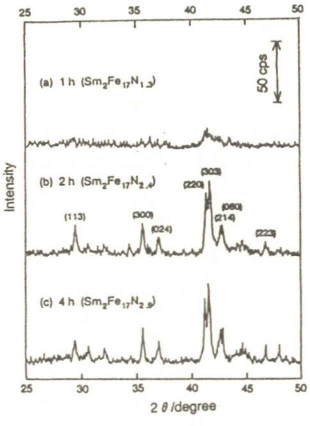


Fig. 2. XRD patterns of Sm2Fe17Nx.

以上より、ここで扱った希土類系金属間化合物は通常の熱窒化温度よりも低い温度で、プラズマ処理により窒化できることが明らかとなったが、これは系内にN^+やNH_x^+のような活性イオン種が生成しているためであると推察される。

1. J. M. D. Coey and H. Sun, J. Mag. Mag. Mater., 87, L251(1990).
2. K. Machida, E. Yamamoto, K. Murase, G. Adachi, M. Taniguchi, and K. Tanaka, Chem. Lett., 1243 (1992).

1E19

$Sm_2Fe_{17}N_x$の焼結と磁化特性

(阪大工、阪大基工*) ○町田憲一、中谷嘉孝、小野寺昭史*、足立吟也

Sintering and Magnetization Property of $Sm_2Fe_{17}N_x$

K. Machida, Y. Nakatani, A. Onodera, and G. Adachi (Osaka Univ.)

1. Coeyらによって報告された$Sm_2Fe_{17}N_x$は、高い最大エネルギー積60.1MGOe(理論値)を持つことから、永久磁石材料として注目されている[1,2]。しかしながら、高温(およそ650℃以上)で$Sm_2Fe_{17}N_x$はSmNとα-Feへ分解することから、これを高温下で焼結することは不可能である[3]。そのためこの化合物の応用は現在、低融点金属等をバインダーとしたボンド磁石にのみ限られており、焼結型バルク磁石としての使用は全く目途が立っていない。そこで本研究では、$Sm_2Fe_{17}N_x$が分解しない比較的低温(600℃以下)で高圧焼結を行い、得られた焼結体のXRD、密度および磁化測定から、その磁性材料としての可能性を評価することを目的としている。

2. 焼結に用いた$Sm_2Fe_{17}N_x$(N=4~5)は、三徳金属工業㈱より提供されたアニーリング処理済みのSm_2Fe_{17}を粉砕後(粒径~70 μm)、NH_3-H_2混合ガス中、450℃で1時間加熱処理することにより合成した。得られた$Sm_2Fe_{17}N_x$は更に粉砕後(粒径~15μm)、6-8式アンビル型高圧発生装置(阪大基礎工所有)を用い、3GPa、550℃で30分間加圧処理した。冷却後除圧された試料は、XRDおよび密度測定、ガラス研削試験、磁化測定、等々に供された。

3. 得られた焼結体は硬く焼きしまっており、ガラス研削試験においてガラスに傷がつくなど十分な硬度をもつことがわかった。図1に$Sm_2Fe_{17}N_x$の加圧処理前後のXRDパターンを示す。図より両者のパターンが酷似していること、および加圧後の試料の回折パターンにSmNとα-Feに帰属されるピークが全く観察されないことなどから、$Sm_2Fe_{17}N_x$は加圧処理条件下では分解しないことがわかった。このことより、ここで得られた$Sm_2Fe_{17}N_x$焼結体は十分焼結型の永久磁石として使用に耐え得るものと考えられる。しかしながら、加圧処理後の回折パターンが相対的に高角度側へシフトしていることから、結晶格子が縮小していることがわかる。さらに、密度測定の結果(7.77 gcm^{-3})は高圧処理に伴い密度が増大する傾向を示し、XRDの結果とこの結果と併せると、処理に伴い若干の余分な窒素が格子より抜け出ている可能性が示唆された。

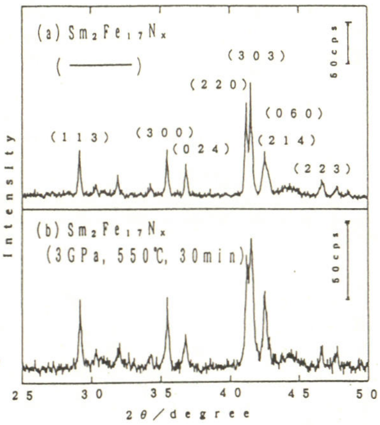


Fig.1 XRD patterns of $Sm_2Fe_{17}N_x$.

一方磁化特性に関しては現在、単磁区化した試料について検討中である。

1. J. M. D. Coey and H. Sun., J. Mag. Mag. Mater., 87 (1990) L251
2. K. Kobayashiら, 希土類, No.19 (1991) 31.
3. Y. Otani et al., J. Appl. Phys., 69, (1991) 5584.

1E20

酸化タングステンおよび酸化モリブデン電極の構造変化とエレクトロクロミズム特性

(北大触媒化学研究センター、阪大工*) ○延与三知夫、町田憲一*

Structure Modification and Electrochromic Property of WO_3 and MoO_3 Electrodes

M.Enyo and K.Machida* (Hokkaido Univ., Osaka Univ.*)

1. WO_3、MoO_3およびこれらの水和物は、有用なエレクトロクロミズム特性を示すことから、表示材料として盛んに研究が行われてきた。その結果、これまでに幾つかの着色機構が提案されているが、着脱色時の応答速度は電極の作製方法、すなわち電極内部に含まれる水分量や多孔性等によって著しく影響を受けることが明かとなっている。そこで本研究では、In Situ X線回折(XRD)法に基づいて電極の構造特性を明かにし[1,2]、構造とエレクトロクロミズム特性との関連について検討を加えた。

2. WO_3およびMoO_3の焼結膜電極は、これらの粉末のスラリーを厚さ約0.5 mmまで白金ネット基板に塗り、大気中、973~1173Kで10時間焼結することにより作製した。また、WおよびMoの陽極酸化膜(厚さ数百nm)は、板状試料を酸性溶液中、1~2 Vで1~15時間陽極酸化することにより得た。一方、Wの金属薄膜から出発した陽極酸化膜は、Ta基板上にスパッタ法で形成させた金属W膜(厚さ約200 nm)を、W板と同様の条件で陽極酸化することにより作製した。次に、既報の方法[1,2]に従い、シリンジ型の電解セルを用いて分極下でXRD測定を行った。なお分極は、0.5M H_2SO_4中、Ar雰囲気下室温で行ない、その際の電極電位は水素電極のそれを基準とした。

3. <u>WO_3系電極</u> WO_3焼結膜電極は-0.4 V以下の電位で良好なエレクトロクロミズム特性を示したが、着脱色の応答は著しく遅かった。XRDパターンには、-0.3V、2時間の分極により斜方晶のH_xWO_3(x~0.1)に基づくピークが出現した。また、金属W膜の陽極酸化膜電極にも同様に着脱色に伴いXRDパターンに変化が見られた。すなわち-0.3V、30分の分極によりH_xWO_3相が、さらに5時間の分極で立方晶のH_xWO_3相(x~0.5)が生成した(図1参照)。一方、W板上に形成させた陽極酸化膜は着脱色の応答が速く、良好なエレクトロクロミズム特性を示した。しかしながら構造はWO_3・$2H_2O$のままであり、着脱色に伴う何等の構造変化も見られなかった。

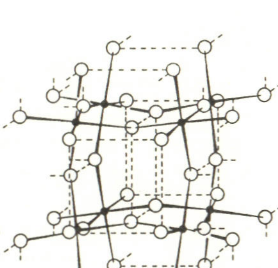


Fig.1. Crystal structure of H_xWO_3(x~0.5).

<u>MoO_3系電極</u> MoO_3焼結膜電極でもエレクトロクロミズム特性が見られ、着色は図2に示すようにMoO_6ユニットの層間に水素が挿入されることにより進行することが、XRD測定から明かとなった。

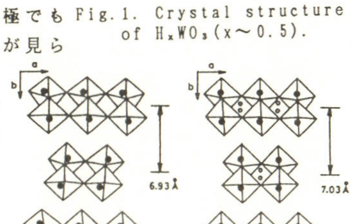


Fig.2. Layered structure of MoO_3 and H_xMoO_3.

以上より、WO_3およびMoO_3系電極のエレクトロクロミズム特性は、電極の構造特性と密接に関係することが明かとなった。

1)K.Machida and M.Enyo, J.Electrochem. Soc., 167, 1169(1990).
2)延与, 町田, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 印刷中(1992).

1E21 # 過酸化ポリタンタル酸固体電解質／ＥＣ複合膜の特性

（東大生研）○曽根理嗣、岸本昭、工藤徹一

Solid proton conductor derived from peroxo-polytantalic acid and its application to EC device

Y. Sone, A. Kishimoto and T. Kudo (Inst. of Ind. Sci., Univ. of Tokyo)

［目的］われわれはこれまで、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、並びにこれと組み合わせるプロトン伝導体を作製しそれぞれの基本物性について検討してきた。後者としては既に、過酸化ポリタンタル酸（Ｔａ－ＩＰＡ）溶液から調製される非晶質酸化物圧粉体および薄膜が、温度・湿度に対する依存性の小さいプロトン伝導特性有する事を報告している。[1)]

本研究では更に、このＴａ－ＩＰＡ溶液から回転塗布法により薄膜を作製しその物性評価とともに、WO_3ＥＣ発色膜と複合化した全固体型ＥＣＤの電気特性を評価したので報告する。

［方法］Ｔａ－ＩＰＡ溶液は、Ｔａアルコキシドを過酸化水素水と反応させることにより得られる。これをロータリーエバポレーターを用いゲル化直前まで濃縮後、回転塗布法により膜厚約０．１μｍの非晶質薄膜を作製し、赤外吸収スペクトルによる物性評価、WO_3との複合膜の電気特性評価を行った。

［結果］本薄膜単身について既に行った検討から、膜中におけるプロトン伝導は膜中に存在するタンタルオキサイドのクラスターを水素結合により架橋している水分子の回転によるものであり、導電率が湿度に影響を受けない一方、加熱処理によりこの水分子が脱離する事により導電率が若干低下する事が確認される（図１）。ここで更に、

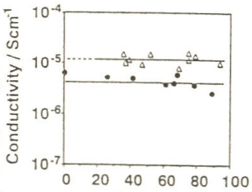


Fig.1 R.H. dependence of conductivity
▵ As prepared sample
• 80°C annealed sample

シリコンウエハ上Ｔａ－ＩＰＡ回転塗布膜を作製し、熱処理直後赤外吸収スペクトルを測定した（図２）。加熱処理温度の増加とともにν（Ｏ－Ｈ）・δ（Ｏ－Ｈ）の吸収強度は減少するが、これを湿度６７％雰囲気下に放置後再び同様の測定を行ったところ吸収強度はほとんど変化しないことが確認された。このことから加熱処理により一旦薄膜から脱離した水分子が大気中から再びクラスター間に取り込まれないために、導電率は湿度にほとんど影響を受けていないものと考えられる。また更に、ＩＴＯガラス上Ｔａ－ＩＰＡ溶液から薄膜を作製、これを真空蒸着法によりＩＴＯガラス上に作製した酸化タングステンＥＣ発色膜と圧着複合化し、全固体型ＥＣＤを作製した。薄膜同士を圧着した場合の界面における均質性を高めるため、ゲル状Ｔａ－ＩＰＡをペーストとしてはさみ、更に加熱処理により余分な水分の除去を行った。このサンプルを用い、定電圧印加時のWO_3膜における還元電流特性についても検討報告する。

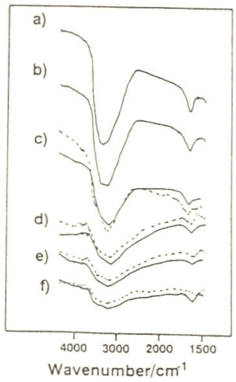


Fig.2 Infrared spectra of $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ annealed at several temperature ;a)as prep.,b)40°C,c)80°C,d)120°C, e)160°C,f)200°C
—— ;as anealed sample
---- ;R.H.=67%

1) A. Kishimoto et al., Solid State Ionics, in press.

1E22 $(AgI)_x(AgNO_3)_{1-x}$系の融体及びガラス状態の電気的，熱的性質

（北大・理）　○宮内　太郎　河村　純一

Electrical and Thermal Properties of Liquid and Glassy $(AgI)_x(AgNO_3)_{1-x}$ System

T. Miyauchi, J. Kawamura (Hokkaido Univ.)

1.目的

$AgI\text{-}Ag_2O\text{-}M_xO_y$で表される系のガラスは，高イオン伝導性ガラスとして知られている．本研究では従来ガラス化しないとされていた$AgI\text{-}AgNO_3$系において，新たにガラス化領域を見い出した。ネットワーク構造をとらないとされている硝酸イオンによるガラス形成は興味深いところである。ガラス状態及び溶融塩における電気伝導度を測定し、それらの結果をネットワーク構造をとる$AgI\text{-}AgPO_3$系と比較し検討する。

2.方法

所定量のAgIと$AgNO_3$をメノウ乳鉢で混合、粉砕しガラス管に入れ融解後、液体窒素で急冷することにより試料を作成した。

電気伝導度測定の試料は、溶融塩を測定セルに流し込み、液体窒素で急冷し作成したものを用いた。１kHzの交流ブリッジを用いて測定を行ない、その値をbulk試料の直流伝導度とした。

3.結果

ガラス化領域を図１にガラス転移温度（Tg）を図２に示す。この系のガラスはリン酸系のガラスに比較して著しくガラス化領域が狭く、また Tg も低くなっている。これは両者のガラス構造の相違に基づいていると考えられる。

次に図３に伝導度の組成依存性を示した．伝導度は、AgI濃度の増加に従って増加する傾向にある。また同じAgI濃度のガラス状態の試料を結晶化させた試料と比較すると伝導度は２桁程度高い値を示している。

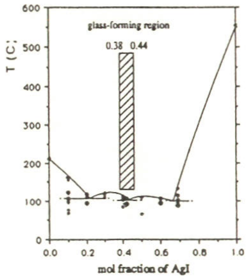


図１

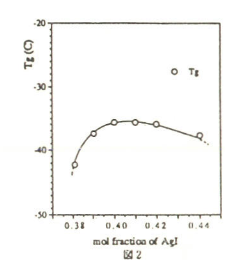


図２

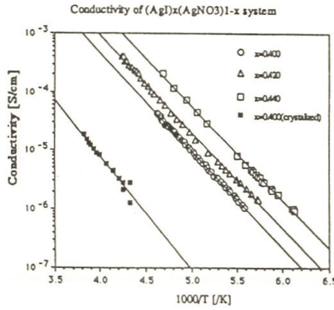


図３

1E23　有機物を含む銅イオン伝導ガラスの合成と電気的性質

（北大・理）　○馬場　肇，河村　純一，中村　義男

Preparation and electrical properties of Cu^+ conducting glasses containing organic compounds

○H.Baba,J.Kawamura,Y.Nakamura(Hokkaido Univ.)

１，目的

従来報告されている高イオン性伝導ガラスは、金属ハロゲン化物と酸化物から構成されている。これに対し最近桧山・河村らは、ＡｇＩとアルキルアンモニウム塩からなる無機有機混合型の新しい高イオン伝導ガラスを合成した。しかしながらCu^+イオン伝導性の有機無機混合型高イオン伝導ガラスについては全く報告がない。

Cu^+イオンは、Ag^+イオンと同じd^{10}の電子配置を持つのにも関わらずイオン半径がAg^+イオンより小さいため、より高い伝導度が期待される。またＣｕ系イオン伝導ガラスは、正孔による電子伝導の寄与も期待され、非常に興味深い。

本研究では、ＣｕＩをベースにＣｕ系においても有機物 Tetramethylammonium Iodide （ＴＭＡＩ）とTetraethylammonium Iodide（ＴＥＡＩ）を含む高イオン伝導ガラスの作製に成功したので、そのガラス化領域、ガラス転移温度（Ｔｇ）、電気伝導度について報告する。

２，方法

市販のＣｕＩ，ＴＭＡＩ，ＴＥＡＩを所定量混ぜ合わし、試料の酸化・分解を防ぐため窒素雰囲気中２００～２５０℃で融解させた。これを液体窒素で冷やしたステンレス板で挟み、急冷して試料を得た。得られた試料はＸ線回折とＤＳＣでガラスであることを確認した。また電気伝導度の測定には、ガラスを瑪瑙乳鉢で粉砕し、真空に引きながらペレットに加圧成形したものを用いた。銅を蒸着して電極とし、複素インピーダンス法により周波数（４０Ｈｚ～１００ｋＨｚ）、温度（－８０℃～４０℃）の範囲で伝導度の測定を行った。

３，結果

図１にこの系のガラス化領域を、表１にガラス転移温度（Ｔｇ）を示す。ガラス化領域は、ＴＭＡＩ，ＴＥＡＩのｍｏｌ比に関係なくＣｕＩのｍｏｌ比０．７５付近の狭い範囲に存在する。また表１に示すように、ＴｇはＴＭＡＩ／ＴＥＡＩの組成比の増加とともに上昇している。この変化は、TMA^-イオンと$TEAI^-$イオンの表面電荷密度の違いによるものと考えられる。

図２には、電気伝導度の測定結果を示す。伝導度はアレニウスの式によく従い室温においては、10^{-4}～10^{-5} Scm^{-1}の伝導度を示す。この値は、ＡｇＩ系のガラス（ＡｇＩ－ＴＭＡＩ－ＴＥＡＩ）が示す伝導度よりも低い値である。

CuI-TMAI-TEAI	75:20:5	75:15:10	75:10:15	75:5:20
ガラス転移温度(Tg)	61	49	38	32

表1 CuI-TMAI-TEAI系のガラス転移温度

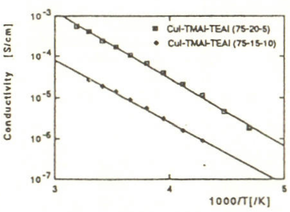


図2 CuI-TMAI-TEAI系の電気伝導度

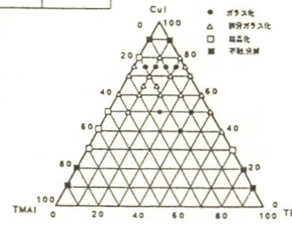


図1 CuI-TMAI-TEAI系におけるガラス化領域

1E24　ＺｎＯ系非直線抵抗体の導電性

一ノ瀬 昇、渡辺正満（早稲田大学 理工学部）

Electrical Conductivity in ZnO Nonlinear Resistors

Noboru Ichinose and Masamitsu Watanabe (Waseda University)

１．目的

ZnOにPr、Coの酸化物を添加すると、電圧に対して非線形な抵抗体（バリスタ）となる。その非オーム性伝導は粒界に存在する二重ショットキー障壁に起因していると言われ、粒界に電子捕獲中心（界面準位）が形成されることによりその障壁が生成される。第三成分としてCoを添加していくと非オーム性は著しく変化する。これは、Coが界面準位や二重ショットキー障壁に影響を与えるためであると考えられる。そこで、本研究では粒界に存在する界面準位を等温状態で容量の過渡変化を測定するICTSにより評価し、Coの添加効果について考察する。

２．方法

出発原料としてZnO、Pr_6O_{11}、CoOを用い全ての試料にPr_6O_{11}を0.5mol%、CoOを0～5mol%（1mol%おき）、残りをZnOという組成とした。原料を混合し、空気中700℃で１時間仮焼後、粉砕、造粒し18mmφのディスク状に成形した。焼成は空気中1300℃で2時間行った。その後、表面酸化層の影響を取り除くため両面を研磨し、電極として比較的オーミックなコンタクトの得られるIn-Ga合金を塗布した。直流V-I特性、抵抗率の温度特性の測定には直流二端子法を用い、C-V特性の測定はインピーダンスアナライザーにより行った。ICTS測定はクライオスタットで等温状態をつくり、インピーダンスアナライザーで容量の過渡変化を測定した。測定周波数は1MHz、印加電圧は35Vとした。

３．結果

CoOを添加していない試料はオーミック伝導を示した。このことから、この試料において粒界に二重ショットキー障壁が存在していないと考えられる。しかし、インピーダンス解析を行った結果、粒界層が存在しており、1kΩ程度の抵抗を持っていることがわかった。一方、CoOを添加した試料は全て非オーミック伝導を示し、CoO添加量が増えるにつれて非線形性は顕著となった。特に、CoO 4,5mol%の試料についてはプレブレークダウン領域を区別することが出来る。非直線係数α（1～10mA/cm²間）とthreshold 電圧V_{1mA}を求め図1に示す。α、V_{1mA}のどちらもCoO添加量に対して同様の増加傾向を示す。これらの結果から、Co添加が非オーミック伝導を発現させる１つの要因となっており、また、Coの添加量により試料の特性が異なることからCoが粒界現象である非オーミック伝導に寄与していると考えられる。

オーミック領域における抵抗率のアレニウスプロットから障壁高さを、C-V特性からドナー密度を算出し図2に示す。障壁高さはαのような増加をせずCoO 3mol%まで増加していくが、CoO 4,5mol%では若干減少傾向を示す。障壁高さが4,5mol%で減少するにもかかわらず非線形性が向上することから、二重ショットキー障壁の高さだけでなくその安定性も重要であると考えられる。一方、ドナー密度はCoO添加量に対して単調に減少している。この減少はドナーである格子間亜鉛が酸化されることによるものであり、Co添加量が増加するにつれて酸化が促進されるのではないかと考えられる。

以上の結果およびICTSの結果などから、Co 添加による非線形性の変化は界面準位に着目すると界面準位密度、分布、エネルギー位置という３つのパラメーターの変化に起因していると考えられる。また、それに伴って粒界の二重ショットキー障壁の高さや安定性も変わってくると思われる。さらに、障壁高さが低下しているにもかかわらず非線形性が向上するCoO 4,5mol%では、界面準位がそのエネルギー位置で安定化することにより、二重ショットキー障壁が安定化いているものと思われ、その安定化にCoが寄与していると考えられる。

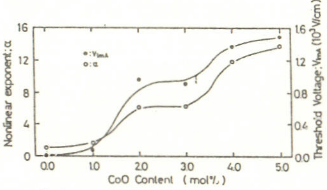


Fig.1 CoO content dependence of nonlinear exponent α, and threshold voltage V_{1mA}.

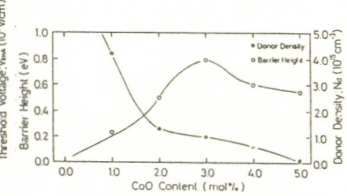


Fig.2 CoO content dependence of barrier height, and donor density.

1E25

SnO_2の光学バンドギャップの粒子径依存性

長崎大学工学部　○寺岡靖剛・菖蒲悟司・鹿川修一

Dependence of Optical Band-gap of SnO_2 on Crystallite Size

Y. Teraoka, S. Shobu, S. Kagawa (Nagasaki Univ.)

1. 目 的　近年，量子サイズ効果との関連で半導体(微粒子)の物性，反応性などの粒子径依存性に関する研究が活発に行なわれている。本研究では代表的な半導性酸化物でありながら報告例のほとんどないSnO_2粉体について，粉体状態で測定可能な拡散反射紫外可視分光法(DRS)により光学バンドギャップ(Eg)を測定し，その粒子径依存性を調べた。

2. 方 法　SnO_2粉体は，含水および無水四塩化スズ，金属スズから常法により得られるスズ酸(含水酸化スズ)を109°Cで乾燥させた(100°C焼成とする)後，空気中，200~900°Cで4時間焼成して得た。DRS測定には積分球付属装置を備えた島津UV-3100を用い，Egは基礎吸収部分を $[F(R_\infty)h\nu]^{2/3} \propto h\nu - Eg$ の式を用いて解析して求めた。ここで$F(R_\infty)$は吸光度に相当するKubelka-Munk関数，$h\nu$は光のエネルギーである。

3. 結 果　100°C以上で焼成したいずれの粉体もSnO_2(ルチル)に帰属され，(110)，(101)，(211)のX線回折ピークの半値幅からSherrerの式により得られる値を平均して平均粒子径(d_{av})を求めた。d_{av}は焼成温度300°C以下ではほぼ一定で，それ以上では焼成温度の上昇とともに単調に増大していき，焼成温度によりSnO_2の粒子径を2~36nmの間で変えることができた。図1にSnO_2粉体のEgをd_{av}に対してプロットした。多少のばらつきはあるものの出発原料に依らずほぼ一本の相関線で表わされ，Egはd_{av}が増大するに従い，d_{av}<5nmでは減少，5nm<d_{av}<20nmでは増加，d_{av}>20nmでは一定になるという複雑な挙動を示した。d_{av}>20nmでのEg(約3.6eV)は，単結晶(バルク)で報告されている値と一致することより，SnO_2粉体の電子(バンド)構造は粒子径が20nm以上になると単結晶と同様とみなしてよいと言える。量子サイズ効果の理論では，粒子径がある値より小さくなるとEgが急増するという単調な依存性を示す。d_{av}の減少とともにEgが急増するd_{av}<5nmの範囲では量子サイズ効果の発現が示唆されるが，Egが極小値をとるd_{av}<20nmでの複雑な挙動は量子サイズ効果のみでは説明できない新しい知見である。この原因としては，粒子内の電子濃度の影響，表面準位の影響，格子歪みの影響などが考えられ，今後明らかにしていく予定である。

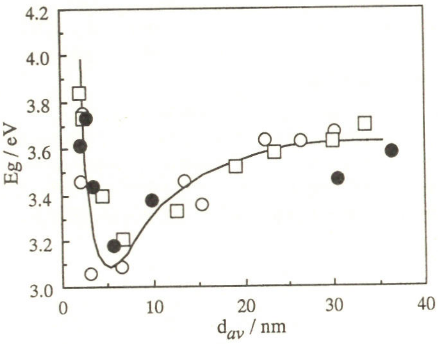


図1　SnO_2の光学バンドギャップ(Eg)の粒子径(d_{av})依存性.
SnO_2 prepared from (○) $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, (●) $SnCl_4$, and (□) Sn

1E26

熱緩和に伴う金属微粒子の固相分散

（神戸大学工学部）○出来成人、矢野哲也、梶並昭彦、金治幸雄（三ッ星ベルト㈱）野口　徹、山口良雄

Solid Phase Dispersion of Ultrafine Metal Particle through Thermal Relaxation

S. Deki*, T. Yano*, A. Kajinami*, Y. Kanaji*,T.Noguchi**,Y.Yamaguchi**(*Kobe University, **Mitsubosi Belting Ltd.*)

1）近年、サブミクロン以下の金属超微粒子が量子サイズ効果をはじめ種々のバルク金属とは異なった特異な物性を示すことから注目を集めている。[1),2)] それら金属微粒子の分散・調製法は多くの研究者により種々の方法が研究、提案されている。演者らは、熱緩和過程を用いて固相状態で容易に金属微粒子を高分子マトリックス中に均一に分散させる方法（ＲＡＤ法）を見い出し報告してきた。[3)] この方法は、マトリックス高分子が流動点以下の固体状態で分散移行する現象としても興味ある。

2）マトリックス高分子としては、nylon11を主として用いた。マトリックスの調製は、通常の真空蒸着装置を用いてガラス基板上に蒸着薄膜として作成する方法と、窒素雰囲気下400℃で溶融したのち、-30～-60℃に冷却した銅板上に落下超急冷するスプラット法により非晶質化する方法を用いた。この様にして調製した高分子層上にAu,Cuもしくは他の金属膜層を真空蒸着した。得られた２層積層体を加熱することにより高分子マトリックス中に金属超微粒子を均一分散させた。分散状態を検討するため,得られた試料について薄膜Ｘ線回折、可視吸収スペクトル測定、ＳＥＭ・ＴＥＭ観察を行った。分散過程は、蒸着金属表面の電気伝導度の温度変化を測定することにより検討した。ＤＳＣを用いて熱分析測定も行なった。

3）積層体を加熱すると、当初、特有の金属光沢を示していた表面は、120℃付近より急激に金属光沢を失い、Auの場合は濃い赤紫色、Cuの場合は黄緑色へと変色し、水溶液コロイドと同様の吸収スペクトル色を示した。温度を連続的に変化させ電気伝導度を測定した結果、100℃付近より急激に減少し、この温度付近より金属の連続膜の破壊が生じ、分散が開始していることが明かとなった。Ｘ線回折の結果、Au積層系では分散化に伴う結晶子サイズの減少を示す回折線の線幅の増大が認られた。Cu積層系では分散後、金属Cuの回折線強度の減少とCu_2Oの回折線の増大が認められ、分散微粒化に伴い表面積が増大し空気酸化を受けたものと思われる。ＴＥＭ観察により数～10nmの超微粒子として分散していることが明かとなった。この分散開始の温度から下地高分子の結晶化が生じており、マトリックス高分子の結晶化過程と分散が深く関わっていることが見いだされた。同様の方法にて調製したマトリックス高分子を一旦熱処理を加え結晶化した後、金属を蒸着し再度加熱処理を加えても分散は生じず、また、容易に結晶化する他の高分子でも分散は生じなかった。

以上のようにこの分散過程は、蒸着もしくは急冷により調製した下地の*metastable*な非晶質高分子の結晶化への熱緩和に対応しており、この過程が分散の駆動力となっている興味ある現象である。

参考文献

1)J.Buttet, R. Car and c. W. Myles, *Phys. Rev.*,**B26**(1982),2414

2)S. C. Davis and K. J. Klabunde, *Chem. Rev.*, **B2**(1982), 153

3)T. Noguchi, S.Deki *et.al.*, *J.Mater. Sci. Lett.* **10**(1991) 477, **10**(1991) 648, **11**(1992) 797 など

特2E01

イオン導電性セラミックスの研究動向

名古屋大学工学部　　岩　原　弘　育

Recent Trends in the Study on Ion Conducting Ceramics

Hiroyasu Iwahara · School of Engineering, Nagoya University

１．はじめに

イオン導電性固体材料を対象とした研究や技術開発はますます盛んになってきている。それらのうち、高分子材料のようなやわらかい固体を除けば殆どのものがセラミックの形態で取り扱われている。昨年カナダで開催された第８回固体イオニクス国際会議では Ceramic Electrolytes と Ceramic Electrolyte Reaction というセッションが初めて設けられた。ここで取り上げられたのはジルコニア類、βアルミナ類、ナシコン類などの酸化物焼結体で、ハロゲン化物・硫化物系の銀・銅イオン導電体やガラス系固体電解質は除外されていた。このセラミックスの定義はあまりにも狭いが、ガラス系のセッションが別に設けられていたことと、'セラミックス' が機械的にも熱的にも強固な構造材料を意味するという従来からの考えから、このような狭い範囲に限定されていたのであろう。本講でもイオン導電性セラミックスの定義をこのように狭くとって、その基礎研究と応用研究についての最近の動向を導電イオン種別に概説する。

２．アルカリおよびアルカリ土類イオン導電体

リチウムイオン導電体として、 Li_2SO_4 や Li_4SiO_4などを母体とした酸素酸塩や網目状またはトンネル状縮合酸素酸塩系の新しい固体電解質の合成が試みられている。また、層状化合物へのリチウムのインターカレーションについてはリチウム電池の活物質（セラミックではないが）としての観点から盛んに研究されている。

新しいナトリウムイオン導電体を合成する研究は少なくなったが、ナシコンやβアルミナ類の導電機構やイオン交換についての研究は相変わらず多い。後者については、各種アルカリ土類や希土類カチオンとのイオン交換がよく研究されている。応用面では、我が国で Na-βアルミナセラミックス管を固体電解質として利用した1000kW規模のナトリウム－イオウ二次電池集合体が開発され、昨年、電力貯蔵用装置としての実地テストに成功した。

３．プロトン導電体

近年とみに研究件数が増えてきた。ヘテロポリ酸系やアンチモン酸系のような室温型導電体の研究も多いが、最近では高温で使用できる酸化物セラミック系へと研究の中心が移ってきた感がある。演者らの見いだした $SrCeO_3$ 系や $BaCeO_3$ 系ペロブスカイト型酸化物セラミックスプロトン導電体の研究が欧米や中国でも盛んに行われるようになってきた。これは、高温で各種の応用の可能性のあること、プロトンの存在様式と導電挙動が従来の固体電解質とはかなり異なること、などの興味によるものであろう。

４．酸化物イオン導電体

導電率の高さと実験のしやすさから酸化ビスマス系の研究も盛んであるが、実用的に重要な安定化ジルコニアに関する研究が圧倒的に多い。ただし、その酸化物イオン導電率の改良や導電機構に関してほぼ研究し尽くされた感がある。今日、主流をなしているのは、多孔質電極上への各種手法による緻密薄膜の作製や、高温における機械的、化学的耐久性の向上など実用的観点からの研究である。これは、既に実用化されている各種の酸素センサの改良や、本格化してきた高温燃料電池の開発研究からの要求によるものである。

５．混合導電体

イオンと電子が同時に導電にあずかる混合導電体は電池の活物質や ECD材料あるいは固体電解質燃料電池の空気極材やガス分離用隔壁として利用できるので、近年、その研究件数が急速に増えてきた。導電イオン種としては、Ag^+、Cu^+、Li^+、O^{2-}などであるが、リチウム電池陽極活物質として有効なリチウム系インターカレーション化合物と高温型燃料電池用空気極材料として有望なマンガンやコバルトを含むペロブスカイト型酸化物系の研究が盛んである。

特2E04

酸素センサへの応用

(㈱豊田中央研究所)　佐治啓市

Application for Oxygen Sensor

Keiichi SAJI (Toyota Central Research and Development Labs., Inc.)

1．はじめに　ジルコニア固体電解質の酸素ポンプ作用を利用した種々の型の酸素センサ開発が活発になっている。これらの内、限界電流式酸素センサは、検出特性が直線的で構造が単純なことから燃焼制御だけでなく計測などへの広い応用が考えられる。限界電流式センサでは、検出範囲を広くするため固体電解質部分の低抵抗化が、また、センサ加熱電力を低減するため素子の小型化が望まれる。これらには、固体電解質の薄膜化が有効と考えられる。そこで、ジルコニアの薄膜化を検討した。また、薄膜ジルコニア固体電解質を用いた限界電流式酸素センサを開発した。

2．ジルコニア固体電解質の薄膜化　RFスパッタリング装置を用いて8mol%Y_2O_3-ZrO_2の組成の薄膜をアルミナ焼結体基板上に形成した。スパッタ成膜したままの薄膜のX線回折ピークは、若干の広がりを示したが、大気中熱処理により焼結体に似たシャープな回折ピークとなった[1)]。従って、この方法により焼結体とほぼ同様の結晶構造を持つジルコニア固体電解質が得られると考えられる。

3．薄膜限界電流式酸素センサの開発　多孔質アルミナ基板上に、薄膜状の白金陰極、ジルコニア固体電解質、白金陽極を順次スパッタリングによって積層して限界電流式酸素センサを構成した。さらに、白金ヒータも、基板裏面に同様に形成した。このセンサでは、多孔質基板がガス拡散律速体として作用する。センサ構造を図１に示す[2)]。このセンサでは、０～数十％の酸素濃度検出範囲と１秒以下の高速応答および高い安定性が得られた[3)]。

一方、センサの薄膜化により、基板上での他の薄膜センサとの組み合せが容易になる。酸化物半導体抵抗変化式酸素センサと組み合わせた空燃比センサの例を図２に示す[4)]。

4．まとめ　ジルコニア固体電解質の薄膜化によって、小型で検出範囲が広く、低消費電力の酸素センサが製作可能になった。このセンサは、ボイラの燃焼制御センサ、自動車空燃比センサなどへの応用が、今後期待される。

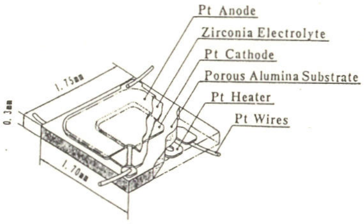


Fig.1 Structure of thin-film limiting current-type zirconia oxygen sensor

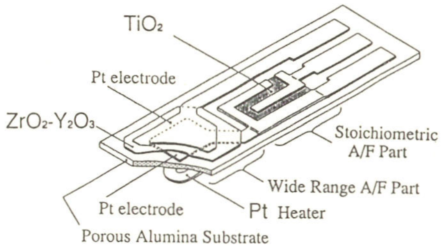


Fig.2 Structure of thin-film air-fuel ratio sensor

文献

1)高橋、佐治、近藤、武内、五十嵐、電子情報通信学会研究会資料 ED86-163, 1987.

2)H.Kondo, K.Saji, H.Takahashi, T.Takeuchi, I.Igarashi, Proc. 6th Sensor Symposium, 1986, p.251.

3)K.Saji, H.Kondo, H.Takahashi, H.Futata, K.Angata, T.Suzuki, 4th Int. Meeting on Chemical Sensors, 3P15, Sep.13-17,1992.

4)H.Kondo, K.Saji, H.Takahashi, M.Takeuchi, Technical Digest of 9th Sensor Symposium, 1990, p.213.

特2E07　　イオン導電性セラミックスの湿度センサへの応用

（東理大理工）　伊藤　滋、小浦延幸

Application of Ionic Conductors to Humidity Sensors

Shigeru Ito and Nobuyuki Koura　(Sci. Univ. of Tokyo)

1．緒言

イオン導電性セラミックスを用いる湿度センサは、電気化学セル型のものと抵抗変化型のものの２種類に分けられる。前者は主にプロトン伝導を利用するため、比較的高温で作動するのに対し、後者は常温付近の低温で作動する。抵抗変化型湿度センサの乾湿機構として、一般的なセラミックスを用いたものでは、表面吸着した水中のプロトンの伝導を利用するもの、水の吸着により半導体化が起こり伝導度が変化するものが知られている[1]。しかしながら、イオン伝導体を用いた場合には、詳しい乾湿機構は明らかになっていない。

本稿では、イオン導電性セラミックスを用いた湿度センサについて、まず電気化学セルを用いたものについて述べ、ついで抵抗変化型の例として、演者らが現在研究しているβ－アルミナ型のβ－Fe_2O_3を用いた湿度センサの乾湿機構について考察する。

2．電気化学セル型湿度センサ

水蒸気分圧の異なる２つの空間をプロトン伝導体で仕切ると、伝導体の両方の界面の間には濃淡電池の原理により、次式で表される起電力 Eが生ずる（但し両側の酸素分圧が等しい場合）。

$$E=(RT/2F)\ \ln\ (P^{I}_{H_2O}/P^{II}_{H_2O}) \qquad (1)$$

この式より、どちらかの水の分圧がわかっていれば、起電力 E と温度 T を測定することにより、他の側の分圧を求めることができる。(1)式より起電力の絶対値は $P^{I}_{H_2O}$と$P^{II}_{H_2O}$の差が大きいほど大きくなるので、低圧まで精度よく湿度を測定することができる。

この型の湿度センサに用いるプロトン伝導体としては、作動温度で化学的に安定であること、プロトン伝導度が高く、電子伝導性が小さいこと、機械的強度に優れていること、が挙げられる。

Greenblatt ら[2]は、水蒸気の存在下でプロトン伝導体となるβ-$Ca(PO_3)_2$を用いてセルを組立て、578~776℃の高温でほぼ(1)式の理論値と一致した値を得ている（測定水蒸気範囲：4~200 Torr、参照水蒸気圧：4.9 Torr）。さらに応答性も、蒸気圧を 23.8→7.1 Torr へと変化させたとき、30秒以内と優れている。

岩原ら[3]は $SrCeO_3$、$BaCeO_3$、$CaZrO_3$、$SrZrO_3$ の系のペロブスカイト型酸化物が 300℃以上の高温でも安定で良好なプロトン導電性を示すことから、これらの系の化合物を用いた湿度センサを作製した。650~950℃の高温範囲で測定された起電力は水蒸気圧に応じて安定しており、応答速度も早いものであった。

上述のセルとは異なり、八木ら[4]は限界電流式酸素センサを応用した高温用の湿度センサの開発を行なっている。この湿度センサにおいては、高温雰囲気で水蒸気を電気分解し、発生した酸素量に対して限界電流を測定している。センサ素子温度を 500℃とした場合、20~300℃で水蒸気圧 0~500 Torr の広い範囲で湿度を検出できる。さらに、10000 時間の連続駆動においても経時変化は少なく、寿命の点をとっても実用レベルに達している。

3．抵抗変化型湿度センサー

イオン導電性セラミックスを抵抗変化型の湿度センサーに用いるという試みは、NASICONやβ-アルミナをはじめとしていくつかの物質についてなされてきた[5]。演者らはK^+イオンのイオン伝導体であるβ－アルミナ型の化合物 K^+-β-Fe_2O_3の乾湿特性について研究してきた。この物質は松浦ら[6]によって湿度センサとして使用可能であることが見いだされたものである。演者らの実験[7]によると、このセンサは 0~80％の相対湿度に対して10^7~10^2 Ωのインピーダンス変化を示す（温度：２５～８０℃）。加えて、K^+イオンをNa^+、NH_4^+、Rb^+、Cs^+イオンで置換することにより、インピーダンスの湿度依存性を変化させることができる。この物質の乾湿機構を調べるため、K^+-β-Fe_2O_3中のK^+イオンをヨウ素により溶出させて乾湿特性を測定した。図１に示すように、溶出率が 3.2％までは乾湿特性の低下は見られなかったが、溶出率が増大するにつれて乾湿特性は低下し、溶出率 10％では乾湿特性を全く示さなくなった。このとき、試料の表面状態、およびＸ線回折パターンは溶出前と変化なかった。したがって、少なくともβ-Fe_2O_3においては、焼結体が多孔質であるということよりも、アルカリイオンが乾湿機構に大きく関与していることが考えられる。このアルカリイオンの作用として、β-Fe_2O_3 の表面に水が吸着したとき、表面近傍のアルカリイオンは水分子のプロトンと交換し表面を電解質化し、伝導度を増すことが考えられる。一般にセラミックス系の抵抗変化型湿度センサにおいて、アルカリを加えると感湿特性が向上することがいわれている[8]。これらの湿度センサにおいてもイオン導電性セラミックスを用いた湿度センサーと同様のことが起こっていることが示唆される。

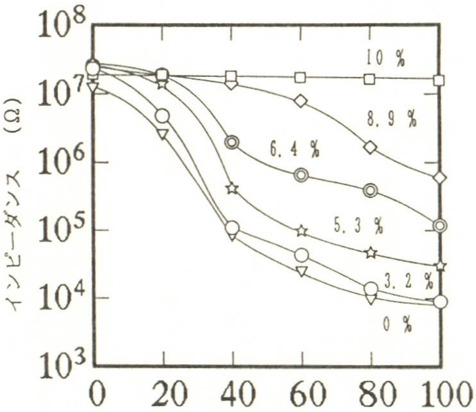


図１　K^+イオンを溶出させた K^+-β-Fe_2O_3 の乾湿特性（図中の数字は溶出率）

参考文献

1．清水康博、荒井弘通、清山哲郎　電気化学　50 831 (1982)
2．M.Greenblatt, P.P.Tsai, T.Kodama and S.Tanase, Solid State Ionics 40/41 444 (1990).
3．岩原弘育　第13回化学センサ研究発表会予稿集　p.41 (1991)
4．八木秀明、市川圭一　第13回化学センサ研究発表会予稿集　p.197 (1991)
5．定岡芳彦、酒井義朗　電気化学　53 395 (1985)
6．M.Matsuura and M.Matsuoka 粉体および粉末冶金　23 242 (1976)
7．伊藤　滋、川瀬裕史、成木紳也、米田　登　日本セラミックス協会学術論文誌　97 1262 (1989)
8．鳥飼直親、笹本　忠、横山　隆、目黒竹司、岩松正治、阿部喜昭　日本セラミックス協会学術論文誌　97 1281 (1989)

特2E10 # イオン伝導性セラミックスの高性能バッテリーへの応用

日本ガイシ株式会社　　　中林　喬

Application of Ionic Conductive Ceramics for High Energy Batteries

NGK INSULATORS, LTD.　　　Takashi Nakabayashi

1．はじめに

イオン伝導性セラミックスを固体電解質としてバッテリーに応用する研究開発は１９６０年代から開始され、未だに実用化には至っていない。しかしながら、高エネルギー密度への期待から各所で開発が継続されており、一部の電池では実用化に近づいているものが出始めている。

本報ではバッテリーへの適用が検討されているセラミックス材料およびバッテリーの開発状況、ならびに実用化に向けた課題について述べる。

2．固体電解質としてのセラッミクス材料

これまでに実用性が検討されている固体電解質は以下の４種類に大別できる。

①ナトリウムイオン伝導体（ﾍﾞｰﾀｱﾙﾐﾅ、NASICON）
②酸素イオン伝導体　（安定化ｼﾞﾙｺﾆｱ）
③銀イオン伝導体　（$RbAg_4I_5$, AgI）
④リチウムイオン伝導体　（Li_3N, ﾍﾞｰﾀｱﾙﾐﾅ）

ナトリウムイオン、酸素イオン伝導体は高温で高い導電率を示すため、適用するバッテリーは高温作動型であり、銀イオン、リチウムイオン伝導体は室温での応用が主である。

ベータアルミナはこれらの中でナトリウム－硫黄電池用の固体電解質として信頼性とコスト面から最も実用に近い材料と期待されている。

3．バッテリーへの応用

高性能（高エネルギー密度）バッテリー用として開発されている固体電解質はナトリウムイオン伝導体と酸素イオン伝導体である。酸素イオン伝導体の安定化ジルコニアは高温燃料電池への応用が主体である。ナトリウムイオン伝導体としてはベータアルミナとＮＡＳＩＣＯＮが研究されているが、導電率の面からベータアルミナの方が好ましく実用化に向けてベータアルミナが有望と考えられている。

ベータアルミナを応用した電池で実用規模にまで開発が進捗しているものは以下の２種類である。

①ナトリウム－硫黄電池、
②ナトリウム－塩化ニッケル電池

その他にナトリウム－硫黄（Ⅳ）、ＡＭＴＥＣ（熱電変換装置等が応用製品として研究されてる。

4．高性能バッテリーの応用分野

固体電解質を応用することで実現可能になった高性能バッテリーの特徴は、高エネルギー密度と高充放電効率である。この特徴からナトリウム－硫黄を代表とする高温作動型電池は電力貯蔵および電気自動車用電源として早期実用化が期待されている。国内においては電力消費の伸びに対応するために電力会社を軸に実用化研究が推進されている。一方、国外では電気自動車の実用化に向けて欧州を主体として開発が進められている。

5．実用化にむけての課題

従来の課題であったベータアルミナ固体電解質ならびに電池部品の長期耐久性に関しては見通しが得られてきた。今後の課題は、コストの低減と市場導入の社会環境整備等である。

資料提供頂いた東京電力（株）、関係各位に謝意を表します。

F 会 場

シンポジウム「バイオサイエンスと電気化学」

1F02〜1F29

2F02〜2F10

1F02

ツユクサ生葉のCO_2応答解析における電極の局在部位の検討

東京農工大学応用生物工学　○斉藤美佳子、本間知夫、根本泰行、松岡英明

Determination of the microelectrode location in a Tradescantia virginia leaf for the CO_2-response analysis

M.Saito, T.Homma, Y.Nemoto and H.Matsuoka (Dept. Biotechnology, Tokyo Univ. Agricul. Technol.)

1．目的：植物生葉は、高濃度CO_2に応答して細胞内電位が顕著に変化する。その応答機構について、様々の観点から調べられているが、得られている電位変化が、生葉中のどの部位から生じているのか明らかにされていない。そこで本研究では螢光色素を用いて刺入された電極先端部位を確認し、CO_2応答の電気化学的解析を目的としている。

2．方法：２本型微小電極を作製して、一方の電極には予め螢光色素(Lucifer yellow (LY))を充填し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ムラサキツユクサ(Tradescantia virginia)を顕微鏡下に固定し、葉の裏側から電極を刺入して定常電位を測定した。電位測定後イオントフォレシス法によりLYを注入し、色素の拡散状態から電極位置を確認した。さらに、注入した色素の拡散を指標にして細胞内の電位分布を調べた。

3．結果：細胞内と思われる位置に電極を刺入し、定常電位が得られた後LYを注入したところ、LYが注入された細胞のみにとどまっており、３０分以上経っても他の細胞への拡散は認められなかった(Fig.1)。そこで、機械的に細胞膜を破壊すると、速やかにLYが拡散した。一方、電極先端が細胞外にあると思われたところでLYを注入したところ、注入した瞬間からLYの拡散が認められた(Fig.2)。いずれの場合においてもLYの注入による電位変化は認められなかった。これらの結果からLYの拡散が認められなかった場合、電極先端は細胞内（特に液胞内と思われる）Fig.2のような拡散が認められた場合は電極先端は細胞外にあると判断された。すなわち、LY拡散法により電極先端部位を確認できると考えられた。そこで色素の拡散を指標にして液胞内と細胞外の電位分布を調べたところ、液胞内の電位は-93mV～2mVに分布しており、細胞外の電位は-12mV～20mVに分布していた。液胞内の電位においても正の値を示すことがあり、細胞外電位においても負の電位を示すことがあったが、一般的に細胞内の電位は細胞外に比べてより負の値を示すといわれており、以後は細胞内電位が-60mV以下を示した場合において実験を行った。本研究ではさらにイオン選択性電極を用いることにより、液胞内のイオン挙動の解析結果とも併せ、電気化学的構造モデルに基づいた反応機構を提示する。

Fig.1 LY diffusion when microelectrode is located in intracellular space

Fig.2 LY diffusion when microelectrode is located in extracellular space

1F03

CO_2ストレスシグナルの生葉内伝達

東京農工大学応用生物工学　斉藤美佳子、○本間知夫、根本泰行、松岡英明

Transduction of CO_2 stress signal in a leaf.

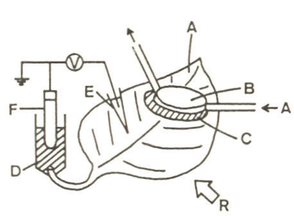
M. Saito, T. Homma, Y. Nemoto and H. Matsuoka (Dept. Biotechnol., Tokyo Univ. Agricul. Technol.)

1.目的：植物生葉がCO_2ストレスに対して顕著な電位変化及び蛍光強度変化を示すことが見い出されており、これまでにも演者らはその応答機構の解明を試みてきた。本研究では負荷されたCO_2ストレスが植物生葉内をどのように伝達するかを、CO_2ストレス部位と応答測定部位を変えて応答を比較し検討した。

2.方法：タバコ（Nicotiana tabacum cv. Xanthi nc）あるいはムラサキツユクサ（Tradescantia virginia）生葉を用いた。CO_2ストレス部位と応答測定部位を変えて応答を測定するために、図1に示すように生葉の一部分にアクリルチェンバー(A)を取り付けた（他の部分は(R)で表す）。電位測定の場合は、図1のように葉柄を浸した基準溶液を基準にして微小電極で細胞内電位を測定した。CO_2ストレスは、1)A:CO_2,R:CO_2、2)A:CO_2,R:Air、3)A:Air,R:CO_2のようにしてCO_2及びAirを負荷し、1)～3)の各応答を比較した。なお、A:Air,R:Airの負荷をコントロールとした。蛍光測定の場合は、Aをつけた状態で生葉を蛍光分光光度計内にセットした。生葉より得られる蛍光の大部分はクロロフィルa由来で680nmにピークを持っている。そこで680nmの蛍光強度を経時的にモニターし、電位測定の場合と同様のCO_2ストレスを負荷し、各応答を比較した。

3.結果：タバコ生葉のCO_2ストレスに対する電位応答を図2に示した。なおコントロールでは電位変化はみられなかった。1)及び3)の条件下での電位応答はほとんど差が認められず、図2上のような応答が得られたのに対し、2)の条件では図2下に示すように応答は得られなかった。すなわち、CO_2は直接反応させている部分から生葉内を通って他の部分へ拡散することなく、また応答信号もCO_2と接触している部分でのみ生じているものと推定された。一方CO_2ストレスに対する蛍光強度変化についても、電位測定で得られた場合と同様な応答を示した[1]。電位変化と蛍光強度変化の間の関係については現在まだ明らかではないが、CO_2ストレス情報の生葉内での伝達機構を考える上で興味深い。

〈参考〉1)本間他、日本化学会第64秋季年会、講演番号1B6 07



A:タバコ生葉（裏側）
B:アクリルチェンバー
C:シリコンゴム
D:基準溶液
E:測定電極
F:基準電極

図1　測定系

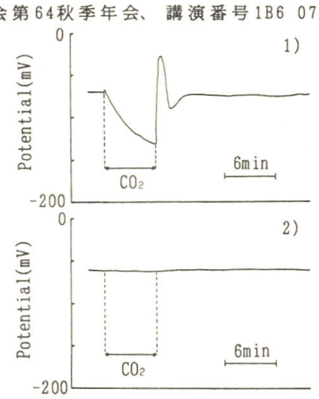


図2 タバコ生葉のCO_2ストレスに対する電位応答
1)A:CO_2,R:CO_2
2)A:CO_2,R:Air

1F04

水耕栽培マメ科植物の生長に及ぼす印加電位の影響（III）

（立教大学理学部）○水口義之・池澤泰成・高村　勉

Influence of electrical potential of the growth of bean sprouts in the culture bath (III)

Y. Mizuguchi, Y. Ikezawa, andT. Takamura(Rikkyo Univ.)

1.目的　植物の生長を制御するため、我々はマメ科植物を水耕栽培し、培養液に電極を挿入し、電位を印加しながら植物の生長を観察してきた。その結果、適当な直流電圧を印加することにより生長が促進され、さらにその生長促進は光の中においてのみ観測されることが確認された。このことから電位印加が植物体内のＡＴＰ合成過程になんらかの関係があると思われるが、まだ単なる推測にすぎない。しかし、葉緑体に交流電圧を印加した場合ＡＴＰ合成速度が促進されるという報告がある[1]。これはＡＴＰ合成と交流電圧刺激に密接な関係があることを示唆している。従って植物体に交流電圧を印加した場合、生長促進が顕著になる可能性も期待される。

そこで今回は植物に交流電圧を印加することにより、植物の生長の影響を調べ、促進がみられたのでここに報告する。

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1.5～2.5cmに生長したものを30個選出して寒天培地に固定し、これを　0.5mM K_2SO_4水溶液槽の水面におき、温度22度、湿度60％で20Hzの矩形波を印加しつつ5～7日間栽培した。栽培したものについて植物の生長速度を算出し、交流電圧を印加した場合と印加しない場合（control）とを比較した。

3.結果　葉緑体内のＡＴＰ合成の報告に基づき20Hzの交流を印加した。波形は矩形波にして、種々の印加電圧下で栽培を行った結果をFig.1に示す。図から明らかなように約1Vの振幅の際、約30％促進がみられた。また、直流電圧の場合には幼根のみの生長促進がみられたが、交流の場合、上胚軸部分の生長にも大きな有意差が観測された。

このことは交流電圧を印加した場合、植物の生長が上胚軸部分まで促進されることから、周波数とエネルギー代謝時間にはなんらかの関係があり、交流電位印加はＡＴＰ合成過程に係わっている可能性が大きいことを示唆している。

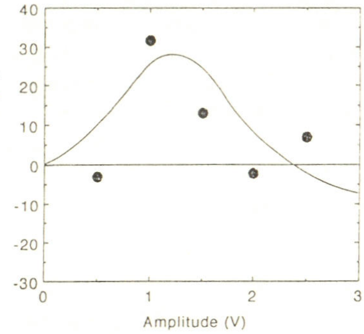


Fig.1 Dependence of growth ratio of bean sprouts on the AC voltage applied in the culture vessel under the illumination of the light (frequency; 20Hz)

4.参考文献

1） E.Schlodder,H.T.Witt Biochim.Biophys.Acta (1981) 635 571-584

1F05

マメ科植物幼根内外の電位分布とイオン濃度

（立教大学理学部）○竹内　賢，池澤　泰成，高村　勉

Potential distribution and ionic concentration inside and outside of the radicle of soybean sprout

S.Takeuchi, Y.Ikezawa and T.Takamura (Rikkyo Univ.)

１，目的　細胞膜電位は，細胞膜内外の化学ポテンシャル差$\Delta\mu$にもとづき発生しているが，$\Delta\mu$における濃度差は細胞膜の能動輸送現象に大きく寄与していると言われている．また電解液に浸した植物体周辺にも，化学種の移動に関係していると思われる電位差が存在している．我々は，マメ科植物幼根（胚軸）先端部の周囲，及び内部の電位差をガラス微小電極を用い測定し，細胞分裂帯領域は他の領域に比べて電位差が大きい事を見いだした．そこで，電位差発生の原因であると思われるイオン種濃度と電位差の関係を探るため，測定対象イオンにカリウムイオンを取り上げ，K^+イオン選択性電極による測定を試みた所興味ある結果を見いだしたのでここに報告する．

２，方法　測定対象にはマメ科植物<u>Vigna Mungo (L) Hepper</u>の種子からの幼根を用いた．栽培は前報と同様の方法によった[1]．測定2時間前に幼根が入っているケース中の蒸留水を0.1mMKCl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(0.1mMKCl)中に置き，試験極には，電位測定用試験極は飽和KCl溶液を使ったガラス微小電極を，K^+イオン測定用試験極にはK^+液体イオン交換剤を使用した単一の微小イオン選択性電極を使用した．微小電極は油圧式マイクロマニュピュレータで操作，その１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．まず刺入部位を決定し，そこに向けて微小電極を根の外部から移動させ，刺入に至るまで5秒毎に2μm進める操作を行った．このような測定操作を根の先端から1～2mm程度のピッチで6mm付近まで行い，更に検体を変えて繰り返した．

３，結果　K^+電極は約50mV/decadeの傾斜を示し，pK0～4の範囲でほぼ直線性を与えた．検体の根端から3mmの位置で，微小電極を外液側から根に近付けて行ったときの電位差(A)とK^+電極電位差(B)のプロフィルをFig.1に示す．プロフィル(A)では根に近付くに従い負の値が大きくなるが，K^+電極(B)では正の方向の電位差が発生している．K^+電極は電位差とK^+濃度に依存する電位の合計を示しているので，表面に近付くに従いK^+濃度差が増加していることが分かる．根表面から5mm以上離れた位置に於ける発生電位と，約40μmの位置での発生電位の差を，測定部位の根端からの距離に対してプロットしたものがFig.2である．これによると，根端に於いてK^+濃度差が著しくなっている．以上の現象は，成長によるエネルギー代謝と物質移動に関連しているように思われる．

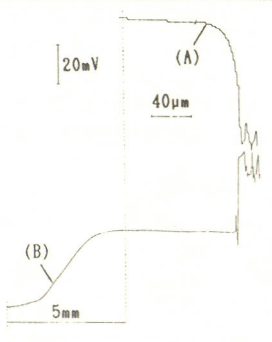


Fig.1 Potential profiels from outside to inside of root
(A)-micro electrode
(B)-K^+ selective micro electrode

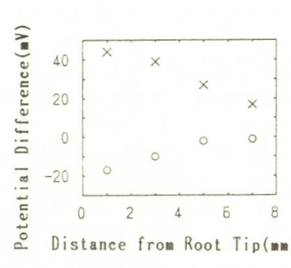


Fig.2 Potential change along the root at the distance 40μm outside the root surface
○-micro electrode potential difference
×-K^+ selective micro electrode potential difference

1） 竹内　賢，池澤泰成，高村　勉，1991年　電気化学秋期大会要旨集，48，(1991)

1F06　　抗体産生を目的とするﾊｲﾌﾞﾘﾄﾞｰﾏの電気制御培養に関する研究

○石原 繁・小畠 英理・碇山 義人・相澤 益男 （東工大　生命理工）

Antibody Production by Electrically Controlled Hybridoma Cell Culture

S.Ishihara, E.Kobatake, Y.Ikariyama, M.Aizawa (Tokyo Institute of Technology)

１）目的

我々は各種動物細胞に電位印加を行うと、細胞増殖やﾀﾝﾊﾟｸ産生能などの細胞機能を制御できることを明らかにしてきた1),2)。ところが特異抗体産生を行うﾊｲﾌﾞﾘﾄﾞｰﾏは電極などの固相表面に吸着しないために、電位印加が有効に機能しない。そこで浮遊性の抗体産生ﾊｲﾌﾞﾘﾄﾞｰﾏをｽﾎﾟﾝｼﾞ状のｶｰﾎﾞﾝ導電性電極に保持して細胞に付着性動物細胞の電気制御培養と同様に定電位印加を行うことにより、細胞増殖及び抗体産生を電気的に制御するための条件を明らかにする。

２）方法

＜実験条件＞

装置の概略を図１に示す。細胞としては抗hTG(human thyroglobulin)抗体産生ﾊｲﾌﾞﾘﾄﾞｰﾏ(mouse x mouse)を用いた。この細胞は浮遊性である。細胞保持を目的とした作用電極には、ｽﾎﾟﾝｼﾞ状のｶｰﾎﾞﾝとﾌﾟﾗｽﾁｯｸから成る導電性電極を使用した。培養条件は、培養ｶﾗﾑとして用いたﾌﾟﾗｽﾁｯｸ ﾃﾞｨｽﾎﾟｰｻﾞﾌﾞﾙｼﾘﾝｼﾞに、培地としてE-RDFに10% FBSを加えた培地を、全容量を6mlとして、60-70時間程度、37℃,5% CO_2の条件で培養した。用いたｶｰﾎﾞﾝｽﾎﾟﾝｼﾞの保持水量は2mlであった。

＜実験方法＞

①細胞数を調整したのち、一定時間(3-4h)静置し、バッチ方式で培養した。作用電極には、白金を介して接触をとったｶｰﾎﾞﾝﾌﾟﾗｽﾁｯｸ電極、対極には白金、参照電極には銀／塩化銀電極を用いた３電極系で定電位印加培養した。

②一定時間培養後、よく攪拌して培地を回収し、細胞数を血球計数盤で計数した。また抗体濃度を、標識酵素にｱﾙｶﾘﾎｽﾌｧﾀｰｾﾞを用いた酵素免疫測定法を用いて測定した。

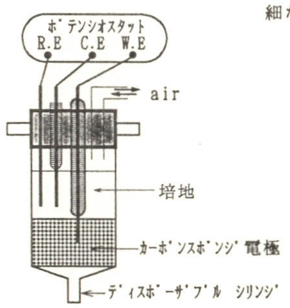


図１　装置概略図

３）結果及びまとめ

一定時間(65h)定電位印加して培養した時の細胞増殖及び抗体産生の電位依存性について表１に示す。

この表の結果から+0.2Vの定電位を印加することによって著しく細胞増殖速度が増加したが、抗体産生については電位印加によって増加が見られなかった。

以上の結果は図１に示す装置を用いることによって、浮遊性細胞のﾊｲﾌﾞﾘﾄﾞｰﾏをｶｰﾎﾞﾝｽﾎﾞﾝｼﾞ電極内に保持することが可能になり、効果的に細胞に電位印加をすることができるようになったことを示している。定電位印加によって抗体産生を促進させるためにはﾊﾟﾙｽ電位印加などの電位印加方法等の詳細な検討が必要と考えている。

表１　細胞増殖及び抗体産生の電位依存性

印加電位 (V vs. Ag/AgCl)	細胞増殖速度 (a.u.)	抗体産生比 (a.u.)
０	１	１
＋０.１	０.８８	０.７９
＋０.２	１.７１	０.６３
＋０.３	１.０６	０.５３
＋０.４	１.０４	０.７０

1) J.Kojima, H.Shinohara, Y.Ikariyama and M.Aizawa, Biotechnology and Bioengineering (1992), 39, 27-32
2) 1991年 電気化学協会春季大会 要旨集 p.139

1F07　　# ＰＣ１２孤立細胞の神経線維伸長過程の動的解析

東京農工大学応用生物工学　○数野 康、本間知夫、根本泰行、松岡英明

Dynamic growth analysis of neurites from PC12h-R lone cells

Y.Kazuno, T.Homma, Y.Nemoto and H.Matsuoka (Dept. Biotechnology, Tokyo Univ. Agricul. Technol.)

1. 目的：神経線維を指標としたバイオアッセイ系を確立するためには、細胞の成長挙動を定量的に表す必要がある。演者らは、これまで培養神経細胞PC12h-Rを用いて、神経線維の出現を指標とするアッセイ系について検討してきたが、その結果、いわゆる細胞間相互作用のない孤立培養系とすることが極めて有用であることを示してきた。本研究では、さらに伸長－収縮を繰り返す神経線維に着目し、この動きを定量化することによって新たな指標とするために、個々の神経線維の伸長過程を解析した。

2. 方法：PC12h-Rは独自に作製したマルチウェル型ディッシュを用いて孤立培養した。培地はDMEMを用い、これに神経成長因子(nerve growth factor:NGF)を100ng·ml⁻¹の濃度で加えた。培養開始6～12時間後から5時間程度、30分毎に線維状に伸びた部分の長さを測定し、神経線維の伸長距離とした。神経線維の長さは、顕微鏡に取り付けたＴＶカメラ、イメージインテンシファイアを介して得た画像を専用画像処理プログラムを用いることにより測定した。

3. 結果：Fig.1に示すように、孤立細胞から伸びた神経線維は、測定期間中、絶えず不規則に出現した。一旦出現した神経線維は、１時間以内で速やかに一定の長さまで伸びた。その後、そのままほぼ同じ長さを維持していた。この保持時間は線維の長さに依存しており、伸長距離の長い線維ほど、長い傾向がみられた。一方、収縮する場合には、出現した場合と同様に、保持時間によらず、１時間以内でやはり速やかに消滅することがわかった。以上のことから、神経線維の伸長過程を定量的に表す指標としては、出現時間及び保持時間が有望であると結論された。

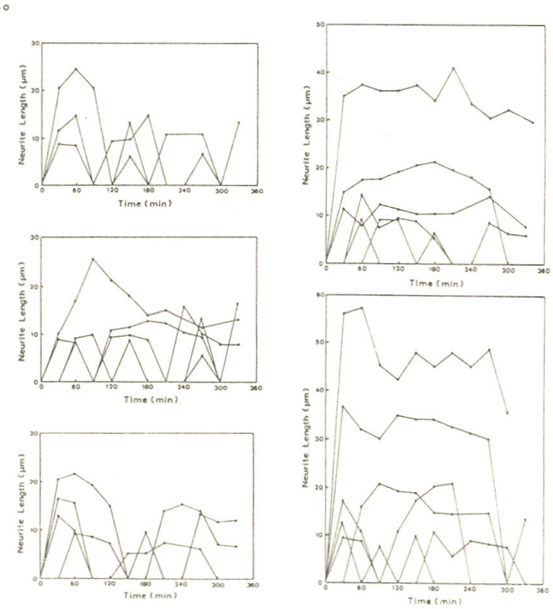


Fig.1 Dynamic phenomena of elongation and shrinkage of neurites from PC12h-R lone cell

1F08 ドープ・脱ドープ現象を利用したリン酸濃度制御による*S. cerevisiae* PHO遺伝子の発現制御に関する研究

(東工大・生命理工) ○春山哲也、小畠英理、碇山義人、相澤益男

Electrochemical Regulation of *S. cerevisiae* PHO Gene Expression Based on Doping Function of Conducting Polymer

T. Haruyama, E. Kobatake, Y. Ikariyama and M. Aizawa (Tokyo Institute of Technology)

【目的】

Saccharomyces cerevisiae のPHO遺伝子系は無機リン酸（Pi）濃度に依存して、その発現が抑制/脱抑制される酸性フォスファターゼ（APase）の調節遺伝子系である。一方、ポリピロール被覆電極近傍のアニオン濃度は電位印加に伴うドーピング/脱ドーピングにより変化させることが可能であり[1, 2]、この電極系と酵母細胞を組み合わせ、APaseの発現が制御出来ることを前報告に於いて示した[3]。本報では、ポリピロール被覆電極を用いたPi濃度の制御と、それを利用したAPase発現制御を詳細に検討し、電気化学的発現制御の可能性を探ることにした。

【実験】

ポリピロール膜は電解重合法によりディスク型グラッシーカーボン電極表面に調製した。*S. cerevisiae*細胞は11mMのPiを含むBurkholder培養液中において培養した。尚、このPi濃度ではAPase発現は抑制される。多孔質セルロース担体(5mm角)に酵母細胞を固定化した。発現制御培養は特定濃度のPiを含むHayduck改変最小培養液中で行った。電極の構成としては対極として白金板電極、参照極として銀/塩化銀電極から成る三電極系を用いた。発現制御培養を行う場合の電極と固定化酵母は図1に示すように設置した。APaseの活性測定は常法に基づき行った。

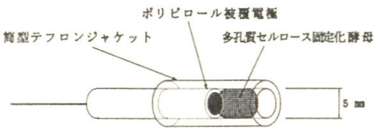


図1 電極系の構成

【結果】

電位印加に伴う、酵母固定化担体部分のPi濃度変化を図2に示す。濃度変化はポリピロール膜に対する印加電位を還元電位から酸化電位に移行させると速やかに起こることが観察された。

本研究で用いた*S. cerevisiae*においては培養液中Pi濃度が760μM以下でAPaseの発現が開始される。したがって、Pi濃度変化量は、APaseの発現に必要な濃度変化に充分と考えられる。さらに、この濃度変化量は還元電位を与えている時間（t'）に依存して変化することが示された。

この方法によりAPase発現を誘導した結果を図3に示す。この結果は、APase活性の誘導はPi濃度変化に伴って開始され、発現されることを示している。また、発現されるAPase活性は、Pi濃度の変化量に一定の範囲内で依存しており、発現量の制御も可能であることが示唆された。

以上のことから、この方法がPHO遺伝子系の発現を制御できる方法として展開できることが示唆された。

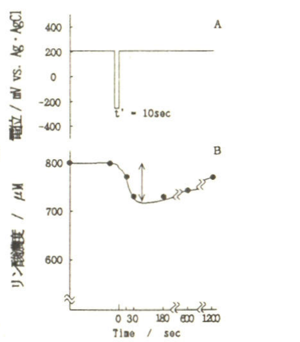


図2 電位印加 (A) によるポリピロール膜沖合いのPi濃度変化 (B)

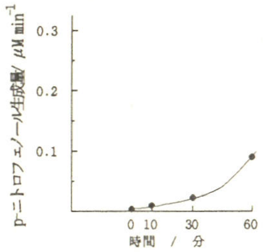


図3 電位印加後のAPase活性誘導

1) 篠原寛明ら、日本化学会誌、1986, (3), P. 4665
2) T. Sawai et al., J. Electroanal. Chem., 1990, 283, 221
3) 1991年 電気化学協会秋期大会要旨集, P. 42

1F09 新規硫酸還元磁性細菌によるマグネタイトの合成

(東京農工大学・工学部・物質生物工学科) ○阪口利文・中村徳幸・早出広司・松永　是

Synthesis of biogenic magnetite by magnetic sulfate-reducing bacteria

T.Sakaguchi, N.Nakamura, K.Sode and T.Matsunaga (Department of Biotechnology, Tokyo Univ. of Agri. and Tech.)

1・目的　磁性細菌が菌体内に合成する磁気超微粒子は、均一な形状を有し、脂質膜によって被覆されていることなど、人工の磁気微粒子では得られない性質を有している。演者らはこれまで、この磁性細菌粒子の様々な工学的利用を検討し、その有用性を示してきた。また磁性細菌の検索、分離を行い、ラセン状磁性細菌 AMB-1の培養に成功している[1)]。本研究では、底泥より得られた新規硫酸還元磁性菌 (RS-1) よるマグネタイト磁気超微粒子の生産とその解析結果について報告する。

2・方法　酵母エキス (Difco lab.) などを含む培地を用いて、淡水河川の底泥より桿状磁性細菌(RS-1)が分離された。RS-1は硫酸イオン存在下で培養され、培地中の硫酸イオン濃度、炭素源、鉄源などについて、その量、種類を変えて、生育及び、磁気超微粒子合成の最適条件を検討した。培養された菌体は、遠心集菌、洗浄後、リゾチーム及び、プロテナーゼ Kを用いて処理された。処理後サマリウムーコバルト (Sm-Co)磁石によって菌体内より磁性物質を抽出した。集められた磁気超微粒子を蒸留水で洗浄した後、透過型電子顕微鏡 (TEM)による形態の観察を行った。またエネルギー分散型 X線分析装置で構成元素の分析を行った他、電子線回折像を撮影しその回折パターンから磁気超微粒子の組成を同定した。

3・結果　桿状磁性細菌RS-1を嫌気条件下、分離培地に硫酸ナトリウム (10水和物) 0.3g/l、酵母エキス0.3g/lの濃度で添加した条件で生育させたところ、その生育は促進され、菌体濃度は培養5日後で約2.0×10^7 cells/mlまで到達した。この時、細菌が増殖した培地は硫化鉄と思われる不溶性黒色物質を多量に含んでいた。また硫化水素の発生が鉛糖紙の黒化から確認され、RS-1が硫酸還元能を有する磁性細菌であることが判明した。RS-1は炭素源としてエタノール、ピルビン酸、リンゴ酸、乳酸を嫌気的に資化でき、これらの炭素源の存在下では、菌体濃度が上昇した。特にピルビン酸を用いた場合、その濃度は1.0×10^8 cells/mlまで到達した。また鉄源としてキナ酸鉄を使用して培養したところ、その菌体は走磁性を示した。更にTEM による観察の結果、菌体内にチェーン状に連なった磁性物質と思われる電子線を通さない細胞内物質を確認した。次に菌体内より抽出した磁気超微粒子の解析を行った。まず TEMによる観察の結果、抽出された磁気超微粒子は平均20nmX20nmX60nmもしくは40nmX40nmX60nmの立方体もしくは直方体をしており、ほぼ均一な大きさを有していた。また元素分析の結果、硫黄 (S)は確認されず、鉄 (Fe) の他に酸素(O) の存在が確認され、鉄の酸化物であることが分かった。そこで、その電子線回折パターンを既存の磁性鉄酸化物と比較したところ、マグネタイト (Fe_3O_4) とほぼ一致し、その大きさから単磁区構造を持っている磁気超微粒子であることが分かった。よってこれらの結果からRS-1は嫌気条件下において、菌体内に単磁区構造を有するマグネタイト磁気超微粒子を合成できる硫酸還元磁性細菌であることが判明した。

1) T.Matsunaga, T.Sakaguchi and F.Tadokoro, Appl. Microbiol. Biotechnol. 35, 651-655, (1991)

特1F10

光合成の分子メカニズムと電気化学

東京大学生産技術研究所　　渡辺　正

Electrochemistry and the Molecular Mechanism of Photosynthesis

Tadashi WATANABE, Institute of Industrial Science, Univ. Tokyo

1. はじめに

植物の光合成は、食物連鎖の原点として地球上の全生命を支え産業活動に必須のエネルギー・炭化水素源の大半を供給する壮大な化学合成プロセスであると同時に、分子間の多段階電子伝達を介して高い量子収率で光子変換を行う、化学の眼で興味深いシステムでもある。そのため多くの研究者の関心を引き、とくにここ20年ほどの進歩は著しいが、分子レベルで未解明の部分も多い。本講では光合成プロセスのうち電気化学と密接な関連をもつ部分に注目して、分子レベルでどこまで解明されたか（むしろどれほど未解明か）を概観し、今後の研究方向を展望してみたい。

2. 光合成初期過程の光電気化学

光子の吸収から二酸化炭素の還元固定まではおそらく100段階近いエネルギー授受、電子授受、各種酵素反応ステップにより構成される。初期過程（明反応）について現在広く受け入れられているスキームを図1に示す。光子は2ヶ所の光化学系（PSⅠとⅡ）で集められ、それぞれ約1.8 eV（電位にして1.8 V）の uphill 遷移をする。こののち励起電子が化合物間を受け渡される結果、両端で約 1.2 eV の酸化還元エネルギーが発生し、水の酸化と$NADP^+$の還元に至る。つまり吸収端（700 nm= 1.8 eV）でのエネルギー変換効率は約33％にのぼる（ただし太陽光スペクトル分布の制約により、太陽エネルギー変換効率は８％を超えない）。

なお、初期過程を駆動する分子のほとんどは固有のタンパクと結合した分子ータンパク複合体の形で存在し、こうした複合体がさらに三次元の精密な構造物を形成して反応場ができている。

3. 反応中心：光子→電子エネルギー変換デバイス

アンテナ色素系から受け取った光エネルギーをレドックスエネルギーに変換する部位を反応中心（RC = reaction center）という。

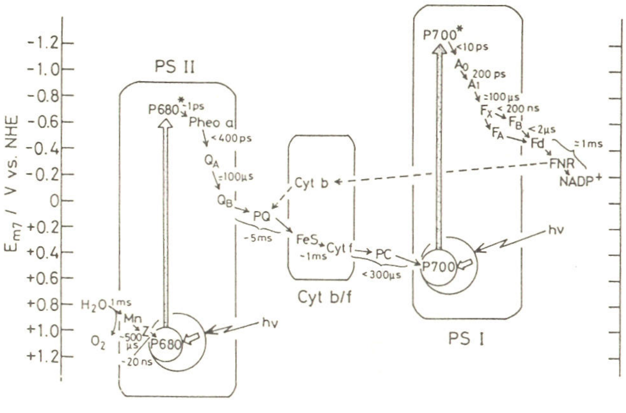


図1．標準電位を縦軸にして表した高等植物の光合成初期過程のスキーム

励起RCから第一電子受容体への電子移動は数ピコ秒の超高速過程である。単一のRCしかもたない下等な光合成細菌の一部についてはその80年代にその色素ータンパク複合体の構造がX線回折で明らかにされ、現在はダイナミックな機能の解明を目指した研究がさかんに行われている。これに対し、酸素発生を行うラン藻以上の植物では、RCの構造はおろか構成分子種すら確実に同定できていないのが現状である。

4. 系Ⅰ反応中心：還元力の生産

系（PS）Ⅰの反応中心は、閃光照射（一電子酸化）に際し700 nmに鋭い吸光度低下を示すことからP700と略称される（図１）。スペクトル変化は明らかにクロロフィル（Chl）型色素のそれであり、また一電子酸化体が Chl a カチオンラジカルに比べ$1/\sqrt{2}$ 倍の ESR線幅をもつため、P700は長らくChl a の二量体だと推測されてきた。有機分子の二量化でレドックス電位が負方向にシフトする一般的事実もこの推測に合う。しかしP700の特徴的な酸化還元差スペクトルがChl a を用いるモデル実験で再現された例はない。

われわれは最近、P700のごく近傍に Chl a の立体異性体であるChl a'がちょうど２分子存在することを確かめた[1]。Chl a'二量体の酸化還元差スペクトルとP700のそれとの類似性、RCⅠの祖先と目されるヘリオバクテリアの反応中心に同様な色素異性体が２分子検出される事実[2]などから、「P700＝Chl a'二量体」なる仮説を提出し、現在その確認作業を続けている。

5. 系Ⅱ反応中心：酸化力の生産

構成タンパクの一次構造や、関与する機能分子（たとえば一次電子受容体として働くフェオフィチンPheo）などの点で紅色光合成細菌のRCとかなりの相同性が認められることから、系Ⅱ反応中心の電子ドナー（図１のP680）は一般に Chl aだと想像されている。しかしChl aの一電子酸化のレドックス電位（膨大な実測データの平均で +0.8 V vs. NHE前後）は酸素発生電位（水の酸化部位におけるpH＝5において +0.95 V）より格段に低く、しかも過電圧ゼロで酸素発生がスムースに起こるとは考えにくいため、Chl a の光励起以外に自由エネルギーを供給する経路が余分に必要だと思われる[3]。この点を正面から取り上げた研究は今のところ皆無だが、電気化学と光化学の側面からメスを入れることにより、やがて真実の姿が明らかになると期待している。

1) H. Maeda, T. Watanabe, M. Kobayashi, I. Ikegami, Biochim. Biophys. Acta, 1099, 74-80 (1992).
2) M. Kobayashi, E. J. van de Meent, C. Erkelens, J. Amesz, I. Ikegami, T. Watanabe, ibid., 1057, 89-96 (1991).
3) T. Watanabe, M. Kobayashi, in "Chlorophylls," ed. H. Scheer, CRC Press, Boca Raton, 1991, pp. 287-315.

1F17　修飾コリンオキシダーゼを用いたカーボンペースト酵素電極の作製

（繊維高分子材料研究所）○矢吹聡一，水谷文雄，曽良達生

Preparation of carbon paste/enzyme electrode based on modified-choline oxidase

(Research Institute for Polymers and Textiles) Soichi Yabuki, Fumio Mizutani, Tatsuo Katsura

1．近年，簡便に酵素固定化電極を作製する手法として，カーボンペースト（CP）と酵素の混合物を用いる方法が示されている．ところで，通常の酵素は有機溶媒等の環境では活性を失ったり，非極性溶媒には溶けにくい．そのため，この手法によって作製する酵素電極に親油性を持たせた修飾酵素を用いれば，より応答の大きい電極が得られると考えた．本報ではポリエチレングリコール（PEG）修飾コリンオキシダーゼ（ChOD）を用い，CP電極を作製する．

2．PEG修飾ChODの作製　10mg ChOD（東洋紡製，Grade II，15 U/mg）と30mg ポリエチレングリコール-スクシニミジルスクシネートを2 mlの0.1M リン酸緩衝液に溶解し，37℃で4時間反応させた．この溶液中から未反応のPEGを取り除くため，分子量3万の限外濾過膜で濾過した後，凍結乾燥を行った．

3．2の方法によって得られた黄色粉末の活性とタンパク質含量を測定した結果，タンパク質含量はChODとして20 %，ChOD活性は粉末1 mg当たり0.5 Uの活性を保持していることが明らかになった．これによって，この粉末はPEG－ChODを含んでいることが明らかになった．

次に，CPとジメチルフェロセンおよびPEG－ChODを混合し，酵素電極を作製した：重量比8：1：1で上記三物質を混合し，直径3.2 mm，深さ4 mmの穴に詰め電極とした．この電極の酵素活性を測定したところ，8.35 mU/cm^{2}であることがわかった．一方，PEG－ChODの代わりに同重量の未修飾ChODを用いた酵素電極の活性は，3.50 mU/cm^{2}であった．このことから，PEG－ChODを酵素電極に利用することによって，含有している油から酵素が保護されることが明らかになった．

さらに，これらの酵素電極を用いて，種々のコリン濃度に対する応答電流測定を行った．この酵素電極を0.1 MのTris-HCl緩衝液（pH 8.0）中に浸漬し，電極電位を+0.4 V *vs.* Ag/AgClに設定した．撹拌をおこなっている溶液中に所定量のコリン溶液を入れ電流増加量を測定したところ，Fig. 1に示す結果となった．つまり，未修飾酵素を利用した電極に比べ修飾酵素を利用すると，高濃度域での電流応答の直線性が増すことが明らかになった．以上によって，ChOD／CP電極を作製する際に，親油性を持たせた修飾酵素を利用すると，基質高濃度域での応答が大きくなった．

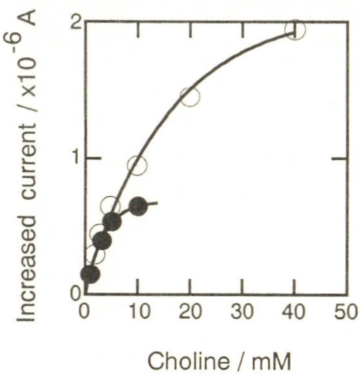


Fig.1 Current response of CP/mediator/PEG-ChOD to choline. (○); PEG-ChOD. (●); native ChOD.

1F18　Coフタロシアニン含有カーボンペーストをベース電極材料とする酵素センサ

（繊高研）○水谷文雄，矢吹聡一，曽良達生

Enzyme Sensor Using Carbon Paste Electrode Modified with Cobalt Phthalocyanine

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

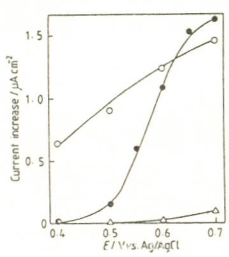
1．目的　カーボンペースト(CP)は安価で賦形しやすい等の特徴があり，酵素センサのベース電極材料として有用と考えられる．しかしCP電極には過酸化水素酸化に対する活性が低いとの問題がある．解決策としてメディエーターの利用も有力であるが[1)]，ここでは別種の方法として過酸化水素酸化触媒をCP中に固定化する方法について報告する[2)]．触媒としてはコバルトフタロシアニン(CoPc)を利用し[3)]，汎用される貴金属触媒(白金黒)の場合と比較した．

2．実験　CP(BAS CP-0)，CoPc(10 wt%)を含むCP，及びPt黒(10 wt%)を含むCPをそれぞれベース電極材料(ホルダーとしてBAS11-2210を利用，見かけの電極径3 mm)とした．CP電極上にグルコース酸化酵素(GOD，東洋紡)水溶液を滴下，風乾後，透析膜で電極表面を覆ってグルコース応答性電極を作製した．なお，CoPCは酸素還元に対しても触媒機能を示すことが知られており，これを利用する観点からCoPC/CP電極上に乳酸モノオキシゲナーゼ(LMO，ベーリンガー)を固定化した乳酸応答性電極も構成している．試験液として0.1 Mリン酸緩衝液(pH 7，25℃)を用いた．

3．結果　CoPCを導入すると，Pt黒を導入した場合と同様，過酸化水素酸化機能は向上し，これを反映してGOD固定化電極上でのグルコース応答は著しく増大した．図はCoPC/CP，Pt黒/CP，及びCPをそれぞれベース電極に用いたGOD固定化電極での1 mMグルコースに対する電流応答と電極電位との関係を示している．0.6-0.7V vs. Ag/AgClでは，CoPc/CPを用いたGOD固定化電極はPt黒/CPを用いた場合とほぼ等しいレベルのグルコース応答を与えており，触媒フリーのCP電極をベースとした場合と比べると電流応答の値は15-20倍にも達している．CoPC/CP，Pt黒/CPを用いたGOD固定化電極では，いずれもグルコース濃度3 mMまでリニアな電流応答/濃度の関係が得られ，検出下限濃度0.01 mM，10回のグルコース測定(1 mM)におけるrsdは1.5%以下であった(電極電位，0.6 V vs. Ag/AgCl)．また，いずれの電極も1月以上の連続使用が可能であり，安定性の面でもCoPcはPt黒に比べて遜色はない．

LMO固定化電極の場合も，CoPc/CPを利用するとCoPcの高い酸素還元触媒機能を反映して，CPのみを用いた場合に比べてはるかに大きな乳酸応答を与えた．

文献　1)例えば Senda et al., Anal. Sci., 2, 501 (1986); Mizutani et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 2849 (1991). 2)Mizutani et al., Denki Kagaku, in press. 3)例えば Wang et al.,Talanta, 38, 1077 (1991).



図．グルコース(1 mM)応答と電極電位との関係．ベース電極はCoPc/CP(●)，Pt黒/CP(○)，CP(△)．

1F19

アポ酵素膜センサによるバイオセンシングの検討

神奈川工科大学・工学部・工業化学工学科　　○佐藤生男・相澤洋行・安西広行

Investigation of Flow-Amperometric Biosensing of Copper(II) Ions Using an Apoenzyme-Membrane Sensor

I. SATOH, H. Aizawa, H. ANZAI (Kanagawa Inst. Technol.)

1.　目的

演者らは、アポ酵素への補因子の結合に伴う酵素の再活性化に基づいた、重金属イオンのフローインジェクションバイオセンシングを提唱してきた[1-3]。銅（Ⅱ）イオンの計測については、密着形の酵素膜センサを用いることで、酵素カラムを利用した場合[3]に比べ、比較的迅速なバイオセンシングが可能とされることを述べた[4]。今回はアスコルビン酸オキシダーゼ（ASOD）の固定化膜を適用した銅（Ⅱ）イオンのバイオセンシングをさらに検討したので報告する。

2.　方法

既報[4]にしたがい、部分アミノ化ポリアクリロニトリル（PAN）膜上にグルタルアルデヒドを架橋剤としてASOD（EC 1.10.3.3 ; 64.0 U/mg キュウリ由来, 旭化成工業㈱）を固定化した。この固定化酵素膜をまずポーラロ形酸素電極の感応部に密着し、フローセルに装着して、フローインジェクション分析システムに取り付けた。キャリヤーに、クエン酸塩緩衝液{pH 5.6, 50 mM (M≡mol dm $^{-3}$), 1 M NaCl を含む}を、ループ式ロータリーバルブ(Rheodyne 社、5020型）を試料液の注入に用いた。10 mM L アスコルビン酸液を通液し、酸化反応に起因する酸素濃度変化を連続的に追跡することで酵素活性の検出を行った。

3.　結果

キレート剤、*N,N*-ジエチルジチオカルバミン酸液(DDTC; pH 8.0)の濃度および通液量について、ASODの活性に及ぼす影響を検討した。1.0 mMのDDTCを2.5 ml(1≡ dm^3 ）注入した後では、基質液の添加に伴う酸素還元電流の低下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。これに対し、5.0 mMのDDTCでは0.25 ml 通液するだけで、容易にアポ化された。しかし、アポ酵素とホロ酵素間の相互変換を繰り返すと、ホロ酵素の活性が著しく低下することが観察されたため、前者の条件で、アポ化することとした。

アポ形酵素に銅（Ⅱ）イオンを賦与すると、濃度に対応して触媒活性が発現し、S字形の検量曲線が示された。この曲線について再現性を調べると、200, 10, 2 μM の各濃度でそれぞれ、相対標準偏差（$n = 7$）は 0.66, 3.3, 6.8 % という値になった。また同一濃度の銅（Ⅱ）イオン液を添加した場合には、通液量に依存してより高い再活性化が認められた。

このアポ酵素に各種2価金属イオン（500 μM）を別々に添加しても、活性化現象は全く見られず、選択性に優れていた。

参考文献

1. I.Satoh : *J. Flow Injection Anal.* 8, 111 (1991).
2. 佐藤生男 : 熱測定, 18(2), 89 (1991).
3. I.Satoh, R.Abe, T.Nambu : *Denki Kagaku*, 56(12), 1045 (1988).
4. I.Satoh : *Proc. 2nd World Congress on Biosensors*, p.183, Geneva, 1992.

1F20

電気化学水晶振動子マイクロバランス法によるチトクロムｃ／プロモーターの金／溶液界面での物質移動の検討

（北海道大学理学部）　○八木一三、嶋津克明、魚崎浩平、（熊本大学工学部）谷口　功

Electrochemical quartz crystal microbalance study of mass transport of cytochrome c and promoter molecules at gold/electrolyte interfaces

I. Yagi, K. Shimazu, K. Uosaki, I. Taniguchi* (Hokkaido Univ., Kumamoto Univ.*)

1. 緒言　電極表面に機能分子を配列し、表面の機能を制御する研究が活発に行われている。例えばチオール系プロモーター分子を金電極表面上に固定することによりチトクロムｃのような金属蛋白質と電極の間の速い電子移動反応が可能となる。通常、裸の金電極上では蛋白質が変性して強く吸着するために溶液中の蛋白質と電極との直接の速い電子移動は妨げられるといわれている。本研究では、プロモーター修飾金電極と裸の金電極上でチトクロムｃの吸着状態が異なることを定量的に検討するために水晶振動子マイクロバランス法によりチトクロムｃの吸着過程の追跡を行った。また金電極上のプロモーター分子の吸着量の評価も行った。

2. 実験　水晶振動子はATカット、5MHzのものを用い、その表面にメルカプトシラン処理を施してから金を 150 nm 真空蒸着して電極とした。プロモーター（PATS,Py-S-S-Py等）の吸着はエタノールを溶媒として行った。電気化学測定は、pHを調整した支持電解質溶液（0.1M $NaClO_4$+リン酸緩衝溶液）中で、チトクロムｃの存在／不在時のそれぞれについて行った。参照電極はSSCEである。

3. 結果　スターラーで攪はんしているエタノール中にプロモーターの溶液を注入し、吸着に伴う QCMの共振周波数変化からプロモーター分子の吸着量を決定した。各プロモーターの吸着量は単分子層程度であることがわかった。更に、各修飾金電極（あるいは裸の金電極）を電解質溶液中に移した後、溶液を攪はんしながら、今度はチトクロムｃの水溶液を注入してその吸着過程を追跡した。図はPATS修飾金電極上へのチトクロムｃの吸着過程を示す共振周波数－時間曲線である。最初、周波数は急激に減少（電極表面質量は増加）し、それからその減少速度は次第に小さくなり、吸着開始後約４０分後にはほぼ一定値に落ち着いた。この時の共振周波数の総変化量は 48 Hzであり、これは 7.0×10^{-11} mol/cm^2 のチトクロムｃ表面濃度に相当する。この値はチトクロムｃの直径から計算した単分子層程度の表面濃度の約３倍である。次にこのようにして吸着過程の追跡を行ってから、チトクロムｃを含む溶液中での電気化学測定を行った。PATS修飾金電極では、チトクロムｃの酸化還元電位に電流ピークが観測されたが、その間の周波数変化はノイズレベル内であり、チトクロムｃの酸化還元反応に伴う界面質量変化は QCMの感知できる範囲内では起こっていないことがわかった。

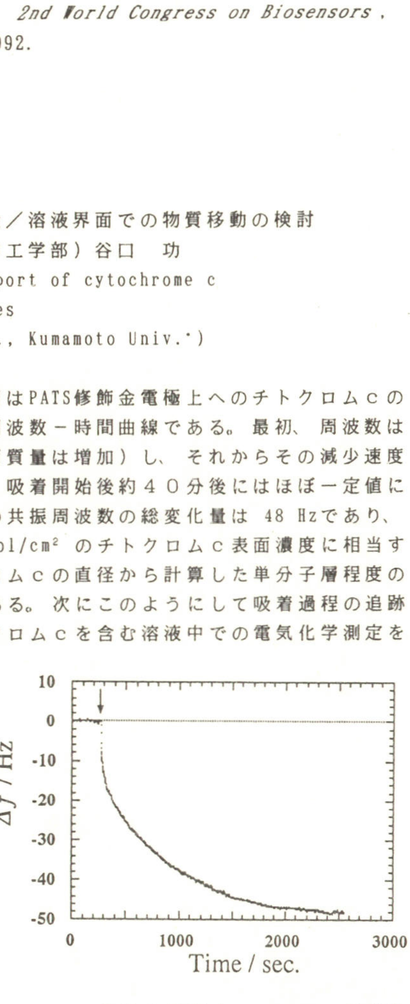


図　PATS修飾金電極上への Cyt.c吸着時の共振周波数変化（矢印は Cyt.cの注入を示す。注入後濃度；1mM）

1F21

Na型合成雲母へのリン脂質のインターカレーション

（昭和薬大薬）　○南　智恵、神崎　愷、渡辺善照、田中龍夫

Intercalation of Phospholipids in Synthetic Na-Mica

○Chie MINAMI, Yasushi KANZAKI, Yoshiteru WATANABE, and Tatsuo TANAKA (Showa College of Phamaceutical Sciences)

1. 目的：　細胞膜は、その成分である脂質とタンパク質の相互作用により、生理活性物質の放出制御など重要な生体機能を担っている。本研究では、細胞膜成分のリン脂質を層状無機化合物中にインターカレーションさせることにより、リン脂質を固定化し2分子膜を形成させ、細胞膜の持つ機能の有効的利用を検討する。

2. 実験：　層状無機化合物としてNa-型合成雲母($Na[Mg_{2.5}Si_4O_{10}F_2]$)リン脂質としてタマゴ由来のレシチン(PC)を用い、エタノール及びクロロホルムに溶解してインターカレーションを行った。反応温度は、−30〜37℃で行った。PC濃度を変化させ、反応時間を0〜72hに設定した。生成物は、Cu-Kα線を用いたX線回折により、面間隔を求め、DTA-TGや乾燥法によりインターカレーションしたリン脂質の重量分析を行った。

3. 結果及び考察：　−30℃や3℃で合成したものは、原料であるNa型合成雲母(d=15Å)とほぼ同じ層間距離を示し、リン脂質のインターカレーションは起らなかった。37℃で合成したものは、規則的なピークのある回折線で、単一相を示し、その面間隔は50Åに広がった。

図1にレシチン2分子膜、還元型レシチンおよびレシチンをインターカレーションした雲母のX線回折図形を示す。これは、雲母中にPCの2分子膜が形成しているためと考えられ、インターカレーションの反応温度を37℃に決定した。次に、PC濃度を変化させてインターカレーションすると、低濃度では層間の広がりはあまり見られなかったが、高濃度になるにつれて顕著な単一相を示す回折図形となった。よって、インターカレーション化合物の2分子膜形成は、PCの濃度依存性がありPCが高濃度ほど2分子膜を形成しやすいと言える。さらにクロロホルムの場合、反応時間を0〜72hに変化させたところ,0hでも72hほど明瞭ではないものの2分子膜形成を示す回折図形が得られたため、層状化合物中での2分子膜形成は瞬時に行われると考えられる。この実験によりNa-型合成雲母とPCの直接反応を試みた結果、単一相の2分子膜を形成したインターカレーション化合物が得られた。

溶媒にはエタノールとクロロホルムを使用したが、溶媒によりインターカレーションされるリン脂質の量と速度が異なるため何等かの溶媒効果があると考えられる。またインターカレーションされた時、PCのアルキル鎖1本当たりの占める雲母の面積は、既に報告されているアルキルアミンのリン酸ジルコニウム(α-Zrp, γ-Zrp)インターカレーション化合物より大きく、PCの詰まり方はアルキルアミンよりも疎である事が分かった。

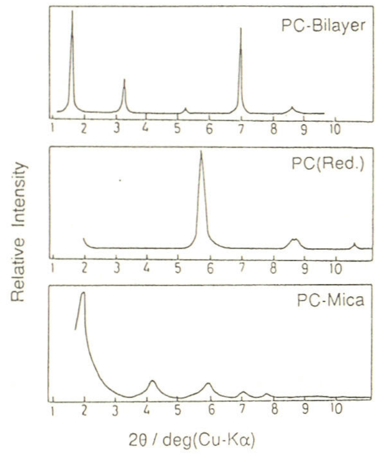


図1　レシチン2分子膜（上）、還元型レシチン（中）およびレシチンをインターカレーションした合成雲母（下）のX線回折図形
（リン脂質：雲母=2：5）Chloroform溶液

1F22

バクテリオロドプシンの脂質二分子膜への再構成

（三洋電機筑波研，*東工大資源研）　○池松峰男、宗行英朗*、井関正博、杉山幸宏、水上敦夫

Reconstitution of Bacteriorhodopsin into Bilayer Lipid Membrane

M.Ikematsu, E.Muneyuki*, M.Iseki, Y.Sugiyama, and A.Mizukami (Sanyo Tsukuba Research Center, *Tokyo Inst.Tech.)

1．目的　生体内情報処理における非線形振動子の役割解明に焦点をあてた研究が、近年、特に活発になってきている。我々は生体膜がこの非線形振動子の一翼を担っているとの考えに立ち、人工脂質二分子膜(BLM)系におけるイオンポンプとイオンチャンネルの相互作用による振動モデルを提案している。このモデルを実現するため、我々はイオンポンプとしてバクテリオロドプシン(bR)を採用し、現在、このタンパク質のBLMへの再構成を検討している。これまでにbRが貫通した状態での再構成に成功してきたが、bRの可溶化後の置換剤として使用する界面活性剤の影響は不明であった。今回、代表的な界面活性剤であるデオキシコール酸とオクチルグルコシドでbRの再構成に与える影響を調べた。

2．方法　BLMは張り合わせ法により形成した。bRはTriton X-100で可溶化した後、ゲル濾過によって界面活性剤をデオキシコール酸（DOC；濃度：0.08%および0.25%(w/v)）またはオクチルグルコシド（OG；濃度：0.25%および1.0%(w/v)）に置換した。この時のDOCおよびOGの濃度はそれぞれの臨界ミセル濃度(CMC)以下とCMC以上である。bRの再構成は直接挿入法を用い、再構成後、568nm(bRの吸収極大波長)のフィルターを通した光の照射前後での電流変化を測定した。

3．結果　0.08%DOCで置換したbR(~10μg)を添加して1時間経過した時の光照射にともなう電流変化を図1に示す。光照射直後にbRがBLMに吸着していることに起因する容量性電流が流れ、その後、定常値となっている。我々は容量性電流値に対する定常電流値(r=b/a)によって、再構成されたbRのうち膜を貫通しているものの割合を評価した。置換に用いた界面活性剤の濃度と再構成後の光応答との関係を表1に示す。DOC、OGともにCMC以下では膜上への吸着が大きいことが分かる。これは界面活性剤の濃度が低いためbRが凝集しており、この凝集体が膜面上に吸着した結果であると考えられる。CMC以上ではDOCにおいて再構成が見られるのに対し、OGでは全く再構成されていない。これはcholane-ringを有するDOCが直鎖型のOGよりbRから外れやすい[1]ため、bRの膜への再構成が容易となったためであると考えられる。またbR添加側からbR機能を阻害するLa^{3+}によるbRの配向性の確認の結果CMC以下のDOCで配向性が低いことが示唆された。謝辞：本研究は次世代産業技術の一環としてNEDOからFEDを通じて委託された。

← 図1　0.08%DOC置換bRの再構成後の光応答　(r=b/a)

表1　置換剤濃度と光応答の関係

	DOC(%(w/v),CMC:0.2) 0.08	0.25	OG(%(w/v),CMC:0.73) 0.25	1.0
r	~0.1	~0.5	~0.05	殆ど無し
La^{3+}効果	~40%増加	~50%阻害	~50%阻害	×

1)Rio,E.d.,et al.,Arch.Biochem.Biophys.,291,300(1991)

1F23

光感応性膜タンパク質含有ポリアニリン電極の光電気化学的応答に関する基礎研究

（京大工）○米沢　晋・金村聖志・竹原善一郎

Study of the optoelectrochemical responses of polyaniline electrode including photosensitive memblene protein

Susumu Yonezawa, Kiyoshi Kanamura, Zen–ichiro Takehara (Kyoto Univ.)

1.緒言

感光性レチナール蛋白質であるロドプシンのうち、バクテリオロドプシン(BR)はその構造、挙動などについて最もよく研究されているもののひとつである。BR は光照射下でプロトンポンプ作用を示すことが知られており、これを様々な形で各種の光デバイスへ応用することが考えられている。本研究においては、BR を取り込んだリン脂質膜によって構成される小胞（ベシクル）を作製し、これと導電性ポリマーのひとつであるポリアニリンを組み合わせた系の光応答を調べ、イメージセンサなどへの応用の可能性について検討した。

2.実験

BRは Halobacterium Halobium を培養、集菌、溶菌、分離・精製し、紫膜の形で得た。ベシクルを構成するためのリン脂質としては大豆PCを用いた。0.15mol dm^{-3}のKCl水溶液10 mL中に0.5 gの大豆PCを加え超音波処理をした後、BR を加えて再度超音波処理を行なうことによりBR(紫膜)含有ベシクルを作製した。ポリアニリンはPt線あるいはITOガラス上に電解重合により作製し、24時間程度0.15 mol dm^{-3} KCl水溶液に浸漬した後、測定に用いた。

3.結果及び考察

Fig.1 にBR含有ベシクルを含む0.15 mol dm^{-3} KCl水溶液中に光照射下で浸漬した場合のポリアニリンの吸収スペクトルの変化を示した。この変化は肉眼でも緑→青の変化としてはっきりとわかった。0.15 mol dm^{-3} KCl水溶液中に光照射下で浸漬した場合にはこのようなスペクトルの変化は見られなかったことから、**Fig.1** に示されるようなスペクトルの変化、即ちポリアニリンの電子状態の変化は、BR含有ベシクルの光照射下でのプロトンポンプ作用によるpHの変化によるものと考えられる。よって、BR含有ベシクルの光照射下でのプロトンポンプ作用によるpHの変化を局所的に抑え、かつポリアニリンの電子状態を局在化させるような条件のもとでは、このような系は一種のイメージセンサとして働く可能性がある。

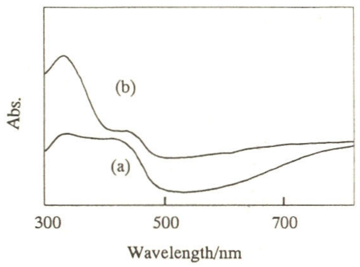


Fig.1 UV–VIS absorption spectra of polyaniline immersed in 0.15 mol dm^{-3} KCl aqueous solution (a) and in 0.15 mol dm^{-3} KCl aqueous solution containing the vesicle including purpule memblene (b) for 24 hours.

1F24

フェレドキシン変異分子の電極反応

（熊本大・工*，大阪大・蛋白研**）○谷口　功*，林　邦昭*，冨永昌人*，長谷俊治**

Electrode reaction of site-directly mutated ferredoxin

I. Taniguchi*, K. Hayashi*, M. Tominaga*, S. Hase**(*Kumamoto Univ., **Osaka Univ.)

1．近年、機能性電極を用いたタンパク質の速い電子移動反応の研究が急速に展開しており、対象となるタンパク質の種類も拡大している。例えば、中性領域で負電荷を帯びた酸性タンパク質であるフェレドキシン (Fd) についても最近、チトクロムｃに有効な機能性電極を用い、さらに適当なポリカチオン（例えばネオマイシンやポリ-L-リジン）を数 μM 程度存在させることで明瞭な redox波が得られることが見出されている[1]。そこで本研究では、起源の異なるフェレドキシンや発生学的に保存されたアミノ酸を置換した変異分子について、その電極反応を検討した。

2．ホウレンソウ Fd はホウレンソウの葉から高純度に精製して使用した。トウモロコシ Fd およびその人工改変体はタンパク質工学的手法を用いて得た。機能性電極として主に In_2O_3 電極を用いた。　電気化学測定は微量のポリ-L-リジン存在下、サイクリックボルタンメトリー (CV) 法で行った。

3．In_2O_3 電極を用いて、溶液中にポリ-L-リジン(p-L-Lys)を数μM 程度共存させると、pH 6～9 の領域でフェレドキシンの明確な酸化還元波が得られる ($E^{\circ\prime}$ = -0.62 V vs. Ag/AgCl, $k^{\circ\prime} = 5\times10^{-3}$ cm/s) 。 この種の手法はトウモロコシ由来のフェレドキシンやアミノ酸配列の異なるフェレドキシン変異種の redox 挙動の測定にも利用できる。トウモロコシ由来の Fd について葉から得られる光合成型の FdⅠ と根から得られる FdⅢ では、$E^{\circ\prime}$ が各々 -0.645 V および -0.565 V (vs. Ag/AgCl) 程度でホウレンソウ Fd の $E^{\circ\prime}$ とも考え合わせて光合成型の Fd がより卑な $E^{\circ\prime}$ の値を有することがわかる。 さらに、今日、アミノ酸配列が知られている 60 種程の起源の異なる Fd において保存されているセリン39，やセリン46，などを各々アラニン、スレオニンおよびヒスチジン、アスパラギン、アラニンなどに置換したものについてその redox 挙動を検討したところ、いずれの変異種もほぼ可逆なボルタモグラムを与えた。変異種の $E^{\circ\prime}$ は互いに 70 mV 余り変化し、Fe-S クラスターの安定化と関係していると考えられる。 また、Fd の $E^{\circ\prime}$ は、対応する酵素との電子伝達反応活性とよい相関を示した。このことは、分子進化上保存されたアミノ酸残基が必ずしも必須ではないことも示すものとして極めて興味深い。

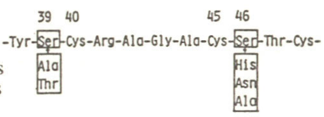


Fig.1. Site-directed mutagenesis of evolutionary invariant residues of (2F-2S) Fd

Table 1. Electrochemical data of Fd III and its mutated species.

	Fd III	Fd IIIS39T	Fd IIIS39A	Fd IIIS46H	Fd IIIS46A	Fd IIIS46N
(Mutation)		(S39 → T)	(S39 → A)	(S46 → H)	(S46 → A)	(S46→ N)
$E^{\circ\prime}$ / mV vs.Ag/AgCl	-567.5(± 5)	-600.5	-576.0	-550.5	-526.5	-567.5
D x 10^7 / $cm^2 sec^{-1}$	3.3(± 0.5)	4.6	3.7	5.0	3.5	3.8
ksh x 10^3 / cm sec^{-1}	4.9(± 1)	1.4	0.84	1.4	0.73	1.8

1). I. Taniguchi et al., Rev. of Polarography, 37,12 (1991); Proc. ISCF-CO_2, p.81 (1991).

1F25

ペルオキシダーゼ-ポリピロール間電荷伝達機構の検討

東京大学生産技術研究所　○立間　徹*、權平正幸、渡辺　正

Mechanism of Charge Transfer between Peroxidase and Polypyrrole

T. Tatsuma,* M. Gondaira and T. Watanabe (Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo)

【序】　電解重合法により導電性高分子膜中に酵素を取り込むことによって作製した酵素電極は、電解液中にメディエーターを添加しなくても基質に応答する場合がある。このような場合、酵素-電極間で直接電荷伝達が起きていると直ちに判断されがちであるが、電解重合法により作製した膜中には必然的にモノマーやオリゴマーなどの低分子量分子が含まれるため、これらがメディエーションしている可能性は否定できない[1]。そこで我々は、すでに報告したペルオキシダーゼ包括ポリピロール(HRP/PPy)電極[1]における電荷伝達機構について検討した。

【実験】　HRP修飾電極は、SnO_2電極上にアミノプロピルトリエトキシシランとグルタルアルデヒドを介してHRPを固定化して作製した。

ピロールの空気酸化は、空気下に保存して行った。ピロールの電解酸化は、ピロール(0.05 M)とKCl(0.06 M)を含むpH 6.4リン酸緩衝液0.5 mlを2枚のSnO_2電極(各々作用極と対極)からなる薄層セルに入れ、Ag/AgClを参照極とし、+850 mV vs. Ag/AgClで定電位電解することにより行った。

【結果・考察】　まず、空気酸化されたピロールがHRP-電極間の電荷伝達メディエーターとして機能するかどうかを調べた。pH 6.4リン酸緩衝液に、蒸留後40日間窒素下または空気下で保存したピロールを加えて0.05 M(全てモノマーであるとして)とし、その中でHRP修飾電極(PPyは用いていない)の0.7 μM H_2O_2に対する還元電流応答を+150 mV vs. Ag/AgClで観測したところ、窒素下保存したピロールを用いた場合より、空気下保存したものを用いた方が、一桁高い応答が得られた(表 1)。空気下保存したものは酸化され褐色となっていたが、そのほとんどはまだモノマー状態であると考えられることから、ピロールモノマーにはほとんどメディエーターとしての機能はないが、空気下保存により生じた水溶性のピロール酸化体(ピロールオリゴマーなど)がメディエーターとして働くことがわかった。

次に電解酸化されたピロールを用いて実験を行ったが、やはり同様の傾向が認められた。このことから、PPy膜中にもHRP-PPy間のメディエーターとして機能する低分子量ピロール酸化体が封入されている可能性は大きいと結論される。HRP修飾電極とHRP/PPy電極の応答を単純に比較することはできないので、メディエーション機構の応答への寄与を定量的に評価することはできない。また、決して直接電荷伝達の可能性が否定されたわけではないが、電解重合膜を用いる場合は、低分子量酸化体の存在に留意しなければならないことが明かになった。

Table 1. Response of HRP-modified electrodes to 0.7 μM H_2O_2 in the presence of 0.05 M (on the monomer basis) pyrrole.

Electrode	Pyrrole	Response (nA cm^{-2})
HRP-Modified	Stored under N_2	1
HRP-Modified	Stored under Air	10
Bare	Stored under Air	0

(1) Tatsuma, T. et al., *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1183.

*現所属: 東京農工大・工、小山研

1F26

TiO_2電極とフラビン酵素、補酵素との界面電子移動

(西東京科学大学理工学部、スイス連邦工科大学ローザンヌ化学部) ○篠原寛明、Michael Grätzel

Interfacial Electron Transfer of Flavin Coenzymes and Flavoenzymes Adsorbed on Textured TiO_2 Electrodes

H. Shinohara, M. Grätzel (The Nishi-Tokyo Univ., Swiss Federal Inst. of Tech.)

1. 酸化還元を行う酵素や補酵素と電極との電子授受は、これらの生体分子の電子移動機能や機構を明かにする上で、また最近では酵素基質のアンペロメトリックバイオセンシングなどへの応用からも注目されている。これまで導電性材料と酸化還元酵素との電子授受について数多くの研究がなされているが吸着による変性など問題点も多い。演者らは酸化還元酵素が活性を保持した形で吸着し電子移動が可能な材料を広げる意味と、将来的に酵素触媒機能を電気化学レドックスだけでなく光照射によるレドックス反応によって駆動し得る可能性に注目し、半導体材料を用いて酸化還元補酵素および酵素の吸着とその界面における電子移動について検討を進めている。

2. 半導体材料としてはバンド位置と吸着性を考慮してまずTiO_2を選んだ。吸着性の検討はTiO_2粉末を用い、吸着後の試料溶液の濃度変化から吸着量を推定した。界面電子移動の検討にあたってはゾル-ゲル法または焼結法によってTiO_2薄膜をSnO_2蒸着基板上に調製したTiO_2電極を用い、フラビン補酵素（FMN, FAD）やフラビン酵素を浸漬法によって吸着させた。十分洗浄の後、適当な緩衝溶液中でＣＶ測定などによって電気化学酸化還元挙動を明かにした。

3. 先に報告したがFMN,FADはpH7以下でアナタース型TiO_2微粒子表面に非常に良く吸着する。Langmuir型の吸着曲線よりリン酸基を介して単分子層吸着が起こるものと考えられる。FMNあるいはFADを吸着させたTiO_2電極について 50mM KCl, 10mM MES 緩衝液 (pH6.1) 中で -0.1 ~ -0.6V vs.Ag/AgCl の電位域でＣＶを行うと-0.4V付近に可逆な酸化還元波が認められ、フラビン補酵素が界面に固定化された状態で電子移動が可能であることが示された。ピーク電流およびピーク間電位差の走査速度依存性から電子移動速度は 0.1 s^{-1} (FMN), 0.25 s^{-1} (FAD) と速くないが、アナタース型TiO_2層の微細構造によりフラビン補酵素が見かけ上高密度に固定化された（10^{-9} mol ｵｰﾀﾞｰ）ため、明瞭な酸化還元波が観察されるものと考察された。続いてジアホラーゼ（Clostridium sp.由来、MW 24000）や乳酸オキシダーゼ（Pediococcus sp.由来、MW 80000）などのフラビン酵素を吸着させたTiO_2電極について緩衝溶液中で電気化学酸化還元挙動を検討したところ、可逆性は良くないが -0.35 ~ -0.4V 付近に酸化還元波が認められ界面における直接の電子移動の可能性が示唆された。

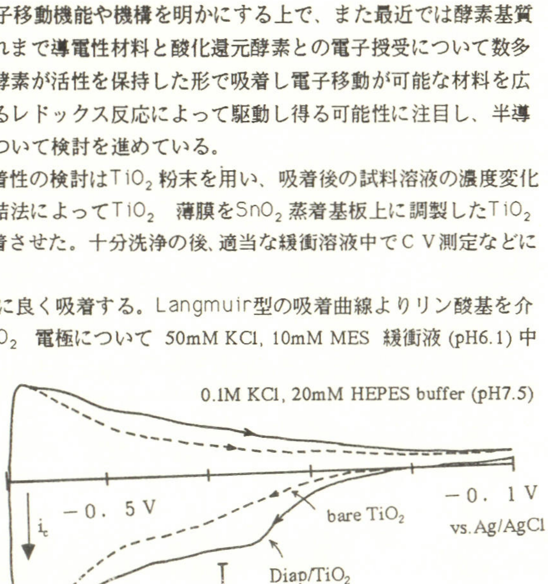


図１　Diaphorase 吸着TiO_2　電極のＣＶ

1F27　　脱窒菌より得られる亜硝酸還元酵素の電気化学的挙動

(阪大・教養) ○高妻孝光、鈴木晋一郎

Direct Electrochemistry of *Achromobacter* Nitrite Reductase

T. Kohzuma, S. Suzuki (Osaka Univ.)

1) 脱窒菌 *Achromobacter cycloclastes* IAM 1013 は嫌気的呼吸鎖における電子伝達システムによって硝酸イオンを還元して窒素ガスとして放出し、生命活動に必要なエネルギーを獲得している。脱窒の初期過程である硝酸イオン還元によって生成する亜硝酸イオンは亜硝酸還元酵素によって一酸化窒素へと還元され、その活性発現には銅イオンが必要であることが明かとなっている。また、*Achromobacter cycloclastes* の亜硝酸還元酵素は、シュードアズリンを電子供与体として活性型へと還元されることが明かとなっている。これらの酸化還元酵素の電気化学的性質を直接電極上で観測することは、その酸化還元機構の解明に重要な役割を演ずるものと考えられる。

2) サイクリックボルタンメトリーは、BAS CV-27 Voltammograph を用い、作用極に bis(4-pyridyl)disulfide (4-pyds) 修飾金電極、対極に金電極、参照極に銀／塩化銀電極を用いた3電極法により測定を行った。

3) *Achromobacter cycloclastes* の亜硝酸還元酵素のサイクリックボルタンメトリーを 4-pyds 修飾金電極上で測定したところ明瞭なボルタモグラムは観測されず、亜硝酸還元酵素の電子移動は4-pyds 修飾金電極上では起こりにくいことが判明した。

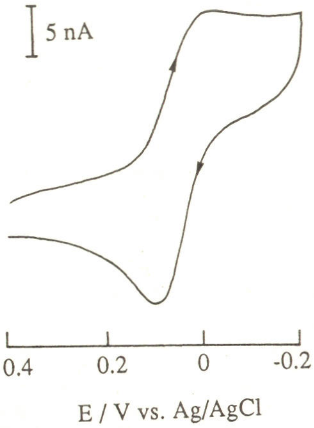


FIGURE 1. Cyclic voltammogram of Nitrite Reductase at 4-pyds modified gold electrode.

亜硝酸還元酵素の生理的電子供与体であるシュードアズリンから銅イオンを取り去ったアポシュードアズリン(apoPaz)の存在下で 4-pyds 修飾金電極を用い亜硝酸還元酵素のサイクリックボルタンメトリーを測定したところ明瞭なボルタモグラムを観測することができた(FIGURE 1. Epc = -0.02 V, Epa = 0.09 V vs Ag/AgCl)。このことは、apoPaz が亜硝酸還元酵素と相互作用することにより亜硝酸還元酵素の電極への直接的アクセスを容易にする効果があることを示唆している。

1F28　　硫酸還元菌ヒルデンボロー株チトクロム c_3 の酸化還元過程

横浜国大工学部　○片山　映、朴　璋洙、相樂　隆正、　阿久津　秀雄、仁木　克己、 G.S. Wilson、M. Cusanovich

Redox Process of Cytochrome c_3 Extracted from *Desulfovibrio vulgaris*, Strain Hildenborough

A. Katayama*, J.S. Park*, T. Sagara*, H. Akutsu*, K. Niki*, G.S. Wilson**, M. Cusanovich*** (*YNU, **KU, ***AU)

1. 目的　硫酸還元菌のチトクロム c_3（cyt. c_3）は、硫酸塩呼吸系の電子伝達タンパク質である。ミトコンドリアのチトクロム c が1つのヘムを持つのに対し、cyt. c_3 は4つのヘムを持つ。分子中のヘム間の距離は11～18Aと接近しており、cyt. c_3 の特異な物理化学的な性質はヘム間の相互作用によって発現すると考えられている。分子構造がヘム間の相互作用とどのように関連しているのかを解明することは重要である。本研究では硫酸還元菌ヒルデンボロー株(*Dv*H)cyt. c_3 の微視的還元電位とヘム間相互作用とをＮＭＲとＤＰＰ（微分パルスポーラログラフィー）により解析した。

2. 実験　大量培養した硫酸還元菌から *Dv*H cyt. c_3 を抽出・精製した。重水素置換したcyt. c_3 の30mMリン酸緩衝溶液（pD 7.0）に、内部基準と還元触媒とを少量加えＮＭＲ用試料とした。cyt. c_3 の酸化状態を水素分圧により制御し、^{1}H共鳴周波数400MHzで３０℃においてＮＭＲ測定を行なった。ＤＰＰはＮＭＲ測定と同じ試料を用い、飽和KCl溶液中の銀／塩化銀電極を参照電極として３０℃で測定した。

3. 結果と考察　図１に各酸化状態におけるDvH cyt. c_3 の ^{1}H－ＮＭＲのスペクトルを示す。Ａ～Ｋはヘムメチル基のシグナル、S_0、S_1、S_2 は巨視的酸化状態である。

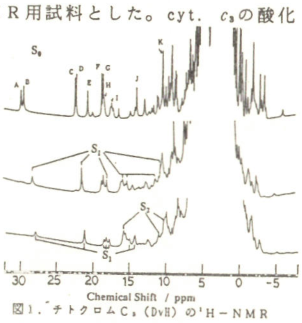


図１．チトクロムＣ$_3$（DvH）の^{1}H－ＮＭＲ（Ａ～Ｋはヘムメチル基のシグナル。S_0、S_1、S_2 はそれぞれ完全酸化状態、１電子、２電子還元状態（巨視的）のシグナル。

表１．各巨視的還元電位状態でのcyt. c_3（DvH）の各ヘムでの電子分布密度。

	R^I	R^{II}	R^{III}	R^{IV}	Σ
1	0.798	0.0376	0.0619	0.102	1.000
2	0.0441	0.423	0.448	0.0857	1.001
3	0.0458	0.291	0.395	0.270	1.002
4	0.114	0.247	0.100	0.539	1.000
Σ	1.000	0.998	1.000	0.996	

表２．チトクロムＣ$_3$（DvH）のヘム間相互作用。

I_{ij}	*Dv*H	*Dv*MF mV
I_{12}	-6.0	1
I_{13}	-15.6	-29
I_{14}	-37.4	-33
I_{23}	23.2	41
I_{24}	3.6	-20
I_{34}	-17.8	9

１つのヘムに４つのヘムメチル基があるので、１つの酸化状態において計１６のヘムメチルシグナルがある。このうち、S_0 状態では１１本のシグナルを観測できた。１１本のヘムメチルシグナルの５つの酸化状態による化学シフトの変化を飽和移動法により追跡した。その結果、４つのヘムに属する計５本のヘムメチル基について、S_0～S_4 の化学シフトを決定できた。これより求めた電子分布密度(R)を表１に示す。３２の微視的酸化還元電位はＤＰＰの非線形最小自乗法解析により求めた巨視的還元電位と、表１の電子分布密度と巨視的酸化還元電位から求めた。表２にヘム間相互作用ポテンシャルを示す。これらの測定結果から、構造の似かよっている２つのcyt. c_3（*Dv*H株と*Dv*MF株）の構造の違いが、特にヘム３と４の電子分布密度に影響していることがわかった。さらにより多くのヘムメチルシグナルを用いて微視的酸化還元電位のリファインメントを進め、分子構造と各ヘムの酸化還元過程との関係をより詳細に検討中である。

1F29　カラム電極電解法による生体関連物質の電子移動過程の解析

（名大人間情報・京大理*・愛媛大理**）○小山宗孝・岡田幹雄*・岡崎　敏**

Studies on Electron Transfer Reactions of Biological Compounds with a Column-Electrolysis Method

M. Oyama, M. Okada*, S. Okazaki**, (Nagoya Univ., *Kyoto Univ., **Ehime Univ.)

【目的】演者らはこれまで、均一溶液内での電解活性種の構造や反応性に関する情報を得る目的で、炭素繊維カラム電極によるフロー電解法を用いたによる分光化学測定法について検討してきた。今回は、この方法を利用してチトクロームcなどの生体関連物質の酸化還元反応過程の解析について検討した。生体関連物質は一般に電極との電子移動速度が遅いので、メディエータ，プロモータ，化学修飾電極など種々の方法を用いて研究が行われている。これに対し、カラム電解法では電極が溶液に対して極めて広い表面積を有するので、遅い電子移動速度の系についても電解が可能であった。また、吸光測定により、酸化還元電位の測定や溶液内電子移動反応の解析が可能であった。

【方法】チトクロームcの還元反応を対象として実験を行った。カラム電解には、長さ 35 mm，内径 3.5 mm の多孔質ガラスにフェルト状炭素繊維を充填して作用電極として使用した。溶液を一定速度で流して定電位フロー電解を行ったのち、直結した光学セルで吸収測定を行うことにより、その電位における酸化体還元体の濃度比を算出した。また、電解と同期してピストンを駆動して他の化学種と混合する電解ストップトフロー法を利用して、生成した還元体の化学反応過程についても解析した。

【結果】図1に pH 7.0 の 50mM リン酸緩衝溶液中でのチトクロームc還元反応における還元体濃度の電位変化を示す。この図の値からネルンストプロットを行った結果、傾き 61mV の直線となり、酸化還元電位を 0.08 V (vs. Ag/AgCl) と算出できた。また、この系に、塩化カリウムを添加したり緩衝溶液の濃度を増加させて測定を行ったところ、図のプロットとは異なり、見かけの酸化還元電位は大きく負側に移行した。これは、共存塩が、酸化還元電位だけでなく、電極との電子移動に大きな影響を与えているためだと考えられる。さらに本法では、還元剤などの化学種が共存しない状態でチトクロームcの還元体が生成できるので、その溶液内電子移動反応が容易に解析できた。図2に、$[Fe(CN)_6]^{3-}$ との電子移動反応における還元体の吸収極大の減衰を示す。現在、共存塩などが電子移動に及ぼす影響について、電極反応と溶液内化学反応の両面から検討を進めている。

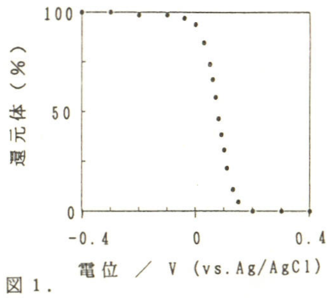


図1.
チトクロームc還元体濃度の電位変化

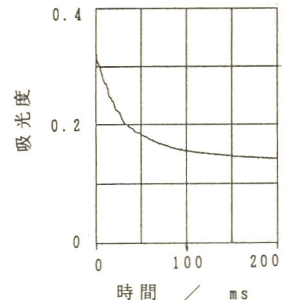


図2.チトクロームc還元体の 550 nm の吸収の時間変化（↑）
チトクロームc：$3.2x10^{-5}$ M，$[Fe(CN)_6]^{3-}$：$2.0x10^{-5}$ M

2F02　ウルトラマイクロセンサーを用いた単一細胞中のin-vivo測定

（東北大工，Penn State Univ.）　o 阿部　孝之，　A. G. Ewing

Electrochemical Mesurement Inside a Single Cell By Using ULtramicrosensors.

T.Abe, A. G. Ewing (Tohoku Univ., Penn State Univ.)

1.目的：ﾏｲｸﾛ電極の開発に伴い、最近、生体内における化学反応をﾘｱﾙﾀｲﾑに電気化学測定する事が可能となってきた。しかしながら、現段階において、この電気化学的方法による測定対象は電気化学的活性物質に限定されており、生体内において重要な役割を多々演じている電気化学的不活性物質の測定は不可能であった。本研究では電気化学的不活性物質の検出を目的とした酵素修飾ｳﾙﾄﾗﾏｲｸﾛ電極の作成と、その電極を用いた単一細胞中でのin-vivo測定を行った。

2.実験：作成したｳﾙﾄﾗﾏｲｸﾛｾﾝｻｰの模式図をFig.1に示した。基本的には電極径2-3 umのｶｰﾎﾞﾝﾏｲｸﾛﾘﾝｸﾞ電極上に白金を析出させた後、酵素、ここではｸﾞﾙｺｰｽｵｷｼﾀﾞｰｾﾞ(GOD)を固定化した構成に成っている。このｾﾝｻｰによるｸﾞﾙｺｰｽの測定原理は、酵素反応により生成したH_2O_2の電気化学的酸化電流を検出する事にある。

3.結果：作成したｳﾙﾄﾗﾏｲｸﾛｸﾞﾙｺｰｽｾﾝｻｰの基本特性について検討を行った。各種ｸﾞﾙｺｰｽ濃度に対するｾﾝｻｰの電流応答は、50 uM - 5 mMの範囲で直線関係(correlation coeff.= 0.989)が成り立つ事がわかった。またﾌﾛｰｾﾙを用いた電流応答速度に関する検討では、電極径 3 um以下のｾﾝｻｰを用いた場合、平均でrise time =460 ms, fall time = 430 ms (n=4) という結果を得た。この値は従来のｸﾞﾙｺｰｽｾﾝｻｰと比べて格段に速く、高速なｸﾞﾙｺｰｽ濃度変化に対応できる得る事を示している。さらにｾﾝｻｰの電流応答に対する安定性、pH依存性、酸素濃度依存性についても検討を行っている。

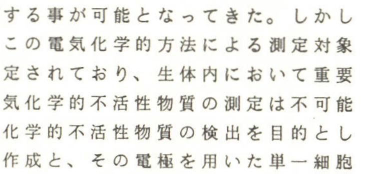


Fig.1 Schematic representation of a glucose micro sensor. (A) carbon microring electrode. (B) Platinum coating. (c) Incorporated glucose oxidase. (D) Albumin film coating.

次に単一細胞(dopamine cell of Planorbis corneus)中におけるｸﾞﾙｺｰｽ濃度変化をｳﾙﾄﾗﾏｲｸﾛｸﾞﾙｺｰｽｾﾝｻｰを用いてin-vivo測定した。Fig.2(a)は 3 M ｸﾞﾙｺｰｽ溶液を細胞内に注入(8 pL)した時の電流応答である。溶液注入と同時に電流の増加が観測され、その後徐々に電流は減少し、約2分後には注入前のﾊﾞｯｸｸﾞﾗｳﾝﾄﾞに至っている。同様な操作を繰り返しても再現性の良い結果が得られた。緩衝溶液だけの注入では電流増加が観測されていない(Fig.2(b))事から、先に示した電流変化は細胞内のｸﾞﾙｺｰｽ濃度変化に対応している事が示唆される。以上の結果から、生体内ｴﾈﾙｷﾞｰ代謝に重要な役割を演じているｸﾞﾙｺｰｽを、今回作成したｳﾙﾄﾗﾏｲｸﾛｾﾝｻｰを用いてin-vivo測定できる事が示された。

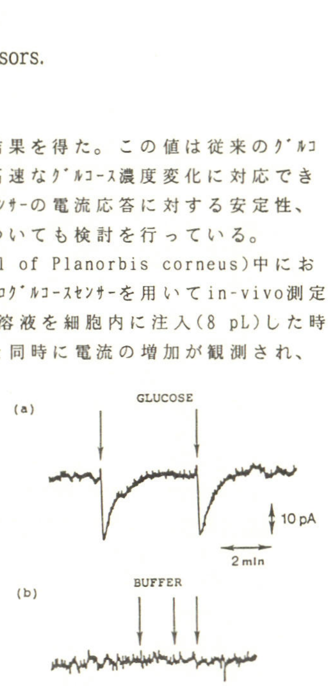


Fig.2 Current observed at electrodes placed in the dopamine cell of Planorbis corneus.
(a) Response to a intracellular glucose injection. (b) Response to a intracellular injection of only buffer.

2F03　マイクロリング・リング電極を用いた電気的細胞操作(III)　細胞移動速度の印加電圧，周波数依存性の検討

（東北大・工）○松本伯夫，小池伸二，末永智一，内田　勇

Electrical manipulation of living cells with microring-ring electrodes (III).　Effects of wave frequency and amplitude on transport velocitiy of cells.

N. Matsumoto, S. Koike, T. Matsue, and I. Uchida (Faculty of Eng. Tohoku Univ.)

【目的】マイクロリングリング電極は先端部に高い電位勾配を形成させることができるため，不均一電界による細胞操作を非常に小さな電圧で可能にするものであり，マイクロマニピュレーションへの利用が期待されている．我々はこれまで比較的大きな電極を用い，細胞移動速度の定量的解析を行なってきた．今回個々の細胞の操作を可能にする，細胞と同等の先端径をもつ電極を作製し，種々の印加交流電圧に対する細胞移動速度の変化について検討したので報告する．

【実験】マイクロリングリング電極は，細線化したガラスキャピラリーの内側に無電解めっき法によりAgを，外側にスパッタリングによりPtを析出させ作製した．この電極の先端径は約10μmである．測定は顕微鏡観察下，1.2Mグルコース水溶液に浸した細胞（マウスミエローマ）の近傍に電極を設置し，交流電圧を印加することにより行った．このときの細胞の挙動を録画し，モニター上で移動速度の解析を行った．

【結果】図1に印加周波数1MHzにおいて電圧を0.3Vから5Vまで変化させたときの電極先端から5μmはなれた場所における細胞移動速度のプロットを示す．移動速度は印加電圧の2乗に比例した．これは移動速度νに関する理論式

$$\nu = \frac{a^2 K}{3\eta} \nabla(E)^2 \qquad (1)$$

を裏付けるものである（a：粒子半径，K：誘電率に関する係数，η：溶液の粘性係数，E：印加電圧）．また，従来この様な操作を行うためには数十Vの電圧を印加する必要があったが，この電極を用いることにより同様の操作が数十～数百分の一の電圧で行えることが分かった．図2に印加電圧1Vにおいて周波数を10kHzから3MHzまで変化させたときの移動速度変化を示す．100kHz付近で速度のピークが生じた．これは上式(1)中のKが周波数に依存するパラメータであることに起因すると考えられる．Kの値は細胞の種類によって決まった値をとるので，この性質を用いて特定細胞のみの分別採取が可能であると考えられる．

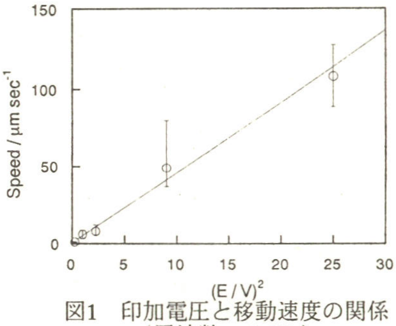


図1　印加電圧と移動速度の関係（周波数：1MHz）

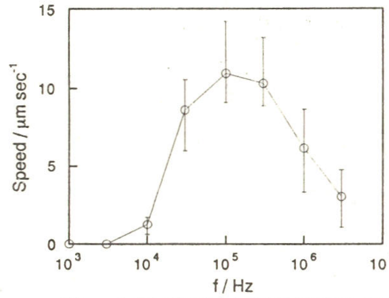


図2　印加周波数と移動速度の関係（電圧：1V）

2F04　細胞成長速度自動解析システムによるユリ花粉管の成長速度の測定

東京農工大学・工学部・物質生物工学科○根本泰行・土屋暢子・本間知夫・松岡英明

Measurement of growth rate in Lilium pollen tube by automatic cell growth analyzer

Y. Nemoto, N. Tsuchiya, T. Homma, H. Matsuoka (Dept. Biotechnology, Tokyo Univ. Agricul. Technol.)

【目的】　従来、細胞の成長を測定するには、顕微鏡下でミクロメーターを用いて長さを測定するか、写真を撮影して印画紙上で計測することが行なわれてきた。前者は簡便ではあるが、ある程度細胞が伸長しないと成長を認識できないことが欠点である。また、後者は、フィルムを現像する必要があり、操作が煩雑でかつリアルタイムに調べることができないという欠点がある。また、ビデオに撮影しておいてＴＶ画面上で長さを測定する方法もあるが、精度の点で問題がある。そこで我々は、顕微鏡に取り付けたＴＶカメラから入力した画像をコンピュータで解析することにより、成長速度を連続的に測定することができる成長速度自動解析システムを開発した。

【方法】　顕微鏡のステージ（コンピュータ制御により移動可能）に載せた細胞の像をＴＶカメラが撮影し、そのビデオ信号をイメージ・デジタイザーがＡ／Ｄ変換して、専用の画像メモリに取り込む。ＴＶカメラの像そのものすなわちスルー画像はＴＶモニターで確認することができる。コンピューターが、イメージ・デジタイザーの画像メモリから画像データを読みだし、ディスプレイにグラフィックス表示する。ユーザーはキーボードまたはマウスを用いて、測定したい細胞の先端位置と成長方向、測定の時間間隔などをディスプレイ上で入力する。ユーザーによる条件設定が完了した後、追跡プログラムはタイマールーチンの働きにより一定時間毎に画像を取り込み、先端座標を割り出し成長速度を計算して時々刻々ディスプレイに表示する。測定終了後、先端位置の軌跡の表示、速度グラフの表示、それらの各種平均化などの分析をプログラムにより行なうことができる。細胞が成長することによって顕微鏡の視野からはずれそうになったら、コンピューターはステージにＲＳ－２３２Ｃ回線を通して信号を送り、ステージを戻す方向に自動的に移動するので、長時間自動的に連続観察が可能である。

測定対象であるユリの花粉はスライドグラスの上に作成した蔗糖を含む寒天培地にて発芽させて、そのまま本システムで観察・測定した。

【結果】　発芽後連続的に花粉管の成長速度を測定した結果、発芽直後は約４μm/minの速度であったが、徐々に速くなり３０分後には約１２μm/minに達した。その後はこの速度を維持して成長が続いた。また、本システムを用いることにより、細胞の成長速度を約１０秒間隔で測定することができることがわかった。ユリ花粉管の成長速度を詳しく調べると、成長速度が約５０秒の周期で変動している時期があることが明らかになった。この現象の生理学的意味については現在のところ不明である。

2F05 マイクロスフィア構造を有する基板での二次元細胞電気泳動

（東工大・生命理工）○今村宗徳、碇山義人、小畠英理、相澤益男

Two-dimensional Pulsed Field Electrophoresis of Lymphocytes on a Plate Having Microsphere Structure

M. Imamura, Y. Ikariyama, E. Kobatake and M. Aizawa (Tokyo Institute of Technology)

<目的>

本研究では、巨大ＤＮＡの分離に威力を発揮している二次元パルス電気泳動法の原理を、無担体の細胞分離に応用し、T 細胞およびB 細胞の分離を試みた。そのために泳動槽に高分子マイクロスフィアを用いることによって、泳動細胞が基板と種々の相互作用をしうるようにすると有効な細胞分離ができるものと考え、基板調製、印加電位、パルス比、表面コーティングなど種々の検討を行うことにした。

<装置および実験方法>

泳動装置（図1）は、泳動槽、リレー回路、冷却循環装置、直流電源から構成される。泳動槽には、長さ50mmの白金線四本をX軸とY軸にそれぞれ設置した。四本の電極はリレー回路を通して、直流電源及び、ポケットコンピュータと連結されており、パルス幅、パルス比はコンピュータで制御出来るようにした。泳動槽はその中央部に泳動基板（15×15 mm）を設置し、pH変化が細胞に及ばないように泳動槽をゲルで囲んだ。泳動基板としては、ポリー２－ヒドロキシエチルメタクリレート（Poly(HEMA)）のメタノール溶液をポリスチレンのミクロビーズと種々の比率で混合し、ガラス基板にコートした。この基板は図２に模式的に示すように、疎水領域と親水領域が相分離をしているものと考えられる。必要に応じて表面基板を各種タンパク質で吸着処理した。分離対象の細胞としてヒトのリンパ球を選び、あらかじめ分離した T 細胞、B 細胞を泳動用バッファーで満たした泳動槽の泳動基板の中央部に滴下し、細胞が泳動面に静止した後、所定の印加電圧およびパルス周期のもとで泳動を行った。泳動の様子を顕微鏡で観察すると同時にモニターで泳動特性を観察した。

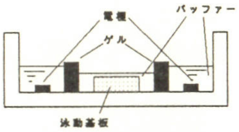


図１　泳動槽見取り図

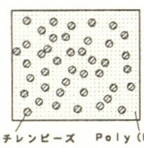


図２　泳動基板の模式図

<結果および考察>

泳動基板表面のPoly(HEMA)とポリスチレンビーズの混合比と細胞泳動速度との関係を、ヒトのリンパ球（T 細胞、B 細胞）を用いて、タンパク質コーティング、未処理の基板でパルス比2、印加電位 30 V/cm のもとで泳動した。T 細胞と B 細胞は、Poly(HEMA)とポリスチレンビーズからなるマイクロスフィア基板では、図３にそれぞれ示すように泳動速度に顕著に差が見られた。すなわち、B 細胞は全く泳動しないが、T 細胞は泳動した。T 細胞の泳動速度は、ポリスチレンビーズの含有率が高くなると小さくなる傾向がみられた。今後、表面特性を種々変えることによってより有効な細胞分離法を検討していく予定である。

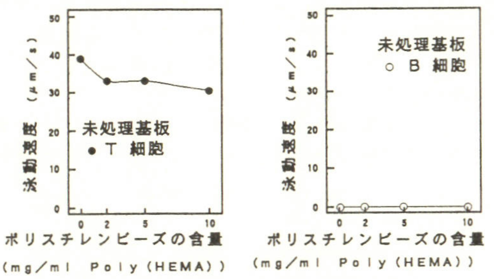


図３　マイクロスフィア中のポリスチレンの割合と泳動速度の関係

2F06 動物細胞電極を用いた食物アレルゲンによるアレルギー反応の迅速な検出

（東京農工大・工）○熊澤志津子、中園　聡、中村徳幸、早出広司、松永　是

A rapid detection of allergic reaction using animal cell electrode by food allergen

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を電極反応により測定し、セロトニン由来のピーク電流値が減少することからＩ型アレルギー反応の検出が可能であることを示した[1]。この検出システムを利用することにより、モデルアレルゲン DNP-BSAにおけるアレルギー反応の検出が20分で可能となり、従来の電極を用いた方法より迅速な検出が可能となった。本研究ではこの検出システムの食物アレルゲンへの応用として、迅速な小麦アレルゲンの検出について検討を行った。

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。細胞は濃度が$1\mathrm{x}10^6$ cells/mlになるようにTris-ACM(pH 7.6)で懸濁し、小麦アレルゲンを感作させた。これにSimmondsらの方法[2]により抽出したアレルゲン低減化及び無処理の小麦アレルゲンを加え、各時間ごとに細胞懸濁液をサンプリングし、アスピレーターでメンブランフィルター上に細胞を吸着させた。この細胞をPBS(pH 7.4)で洗浄した後、直接作用極に接触させ、PBS中でサイクリックボルタンメトリーを行った。測定には、作用極として表面積19.6mm^{2}のBPG (basalplane pyrolytic graphite)電極、対極に白金線、参照極に飽和甘コウ電極（SCE)をそれぞれ用いた。

３．結果　小麦抗体で感作させたRBL-1 細胞に無処理の小麦粉から抽出した小麦アレルゲン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、セロトニンに由来する0.3V vs.SCE 付近のピーク電流値はアレルゲン添加直後から急激に増加し、25分付近で最大となった。その後、電流値は徐々に減少した。これに対して、アレルゲン低減化処理した小麦粉から抽出した小麦アレルゲンを用いてサイクリックボルタンメトリーを行ったところ、無処理の場合に比べてセロトニン由来のピーク電流値に大きな変化が見られなかった。このセロトニン由来のピーク電流値の経時変化は、モデルアレルゲンであるDNP-BSA を用いてアレルギー反応の検出を行った場合と傾向が一致した。さらに、30分後からセロトニンの細胞外への放出が見られるのは、アレルギー反応によりセロトニンが膜近傍に局在化した後、放出されるものと考えられる。以上のことから、本システムを用いた電極による迅速なアレルギー反応の検出が食物アレルゲンの場合でも可能であることが示唆され、またこの検出システムがモデルアレルゲンにとどまらず、実際の食物アレルゲンへも適用できることが示された。

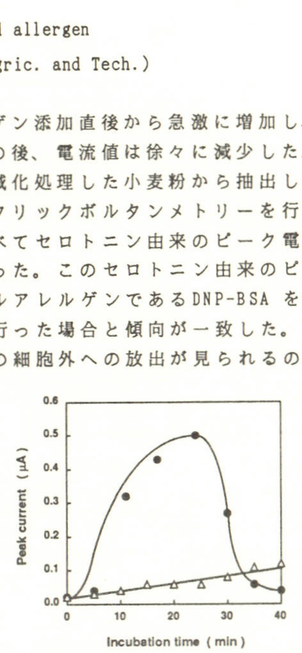


Fig. Relationship between incubation time and serotonin peak current of sensitized RBL-1 cells with proteins from wheat (●) and wheat reduced allergen components (△).

1) T.Matsunaga, et al.: Anal.Chem., 61, 2471 (1989)
2) D.H.Simmonds, et al.: Cerial.Chem., 49, 317 (1972)

2F07

イオン交換膜電気透析法による酵母の殺菌効果

（昭和薬大薬）　○小暮　誠、佐藤利夫、神崎　愷、田中龍夫

Bactericidal Effect of Ion-Exchange Membrane Electrodialysis System on Yeast Cells

○Makoto KOGURE, Toshio SATO, Yasushi KANZAKI, and Tatsuo TANAKA (Showa College of Pharmaceutical Sciences)

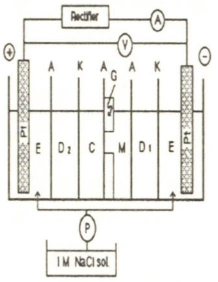
1.目的：　水の殺菌は、薬剤を用いる化学的殺菌法または加熱や紫外線による物理的殺菌法が主流となっている。しかし、飲料水の塩素殺菌に伴う発癌性物質の生成などその疫学的安全性が問題視され、より効果的な殺菌技術が求められている。我々は従来より海水濃縮などに利用されているイオン交換膜電気透析法を応用し、水中の細菌を短時間で死滅させることができることを報告してきた。今回は、酵母菌を用いて電流密度と殺菌効果との関係をさらに詳細に検討したので報告する。

2.実験：　ガスケットにより通電面積を小さく（脱塩室M0.28 cm^2、他は4 cm^2）した図1に示す6室の装置を組み、陰イオン交換膜の0.01 mol/dm^3 NaCl水溶液での限界電流密度を測定した。その結果、陰イオン交換膜の限界電流密度は0.88 mA/cm^2、陽イオン交換膜0.58 mA/cm^2であった。また膜面積をすべて4 cm^2とし、電流密度を段階的に変えて電気透析をくり返し、濃縮室のpHを測定することにより陰イオン交換膜面での水分解により生じた水酸イオン（濃縮室C）の電流効率η_{OH}を求め、電流密度に対してプロットして図2に示した。限界電流密度0.88 mA/cm^2より大きい1.13 mA/cm^2を境に急激にη_{OH}が上昇し、限界電流密度以上で陰膜面で水分解が起きることがわかる。

酵母の殺菌実験は脱塩室1、濃縮室2、電極室からなる5室の装置を用い、各室の隔膜として旭硝子（株）製のセレミオンCMV（陽膜）、セレミオンAMV（陰膜）を交互に配置した。その脱塩室に所定の菌数となるように酵母（Saccharomyces cerevisiae IFO 0229）を懸濁させ0.01 mol/dm^3 NaCl水溶液8 cm^3を固定した。所定時間電気透析をおこなった後、その全量を採取し、pHを測定するとともに一部を適当量のメチレンブルーと混合し、青色に染まる細胞死数と全細胞数との比率をもって酵母の死滅率を算出した。

3.結果及び考察：　図1の装置のCまたはM室（膜面積4 cm^2）に酵母懸濁液を入れ、0.25,0.88,1.75,5.25,8.75 mA/cm^2の電流密度で２０分間電気透析した結果、限界電流以上でも９９％の生菌率でありほとんど殺菌効果は認められなかった。しかし酵母をM室に入れた場合のみ脱塩室側の陰イオン交換膜面に電気泳動により付着し、陰膜の限界電流を低下させ水分解を激しく引き起こすことが確認された。一方陽イオン交換膜面には酵母は付着しなかった。

また５室の電解槽を用い、限界電流密度の６倍の電流密度5.25 mA/cm^2で殺菌実験を行なった結果、酵母懸濁液が脱塩室側の陰膜面に強く泳動し、ほとんど液が透明になる状態になるほど水分解層内で低濃度・高電場条件が形成された場合に顕著な殺菌効果のあることがわかった。



K : Cation-exchange membrane
A : Anion-exchange membrane

Fig.1　The experimental cell for measuring limiting current density on a anion-exchange membrane under natural convection

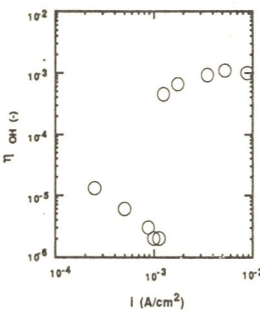


Fig. 2　Current density vs. current efficiency of OH⁻ plots

2F08　蛍光染色による電気化学的殺菌の評価

（東京農工大・工）○中園　聡、中村徳幸、早出広司、松永　是

Estimation of Electrochemical Disinfection Using Fluorescence Dye

S.Nakasono, N.Nakamura, K.Sode, T.Matsunaga (Tokyo Univ. of Agric. & Tech.)

1.目的　演者らは、細胞と電極との直接反応を利用した電気化学的殺菌について報告してきた。これまで電気化学的殺菌は、ｺﾛﾆｰ計数法によって殺菌効果を評価してきたが、これには電極表面からの菌体の回収率やｺﾛﾆｰ形成に時間がかかるなどの問題があった。本研究では、電極表面における電気化学的殺菌を直接評価することを目的として、落射蛍光顕微鏡を用い電極表面に存在する生菌と死菌を蛍光染色により判別を行った。

2.方法　実験には、海洋付着細菌Vibrio alginolyticus ATCC 17749 を用いた。滅菌した海水でよく洗浄した後、菌体濃度を調製し試料水を作製した。蛍光色素は、4 ,6-ｼﾞｱﾐｼﾞﾉ-2-ﾌｪﾆﾙｲﾝﾄﾞｰﾙ(DAPI)及びﾌﾟﾛﾋﾟｼﾞｳﾑ ｲｵﾀﾞｲﾄﾞ(PI)を用いた。殺菌は、ﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ、低温加熱、次亜塩素酸、電気化学的殺菌及び紫外線処理で行った。生菌及びﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ処理で得られた死菌をDAPI(10μg/ml)あるいは PI(100μg/ml)で染色した。DAPIを用いた場合λex=355nm、PIを用いた場合λex=555nmで蛍光ｽﾍﾟｸﾄﾙを測定した。死菌率は、ｺﾛﾆｰ計数法及び PI-DAPI染色を用いた蛍光顕微鏡観察により評価した。また、BPG電極を 10^7 cells/mlの試料水中に 2.5時間浸し表面に菌体を吸着させた後、滅菌海水中で 1.0V vs. SCE の電位を印加し、さらに電位印加時間の異なる電極をDAPI及びPIで染色し落射蛍光顕微鏡観察することで電極表面において電気化学的殺菌を直接評価した。

3.結果　まず生菌体と死菌体の蛍光強度が異なる蛍光色素の検討を行った。PIを用いた場合、生菌体はほとんど染色されず蛍光強度の増大は見られなかったが、ﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ (3.7%,5min)で殺菌された死菌体は蛍光強度が増大した。また、蛍光顕微鏡観察により死菌体のみ赤い蛍光を示した。このことより、PIを用いることで死菌体の判別ができることがわかった。DAPIを用いた場合、蛍光顕微鏡観察により生菌体も死菌体も青い蛍光を示した。さらに、PIとDAPIで同時に染色すると生菌体は青い蛍光を、死菌体は赤い蛍光を示し両者が判別可能となり死菌率を求められることがわかった。そこで、電気化学的に殺菌した菌体も同様に PI-DAPI法で識別ができるか検討した。電気化学的殺菌(1.0 V vs.SCE,30min)における死菌率は、ｺﾛﾆｰ法とPI-DAPI染色法でほぼ一致した。PI-DAPI法により電気化学的殺菌の死菌率の評価ができることがわかった。さらに、電気化学的殺菌を電極表面において評価した。電位印加2min後ではPIで染色される菌体はほとんど見られなかったが時間の経過と共にその数は増加した。PI-DAPI法 により電気化学的殺菌を電極表面で迅速に評価できることがわかった。次に、PI-DAPI法 による死菌の判別法の評価を行った。すなわち、ﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ、低温加熱、次亜塩素酸等の処理によって細胞膜の透過性を変化させ殺菌された菌体、及びDNA に直接作用する紫外線で殺菌された菌体を用いて生死の判別を行った。その結果、細胞膜の透過障壁を減少させる殺菌方法で殺菌された菌体においてのみPI-DAPI法とｺﾛﾆｰ法による生死の識別結果が一致した。以上のことから、PI-DAPI法による生死の判別は、細胞膜の透過障壁が減少した場合に用いることができることがわかった。すなわち、電気化学的殺菌は細胞膜の透過障壁にも影響を及ぼしていると考えられる。

2F09　光ファイバーを用いた半導体微粒子による殺菌

（東京農工大・工、ぺんてる中研[1]）中園　聡、○大河内美奈、和気仁志[1]、中村徳幸、早出広司、松永　是

Sterilization of Bacteria by Photo Excited Semiconductor Powder Using Optic Fiber

S.Nakasono, M.Okochi, H.Wake[1], N.Nakamura, K.Sode, T.Matsunaga (Tokyo Univ. of Agric. & Tech., Pentel Co., Ltd.[1])

１.目的　演者らはこれまで、光励起した半導体微粒子の酸化力を利用した微生物の殺菌が可能であることを示してきた[1]。本研究では、光ﾌｧｲﾊﾞｰで光を誘導し局所的かつ効率的な殺菌を行うことを目的として、光ﾌｧｲﾊﾞｰを用いた微生物の殺菌に及ぼす光照射時間、光強度及び半導体微粒子の濃度の影響について検討した。

２.方法　光半導体としてTiO_2微粒子を用いた。これを0.1M-ﾘﾝ酸緩衝液に250μg/mlとなるように懸濁し、ｵｰﾄｸﾚｰﾌﾞにより滅菌した後、超音波処理により微粒子を分散させ、様々な濃度に希釈して用いた。試験菌として、Escherichia coli (LE392)を用いた。これを、LB培地を用い12時間、37°Cで振とう培養した後,遠心集菌した。さらに、滅菌した0.1M-ﾘﾝ酸緩衝液(pH7.0)で３回洗浄し、ﾍﾏｻｲﾄﾒｰﾀｰを用い菌体濃度を調製した。この菌体懸濁液をTiO_2懸濁液に添加し2.0×10^3 cells/mlの試料水を調製した。この試料水１mlをﾏｲｸﾛ試験管に入れ殺菌実験を行った。光源として、紫外線及び赤外線ｶｯﾄﾌｨﾙﾀｰ付きの300Wｷｾﾉﾝﾗﾝﾌﾟを用いた。このランプから、光ﾌｧｲﾊﾞｰによりﾏｲｸﾛ試験管内のTiO_2微粒子に光を照射した。光量は光ﾌｧｲﾊﾞｰの本数を変えることで変化させた。殺菌率は、ｺﾛﾆｰ計数法により電気化学的殺菌処理前後での生菌数の比から求め殺菌効果の指標とした。

３.結果　まず、市販の種々のTiO_2微粒子を用いて、殺菌活性について比較した。TiO_2微粒子はP-25,F281(日本ｱｴﾛｼﾞﾙ社)、KA-15(ﾁﾀﾝ工業)、出光Ultra fine particle(出光興産)について検討した。光強度$4.4\times10^4\ \mu E/sec/m^2$、$TiO_2$濃度2.5$\mu$g/mlで光を２時間照射したところ、P-25を用いた場合、43%の菌体が殺菌され殺菌効果が最も高かったため、以下の実験にはこのTiO_2微粒子を用いた。次に、殺菌に必要な光量を求めるため、光強度と死菌率(死菌数/全菌数)の関係について検討した。TiO_2濃度3.0μg/ml、光照射２時間後では、$3.8\times10^4\ \mu E/sec/m^2$以下の光強度において殺菌効果は見られなかったが、それ以上の光強度では、光強度の増加にともなって殺菌効果率が増加していった。$4.4\times10^4\ \mu E/sec/m^2$では43%、$6.0\times10^4\ \mu E/sec/m^2$においては99%の死菌率を示した。そこで以後の実験は、$6.0\times10^4\ \mu E/sec/m^2$以上の光強度で行った。次に、殺菌における最適の$TiO_2$濃度を求めるために、種々の$TiO_2$濃度における死菌率の変化について検討した。$10^{-3}\ \mu$g/ml以上の濃度において濃度の増加と共に死菌率が増加し、1μg/ml付近の濃度で最も高い殺菌効果を示した。しかし、これ以上濃度が高くなると濃度の増加と共に死菌率が徐々に減少し、250μg/mlで19%の死菌率になった。これは、TiO_2濃度が増加すると試料水の光透過性が減少するためと考えられる。さらに、殺菌に及ぼす光照射時間の影響について検討した。光強度$6.0\times10^4\ \mu E/sec/m^2$、$TiO_2$濃度2.5$\mu$g/mlでは、死菌率は時間の経過と共に増加し、２時間後には死菌率は99%になった。以上の結果より、光ﾌｧｲﾊﾞｰを用いた微生物の殺菌の最適条件は光強度$6.0\times10^4\ \mu E/sec/m^2$、$TiO_2$濃度2.5$\mu$g/ml、光照射時間２時間であり、非常に低濃度の$TiO_2$で殺菌ができることが明らかになった。

1)T.Matsunaga, et al. FEMS Microbiol.Lett. 29:211(1985)

特2F10

嗅細胞およびモデル細胞におけるニオイ識別と情報変換機構

北海道大学薬学部　柏柳　誠・栗原堅三

ODOR DISCRIMINATION AND TRANSDUCTION MECHANISMS IN OLFACTION

Makoto Kashiwayanagi and Kenzo Kurihara (Hokkaido univ.)

嗅覚系は、多種多様のニオイ物質を鋭敏に検知し、識別する能力を有している。酸素や窒素などのごく一部の物質を除いた大部分の揮発性の物質は、天然に存在するもの、人工的に合成されたものを問わずに嗅覚器により検知される。また、その識別能は非常に高く、カメの嗅覚器では、立体異性体すらも識別する。嗅覚器の鋭敏さについては、警察の各種捜査にイヌが用いられているようにいうまでもない。このように、嗅覚器は、その刺激物質の多様さ、鋭敏さ、さらに識別能の精密さから、人工の化学センサーはいうにおよばず、他の生体内の化学センサーと比べてもはるかに優れた性能を有している。

嗅細胞は、嗅繊毛、嗅小胞、細胞体、神経軸策から形成されている。嗅繊毛と嗅小胞が外界と接しており、それらの部位に存在する受容サイトでニオイ物質を受容している。受容サイトに吸着したニオイ物質の量およびニオイの質の情報は、嗅細胞で電気信号に変換される。ニオイ刺激を受けていない状態では、嗅細胞内の電位は細胞外と比べておよそ50mVほどマイナスの電位に分極している。ニオイ物質が受容膜に吸着すると、膜電位が0mVになる方向（脱分極）に変化する。この電位を受容器電位と呼ぶ。脱分極方向の電位変化は、嗅神経にインパルスを発生させ、中枢にニオイ情報を伝達する。本発表では、嗅覚系を用いた実験と嗅細胞のモデルを用いた実験結果から、多様なニオイ物質を認識して識別する機構を考察する。後半では、ニオイ情報の電気信号への変換機構（受容器電位の発生機構）について考察する。

1. ニオイの識別機構

現在まで、嗅細胞膜には各種ニオイ物質と特異的に結合するタンパク質を介してニオイの識別が行われているとする仮説に基づいた研究が数多くなされてきた。しかしながら、タンパク質化学的な手法を用いた研究では、真の受容タンパク質と認められるものは今のところ単離されていない。近年、遺伝子工学的な手法を用いて、ニオイの受容タンパク質を得る試みがなされているが、この手法で得られたタンパク質が、実際にニオイ物質と結合するか、さらに膜電位変化を引き起こすかどうかは確認する段階に至っていない。

一方、嗅細胞とは全く無関係なモデル細胞が、各種ニオイ物質に嗅細胞と同様あるいはそれを上回る感度で応答する。また、カエルの味細胞は、嗅細胞と類似したニオイ識別能すらも有している。このような結果は、ニオイ物質の受容識別に特異的受容タンパク質以外の要素も関与している可能性を示唆する。実際、カメの嗅上皮に膜脂質の一種であるﾌｫｽﾌｧﾁｼﾞﾙｾﾘﾝを添加すると、短鎖脂肪族カルボン酸に対する応答のみが特異的に増大する。また、カメのニオイ識別能は、受容膜の流動性に大きく依存し、低温で膜流動性が比較的小さいときには、各種ニオイ物質を精密に識別するが、高温で膜流動性が高いときにはその識別能は著しく低下する。例えば、低温または室温では、多くのD-体とL-体は識別されないが、40 ℃では識別されなくなる。以上の結果は、ニオイの識別には特異的な受容タンパク質のみによりなされているのではなく、脂質を含む受容膜の構成要素の組成あるいは存在状態の違いが大きく関与していることを示唆する。

2. ニオイ情報の電気的信号への変換機構

近年、各種ニオイ物質が嗅細胞のｱﾃﾞﾆﾚｰﾄｼｸﾗｰｾﾞ（cAMP合成酵素）を活性化することが報告され、嗅繊毛にcAMPにより開くチャンネルが存在することが見いだされた。以来、受容器電位の発生は、ニオイ物質により増加したcAMPが嗅繊毛の陽イオンチャンネルを開け、このチャンネルを陽イオンが透過することによって拡散電位変化が変化することによるとの説が広く受け入られるようになった。しかしながら、以下に示す実験結果とともに、この説では説明できない実験結果が数多く報告されている。

上記の説のように嗅繊毛の陽イオン透過性が変化することにより受容器電位が発生するならば、嗅繊毛の外液のイオン濃度を変化させると受容器電位も変化するはずである。しかしながら、カメの嗅覚応答は、このような変化により全く影響を受けないことから、嗅繊毛膜における拡散電位の変化が受容器電位の発生に寄与する可能性は少ない。

一般に嗅覚応答は、慣れが生じて応答が減衰、消失する（順応）性質を持つ。嗅細胞内のcAMPをﾌｫﾙｽｺﾘﾝにより人工的に上昇させた場合でも、高濃度のcAMPが依然として存在しているにもかかわらずに応答が順応する。このような条件下で、ニオイ物質を与えても、cAMPの増加によりニオイ応答が生じているのならば、応答は発生しないか、大きく減少するはずである。しかしながら、カメおよびカエルの嗅細胞において、大きなニオイ応答が測定された。これらは、ニオイ応答の発現には、cAMPを介さない経路が存在することを示唆する。

それでは、cAMPを介した拡散電位変化に依存しない受容器電位の発生機構としてはどの様な可能性が考えられるであろうか。一般に、膜電位は膜内のイオンの拡散電位と膜両側の界面電位から構成されている。受容器電位は界面電位が変化することにより生ずる可能性が考えられるが、この点に関しては、今後の検討課題である。

G 会 場

「電池・エネルギー化学」

1G01～1G32

2G01～2G28

1G01

リチウム二次電池用負極炭素材に与える電解液の効果

°奥野 博美、中川 洋子、越名 秀、守田 彰克、太田 璋 （松下電池工業㈱ 技術本部 技術研究所）

Effect of Electrolyte on Carbon Negative Electrode for Rechargeable Lithium Battery

H. Okuno, Y. Nakagawa, H. Koshina, A. Morita, A. Ohta (Technology Laboratory, Matsushita Battery Ind. Co., Ltd.)

1．目的

リチウム二次電池の負極として炭素材が注目され、その研究、開発が盛んにおこなわれている。我々は前報で、炭素材の黒鉛化の度合いにより、リチウムの充放電可逆容量に違いがあることを報告したが[1]，本報では電解液として用いる溶媒のリチウムの充放電可逆容量に与える影響について報告する。

2．実験

試料極の炭素材料としてメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)を用い、金属リチウム対極と種々の電解液とからなるコイン形セルを作成し、充放電挙動を検討した。電解液の溶質には$LiPF_6$ を1M/lの濃度で用いた。溶媒はエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）をベースにし、単独系及びそれにテトラヒドロフラン（THF）、ジメトキシエタン（DME）、ジエチルカーボネート（DEC）を混合した系を検討した。

3．結果及び考察

Fig. 1にPCベースの電解液を用いた場合、Fig. 2にECベースの電解液を用いた場合の充放電挙動を示す。

PCベースの電解液ではDME を混合したものはわずかに放電するものの、その他はいずれも放電できず、充電電気量は殆ど電解液の分解に使用されたと考えられる。一方、ECベースの電解液ではいずれもよい放電特性が得られた。このことから、ECは電解液の分解を抑制する効果があることがわかる。

Fig. 3にPCとECの混合溶媒を用いた場合のその混合比率と充放電時の不可逆容量の充電電気量に対する比率との関係を示す。ECは充電時のPCの分解を抑制する効果があるが、PC/EC モル比が1以下、特に0．5以下のときに顕著であることがわかる。

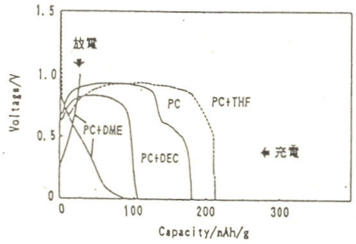


Fig. 1 PCベース系の充放電特性

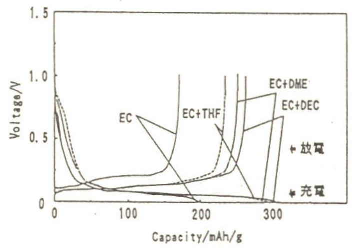


Fig. 2 ECベース系の充放電特性

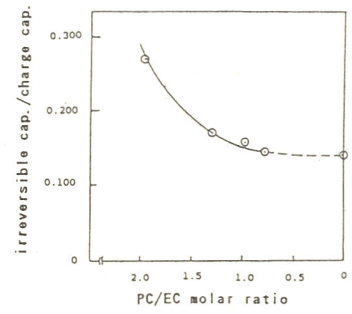


Fig. 3 EC＋PC混合比率とリテンション量の関係

1）尾崎ら、電気化学 第５９回大会 要旨集、3J22(1992)

1G02

リチウム・イオン二次電池におけるカーボン電極中のドープ・リチウムの存在状態

ソニー（株）中研、バッテリー事本*、ソニーエナジーテック** ○田中浩一、阿多誠文、井本浩*、永峰政幸**

The State of Doped Lithium in Carbon Electrode of Lithium Ion Secondary Batteries

○K. Tanaka, M. Ata, H. Imoto*, M. Nagamine**(Sony Corp. Research Center, Battery Gp.*, Sony Energytec Inc.**)

１．目的　　リチウム・イオン二次電池は、リチウムをイオンとして用いることで、金属リチウム二次電池に比較して安全性、信頼性が優れている。しかし、充電によりカーボン電極中にドープされたリチウムが、どの様な存在状態にあるのか、明確な解析がなされていないのが現状である。ここでは、本件に関して種々の磁気化学的解析を行ない、分子軌道法を用いた理論的解析結果とを比較検討することにより得られた、いくつかの有用な知見について報告する。

２．実験　　電極材料には、フルフリルアルコール樹脂を窒素気流中にて１１００℃で焼成して得られた難黒鉛化カーボン（ＰＦＡ－Ｃ）[1]を用いた。カーボン電極中へのリチウムのドープ処理は、炭酸プロピレン（ＰＣ）に六フッ化燐酸リチウム（$LiPF_6$）を１モル／l 溶解させた電解液中で、対極に金属リチウムを用いて、両極間に０．５mA/cm^2の定電流を流すことで行なった。ドープ率は、カーボンの容量に対して、各々４５％、９０％、１００％とした。なお、試料の作製は、すべて露点－４０℃以下の低湿度雰囲気で行なった。

３．結果　　^{7}Ｌｉ－固体ＮＭＲから求めたナイトシフト値（表１．）は、どのドープ・リチウムの場合も、イオン結晶である塩化リチウム並みの値を示すことから、リチウムは、いずれのドープ率においても、金属状態では存在していないことが示唆された。また、極めて強いＥＳＲ吸収が認められることから、電気化学的にカーボン中に運ばれた電子は、そこでラジカルを形成し、ドープされてきたリチウム・イオンとの間でイオン対状態となることが予想された。更に、カーボン上の対電子の分布状態を分子軌道法計算（ＤＶ－Ｘα法）によりシミュレーションしたところ、図１．の様な結果が得られ、対電子は、リチウム核から離れた位置に分布する傾向のあることが予測された。

表 1．ドープ・リチウムのナイトシフト

ドープ率(%)	ナイトシフト(ppm)
45	-250.05
90	-239.19
100	-236.43
LiCl	-256.01

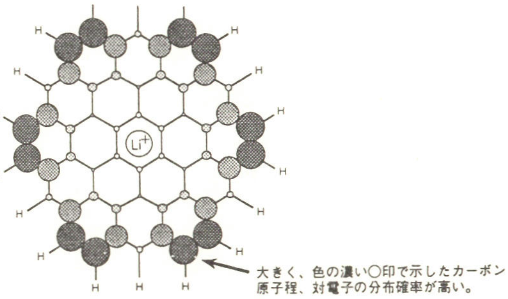


図 1．ドープ・リチウム対電子の分布状態予測

１）小丸ら、第５８回電気化学大会(1991)予稿集，p.158。

1G03　　リチウム二次電池用黒鉛負極の電気化学特性

三洋電機株式会社　機能材料研究所
○藤本正久，上野浩司，能間俊之，高橋昌利，西尾晃治，斎藤俊彦

Electrochemical characteristics of graphite anode for lithium secondary batteries

M.Fujimoto, K.Ueno, T.Nohma, M.Takahashi, K.Nishio, T.Saito, Sanyo Electric Co., Ltd.
Functional Materials Research Center

（１）目的

我々は前回、リチウム二次電池用負極材料として黒鉛が優れた充放電特性を示すことを発表した。黒鉛材料はその種類が多く、リチウム二次電池用負極として最適化を図る必要がある。そこで、我々は種々黒鉛材料の結晶性に着目し、結晶性の違いが充放電特性に及ぼす影響について検討した。

（２）実験方法

実験に用いた黒鉛材料は石炭コークスを不活性雰囲気下で熱処理することによって得られた人造黒鉛及び高純度天然黒鉛である。熱処理は１９００℃～２８００℃の間で行った。

これらの黒鉛材料に結着剤を所定量混合した後、混練し、集電体（銅メッシュ）に圧着して試験電極を作製した。

試験セルの対極及び参照極はリチウム金属、電解液は１Ｍ $LiPF_6$／エチレンカーボネート溶液を用い、充放電試験は参照極基準で０から１Ｖの範囲で行った。

（３）結果及び考察

種々黒鉛材料の中では、天然黒鉛が最も結晶性が高く、また人造黒鉛は熱処理温度が高くなるに従い、結晶性が高くなった。

図１に種々黒鉛電極の充放電特性を示す。人造黒鉛は熱処理温度が高くなるにつれ、放電容量が増大する傾向がみられた。また熱処理温度が最も低い１９００℃処理人造黒鉛は放電電位が連続的に変化する傾向がみられたが、熱処理温度が高くなるに従い、単な電位で平坦な放電曲線を示した。

天然黒鉛は人造黒鉛より優れた放電特性を示し、３７０ｍＡｈ／ｇの放電容量が得られた。

図２にこれら黒鉛材料の充放電サイクル特性を示す。いずれの黒鉛材料も容量劣化は認められず、優れた充放電サイクル特性を示した。

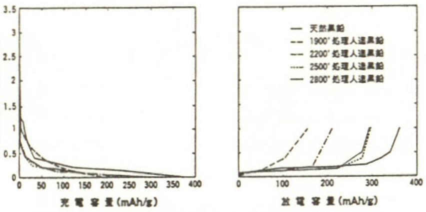


図１　種々黒鉛材料の充放電特性

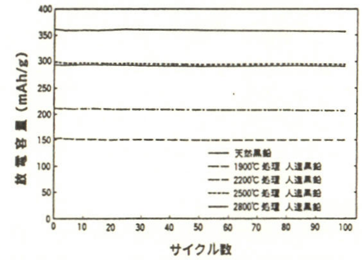


図２　種々黒鉛材料の充放電サイクル特性

1G04　　リチウムイオン電池用黒鉛負極の改質

三洋電機㈱ ｿﾌﾄｴﾅｼﾞｰ事業本部 研究ｾﾝﾀｰ ○原田　淳、根来　幸司、寺司　和生、梅原　幸二、伊藤　東

Modification of Graphite for Lithium ion batteries.

○S.Harada, K.Negoro, K.Teraji, K.Umehara, T.Ito (R&D Center Soft Energy Business Headquarters, SANYO Electric Co., Ltd.)

１．目的

近年、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な炭素材が負極材料として注目され、最適な炭素材料の探索が進められている。高容量化、高エネルギー密度化の観点から、より結晶性の高い炭素材として黒鉛材料が特に注目されている。そこで黒鉛を負極材料とした電極の種々の特性が表面状態の改質によってどの様に変化するか充放電挙動を主として、検討したのでその結果を報告する。

２．方法

1)電極材料の作製

黒鉛粉末と石油系粒状コールタールピッチとを約 150℃で加熱混合した後ペレット状に加圧成形し、不活性気流中で100℃/hrで250℃まで昇温した後、規定時間保持し、さらに昇温・保持を段階的に800℃まで繰り返した。焼成体は400メッシュ以下にまで粉砕しリチウムイオン電池用負極材料とした。

2)特性評価

結着剤としてPTFEを所定量添加し、集電体（銅ﾒｯｼｭ）に圧着し作用極とした。電解液は、1 mol/dm³ $LiPF_6$/ECを用いた。参照極、対極には金属リチウムをそれぞれ用い、充放電は電流密度0.35 mA/cm²、参照極基準で0.00V～1.00Vの間で行った。また結晶解析はCuKα線を用いたX線回折及びラマン分光分析により行った。

３．結果及び考察

ピッチ混合黒鉛焼成体のラマン分光分析の結果を図１に示した。1360cm⁻¹付近と1580cm⁻¹付近のピークから無定形炭素成分の存在が確認できた。また図２に示すように、改質黒鉛を負極材料とした場合、放電容量は約 320 mAh/gでありコークス電極の約 1.4倍の容量を示した。また放電電位挙動においても黒鉛に見られる0.1V付近の第一平坦部およびステージの変化に伴い現れていると考えられる0.2V付近の第二平坦部が確認できた。

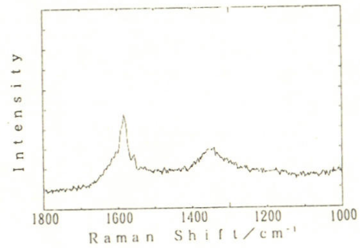


図１　改質黒鉛のラマンスペクトル

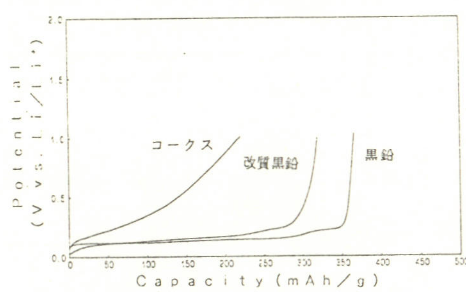


図２　各炭素材料の放電特性

1G05

リチウム二次電池負極としてのカーボンブラックの特性

(東海カーボン(株)、*(財)電力中央研究所)　○上井敏治　古庄真澄　竹井勝仁*　岩堀　徹*

Characterization of Carbon Black Anodes for Lithium Secondary Batteries.

Toshiharu Uwai, Masumi Furusho, Katsuhito Takei*, and Toru Iwahori*(Tokai Carbon Co.,Ltd. ,*Central Reserch Institute of Electric Power Industry)

1．目的：　サイクル寿命、安全性を改善する目的で、各種炭素材料を負極に用いたリチウム二次電池の開発が活発に行われている。本研究では、電力需要の負荷平準化を担うロードコンディショナー用リチウム二次電池の負極材料としてカーボンブラック（以下ＣＢ）を取り上げ、その基本粒子形態および粒子凝集構造が負極挙動に及ぼす影響について検討した。

2．方法：　算術平均一次粒子径27～66nm、ＤＢＰ吸油量65～171ml/100gの範囲にある種々のＣＢ（オイルファーネスブラック）を試料としてこれにＰＴＦＥを添加してシート状の試料極を得た。電解液には１Ｍ $LiClO_4$ を溶解したＰＣ／ＤＭＥの１：１混合溶媒を、対極および参照極には金属リチウムをそれぞれ使用した３電極セルで、サイクリックボルタンメトリー法、定電流充放電試験法にて電気化学的測定を実施した。

3．結果：　代表的なＣＢ２種（Ａ：一次粒子径28nm、ＤＢＰ吸油量75ml/100g、Ｂ：一次粒子径62nm、ＤＢＰ吸油量140ml/100g）のサイクリックボルタモグラムをFig.１、２に示した。いずれのＣＢでも第１サイクルのカソーディックな不可逆反応がみられるほかに、２つの定常的な可逆電流ピーク対が検出された。こうして得られた各ＣＢのサイクリックボルタモグラムから、３サイクル目のアノード掃引における0.3Vvs. Li/Li^+ 付近のピーク電流密度と0.9 Vvs. Li/Li^+ での電流密度を各ＣＢのＤＢＰ吸油量に対してそれぞれプロットし、Fig.３に示した。その結果、高電位側の反応による電流密度は、ＣＢの種類に依らずほぼ一定であった。この反応は、ＣＢの熱処理温度が低くなるほど促進される[1]ことから、カーボンの結晶性に依存するものであると判断された。一方低電位側の反応は、同一粒子径のＣＢではＤＢＰ吸油量が大きな高ストラクチャーのものほど、また同一ストラクチャーレベルでは一次粒子径が大きなものほど促進されることが判明し、ＣＢの粒子形態、構造に依存するものであることがわかった。

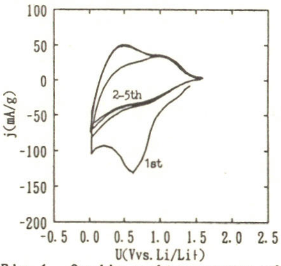


Fig.1　Cyclic voltammogram of sample A.

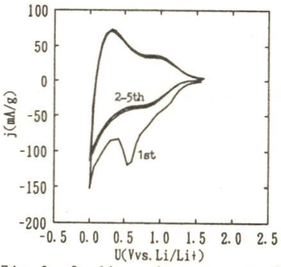


Fig.2　Cyclic voltammogram of sample B.

さらにこれらＣＢについて50mA/g定電流充放電試験を行った結果、大粒子径で高ストラクチャーのものは280mAh/gの可逆容量をもつことが明らかになった。

1)竹井,寺田他,第32回電池討論会講演要旨集 p.145(1991)

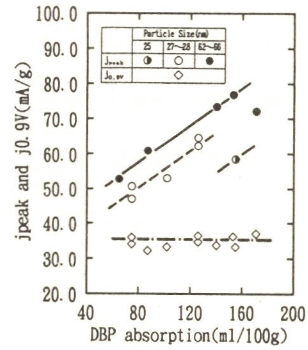


Fig.3 Dependence of peak current density on DBP absorption.

1G06

ピッチ系炭素繊維内のリチウムの拡散係数

(東京工業大学工学部)　○森川泰之　生田博将　内田　隆　脇原將孝

Chemical Diffusion Coefficient of Lithium in Pitch-based Carbon Fiber

Y.Morikawa,H.Ikuta,T.Uchida,M.Wakihara (Tokyo Institute of Tecnology)

1．緒言　負極にリチウム金属を用いたリチウム二次電池において問題となるデンドライト形成を防ぐため、各種炭素系負極が検討されている。本研究ではその一候補であるピッチ系炭素繊維の負極特性の一環としてリチウムの化学拡散係数を算出し、これを負極に用いたリチウム二次電池の評価を行なった。さらに、繊維をグラインドして粉末状にした場合に生じる初回の不可逆反応[1]についての検討も行なったので報告する。

2．実験　炭素繊維PF-28(新日本製鐵)電極は、繊維状のまま約10mgをNi線で束ねたもの(a)、及びグラインドしてPTFE粉末で結着、加圧成形したもの(b)を用いた。(a)は化学拡散係数の算出、及びニッケルシェブレル相硫化物(NiCP)正極と組合わせたリチウム二次電池の評価に用い、(b)は初回の不可逆反応の検討に使用した。電解液には1M $LiClO_4$-PCを用い、不可逆反応の検討には他に1M $LiPF_6$-(EC+DEC(4:3))(富山薬品工業)を用いた。化学拡散係数の算出には電流パルス緩和法を用いた。パルス条件は電流密度25mA/g、印加時間10秒間とした。

3．結果と考察

電流パルス緩和法により算出した化学拡散係数をリチウム組成に対してプロットしたものをFig.1に示す。化学拡散係数の値は、$\tilde{D}$= $10^{-9}cm^2/s$～$10^{-11}cm^2/s$の範囲であった。$0<x<0.3$の範囲での$\tilde{D}$値の減少は、Li^+イオン間のクーロン反発による拡散の妨げが原因であると考えられる。次にこの繊維を負極として用いたリチウム二次電池の特性評価を行なった。Fig.2には電極(a)に予めリチウムを電気化学的にドープした負極とNiCP正極を組合わせたリチウム二次電池のサイクル特性を示す。1回目から2回目への容量の低下は正極の特性に起因するものである。10回目までの緩やかな容量の低下は、2回目の放電容量の約12%であった。

炭素負極における初回の不可逆反応は、最近、天然黒鉛についてEC系の電解液を用いた場合に全く起らないことが報告されている[2]。電解液に$LiPF_6$-(EC+DEC)を用いた場合の電極(b)の初回の充電曲線を、$LiClO_4$-PCを用いた場合のそれと比較してFig.3に示す。やはりEC系の電解液を用いた場合には0.8V付近の平坦部が示す不可逆反応は全く起らないことがわかる。この結果から電解液を選択すれば繊維を粉末にすることによって生じる不可逆反応も天然黒鉛の場合と同様に防止できることがわかった。

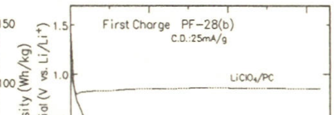


Fig.1 Compositional variation of chemical diffusion coefficient of lithium in carbon fiber PF28.

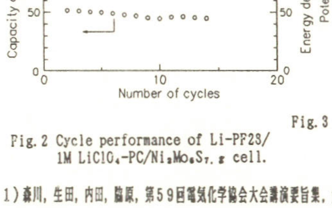


Fig.2 Cycle performance of Li-PF28/1M $LiClO_4$-PC/$Ni_2Mo_6S_{7.5}$ cell.

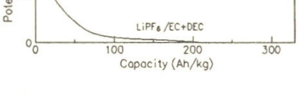


Fig.3 First charge curves of PF28//Li cells using $LiClO_4$-PC and $LiPF_6$-(EC+DEC) as the electrolytes.

1)森川, 生田, 内田, 脇原, 第59回電気化学協会大会講演要旨集, p.242(1992)
2)藤本, 好永, 鶴岡, 高橋, 古川, 第15回新電池構想部会討論会要旨集, p.19(1992)

1G07

パルス電解法のリチウム二次電池負極への応用

関東学院大学工学部　　○木村久雄，山下嗣人

Negative Electrode of Rechargeable Lithium Cells by Pulsed Current

H. Kimura, T. Yamashita (Kanto Gakuin Univ.)

1．目的　リチウム二次電池[1]はエネルギー密度が高く、ニッケルーカドミウム電池に代わる新しい二次電池として注目されているが、リチウム負極の充放電クーロン効率が低く、充放電サイクル寿命が短いという問題を有している。

近年、金属電析過程にパルス電解法[2]を適用し、電析物の表面形態、物性などの改善に効果が認められているものの、パルス電流を適用したリチウム二次電池開発についての報告はほとんど見当たらない。そこで本研究ではリチウム負極の電池特性を高める目的で、パルス電流のリチウム充放電への応用を試みた。

2．方法　電解液として1M-$LiClO_4$/PCを用い、作用極としてNi基板を用いた単セルを作製し、パルス電解法により一定量のLiを作用極上に析出させた後、定電流電解法により溶解させる充放電サイクルを繰り返すことにより、クーロン効率を算出した。なお、0.5Vvs. Li/Li^+を溶解終止点とした。

3．結果　パルス時間(t_{on})10.0msecとし充放電を行った時のリチウム負極の5,15,30サイクル時の充放電効率とデューティーサイクル(θ)の関係を図1に示した。一般的にパルス電流を用いることにより、サイクル数増加に伴う負極の充放電効率低下が緩和された。θ=20～50%では充電時のデンドライト生成が抑制され、良好な値を示した。しかしパルス周期(T)50.0msecを超える条件では導電性の低い皮膜がLi析出を妨げるため、著しい効率の低下が示された。t_{on}およびθを変化させ、30サイクル時の放電曲線より求めた放電電力量を表1に示した。θ=90%での効果は若干認められる程度であるものの、θ=20,50%の場合は電力量の著しい増加が認められ、効果的であった。しかしパルス休止時間(t_{off})の比較的長いt_{on}=20.0msecでの効果はあまり認められなかった。

以上の結果から、リチウム負極の充放電特性、特に充放電クーロン効率、充放電サイクル寿命などの特性向上がパルス時間5.0～10.0msec、パルス周期25.0～50.0msec、デューティーサイクル20～50%範囲内において認められた。

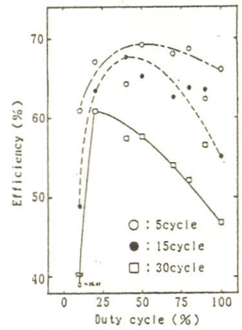


Fig.1 Effect of duty cycle on cycling efficiency in 1.0mol/l $LiClO_4$/PC
P.C. : t_{on}=10.0msec, i_a=i_c=2mA/cm², Q_p=0.2C/cm²

Table.1 Effect of duty cycle and on time on discharging electric power at 30 cycles

Duty cycle	On time	Electric power
D.C.		65.3μWh
90%	5.0msec	65.9μWh
	10.0msec	71.8μWh
	20.0msec	54.9μWh
50%	5.0msec	88.8μWh
	10.0msec	90.1μWh
	20.0msec	78.9μWh
20%	5.0msec	78.5μWh
	10.0msec	94.2μWh
	20.0msec	27.2μWh

1) 松田，日化，1989,1.
2) 山下，金属表面技術，39,230 (1988).

1G08

有機電解液中におけるリチウムの析出溶解過程

（日立，日立研）　○本棒英利、西村勝憲、水本　守、堀場達雄

Lithium deposition and dissolution prosesses in organic electrolyte solutions

(Hitachi Res. Lab., Hitachi, Ltd.)　○H. Honbo, K. Nishimura, M. Mizumoto, T. Horiba

1．目的　リチウム二次電池のサイクル特性は、負極活物質であるリチウムの劣化に大きく左右される。負極の劣化を抑えるためには、リチウムの析出溶解過程また電解液とリチウムとの反応による不活性化を解明し、これらを制御する必要がある。本研究では、種々の有機電解液を用い、クーロン効率測定、SEM観察、ACインピーダンス測定等により、リチウムの析出溶解過程及び不活性被膜生成の機構について検討した。

2．実験　電解液は、PC, ECあるいはγ-BLとDMEを1：1(体積比)に混合した溶媒に、$LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$あるいは$LiBF_4$を1 mol dm^{-3}溶解させたものを用いた。電気化学セルは、作用極に表面を鏡面研磨したステンレス鋼(SUS310)、対極及び参照極にリチウム箔を用いた3極方式であり、ステンレス鋼基板上にリチウムを析出溶解させることにより、その際のクーロン効率を測定した(電流密度:1mA cm^{-2}, 析出量: 0.2 C cm^{-2}, カットオフ電位: -0.3, +0.3Vvs.Li^+/Li)。更に、SEMにより析出リチウムの微細構造及び溶解過程を観察するとともに、0.05Hz～64kHzの範囲で析出リチウムの表面被膜のACインピーダンスの経時変化を測定した。

3．結果及び考察　Table 1に各電解液における初サイクルのクーロン効率、析出形状、溶解過程及び電気伝導度を示す。初サイクルにおいてPCあるいはECと$LiPF_6$を組み合わせた電解液で高いクーロン効率が得られた。$LiCF_3SO_3$を用いた場合、初回のクーロン効率は65%程度であるが、その後の低下率が小さかった。Figure 1に1 mol dm^{-3} $LiPF_6$/PC+DME溶液における析出リチウム及び溶解後のSEM像を示す。リチウムの析出形態は粒子状であり、その表面が滑らかな金属表面とは異なった微細な凹凸があることが分かる。リチウム溶解後、ステンレス鋼基板上に確認された残留物は、析出したリチウム表面に生じた被膜であり、リチウムが溶出することによって収縮したものと考えられる。また、この残留物にはピンホールやクラック等の構造が見られないことから、リチウムイオンの導電性を有するポリマー状の膜であると推定される。更に、他の電解液についても検討を行った結果、Table 1に示すように、リチウムの析出過程では電気伝導度の高い電解液系においては粒子状に、一方、低い系ではデンドライト状に析出することが分かった。これに対し、溶解過程は電気伝導度との相関が見られず溶媒組成に左右され、γ-BL系電解液においては、リチウムの溶解が不均一に起きクーロン効率が低かった。

Table 1. Performance of lithium deposition and dissolution on the stainless steel substrate.

電解液	初サイクルのクーロン効率 (%)	析出過程	溶解過程	電気伝導度 (mS cm^{-1})
1M LiPF6 / PC+DME	86	粒子状析出	均一 (収縮)	11.8
1M LiPF6 / EC+DME	80	——	——	14.2
1M LiPF6 / γ-BL+DME	37	粒子状析出	不均一	15.7
1M LiCF3SO3 / PC+DME	67	デンドライト状析出	均一 (収縮)	5.87
1M LiCF3SO3 / EC+DME	64	——	——	7.32
1M LiCF3SO3 / γ-BL+DME	45	デンドライト状析出	不均一	5.84
1M LiBF4 / PC+DME	73	——	——	9.02

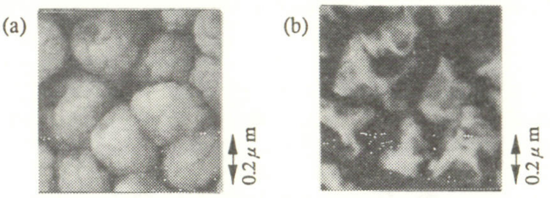


Figure 1 SEM images of the deposited lithium (0.2C cm^{-2}) (a) and the remainder after dissolution of lithium on the stainless steel substrate(b).

1G09

ＡＢ2型Ｌａｖｅｓ相水素吸蔵合金の電極特性

（松下電産・エネルギー研究所）○辻庸一郎、山村康治、世利　肇、岩城　勉、（松下テクノリサーチ）貝田　理

Electrode Characteristics of AB2 Type Laves Phase Hydrogen Storage Alloys

Y.Tsuji, Y.Yamamura, H.Seri, T.Iwaki (Matsushita Electric Industrial Co.,Ltd.), S.Kaida (Matsushita Technoresearch Inc.)

１．目的

水素吸蔵合金を負極に用いたＮｉ／ＭＨ蓄電池は高エネルギー密度、低公害な二次電池として注目されている。我々は負極合金の高容量化のためにＡB_2型Laves相合金に着目し、Zr-Mn-V-Co-Ni系合金によって高容量、高活性な負極が得られることを報告した[1)]。しかし、十分に活性化させるためには、充放電サイクルを数回繰り返す必要があった。今回、このＡB_2合金の課題である初期の充放電特性を改善するため、高温アルカリ浸漬について検討した。

２．方法

合金は原材料を配合後アルゴンアーク溶解炉で作製し、真空熱処理(1100℃, 12hrs, 10^{-3}Pa)を行った。この合金の粉末を用いて電極を作製し、その電極特性を評価した。電極の作製方法は、400 mesh underの合金粉末2g、ポリエチレン粉末0.06gを混合してペースト状にしたものをNiスポンジに充填、加圧し、熱処理(120℃, 1hr, 10^{-1}Pa)して負極とした。正極には焼結式Ni極を用いて電解液(KOH, d=1.30)が豊富な条件で負極容量規制の充放電サイクル試験を行った。高温アルカリ浸漬は８０～１１０℃のＫＯＨ水溶液に成形後の電極を浸漬して行った。

３．結果

$ZrMn_{0.6}V_{0.2}Co_{0.1}Ni_{1.2}$ の組成の合金を用い、充電100mA/g、2.5時間、放電50mA/g、0.8V cut offで充放電した場合の無処理の電極とアルカリ浸漬電極の放電容量の変化をFig.1に示す。無処理の電極は１サイクル目の充放電容量比が約４０％、放電容量が一定になるまでに４サイクル要した。これに対し、１００℃でアルカリ浸漬したものは１サイクル目の充放電容量比が７０％以上になり、また活性化後の充電効率も改善された。８０℃で浸漬したものは１サイクル目の放電容量は向上するが、一定になるまでに４サイクルを要し、充電効率は改善されなかった。

次に、充電時に負極から発生する水素ガスの量を測定して、充電効率を調べた。無処理の電極は１サイクル目の充電効率が７０％程度であったのに対し、１００℃のアルカリに浸漬した電極は１サイクル目からほぼ１００％の充電効率を示した。

浸漬温度による電極特性の相違を調べるため、８０℃と１００℃で処理した合金塊をＸＰＳで分析した。合金に含まれる元素はすべて測定を行ったが、ニッケル以外のピークはほとんど見られなかった。

そのニッケルのピークをFig.2に示す。１００℃で処理した電極はニッケルメタルのピークが得られたが、８０℃では酸化物のピークであった。また、ニッケルメタルの量は処理の前後で４０倍以上に増加していることがわかった。従って、１００℃以上でアルカリ溶液に浸漬することによって、活性の高いニッケルメタルの相が合金表面に生成すると考えられる。

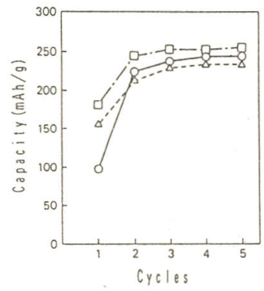


Fig.1 Change of discharge capacity during cycles.
○: non-treated
△: immersed in 31% KOH sol. at 80℃ for 2hours
□: immersed in 31% KOH sol. at 100℃ for 2 hours

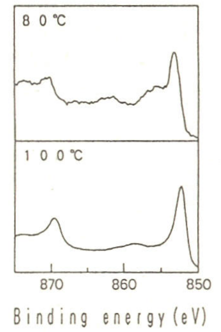


Fig.2 XPS spectra of Ni 2p level of $ZrMn_{0.6}V_{0.2}Co_{0.1}Ni_{1.2}$ after the immersion in 31% KOH sol. at 80℃ and 100℃ for 2hours.

1) 辻, 森脇, 山村, 世利, 藤原, 貝田, 岩城, 第32回電池討論会要旨集PP169(1991)

1G10

希土類系水素吸蔵合金の合金組成と電極特性

(阪工大)○内山充史、東正志　(大工試)　境　哲男、宮村　弘、栗山信宏、上原　斎、斎藤伸之

Electrode properties of rare-earth-based multi-component alloys

(Osaka Inst.Tech.)A.Uchiyama, M.Azuma (Gov.Ind.Res.Inst.Osaka)T.Sakai, H.Miyamura, N.Kuriyama, I.Uehara, N.Saito

１．目的　希土類系水素吸蔵合金（ＡB_5）は、ニッケル－水素化物電池の負極材料として用いられているが、更なる高容量化と高性能化が求められている。本研究では、Ａ及びＢの構成元素が電極特性に及ぼす影響についていくつかの知見を得たので報告する。

２．実験　各構成元素をアーク溶解法や高周波溶解法で溶解して合金インゴットを作成した。これを 100メッシュ以下に粉砕後、表面に20wt.％の銅メッキを処し、10wt.％ＦＥＰ粉末を加えてペレット状に成形して、ニッケル集電体上に圧着して電極とした。この電極特性を酸化水銀電極に対して調べた。

３．結果　通常のミッシュメタルMm(La25～30%、Ce50～55%、Pr5～10%、Nd15～20%)を用いた合金$MmNi_5$では、60℃での解離圧を一気圧以下とするためにNiの0.8をAlで置換し、また、十分なサイクル寿命を得るためにはNiの0.7をCoで置換する必要があった。この合金$MmNi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.8}$において、高容量化のためにMm中のLa含有量を高めると、解離圧が下がるためAl含有量を減らす必要があり、La単味の合金ではAl含有量x=0.5が最適であった（図１）。しかし、この合金系$LaNi_{4.5-y}Co_yAl_{0.5}$において、十分なサイクル寿命を得るためにはCo含有量y=1.2が必要とされた（図２）。このようにLa系合金$LaNi_{3.3}Co_{1.2}Al_{0.5}$では、Alの含有量の低下によって十分なサイクル寿命を得るために必要なCo含有量は増大した。次に、水素発生の過電圧がNiよりも大きい元素M=Cu, Sn, Inを微量添加したLaリッチミッシュメタル合金$LmNi_{4.0}Co_{0.4}Al_{0.5}M_{0.1}$において高率充放電特性を調べたところ（図３）、Ni＜Cu＜Sn, Inの 順に利用率の低下が大きいことがわかった。また、粒界にZr_1Ni系合金が晶出した合金$Mm_{1-x}Zr_xNi_{3.8}Co_{0.5}Mn_{0.4}Al_{0.3}$においては（図４）、活性化が非常に速くなることがわかった。

1) T.Sakai, et al. J.Alloy and Comp., 180 (1992) 37.

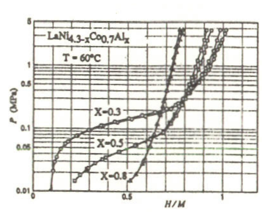


図１．合金のＰＣＴ曲線

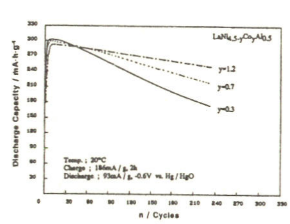


図２．合金電極のサイクル寿命

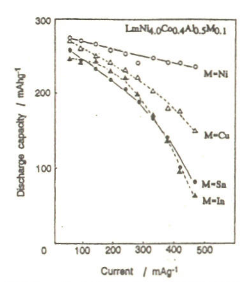


図３．合金電極の高率放電試験

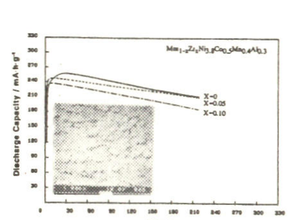


図４．合金の微細構造と充放電サイクル試験

1G11 カリウムモリブデンブロンズへの電気化学的水素挿入反応

(慶應義塾大学 理工学部) ○近藤 亮, 妹尾 直, 美浦 隆, 岸 富也

Electrochemical Hydrogen Insertion to Pottassium Molybdenum Bronze

M. Kondo, T. Senoh, T. Miura, T. Kishi (Keio Univ.)

1. 緒言 特異的なクラスター構造を有する遷移金属カルコゲナイド $K_{0.30}MoO_3$ はインターカレーション型の電池正極材料として注目される. 著者らはこれまでに $K_{0.30}MoO_3$ 中へのリチウム挿入反応を検討してきた[1]が, ここでは新たに水溶液中からの水素挿入について調べた.

2. 実験方法 MoO_3–K_2MoO_4二元系溶融塩の電解還元によって $K_{0.30}MoO_3$を単結晶として合成し, 粉砕後ポリスチレンを結着剤 (20 wt%) として加圧成型した. 0.05 mol·dm^{-3}H_2SO_4を電解液とし窒素フローの条件下で種々の電気化学的測定を行なった. また測定後の試料の構造変化などをXRDやESR測定によって調べた.

3. 結果および検討 まずGITT法により水素挿入電気量 (x= e/Mo) と疑似的な平衡電位 U_{eq}の関係を調べ, Fig. 1に示した. なお, 電流遮断後の開回路電位 U_{oc}は定常値を示さなかったため, U_{oc}を時間ゼロまで直線的に外挿して U_{eq}を求めた. U_{eq}の x 依存性はリチウム挿入の場合[1]とほぼ共通で, x= 0.3 付近を堺として固溶状態に変化があり, とくに $0 \leqq x \leqq 0.3$ ではXRD測定より単相領域が存在していることが分かった. また挿入量にともなう数段階の変化は, XPSやESR測定の結果とも対応した.

ここで単相領域 $0 \leqq x \leqq 0.3$ での水素の化学拡散係数の x値依存性を電量滴定時の電位の経時変化から求めたところFig. 2 のようになり, およそ 10^{-9}から 10^{-10} cm^2·s^{-1} の範囲にあることが分かった.

また電気化学的な水素挿入による格子定数の変化はX線的には顕著に見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水素挿入の過程が進行していることが確かめられた.

さらに, カソード分極後の試料電極表面の組成変化をEPMA分析によって調べた結果なども含めて, $K_{0.30}MoO_3$への電気化学的水素挿入反応の特徴を解析・検討した.

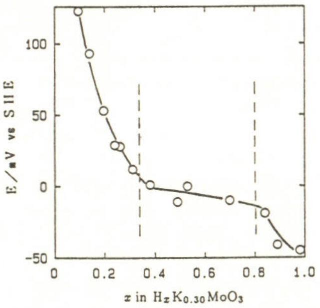


Fig. 1 Coulombic titration curve of $K_{0.30}MoO_3$ in H_2SO_4 solution

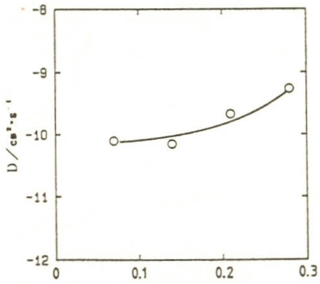


Fig. 2 Change in chemical diffusion coefficient with x

文献

1) T. Senoh *et al.*, *Denki Kagaku* (投稿中)

1G12 セラミック電池 (Na-S) の研究ー溶融したNaに対するAlの耐腐食性

(湯浅電池 (株) 中央研究所) ○張 荻、野村 栄一、松丸 雄次

The Corrosion Behaviour of Al in Molten Na for Na-S Battery

Di ZHANG, Eiichi NOMURA and Yuji MATSUMARU (Central Laboratory, Yuasa Battery Co.,Ltd.)

1.目的 ナトリウムー硫黄電池は陰極活物質に溶融ナトリウム、陽極活物質に溶融硫黄と多硫化ナトリウムを使用し、電解質としてベータアルミナというセラミックスを用いた高温型電池である。この新しいタイプの電池の陰極側にシール材としてアルミニウムおよびその合金がよく使われているがアルミニウムとその合金の溶融ナトリウムに対する腐食性はあまり研究がなされていない。本研究では、溶融したナトリウムに純度の異なるアルミニウムおよびAl-12mass%Si合金を浸漬して、アルミニウムの腐食挙動および腐食相の同定をXRD,SEMおよびEPMAで調べて、溶融したナトリウム中のアルミニウムの腐食特性について調べた。

2．方法 99.999%、99.8%、99.5%の純アルミニウムおよびAl-12mass%Si合金の試料を純ナトリウムの入ったパイレックスガラスに入れ、真空封入する。このサンプルを350、450、500℃の電気炉中で保持する。その後、サンプルを空冷して、エタノール中超音波で洗浄した後で、OM、XRD、SEMおよびEPMAで 溶融ナトリウムに浸漬した試料の腐食組織の観察および腐食相の同定を行った。

3．結果 アルミニウムを溶融したナトリウムに浸漬するとアルミニウムが孔食と粒界腐食をまず受け、その後全面腐食と粒界腐食となって進行し、アルミニウムの純度がアルミニウムの腐食性に影響を与える。Fig.1に溶融したナトリウムに純度の異なるアルミニウムおよびAl-12%Si合金を500℃、100時間浸漬した後の各試料の表面腐食組織を示した。純度のアルミニム(99.999%)は全く腐食されないが、アルミニウムの純度が低下するとともに腐食がしやすくなり、特にAl-12%Si合金では相当に激しく腐食された様子が見られる。ナトリウム中のアルミニウムの腐食生成物はXRDおよびEPMAの分析によって、AlNaSiという化合物であることがわかった。この結果から、アルミニウムをナトリウムに浸漬するときに、アルミニウム中に含まれているシリコンが溶融したナトリウムと反応して、AlNaSi腐食相ができて、アルミニウムが腐食されたものと考えられる。

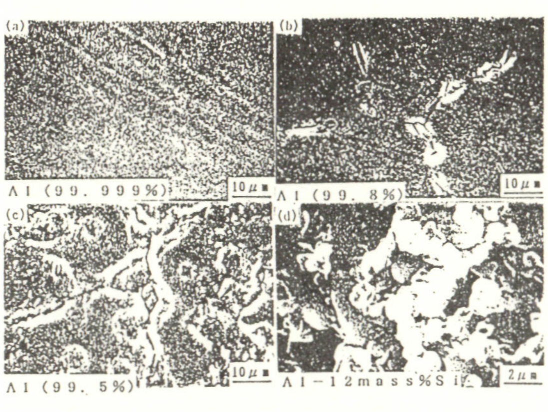


Fig.1 SEM photographs of the surface of (a) 99.999%Al, (b)99.8%, (c)99.5%, (d) Al-12%Si alloy immersed in molten Na at 500℃ for 100h.

受1G17　燃料電池用高性能電極触媒の開発およびその電極構造の設計

山梨大学工学部　渡辺政廣

Design of Electrocatalysts and Electrode Structures for High Performance Fuel Cells
Masahiro Watanabe (Faculty of Engineering, Yamanashi University)

大量の化石エネルギー資源の消費に伴う温室効果や酸性雨など、地球規模の公害問題が顕在化する中で、高効率・無公害発電装置「燃料電池」の実用化に対する期待は著しく高くなって来た。筆者は、昭和４０年代より、表記課題を主テーマとして研究して来た。平成４年度、この研究に対して本協会より学術賞を授与された。以下に授賞対象の研究項目について、その概要を述べる。

１．電極触媒設計の基礎研究

研究初期には、直接型メタノール燃料電池に関連し、各種有機化合物燃料の酸化反応に対する貴金属合金触媒の設計について研究した。その結果、二つのグループに分類される合金成分金属のうち、一方が燃料分子を吸着し、他方がそれを酸化するための酸素を吸着する組み合わせで、協力効果による活性増大が起こるとする「二元機能触媒説」を発表した。この触媒反応において、合金のバルクは重要でなく、表面組成が重要であることが示唆された。そこで、アドアトムで電極表面を修飾した表面一原子層のみが合金の触媒を作成し、その各表面原子の性質を明らかにした。またアドアトム合金触媒とバルクまで合金の触媒の燃料酸化触媒能を比較し、それらが同一組成で全く同等の活性を示すことを示して、上記触媒説を実証した。かくして、２種あるいは３種の元素の組み合わせによるアドアトム電極を用いて、活性－組成関係を見い出すことにより、反応に適した合金触媒の設計が簡便に行える道が開かれた。アドアトムを用いた一連の研究により、律速過程が酸素付与以外の数種の反応機構に対しても、表面原子の二元機能により高活性の触媒設計が可能なことが分かった。

２．燃料電池用高分散触媒の設計研究

設計した触媒が実用化されるためには、設計通りの表面組成を有する合金化方法、担体上への高分散化方法の開発が不可欠であると考え、これに関して研究した。数ｎｍオーダーの触媒が、アドアトム法で設計したと同等の活性－組成関係を示すことを明らかにできた。また一方、いわゆる粒子サイズ効果による比活性の低下が起こるため、触媒の高分散化には限界があると考えられて来た。しかし、演者等は、独自の作業仮説”縄張り説”を基に、高比表面積担体を用いて触媒粒子を互いに一定距離以上引き離せば、より一層高分散しても活性低下が起こらないことを予言し、これを実験的に明らかにした。また、単結晶からなる高分散触媒の原子配列を規則配列させると、触媒の活性増大、安定化が図れることも明らかにして来た。

３．燃料電池電極設計の研究

高性能の燃料電池の開発には、優れた電極触媒と、それが活躍できる優れた電極の構造が必須である。まず、電池の実用化には、高出力密度化が不可欠と考え、そのためのガス拡散電極の製法の開発に取り組んだ。触媒クラスター利用率の向上とガス拡散能の改善により、従来の電極の３倍の高電流密度が得られること、及びその触媒層の微細構造を明らかにした。この結果を基に、触媒層機能を完全分離した高性能・長寿命の理想触媒層構造を提案し、触媒クラスターを100％利用しても、なおガス供給が完全に行われ、理論限界特性を示す電極作成が可能なことを実証した。しかし、この電極構造でも、従来の撥水性バインダー（ＰＴＦＥ）を用いる限り、十分な長寿命化は原理的に困難であることを指摘し、ガスネットワーク用カーボンブラック（ＣＢ）の撥水化法に取り組んだ。この結果、ＣＢに予めポリエチレン薄膜を被覆し、これをフッ素化することにより理想的ガスネットワーク材料の開発ができた。これを用いた電極で高性能と長寿命の実証試験を実施中である。

上述の如き電極設計概念を高分子固体型、溶融塩型、固体酸化物型の各燃料電池の電極設計にも適用、発展させている。

４．燃料電池の触媒設計法及びガス拡散電極の波及的応用

温室効果の主因となるCO_2の低減、資源化法の一つとして、単味電極による電解還元法が研究されて来た。演者は、燃料電池触媒設計の知識を基に、CO_2還元用合金触媒設計を研究し、ＣＯ、ＨＣＯＯＨ、これまでに報告のないメタノール等が殆ど可逆電位で、高選択的、高反応速度で得られる合金触媒を設計してきた。また、ガス拡散電極を亜鉛や銅の電解採取に応用すれば電解電力、時間を半減できることなど広範囲の応用の可能性を示して来た。

以上研究成果の概要を述べた。これらの成果が燃料電池研究開発に取り入れられ、当面するエネルギー、環境問題の解決に資することを期待して止まない。筆を置くに当たり、温かいご指導、支援を賜った皆様に心より感謝申し上げると共に、今回の受賞を励みとし、今後一層努力する決意を新たにした。

1G19

$CaMnO_{3-\delta}$を母体とした焼結体の各種アルカリ水溶液中での電極剤としての特性

（鳥取大学工学部）　江坂享男・○森本英行・鎌田正裕

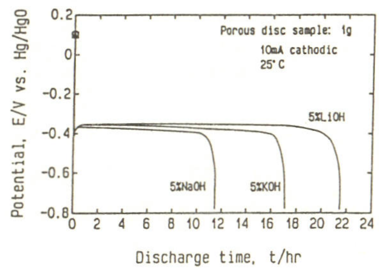
Properties of $CaMnO_{3-\delta}$-based oxides as the electrode materials in alkaline solutions

Takao ESAKA, Hideyuki MORIMOTO and Masahiro KAMATA (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、SOFC用の空気極材として利用されようとしている。演者らは、このような酸化物のうち$CaMnO_{3-\delta}$を母体としCaの一部をCeやLaで置換した焼結体が、KOH電解液中で導電剤を混合しなくても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[1,2]。今回は、上記の系のうちLaを添加固溶させた焼結体の各種アルカリ水溶液中での正極活物質として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　$CaCO_3$，La_2O_3，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30～70wt％混合し、650kg/cm²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。試料中の酸素含有量については、混合粉末及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。このとき、焼結体の高電子伝導性を考慮して、黒鉛などの導電剤は用いなかった。これらの電極を各種アルカリ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の放電時の分極を測定した。

3．実験結果　上記の調製条件により得られた多孔質試料焼結体（気孔率50～65）で構成した電極は、各種アルカリ電解液に浸漬すると90～100mVの安定した電位を示した。図にはこれを定電流で、放電方向に通電した際の代表的な電位／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を生じるが、その後は比較的良好な電位平坦性を示した。



Discharge curves of $Ca_{0.9}La_{0.1}MnO_{3-\delta}$ in LiOH, NaOH and KOH solutions.

これらの電位平坦部から計算される放電容量（酸素利用率）は、放電前の試料中に存在するMn^{4+}がすべてMn^{3+}となるのを100％として計算すると、NaOHの場合が約75％、KOHの場合が約100％そしてLiOHの場合には約135％となった。これは、電解液にLiOHを用いることにより放電容量が大きくなることを示すと共に、LiOHを用いるとMn^{3+}までの放電ではなく部分的にMn^{2+}への放電が可能になることを意味するものと考えられた。講演では、電解液濃度などを変化させた測定に基ずき放電容量と放電機構との関係について検討した結果についても発表する予定である。

1) 江坂, 森本, 第58回電化大会講演要旨集, p.121, 1991年
2) 江坂, 森本, 1991年電化秋季大会講演要旨集, p.141

1G20

PAFC多極Reference 付単セルによるアンモニア被毒の解析

（北海道電力（株））島津謙二、福田淳、（三菱電機（株））○光田憲朗、村橋俊明、三好英明、水本洋一

Study of Ammonia Poisoning Using a PAFC Single Cell with Multi-Reference Electrodes.

K.Shimazu,J.Fukuda (Hokkaido E.P.Co),K.Mitsuda,T.Murahashi,H.Miyoshi,M.Youichi (Mitsubishi E.Co.)

１．緒　　言　　我々は、多極Reference 付単セルという新規な評価装置を用いてリン酸型燃料電池のセル面内での電位挙動を調べている[1]。今回は、４極Reference 付単セルを用いてｱﾝﾓﾆｱによる被毒のﾒｶﾆｽﾞﾑを検討した結果を報告する。

２．実験方法　　空気または燃料ガス（$H_2$80%+$CO_2$20%）を３％ｱﾝﾓﾆｱ水溶液にﾊﾞﾌﾞﾘﾝｸﾞさせた後、燃料極に供給した。ｶﾞｽ中のｱﾝﾓﾆｱ濃度は、ガス検知管を用いて調べた。

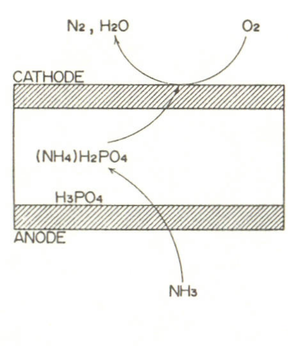
３．反　　応　　都市ガスなど窒素を含むガスを原燃料とするリン酸型燃料電池発電システムでは、改質器内で窒素と水素が反応して（式１）ｱﾝﾓﾆｱが生成され、燃料極に不純物ガスとして改質ガスと共に供給される。燃料極に達したｱﾝﾓﾆｱは、式２の中和反応によってﾘﾝ酸二水素ｱﾝﾓﾆｳﾑとなりﾏﾄﾘｯｸｽ中に蓄積される。また、ﾘﾝ酸二水素ｱﾝﾓﾆｳﾑがﾏﾄﾘｯｸｽを介して空気極に達すると式３の反応により酸化され窒素ガスに戻る[2]（図１）。

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \qquad (式１)$$

$$NH_3 + H_3PO_4 = (NH_4)H_2PO_4 \qquad (式２)$$

$$2(NH_4)H_2PO_4 = N_2 + 2H_3PO_4 + 6H^+ + 6e^- \qquad (式３)$$

４．結果と考察　燃料ガス中のｱﾝﾓﾆｱの濃度が5000ｐｐｍの条件下で約１時間運転を続けたところ、内部抵抗（ｉＲ）が徐々に増大するとともに、セル電圧およびカソード電位の極大値が徐々に低下した（図２）。なお、この間燃料出口ガス中にはｱﾝﾓﾆｱは全く検出されなかった。従って、ｱﾝﾓﾆｱはすべて一旦セル内に取り込まれていると考えられる。ｉＲの増大は、イオン伝導性に乏しいﾘﾝ酸二水素ｱﾝﾓﾆｳﾑがマトリックス中に蓄積することによって起こり、セル電圧およびカソード電位の低下は式３の反応により、酸素が電気化学的に消費されてカソードの活性化分極が増大することによって起こると考えられる。アノード電位およびセル面内の電位分布に大きな変化は見られなかった。



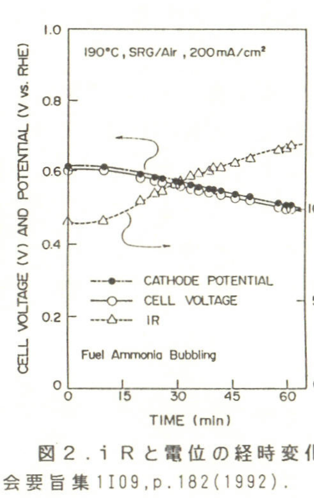


図１.アンモニアの反応　　図２.ｉＲと電位の経時変化

1)光田他、電化第５９回大会要旨集1I09,p.182(1992).
2)S.T.Szymanski et.al,J.Electrochem.Soc.,127(1980)1440

1G21 各種酸素酸塩をベースとするプロトン導電体

（室蘭工業大学）　○吉井 康雄、 小川 裕司、 見城 忠男

Metaphosphoric Acid Based Proton Conductors for Solid Electrolyte Fuel Cells

Y. Yoshii, Y. Ogawa and T. Kenjo, Muroran Institute of Technology

1．まえがき　５００°C以下の中程度の温度領域で働く固体電解質燃料電池は材料的問題が高温電池に比べて少なく、適当な固体電解質さえ見つかれば燃料電池として理想的である。最近、チャルメーシュ工科大学（スウェーデン）のLunden教授らは、アルカリ金属硫酸塩がプロトン導電性を示すことを指摘している。彼らはこれを固体電解質に用いて酸素ー水素燃料電池を組み立て、その特性を調べている。[1]　プロトン成分を含まないこれらの化合物がプロトン導電性を示すことは不思議なことであるが、多くの酸化物で従来考えられている以上の高いプロトン輸率を含むことがわかっているので、硫酸塩がプロトン導電性を示すこともあり得るかも知れない。本研究は上記の硫酸塩をはじめとする各種の酸素酸塩のプロトン導電体としての可能性について調べたものである。

2．実験　まずアルカリ金属の硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩の水素気流中における伝導率を調べた。これらの化合物粉末を空気中１５０°Cで乾燥後、圧粉して直径１５mmのペレットに成形し、６００°Cで焼結した。アノード側にパラジウム、カソード側に金を蒸着して電極とした。リード線を取付けた後、水素気流中５００~６００°Cで交流と直流で伝導率を２端子法で測定した。

3．結果　各種酸素酸塩のの伝導率を表１に示す。交流の場合、伝導の担い手の大部分はアルカリ金属イオンと思われる。直流で測定すると通電効果が認められ、電流密度の増大と共に伝導率が上昇した。そして電流密度がある値に達すると、電極の部分的破壊のためか、電流が不安定となり、遂にほとんど電気が流せない状態になった。測定修了後、試料を調べてみるとカソード側には目立った変化は認められなかったが、アノード側はペレットの形が著しく崩れたり、部分的な陥没が起こっていることがわかった。水素気流中での直流通電により、アノードでは例えば、$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$,　$Li_2SO_4 + 2H^+ \rightarrow H_2SO_4 + 2Li^+$などの変化により、プロトン置換が起こり、酸素酸塩が対応する酸素酸に変化したため、測定温度で固体状態を保てなくなり、ペレットの破壊が起こったものと考えられる。このような電気化学的プロトン置換がペレット全体にわたってスムーズに起これればプロトン導電性固体が得られることも考えられたので、上記酸素酸塩にSiO_2, B_2O_3, MoO_3などを担体として加えてアノード側の溶融を防ごうとしたが伝導率とペレットの安定性を両立することは出来なかった。そこでNH_4PO_3から固体状メタリン酸を作製し、その温度依存性を測定した。結果を図１に示す。担体を適当に選べば、２００~４００°Cの温度領域で実用的な伝導率を持つプロトン導電性固体電解質が得られる可能性があることを示している。

文献１）Solid State Ionics **46**, 121-125(1991).

Table 1 AC and DC Conductivity of Various Alkali Salts

Electrolyte	Temp. (°C)	Conductivity (S/cm) AC (1kHz)	DC at 10mA/cm²
Li_2SO_4	500	5.14×10^{-4}	4.33×10^{-4}
	600		1.18×10^{-2}
Li_2CO_3	500	8.87×10^{-4}	
	600	8.29×10^{-3}	3.31×10^{-3}
Li_3PO_4	600		1.92×10^{-3}
Na_2CO_3	600	3.03×10^{-4}	2.21×10^{-3}
$NaPO_3$	400	1.72×10^{-4}	1.40×10^{-4}

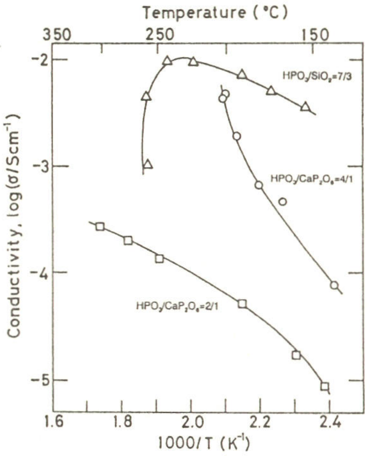


Fig.1 Temperature dependence of conductivity of HPO_3 solid electrolyte

1G22 リン酸形燃料電池における低温作動特性の検討（Ⅱ）

［三洋電機㈱研究開発本部，燃料電池プロジェクト］　○松林 孝昌・濱田 陽・田島 収・堤 勝
［三洋電機㈱ソフトエナジー（事本），研究センター］　北岡 和洋・武居 史記・伊藤 束

Performance of Phosphoric Acid Fuel Cell in Low Temperature Range (Ⅱ)

T. Matsubayashi, A. Hamada, O. Tajima, M. Tsutsumi, K. Kitaoka, F. Takesue, T. Itoh (Sanyo Electric Co., Ltd.)

１．はじめに

現在当社では、リン酸形燃料電池を用いたポータブル電源の実用化検討を行っている。

本電源は、低温作動のリン酸形燃料電池を使用することにより、従来の200℃前後で作動するものに比べ、起動性にすぐれ、取扱いも容易である。

本電源においては燃料電池の保存は常温で行い、起動に際しては、内部負荷を使用した自己発電による昇温を行っている。常温からの起動では、昇温初期、生成水が電池に吸収されリン酸の体積変化が発生し、電池寿命に悪影響を及ぼすことになる。そこで、昇温時のリン酸の体積変化を小さくして、燃料電池性能の長期安定性を向上するために昇温方法の検討を行ったので報告する。

２．実験

反応空気冷却方式の作用面積180cm2、30セルスタックにて、常温から昇温した時の水分の収支及び電池電流－電圧特性を、空気流量・温度をﾊﾟﾗﾒｰﾀとして測定した。

昇温時は電流（電圧下限9V）、反応空気流量・温度とも一定とした。

３．結果及び考察

図１に室温の空気を空気利用率10%で供給した場合の、昇温時のリン酸中の水分収支を示す。図２にその時の電池温度、リン酸濃度及びリン酸体積変化率を示す。

図１より、初期は反応空気中の水分が電池に吸収されているが、約１分後電池より水分が反応空気中に排出されはじめ、約９分後から反応空気中への水分排出速度が水の生成速度を上回り始めている。この時、図２に示すように、リン酸濃度は減少から増加に転じるとともに、リン酸体積変化率は初期の体積の1.17倍で最大となった。

反応空気の流量及び温度等のﾊﾟﾗﾒｰﾀを変更した種々の試験により、昇温時のリン酸の体積変化率は空気流量・温度により制御可能であることが明かとなった。

これらの結果より、起動・昇温に際しては燃料電池の空気流量及び内部負荷を適切に設定することにより、リン酸の濃度・体積変化を最小限に抑え、電池の寿命・信頼性をさらに向上させることが可能であることが確認された。

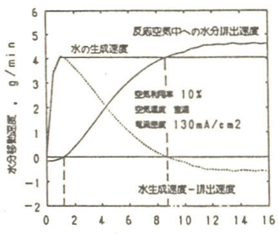


図1　昇温時のリン酸中の水分収支

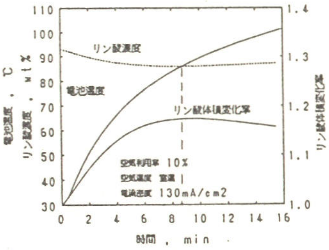


図2　昇温時の電池温度及びリン酸濃度・体積変化

1G23

溶融炭酸塩共存下での鉄の高温腐食（その1）

（横浜国大工）○金　白云、阿部　茂、吉武英昭、神谷信行、太田健一郎

High Temperature Corrosion of Fe with Molten Carbonate(1)

B. Kim, S. Abe, H. Yoshitake, N. Kamiya and K. Ota (Yokohama National University)

1．目的　溶融炭酸塩型燃料電池(MCFC)は、高温で溶融炭酸塩を電解質として使用しているから、腐食性が極めて強く、MCFC実用化開発における電池材料開発の重要性は極めて高い。特に、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ており耐食性の改善が要求されている。本研究においては金属材料の基本である純粋な鉄を取り上げ、溶融炭酸塩を塗布及び浸漬した時の鉄の腐食における腐食機構を調べることを目的とした。

2．方法　実験に用いた炭酸塩は$(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$二元系共晶炭酸塩であり、試験片は純度99.99%、厚さ1mmの鉄板を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。浸漬試験はるつぼの中に溶融塩と金属試料を入れて行った。塗布試験では混合炭酸塩をエタノールで懸濁させ、試験片に0～60　mg/cm^{2}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823～1073Kとし、反応時間は30～100時間程度とした。雰囲気は67%CO_2-33%O_2であり、腐食量はるつぼ全体の重量変化で評価し、熱天秤で連続的に測定した。

3．結果　温度923K、雰囲気67%CO_2-33%O_2として塗布量の影響を調べた結果、反応は放物線則に従い、塗布量が23　mg/cm^{2}まで反応速度の若干の増大があるが、それより大きいとほぼ一定となった。しかしHsuらの報告している塗布量に対する腐食量のピークは見られなかった。また、鉄に35　mg/cm^2 $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$を塗布して温度923K、30時間後の重量増加量は14.7　mg/cm^{2}溶融塩のない場合に比べて15%程度の増加にしかすぎず、またいわゆるホットコロージョンのような異常腐食は見られなかった。すなわち鉄の腐食において溶融塩塗布の影響はニッケル、クロムに比べて小さいといえる。

Fig.1には雰囲気67%CO_2-33%O_2として、温度823～1073Kまで変化させ、浸漬実験した時の重量増加曲線を示す。ここで溶融塩／金属の重量比は1.5である。反応は823～923Kにおいては反応初期から重量増加挙動を示し、温度の増加によって重量増加量が小さくなっている。また、それ以上の高温では反応初期に重量が減少した後、次第に増加挙動を示している。すなわち、高温では重量減少が起こることになるが、この理由は次の式にようなに高リチウム化合物が生成し、その結果二酸化炭素の脱離が起こったためと思われる。

$$Fe + 5/2Li_2CO_3 + 3/4O_2 \rightarrow Li_5FeO_4 + 5/2CO_2$$

これは反応量を溶融塩とともに測っているためであり、反応後の試料の金属の残量を測定したところ、高温ほど腐食量が多いことが確認できた。

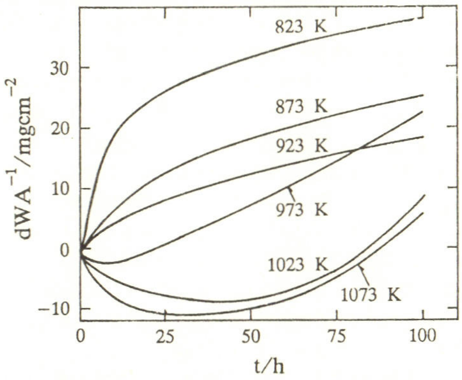


Fig. 1 Weight gain curves for the corrosion of 99.99% Fe immersed in $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ under 67%CO_2-33%O_2. Fe(g):$(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$(g)=1:1.5

1G24

溶融炭酸塩型燃料電池系の酸素電極反応の圧力依存性（Ⅲ）

（東北大工）○山田耕太、仁科辰夫、内田　勇

Dependence of Pressure on Oxygen Reduction Reaction in Molten Carbonate（Ⅲ）.

K.Yamada, T.Nishina, I.Uchida (Faculty of Eng., Tohoku Univ.).

1.緒言　溶融炭酸塩型燃料電池の高出力密度化には加圧下での運転が考えられている。著者らはMCFCの分極のほとんどを占める酸素極に注目し、650℃、(62+38)mol%(Li+K)CO_3および(53+47)mol%(Li+Na)CO_3共晶組成融体中で1atm～5atmまで加圧した場合の、Au電極上の酸素電極反応のキネティクスについて報告した。今回は、電極を現行のMCFCのカソード材料であるNiO電極に変え、加圧下での酸素電極反応について検討を行った。

2.方法　動作極にはフラッグ形のAu電極上にNiめっき(0.39cm^{2}厚さ1μm)を施し、溶融炭酸塩中でin situ酸化したものを用いた。これは金属ニッケルを用いると、in situで酸化されLi化NiOになり開路電位が落ち着くまでに非常に長い時間を要するためである。参照極にはAu線（擬似参照極）を用いた。実験は650℃、(62+38)mol%(Li+K)CO_3共晶組成融体中のフリーボリュームセルで、完全浸漬条件下でおこなった。ガス組成はCO_2分圧を0.9atmに固定し、酸素分圧を変えることによって加圧した。測定は電極を炭酸塩融体に浸漬させたのち、開路電位が一定となってから開始し、サイクリックボルタンメトリー、ACインピーダンス法、クーロスタット法などをおこなった。

3.結果　Fig.1に4.5atmまで加圧した場合のNiO電極のサイクリックボルタモグラムを示す(v=0.02V/sec)。各圧力で開路電位から急激に立ち上がる一定活量型の酸素還元波が観測され、加圧することによって電流値が増加することが確認された。このことは融体中の反応活性種の濃度が加圧することによって増大したことを示唆している。また、これらの電流値は同じ見かけの電極面積をもつAu電極(0.39cm^2)のそれに比べて大きく、NiO電極は多孔質体を形成し電極面積が大きくなっているものと思われる。

Fig.2にACインピーダンスのCole-Coleプロットを示す(1Hz～10kHz)。加圧することによってインピーダンスの絶対値は減少している。また、高周波側で円弧はほとんど見られず、酸素電極反応が拡散支配であることがわかる。したがって、ACインピーダンスの結果からも、加圧することによるMCFCの特性の向上は、融体中の反応活性種濃度の増大によるものと考えられる。

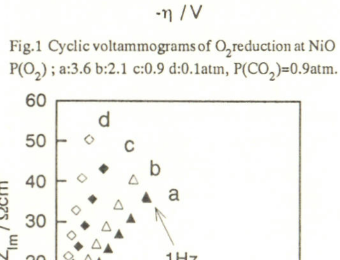


Fig.1 Cyclic voltammograms of O_2 reduction at NiO P(O_2) ; a:3.6 b:2.1 c:0.9 d:0.1atm, P(CO_2)=0.9atm.

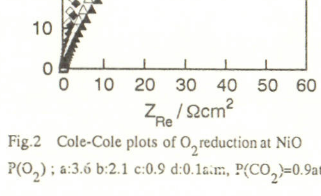


Fig.2 Cole-Cole plots of O_2 reduction at NiO P(O_2) ; a:3.6 b:2.1 c:0.9 d:0.1atm, P(CO_2)=0.9atm.

1G25 **内部マニホールド方式MCFCスタックの連続発電特性**

三菱電機(株)　○岡田 達典、西村 隆、宮崎 政行、向井 正啓

Stack Performance of Internal Manifold MCFC

T.Okada, T.Nishimura, M.Miyazaki, and M.Mukai (Mitsubishi Electric Corporation)

1．目的

内部マニホールド方式の溶融炭酸塩型燃料電池（MCFC）は、一般的に外部マニホールド方式に比べバイポーラ板構造が複雑化する反面、ガスシール特性に優れているといわれている。そこで、筆者らは内部マニホールド方式の3セルスタックを試作し、ガスのシール性に着目して評価試験を実施した。

2．方法

試作した内部マニホールドスタックの主な仕様は、セル数：3、有効電極面積：1014cm²であり、ガス供給方式は直交流である。

運転条件は、電流密度150mA/cm²、燃料ガス組成 H_2/CO_2=80/20、利用率(Uf)は7500時間まで80%、電圧の低下が大きくなったそれ以降は70%である。また、酸化剤ガス組成は、Air/CO_2=82/18、酸素利用率(Uox)は20%である。

昇温後、初期の電池特性の確認を行った後、800hrより上記電流密度、ガス利用率の条件で連続発電を行った。

運転期間中、650℃から室温までの熱サイクルを4回行い、その前後を中心に燃料側入口出口のガス量を実測し、シール性能の低下を調べた。

3．結果

図1に平均セル電圧と燃料側入出のガス収支の経時変化を併せて示す。

N_2-650℃によるガス収支の測定では、運転時間ほぼ全体にわたり、100%の収支を保っており、熱サイクルによる影響はなく、粘性流としてガス漏れを生じるようなパスも生じなかったと考えられる。また、H_2ガスによる測定では、2回目の熱サイクル時に室温で行った測定で100%の収支があるものの、650℃では常に5～10%の入出の差が生じている。この原因は不明であるが、高利用率運転で特性向上を図るには、今後解明の必要があると思われる。

運転時間1000hr～7000hrでのセル電圧の低下は 4.5mV/10³hr と小さく、この間に行った3回の熱サイクルにおいても特に大きな変化は認められず、安定した特性を示した。この原因は、ガス漏れが経時的に増加することなく、常に良好なガスシール性を維持したためと考えられる。

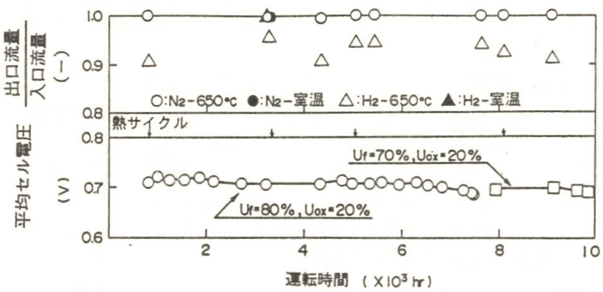


図1 平均セル電圧と燃料側入口・出口のガス収支の経時変化

1G26 **溶融炭酸塩型燃料電池への石炭ガス不純物精製特性**

溶融炭酸塩型燃料電池発電システム技術研究組合　○ 寺 師 恒 博 ， 堀 内 長 之

A Feature on Hot Coal Gas Clean Up Technology for Molten Carbonate Fuel Cell

T.Terashi , N.Horiuchi (MCFC Research Association)

1.目　的

溶融炭酸塩型燃料電池発電(MCFC 発電) は天然ガス及び石炭ガス等を利用した大容量発電プラントの実用化への期待が大きく、現在これらに関する要素及び実用化研究が国の支援の下に推進されて来ている。

石炭ガス中には、H_2S, COS 等の硫黄化合物、HCℓ等の微量成分及び浮遊粒子状物質等の不純物が存在している。これらの物質は、燃料電池本体の性能低下及び寿命の短縮等の悪影響を及ぼすため、燃料電池本体に導く手前で許容濃度以下に除去する必要がある。石炭ガス中の硫黄化合物の乾式ガス精製技術の研究は通産省工技院、ＮＥＤＯからの受託で実施しており、以下にその特性について報告する。

2.方　法

精製方法は、粗脱硫（10～100ppm以下）と精密脱硫(1ppm 以下) との組合せにより、脱硫・再生の繰り返し試験ができ、それぞれの吸収剤によつて $ZnFe_2O_4$系（宇部興産）と TiO_2-ZnO 系（日立製作所）との 2方式で、以下に示す。

乾式ガス精製試験装置

石炭ガス（模擬）⇨ 脱HCℓ ⇨ 粗脱硫 ⇨ 精密脱硫 ⇨ MCFC燃料極

項	目	脱 HCℓ	粗 脱 硫	精密脱硫
$ZnFe_2O_4$系	吸収剤	Na_2CO_3-K_2CO_3	$ZnFe_2O_4$- Al_2O_3	ZnO
	性 能	10 ppm 以下	10 ppm 以下	1 ppm以下
	再 生	使い捨て	再 生	使い捨て
TiO_2-ZnO 系	吸収剤	Na_2CO_3-K_2CO_3	(TiO_2-CoO)	TiO_2-ZnO
	性 能	10 ppm 以下	(100 ppm 以下)	1 ppm以下
	再 生	使い捨て	(再 生)	再 生

3.結　果

1) Zn Fe_2O_4系

①粗脱硫の吸収及び再生性能は吸収剤の表面積が大きい程良く、約 20 m²/g 以上が必要である。

②粗脱硫性能は入口硫黄分濃度 1 %, 脱硫温度 500℃ , 再生温度 600℃, SV 5000 h^{-1}の条件で出口硫黄分濃度は10 ppm以下である。

③精密脱硫性能は入口硫黄分濃度 10 ppm , 脱硫温度 400～ 500℃, SV 2500 h^{-1}, H_2O 10%以下の条件で出口硫黄分濃度は 1 ppm以下である。

④粗脱硫の耐久性能は図－1 に示すとおり、脱硫／再生の繰り返し試験に対して、 Al_2O_3 を約14% 添加した場合が最も性能が安定している。

2) TiO_2-ZnO系

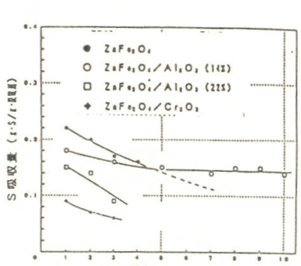
①精密脱硫の吸収及び再生性能は吸収剤(TiO_2-ZnO)の細孔径が大きい程良く、約 0.03 μm が製造上の最大である。

②吸収性能は粗脱硫入口硫黄分 3000 ppm, 脱硫温度 450℃, SV 6000 h^{-1}, H_2O 5 %以下の条件で精密脱硫出口硫黄分濃度は 1 ppm以下である。

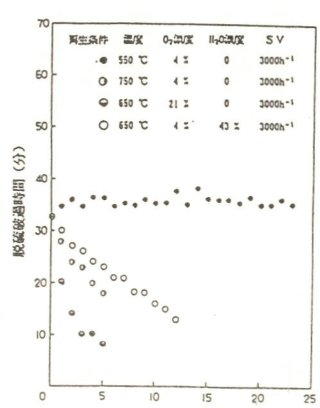
③再生条件は温度 550～650 ℃, O_2 濃度 4 %, SV 3000 h^{-1}が最も良く、再生時間は脱硫時間の約 2倍程度である。

④精密脱硫の耐久性能は図－2 に示すとおり、脱硫／再生の繰り返し試験に対して、②, ③の条件が最も性能が安定している。

要素試験の結果、二方式とも目標達成した。今後は、システム構成, 大容量化, 電池の不純物許容濃度との整合及び経済性の評価等を踏まえ、精製技術の確立を目指して行くことが必要である。



図－1 $ZnFe_2O_4$ 系の性能（例）



図－2 TiO_2-ZnO 系の性能（例）

1G27

溶融炭酸塩型燃料電池のセパレータ材料の腐食

（石川島播磨重工業（株））　○田辺　絹子、松本　晃一、河西　英一、中川　博勝

Corrosion of Separater Materials of MCFC

K. TANABE , K. MATSUMOTO , H. KASAI , H. NAKAGAWA　(Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.)

1.目的

溶融炭酸塩型燃料電池の構造材料としてステンレス鋼が用いられている。ウエットシールの周辺部で構造材は電池の運転雰囲気ガスと接し炭酸塩の薄い膜に覆われた状態になる。容器内不活性ガス雰囲気で電池の運転を行った際、雰囲気を空気とした場合と比較して、この部分に著しい腐食が観察された。そこで酸素分圧がステンレス鋼の腐食におよぼす影響を調査した。

2.方法

腐食試験は半浸漬試験法とした。セル運転時に材料のおかれる環境は溶融炭酸塩浴から露出した部分である。溶融塩浴組成は$Li_2CO_3/K_2CO_3=62/38$とした。試験片は寸法40x10x3mmのステンレス鋼SUS310SおよびSUS316Lを用いた。雰囲気は窒素および窒素に酸素を1、3、5vol％添加したガス組成とした。温度650℃で200時間の腐食試験をした後、試験片露出部の断面観察を行い最大侵食深さを求めた。

3.結果および考察

各雰囲気ガス組成におけるSUS310SおよびSUS316Lの最大侵食深さをそれぞれFig.1およびFig.2に示した。

SUS310Sは雰囲気ガスに酸素を添加していくと侵食深さが減少した。窒素中では約8μm、酸素を1％添加すると5μm、さらに添加量を3％、5％とすると約2μmまで減少した。一方、SUS316Lは窒素中では侵食深さが12.5μmであったのに対し、酸素を1％添加した場合は15μmと増加する傾向がみられた。さらに酸素添加量を3％、5％と増やしていくと8μmに減少した。

試験片露出部の腐食に対して雰囲気ガスの影響がみられた。雰囲気中の酸素分圧を大きくしていくと、試験片を覆っている炭酸塩中の酸素濃度が上昇する。SUS310Sでは自然電位が上昇して不働態域に達し腐食が抑制されたと考えられる。SUS316Lの場合も自然電位は上昇するが1％程度の酸素添加では不働態域に達するには十分でなく活性域にある。酸素添加量が3％以上の場合には不働態域に達して腐食の低減がみられたと考えられる。

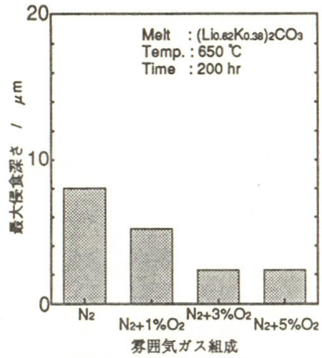


Fig.1 SUS310Sの腐食におよぼす酸素の影響

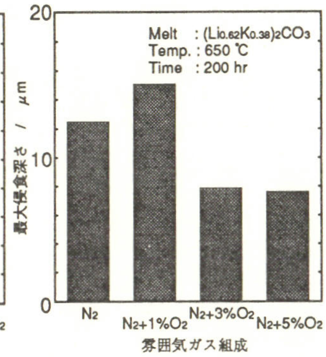


Fig.2 SUS316Lの腐食におよぼす酸素の影響

1G28

ガス濃度分布測定による溶融炭酸塩型燃料電池セル内の反応率分布解析

（株）日立製作所、機械研究所　○藤村秀和、　伊藤昌治、　小林成嘉

Analysis for Degree of Extent of Electrochemical Reaction with Measurement of Gas Concentration Distribution in a Molten Carbonate Fuel Cell

H. Fujimura, S. Ito, N.Kobayashi (Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi Ltd)

1.目的　溶融炭酸塩型燃料電池の高性能化、信頼性向上のためには、温度分布をできるだけ均一にするようなガスの流し方が必要となる。その一例として、我々は図1に示すセパレータを用いたカソードガス対向方式を提案した。その構造的な特徴は、カソードガスをセル毎に対向して流すため、カソード側をハーフマニホールドとし、角度付きリブを設けたことである。しかし、セル内のカソードガス流量分布は従来より不均一となるため、電池反応への影響が問題であった。流量分布の反応に及ぼす影響については、セル内の反応状態を表す電流密度分布を直接測定することが難しいため、これまで、実験的に検討した例は殆どなかった。そこで本研究では、上記セパレータ面内のガス濃度分布を測定することにより、反応状態を解析するとともに、電流密度分布の推定法について検討した。

2.方法　電極面積900cm^2、10セルスタック第7セルのアノード、カソード側それぞれのセパレータに図1に示すように9点の計測点を設け、ＳＵＳ製の外径1.6mmのチューブをサンプリング管として流路内に埋めこんだ。角度付きリブを含むセパレータ流路の溝は機械加工により製作した。ガス分析はプロセス型質量分析器（EL-150、米国エクストラル社）を用い、場を乱さないようサンプリング流量を測定限界に近い数cc/minに制御して行った。

3.結果　カソード側の測定点③、⑦で酸素、二酸化炭素の濃度低下が認められ、その位置は非発電時に測定した流量分布の低流量領域に対応していることがわかった。また、濃度低下割合は最大でも３０数％と予想したよりは小さかった。アノード側のガス組成分布測定結果と非発電時の流量分布をもとに解析したセル内の電流密度分布を図２に示す。カソードガスは冷却を兼ねるため、供給流量が多いこともあり、流量の少ない領域においても、特に顕著な電流低下領域は認められず、流量分布不均一の影響は小さい。

その他、この濃度分布測定により得られた知見として、反応ガスの流量変化により面内の反応率分布、即ち電流密度分布も変化することが確認された。

なお、本研究はムーンライト計画の一環としてNEDOからの委託を受け実施したものである。

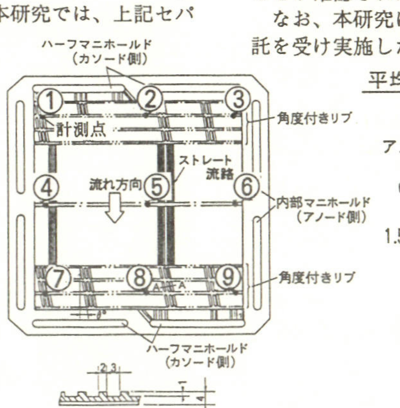


図１ セパレータ構造（カソード側）と計測点

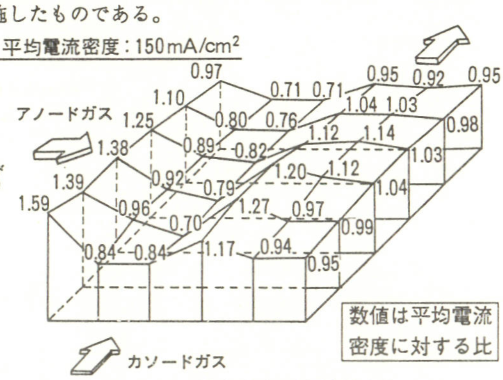


図２ ガス濃度分布測定結果から
解析した電流密度分布

1G29

耐クリープ性Ni-Alアノードの製法と特性評価
-溶融炭酸塩型燃料電池の開発（第２９報）-

(株)日立製作所日立研究所　○岡田秀夫，岩瀬嘉男，竹内将人，西村成興

Evaluation of Anti-creep Ni-Al Anodes for Molten Carbonate Fuel Cells.
-Development of Molten Carbonate Fuel Cells (29)-

H.Okada, S.Iwase, 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-プ特性の改善を図るため，NiにAlを高温で拡散浸透させて金属間化合物を形成した。Alの拡散方法として(1)粉末パック法，(2)気相拡散法，並びに(3)スラリー焼結法を比較検討し，得られた電極の結晶相，耐クリープ特性，電極性能等について調べた。

2.方法　供試電極は以下の方法で作製した。Ni粉末にバインダー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，H_2雰囲気中で焼結して多孔質Ni電極を作製した。 (1)粉末パック法は，この多孔質Ni電極をAl拡散剤($Al+NH_4Cl+Al_2O_3$の混合粉末)とともにAr雰囲気中で加熱処理してAlを拡散浸透させた。(2)気相拡散法は，多孔質Ni電極を塩化アルミニウムガス雰囲気で加熱処理してAlを拡散浸透させた。

(3)スラリー焼結法はNi粉末に表面安定化Al粉末を加えてスラリーを調製し，板状に成形したあと加熱焼成してAlの拡散と電極焼結を同時に行った。

3.結果　図1に調製法を変えたNi-Al電極のX線回折結果を示す。

No.1は粉末パック法で作製した電極のXRDパターンであり，拡散処理温度650℃ではAlNiと$AlNi_3$の結晶相が認められる。No.2は気相拡散法による結果であり，$AlNi_3$の結晶相が認められる。No.3はNi粉末に表面安定化Al粉末を5wt%添加したスラリー焼結法の結果で，AlNiと$AlNi_3$の結晶相が検出される。3方式ともNi-Al金属間化合物が生成されている。

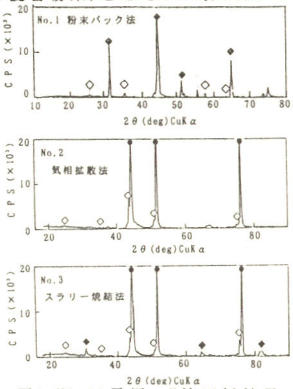


図1.Ni-Al電極のX線回折結果
●:Ni, ◇:$AlNi_3$, ◆:AlNi

図2はNi-Al電極のAl含有量とクリ-プ変形率の関係である。供試電極に炭酸塩電解質 (Li_2CO_3+ K_2CO_3)を20vol%(対細孔容積比)含浸して，アノードガス雰囲気下で4kgf/cm²の荷重をかけ，650℃で100時間保持してクリープ変形率を求めた。Alを含まないNi電極に比べてNi-Al電極はクリープ変形率が著しく小さくなり，Al含有量が高いほど耐クリープ特性が向上する。電極調製法による耐クリープ特性の差は少ない。図3にAl含有量とアノード分極の関係を示す。負荷電流密度150mA/cm²におけるアノード分極はAl含有量が増大するにつれて大きくなる傾向にある。この結果は電極比表面積の低下による影響が大きい。

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。

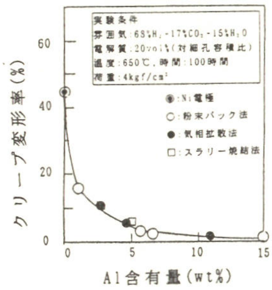


図2.Ni-Al電極のAl含有量とクリープ変形率

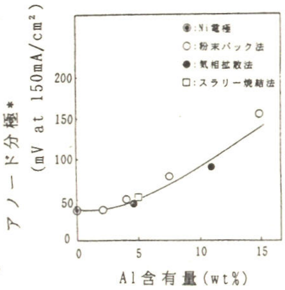


図3.Ni-Al電極のAl含有量とアノード分極　*iRフリー

1G30

小型高圧セル特性の分極分離評価　－溶融炭酸塩型燃料電池の開発（第30報）－

（日立・日立研）○光島　重徳、竹内　将人、西村　成興

Evaluation of pressurized cell performance by three electrode method -Development of Molten Carbonate Fuel Cells (30)-

Shigenori Mitsushima, Masato Takeuchi, Shigeoki Nishimura (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.)

1.目的　溶融炭酸塩型燃料電池（MCFC）の高効率化のためには高圧運転を行う必要がある。また、電極反応を理解する上でも高圧条件での評価は重要である。しかし、高圧での電池特性や電極反応に関する報告は少ない。そこで、高圧運転条件における電池特性及び電極反応について検討することを目的とした。

2.方法　電極面積64cm²の参照極付小型単セルを用い、運転圧力1～7ata、運転温度600～700℃、電流密度0～250mA/cm²の範囲で定利用率（$U_f=U_{ox}$=40％）電流-電位測定を行った。アノードガスは600℃、各運転圧力での2平衡炭素析出限界量となる水分添加した80％H_2-20％CO_2（表１）、カソードガスは30％CO_2-70％空気とした。

3.結果　運転圧力1ata、運転温度650℃、負荷電流密度150mA/cm²での供試セルの電圧は0.79Vであった。運転圧力を高めると、ほぼ運転圧力の対数に比例してセル電圧は上昇し7ataで0.86Vとなった。

定利用率測定での電極電位と電流密度との間に良好な直線性が成立したので、C.Y.Yuhら[1]と同様に電流-電位特性の傾きより反応抵抗を求めた。

Fig.1に反応抵抗と運転温度の逆数の関係を示す。温度が高くなると反応抵抗は小さくなる。温度依存性はカソードの方が大きい。600℃～700℃間のカソード反応抵抗の変化は内部抵抗の約2～5倍と大きいため、セル電圧への影響が最も大きい。

運転圧力を高めるとカソード反応抵抗は小さくなるが、アノード反応抵抗は若干大きくなる。カソード反応はガス消費反応であるのに対して、アノード反応はガス発生反応であること、運転圧力上昇と共に炭素析出防止のためのアノードガスの加湿量を大きくしたこと等が影響したと考えられる。

測定点に多少のばらつきはあるが、測定範囲でほぼ直線関係が成立し、運転圧力を変化させてもその傾きはほとんど変化しない。温度依存性の傾きは電極反応の活性化エネルギーを示すことから、測定範囲内では反応機構の変化がない。

謝辞　本研究は、通産省工技院ムーンライト計画の一環としてNEDOの委託を受けて実施したものであり、関係各位に感謝します。

参考文献　1) C. Y. Yuh, J. R. Selman, J. Electrochem. Soc., **138**, 3642 (1991).

Table 1　Steam partial pressure in the anode gas.

Operating pressure(ata)	1	3	5	7
Steam partial pressure(%)	13.7	29.0	36.0	40.4

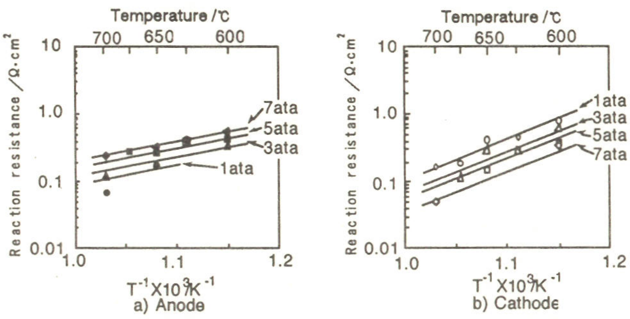


Fig.1 Relationship between the reaction resistance and 1/T.

1G31 溶融炭酸塩型燃料電池におけるセパレータ材料の高温耐食性について（４）

（大工試） ○柳田昌宏、宮崎義憲、棚瀬繁雄、谷本一美、小島敏勝、大鳥範和、児玉皓雄

High temperature corrosion of separator materials for MCFC (4).

○M.Yanagida, Y.Miyazaki, S.Tanase, K.Tanimoto, T.Kojima, N.Ohtori, T.Kodama
(Government Industrial Research Institute, Osaka)

１．目的

溶融炭酸塩型燃料電池は溶融状態で非常に腐食性が強い炭酸塩を電解質に用いるので、その電極・セパレータ等の各種構成材料は耐食性を要求される。現有の構成材料は燃料電池の動作状態において、炭酸塩の消費を伴った腐食が進行している。われわれは電池外試験でのセパレータ材料の炭酸塩の消費及びアルカリ土類金属炭酸塩の添加によるＮｉＯカソードの溶解度減少について報告しており[1)2)]、今回は代表的なセパレータ材料であるＳＵＳ３１０Ｓについてカソード雰囲気でのアルカリ土類金属炭酸塩である炭酸カルシウム添加の塗布試験結果について、その腐食挙動を合金元素の溶出と炭酸塩の消費について報告する。

２．実験

混合炭酸塩には 250℃、24時間乾燥させた炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウムを 55.8:34.2:10(mol%) となるよう混合し、高純度アルミナルツボ中で炭酸ガス雰囲気下 650℃で溶融したものを急冷固化し、粉砕したものを用いた。試験片には市販のＳＵＳ３１０Ｓ鋼板から $20\times10\times1.0^t$(mm)を切り出し、1000番の耐水研磨紙で湿式研磨し、洗剤及びアセトンで洗浄・脱脂したものを用いた。この試験片にエタノールを用いて混合炭酸塩を 5mg/cm^{2}塗布し、乾燥後、アルミナルツボ中に高純度アルミナ棒を用いて吊り下げ、650℃、$CO_2:O_2$=2:1、300cc/minのカソード雰囲気で所定時間腐食試験を行った。試験後の炭酸塩及び水溶性腐食生成物を蒸留水で溶解し、Li、K、Ca 及び溶出成分についてICP 発光分光分析を行い、試験片についてはＸ線回折及びSEM 観察を行った。

３．結果

図に試験後の試料から蒸留水中に溶出した主たる元素であるLi、 K、Ca、Crの溶解物全量に対する重量比と試験時間の関係を示す。これより試験時間に伴い、 K、Caの比率があまり変化しないのに対し、Liの比率が減少し、Crの比率が増加していることが分かる。これはＸ線回折の結果とあわせて、Liは腐食生成物として$LiCrO_2$や$LiFeO_2$等を生成し、これが溶融炭酸塩及び蒸留水に対して溶解度が小さく不溶性で生成物中に固定される形で消費されるのに対し、 KはCrと反応して溶解度が大きいK_2CrO_4を生成したためと思われる。すでに報告した炭酸カルシウムを添加しない場合[1)]に比べCrの溶出量は約２０％減少し、Liの消費も抑えられていることが分かった。これより、この炭酸塩組成ではＳＵＳ３１０ＳからのCrの溶出を抑制するとともに添加しない場合よりも時間当たりの炭酸塩組成のズレが減少することが示唆される。

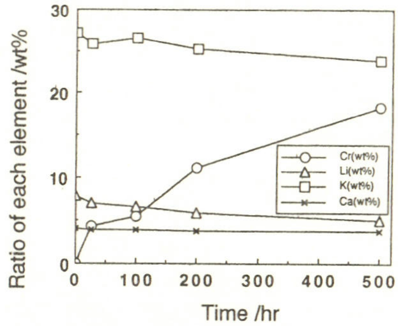


図 試験時間と溶解元素重量比の変化

1)柳田,宮崎,棚瀬,谷本,小島,大鳥,三田,奥山,児玉 ：電気化学協会第59回大会講演要旨集,2I07(1992).
2)谷本,宮崎,柳田,棚瀬,小島,奥山,児玉 ：電気化学協会第57回大会講演要旨集,2Y18(1990).

1G32 $LiC_nF_{2n+1}SO_3$の性質とその電気化学特性

日立マクセル(株) ○ 喜多 房次、川上 章

Characteristics of $LiC_nF_{2n+1}SO_3$ and it's Eletrochemical Properties

F.Kita and A.Kawakami (Hitachi Maxell Ltd.)

1. 目的

$LiClO_4$塩は、従来多くのLi電池に使用されてきたが、最近安全性の面で優れる$LiC_nF_{2n+1}SO_3$が使われ始めた。そこで$LiC_nF_{2n+1}SO_3$(n=1,4,8)について加熱時の挙動と電気特性について検討を行なう。

2. 方法

電解液の熱安定性評価は、島津製作所熱分析装置(DT-30)を用いて示差熱分析を行なった。昇温速度10℃/min、感度+-250μV、He流量35ml/minとし、Li0.75mgと電解液[0.6M Li塩/PC:DME(1:2)]20μlを共存下でニッケルセルを用いて分析を行なった。

また、電解液の電気化学的安定性評価は、モデルセルを用いて行なった。作用極として0.3mmφ白金線(0.2cm^2)を用い、対極にはNi網上に2cm×2cm×0.2mmtのLiホイルを圧着して使用し、セパレーターはジュラガード2500を2枚クロスにして用いた。なお電解液は熱分析と同じ組成で使用し、水分30ppm以下のものを用いた。このセルを北斗電工製ポテンショスタット(HA501)及びファンクションジェネレーター(HB-104)を用いて5mV/sで電位走査を行ない、耐酸化性を評価した。

3. 結果

Liと電解液共存下での熱分析結果を図１に示す。図１で50℃、160℃付近の吸熱ピークはそれぞれDME、PCの蒸発によるものであり、180℃付近の鋭いピークはLiの溶解によるものである。これらのピークはすべての電解液で共通しているが、大きな違いは$LiClO_4$電解液では200℃付近から大きな発熱ピークが見られるのに対し、$LiC_nF_{2n+1}SO_3$を用いた系では大きなピークは見られないという点である。

また、$LiC_nF_{2n+1}SO_3$を用いた電解液の伝導度は図２に示すようにｎの数が大きくなるにつれて低下していくがその低下のしかたは分子量が２倍になったからといって伝導度が半分になるわけではなく、徐々に減少しn=1が4になったとしても20%程度しか伝導度は低下しない。

電解液の電気化学的耐酸化性を検討し結果を図３に示した。図３より$LiC_nF_{2n+1}SO_3$のnが大きくなると電流の立ち上がる電位がより貴にシフトし耐酸化性が向上していることがわかる。これはフルオロアルキル基の電子吸引力の差に起因していると考えられる。

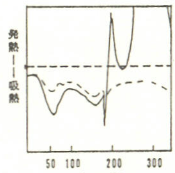


図１ 電解液とLi共存下の熱分析

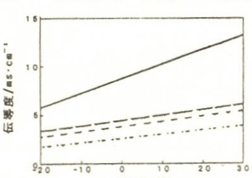


図２ $LiC_nF_{2n+1}SO_3$の伝導度

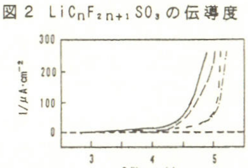


図３ $LiC_nF_{2n+1}SO_3$系の耐酸化性

——— $LiClO_4$ — — — $LiC_4F_9SO_3$

— — $LiCF_3SO_3$ — · — $LiC_8F_{17}SO_3$

2G01

ＣＶＤ-ＥＶＤ法により作製した電解質／空気極界面の電極反応特性

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、杉浦のぞみ、一本松正道

Electrochemical property of electrolyte / cathode interface fabricated by CVD-EVD methode

H. Sasaki, S. Otoshi, M. Suzuki, A. Kajimura, N. Sugiura, M. Ippommatsu (Fundamental Research Laboratories, Osaka Gas Co., Ltd.)

１．目的

固体電解質燃料電池の開発において電解質（ＹＳＺ）／空気極（Ｌａ（Ｓｒ）ＭｎＯ$_x$）界面の分極を低減することは、セルの高出力密度化を達成する上で非常に重要である。ＣＶＤ-ＥＶＤ法は、ＣＶＤプロセスにおける塩化物側と酸化剤側の差圧をコントロールすることにより、基板であるＬＳＭとＹＳＺの界面を容易に制御することができる。今回は、ＣＶＤ－ＥＶＤ法により作製したサンプル及びＹＳＺ膜にＬＳＭを焼成したサンプルについてインピーダンス測定を行ない界面の構造と分極について調べたので報告する。

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。基板としては、ＣＩＰ法により成型した多孔質のＬＳＭチューブを用いた。また、同組成のＬＳＭスラリーをＹＳＺ膜に１２００℃で焼き付け比較用のサンプルとした。

作製したサンプルに対し、ＳＥＭにより断面及び界面の観察を行った。電気化学測定は、ＬＳＭの対面に白金ペーストで対極、参照極を設け、Solartoronの１２５０、１２８６を用いて行なった。

３．結果

図１に、ＥＶＤ法でＬＳＭ上に作製したＹＳＺ膜のＳＥＭ写真を示す。図２は、ＹＳＺ／ＬＳＭ界面の構造を把握するために塩酸でＬＳＭを溶かした後のＹＳＺ膜の界面の状態を示したものである。図より、ＹＳＺ膜が粒径約5μmのＬＳＭ中に食い込んでいる様子がよくわかる。

図のサンプルについてインピーダンス測定を行なった結果、電極反応に伴う抵抗値は、空気中で0.008Ωcm^{2}であった。それに対し、焼き付けにより作製したサンプルでは約1Ωcm^{2}であった。この差はインピーダンスプロットから求めた界面容量がＣＶＤ-ＥＶＤ法により作製したサンプルの方が４桁ほど大きいことから、界面の構造によるものと考えられる。

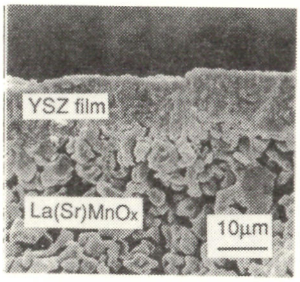


図１　ＹＳＺ／ＬＳＭ界面の断面ＳＥＭ写真

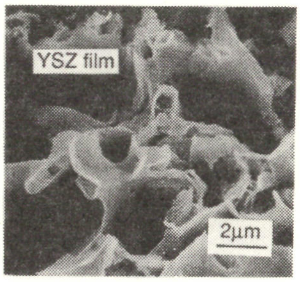


図２　ＹＳＺ膜のＬＳＭ界面側の表面ＳＥＭ写真

2G02

自己支持型ＳＯＦＣ空気極の開発

大阪ガス㈱　基盤研究所　　○大歳正司、佐々木博一、鈴木稔、梶村敦子、一本松正道

Development of Self-Supporting Air Electrode of SOFC

S.Otoshi, H.Sasaki, M.Suzuki, A.Kajimura and M.Ippommatsu (Fundamental Resarch Labs., Osaka Gas Co.,Ltd.)

１．目的

円筒型ＳＯＦＣは、その構造から空気極での集電抵抗が大きく、低出力型と言われている。我々は、従来に比べ空気極の抵抗を大幅に低減させた自己支持型空気極（ＳＳＡＥ）を用いてＳＯＦＣを作製し、１．５Ｗ／ｃｍ^{2}の発電密度を達成した[1]。

本報では、試作したＳＳＡＥの物性および作製方法について報告する。

２．方法

空気極材料として$La_{0.81}Sr_{0.09}MnO_3$粉末を用いた[2]。粉末にバインダーを加えて造粒し、ＣＩＰを用いて成形した。空気中1200～1500℃で５ｈｒ焼成し、外面研磨を行ってＳＳＡＥを得た。

ＳＥＭによる微細構造の観察、ＩＣＰにより組成、ＸＲＤにより結晶構造の分析を行った。導電率は、直流四端子法により測定した。

空気透過率は管に内圧を加え空気の流出量から求めた。圧環強度はＪＩＳ　Ｚ２５０７により行った。

３．結果

図１に断面のＳＥＭ写真を示す。粒子間のネック部が成長しており、気孔が連続的に存在することがわかる。

表１に作製した空気極の諸特性を示す。基体管上にスラリーコート法で作製した場合に比べ、比抵抗１／２、空気透過率３倍、圧環強度１／５の値であった。（当社比）

電極の肉厚を３ｍｍ、２Ａ／ｃｍ^{2}の電流密度とすると集電による電圧降下は０．１３Ｖであり、従来公表されている円筒縦縞型のデータ[3]に比べ約１／１０の値である。また、ガスの透過による差圧は４１０ｍｍH_2Oになり、電圧降下は、０．２％程度である。

図１　ＳＳＡＥ断面のＳＥＭ写真

表１　空気極の諸特性

特性項目	基体管タイプ	ＳＳＡＥ
比抵抗(1000℃)*	2.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}
空気透過率**	０．２５	０．８５
気孔率　(%)	４０	２８
圧環強度（ＭＰａ）	４５（ZrO_2）	１０

単位　＊　Ω•ｃｍ，　＊＊　$ml\,cm\,cm^{-2}atm^{-1}s^{-1}$

1)H.Sasaki et.al., J. Electrochem. Soc., 139, No.1, (1992)
2)S.Otoshi et.al., J. Electrochem. Soc., 138, No.5, (1991)
3)D.C.Feee et.al., Proc. of Conf. on High Temp. Solid Oxide Electrolytes.

2G03

レーザーアブレーション法によるランタンクロマイト膜の成膜

（大阪ガス基盤研、阪大産研*）○梶村敦子、佐々木博一、大歳正司、鈴木稔、来栖知恵、杉浦のぞみ、一本松正道、川合知二*、河合七雄*

Fabrication of Lanthanum Chromite Films by Laser Ablation

A.Kajimura, H.Sasaki, S.Otoshi, M.Suzuki, C.Kurusu, N.Sugiura, M.Ippommatsu, T.Kawai*, S.Kawai*(Osaka Gas Co.Ltd, Osaka Univ.*)

１．目的　ランタンクロマイト系酸化物は導電性および化学的安定性に優れるため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用いられているが、難焼結性であるため、焼結し易い空気極材料上に緻密質の膜を成膜することは非常に難しい。本報では、レーザーアブレーション法を採用することにより低温で緻密なランタンクロマイト膜を成膜することに成功したので報告する。

２．方法　レーザーアブレーションの原理を図１に示す。KrFエキシマレーザー光（波長:248nm,パルス幅:10nsec）を $La(Sr)CrO_{3-\delta}$焼結体ターゲットに照射し、対向する$La(Sr)MnO_{3-\delta}$等の基板上に$La(Sr)CrO_{3-\delta}$膜を成膜した。ターゲット表面でのレーザー光のエネルギー密度は～10J/cm^2、パルス周波数は５０～１５０Hz、基板温度は６５０～８００℃とした。得られた膜は、ＳＥＭにより微細組織の観察、ＩＣＰおよびＲＢＳにより組成分析、ＸＲＤにより結晶構造の評価を行った。

３．結果　図２は、作製した膜断面のＳＥＭ写真である。膜厚7.5μm程度で緻密な構造であることがわかる。得られた膜の組成は、ほぼ使用した焼結体ターゲットの組成に一致しており、ターゲット材料の組成を変えることにより任意の組成の膜を作製することができる。成膜の有効面積は約１cmφで、成膜速度は～１０μm/minと高速成膜が可能である。このようにレーザーアブレーション法は、ＳＯＦＣ、特に円筒型ＳＯＦＣのインターコネクターの作製に適した方法である。

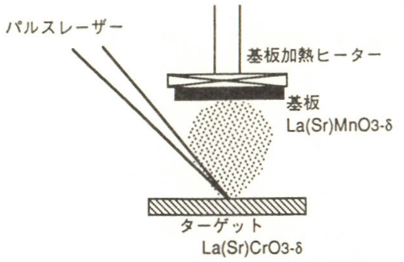


図１　レーザーアブレーションの原理

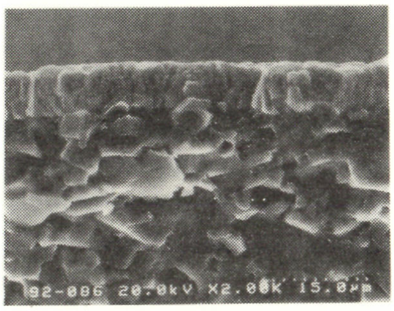


図２　断面のＳＥＭ写真

2G04

ＲＢＳ法によるランタンクロマイトの組成分析

大阪ガス（株）基盤研究所 ○來栖知恵、梶村敦子、一本松正道、*大阪工業技術試験所 堀野裕治*、藤井兼榮*

RBS Compositional Analysis of $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$

○ C.Kurusu , A.Kajimura , M.Ippommatsu (Fundamental Research Labs.Osaka Gas Co.,Ltd.) ,
Y.Horino* , K.Fujii*(Government Industrial Research Institute ,Osaka.)

1.目的

固体電解質型燃料電池（ＳＯＦＣ）のインターコネクター材料として、アルカリ土類金属をドープしたランタンクロマイトが一般に用いられている。このランタンクロマイトの種々の物性は、ＡサイトとＢサイトの組成比が数％ずれただけでも大きく変わることから、高精度測定が要求されている。そこで、今回ラザフォード後方散乱分析法（ＲＢＳ法）を用いて、ランタンクロマイトの高精度組成分析を試みた。

2.方法

ＲＢＳ法は、プロトン（H^+）やHe^+イオンなど軽い高速イオンビームを物質中に打ち込み、物質構成原子の原子核とのラザフォード散乱により後方散乱されたイオンのエネルギー分析により物質の組成を調べる方法である。この方法によると、化学分析に比べ、非破壊で、迅速に測定でき、かつ、酸素の直接定量も可能となる。そこで、この方法を用いて、レーザーアブレーションで成膜した膜（以後、単に膜と略す。）とそのターゲットを測定サンプルとし、入射イオン源をH^+、He^+、入射エネルギーをそれぞれ1.5ＭｅＶ、1.8ＭｅＶ、散乱角を165°の測定条件下で、ＲＢＳ法による分析を行なった。また、組成は、面積比法ならびにシミュレーション法により求めた。

3.結果

図１に、ターゲットと膜のＲＢＳスペクトル（入射イオン；He^+）を示した。これより、ターゲットと膜の組成は、ほぼ一致することが明らかとなった。ＲＢＳでは、１μm以上の膜でもバルクとして扱うため、いずれも階段上のスペクトルとなり、測定精度は現状では５％程度である。しかし、２０００Å程度の薄膜であれば、各元素毎にピークが分離するため、面積法で組成比を求められ、測定精度も約１％と非常に良くなった（図２：入射イオン；He^+）。以上の結果から、膜の高精度分析には、この方法が非常に有用であることが明らかとなった。

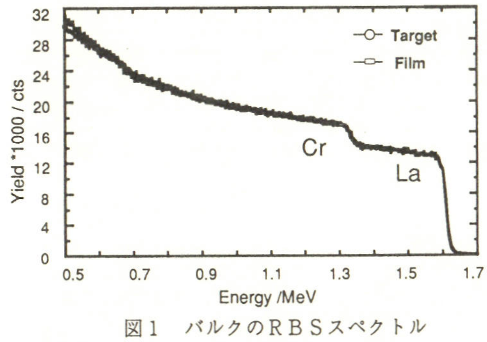


図１　バルクのＲＢＳスペクトル

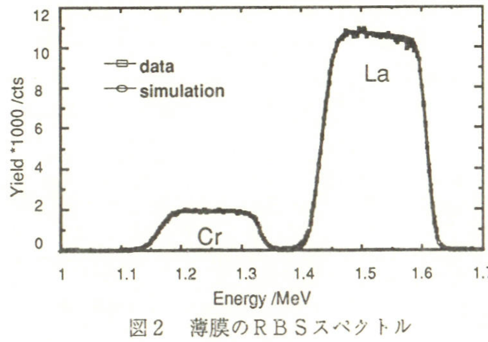


図２　薄膜のＲＢＳスペクトル

2G05

ＳＯＦＣ接合界面における材料の安定性

堀田照久，酒井夏子，川田達也，横川晴美，土器屋正之（化学技術研究所）

Chemical and mechanical stability of materials at the contact interface of SOFC.

T.Horita, N.Sakai, T.Kawada, H.Yokokawa, M.Dokiya (National Chemical Laboratory for Industry)

１．目的　平板型固体電解質燃料電池を構成するに際し，（１）各部材を接合助材を用いて焼結接合して一体化する，（２）各部材間に，融体もしくは可塑性のシール材を適用する，（３）単に機械的に押しつける，等の方法が現在考えられている．問題点は，接合助材あるいはシール材の好適なものが知られていない事，さらにはその探索に当たり材料の適否を如何に判定するかの方法が明確でない事である．適否の判定には，①化学的安定性，②機械的安定性，③電極への影響などが含まれる必要がある．本研究では，焼結済みのジルコニアとランタンクロマイト間をシールすべきものと想定し，シール材としてパイレックスガラスをとり上げ，接合またはシールに際して起こる反応と接合状態を調べた．さらに，シリカ，パイレックスガラスをランタンマンガナイト電極に混合して，シール材の電極に及ぼす影響を調べた．

２．実験方法

○使用材料：電解質には，8mol%Y_2O_3ドープした安定化ジルコニア（TOSOH製，以下ＹＳＺと略記）を使用した．電極材料には，セラミック法により合成した$(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}MnO_3$（以下ＬＳＭと略記）を，セパレータ材料には，セラミック法および共沈法により合成した$La_{1-x}Ca_xCrO_3$(x=0.1,0.2,0.3,3%Ca過剰，以下ＬＣＣと略記)を使用した．シール材に使用したパイレックスガラスは，ホウ珪酸ガラス(SiO_2:81wt%,B_2O_3:13wt%,Al_2O_3:2wt%,Na_2O:4wt%)である．

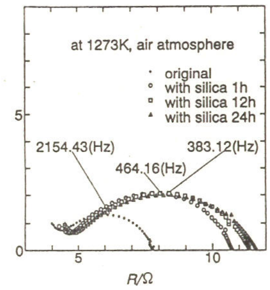
○実験１（パイレックスガラスとＬＣＣおよびＹＳＺとの反応性，接着性の検討）：焼結済みのペレットの間にパイレックスガラスのグリーン体を挟み込み，荷重約1×10^3Pa下，空気中で１０００℃－１２００℃，２４－１２０時間程度焼成した．焼成後，断面をＳＥＭ観察し反応生成相，各種元素の分布，拡散などを検討した．

○実験２（シリカの電極に及ぼす影響の検討）：ＹＳＺペレット上にＬＳＭペーストを塗り付けた後焼成した．このペレットにシリカ，パイレックスのペースト塗り付け，空気中１０００℃でインピーダンス測定を行った．また，測定後の試料をＳＥＭ／ＥＤＸ観察した．

３．結果　３．１（化学的反応性）○反応生成物：粉末固相反応での生成相は，数種の珪酸塩が主であった．ＬＣＣとパイレックスは，１０００℃以上空気中で$Ca_m(CrO_4)_n$，$CaSiO_3$相を生成した．パイレックスとＹＳＺの反応は，反応速度がＬＣＣに比べ極端に小さく，$ZrSiO_4$相の生成はわずかであった．

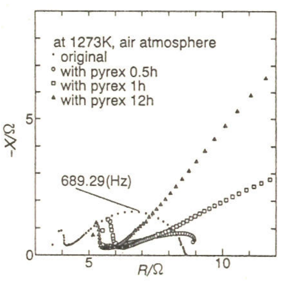
○Siの拡散：パイレックス中のSiは，ＬＣＣおよびＹＳＺと反応して反応層を形成した．ＬＣＣ側でのSiとＬＣＣとの反応層の厚さは，１２００℃４８時間の処理で約２５μm程度であった．一方，ＹＳＺ側でのSiとＹＳＺとの反応層の厚さは，１２００℃４８時間で約10μmであり，ＬＣＣに比べて極端にSiの拡散が遅いことがわかった．

３．２（電極への影響）Fig.1，Fig.2は，シリカ，パイレックスをそれぞれ塗布した際のＬＳＭ電極のcole-cole plotである．シリカを塗布すると抵抗値の増大をもたらし，電極の劣化が観測された．さらにパイレックスを塗布した際には，シリカのみの場合に比べて極端に劣化が促進されることが観測された．



Cathode Impedance Behavior with silica.

Fig. 1



Cathode Impedance Behavior with pyrex.

Fig. 2

2G06

ＳＯＦＣ燃料極側での化学平衡について

化学技術研究所　○横川　晴美、堀田　照久，酒井　夏子、川田　達也、土器屋　正之

Some Chemical Equilibria in Fuel Side of SOFC

H.Yokokawa, T.Horita, N.Sakai, T.Kawada, M.Dokiya(National Chemical Laboratory for Industry)

１．目的　固体電解質燃料電池の製造過程の最適化，長期運転下での各種材料の安定性の予測には熱力学的解析が極めて有効である。本稿では燃料極に特有な化学平衡について考察する。ＳＯＦＣで重要となる化学平衡は，固々反応と固気反応に大別できるが，ここでは固気反応に焦点を当てる。

２．方法　固気平衡の取扱には二元系の蒸気圧をプロットする蒸気圧線図を使うのが便利である。Fig.1にＳＯＦＣ材料を構成する元素及び種々の目的で用いられる元素と酸素の二元系の線図を示す。

３．考察　各元素の還元性雰囲気での蒸気種及びその蒸気圧は酸化側とは大きな違いを示す。一般にＳＯＦＣ材料で使われている元素の蒸気圧は低いが，シリカ，ガラス成分などの蒸気圧が大きいことがわかる。

蒸気圧が低くても，状況によっては蒸発－凝縮過程を通じて物質移動が起こり得る。我々の実験ではクロマイトの酸素透過実験中にＹＳＺが蒸発－凝縮によってジルコニアとイットリアに分解する現象が還元側で観測された。燃料電池運転状況下での長期的安定性と蒸気圧の関係を吟味する必要があろう。

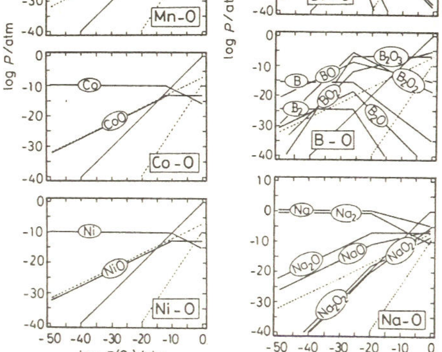
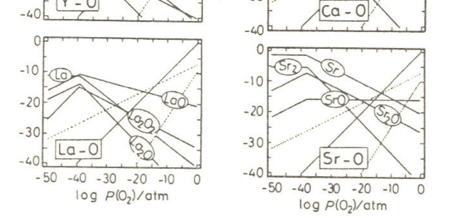



Fig 1 Volatility diagrams for Metal-Oxygen systems related to SOFC at 1273 K.

2G07

Conductivity and Strength Behaviour of Alumina-ZirconiaComposites

C.S. Montross, B.A. van Hassel, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya
NATIONAL CHEMICAL LABORATORY FOR INDUSTRY

Yttria stabilized zirconia(8 mole%)composites were fabricated by tape casting with either alumina powder or alumina whiskers and pressureless sintered. Sintering behaviour, ionic conductivity, and mechanical strength were analyzed. For all compositions analyzed, increasing alumina content reduced the sintered density. For whisker reinforced zirconia, the rigid whiskers prevented densification along their axis. The sintered density for the 20 volume% whisker zirconia composite reached only 64% of theoretical density. The ionic conductivity was measured by the complex impedence method over the temperature range of 500° to 1000°C and the activation energy for conduction calculated. The effect of tape casting direction and whisker orientation on conductivity was investigated. No discernable effect was noted for either powder or whisker composites. The ionic conductivity of the alumina powder zirconia composites decreased with increasing alumina content as expected by the rule of mixtures. The ionic conductivity of the whisker zirconia composites decreased more than expected due to the extra porosity. The activation energy for ionic conduction was found to be unaffected by volume fraction of powdered alumina. For whisker reinforced zirconia, the activation energy significantly increased for the 20 volume% whisker composite. This increase is postulated to be due to the high porosity. The strength of the whisker zirconia composites was also found to be affected by the porosity.

2G08

酸素ポテンシャル勾配下でのＳＯＦＣインターコネクター材料の評価

酒井夏子，堀田照久，川田達也，横川晴美，土器屋正之　（化学技術研究所）
Chemical Stability of Doped Lanthanum Chromites Under the Oxygen Potential Gradient.
N. Sakai, T. Horita, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya (National Chemical Laboratory for Industry)

目的.　前報告[1]に引き続き，ランタンクロマイト系酸化物の酸素ポテンシャル勾配下における安定性を調べた．本発表では，従来 Caドープ系よりも安定とされている (La,Sr)CrO_3，(La,Sr)(Cr,Co)O_3 について試験を行った．

方法.　実験に用いた試料の組成は $La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$ （試料１） および $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.9}Co_{0.1}O_3$ （試料２）の２種で，それぞれ液相混合法で調製し，1773 Kで焼結した．実験装置は前報告[1]に示した物と同じで，試料の表面には乾燥空気，裏面には加湿水素($p(H_2):p(H_2O)$ = 98 : 2)を流し，電流を空気側から燃料側へ通した状態で（j = 350 mA·cm^{-2}）1273 Kで約 200 時間保持した．処理後試料表面を SEM/EDXで観察した．

結果.　処理後の試料１，２の表面のＳＥＭ写真（燃料側）をFig.1, 2-1に示す．試料１，２とも表面はSrを多く含む二次成分におおわれている．試料１の燃料側表面ではこの二次成分が分解して SrO と Cr_2O_3 が析出しており，このことから二次成分は$SrCrO_4$ またはそれに類した化合物である事が示唆される． $SrCrO_4$ は Srドープランタンクロマイトの粉末調製時に生成し易く，一旦生成すると温度を上げても分解しにくいため，試料１，２の中に焼結後も残っていたものと推測される． Negas ら[2]は，$SrCrO_4$ が1524 K で分解熔融(incongruent melting)を起こして Cr_2O_3と Sr 含量の大きい融体になることを報告している．よって 1273 K においては $SrCrO_4$中のカチオン拡散速度はかなり早いと考えられ，このため試料内部から表面へ粒界経由で移動するものと考えられる． Fig. 2-2はSr含量の大きな物質が，ランタンクロマイトの粒界を通してしみだしている様子を捉えている．

試料２ではコバルト成分の移動は観測されなかったため，ランタンクロマイト系酸化物の化学的安定性は二次成分として含まれる $AECrO_4$(AE=アルカリ土類金属)の量に依存すると考えられる．空気中で粉末調製・焼結を行う場合，これら二次成分の生成を完全に抑えるのは難しく，特殊な調製法や雰囲気を調節した熱処理が必要になると思われる．

[1] 酒井ら，電化59回大会予稿集，p. 207 (1992).
[2] Negas et al., J. Res. NBS - A. Phys. and Chem. 73A, No.4, p.431-442 (1969).

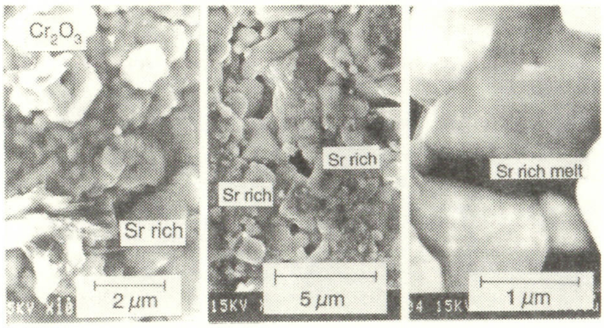


Fig. 1　　Fig. 2-1　　Fig. 2-2
Figures: SEM images of the fuel side of $La_{0.9}Sr_{0.1}CrO_3$ (Fig. 1) and $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.9}Co_{0.1}O_3$ (Fig. 2-1, 2-2)

2G09 　　　　**ＹＳＺを添加した空気極の微構造と分極特性**

（ＪＦＣＣ）○山本雄三，奥村清志，福井武久，羽生誠之（中部電力）服部雅俊，（関西電力）竹内伸二
Microstructure and Polarization Property of YSZ Added Cathode for SOFC
Y. Yamamoto, K. Okumura, T. Fukui, S. Hanyu (JFCC), M. Hattori (Chubu Electric Power Co.),
S. Takeuchi (Kansai Electric Power Co.)

１.目的
演者らのｸﾞﾙｰﾌﾟは先にSOFCの空気極のLa(Sr)MnO_3に YSZ粉末を添加することによって，①空気極の分極が低減される，②空気極の通電効果が低減される，ことを報告した[1]．しかし，このLa(Sr)MnO_3の YSZ添加はその原料粉末の粒度，添加方法等によって空気極特性が大きく左右される．従って，本研究ではYSZ原料としてYSZゾルを用いて，微細なYSZをLa(Sr)MnO_3中に均一に分散させることによって，分極が小さく，安定性にも優れた高性能な空気極を作製することを目的とした．

２.実験
$(La_{1-x}Sr_x)_yMnO_3$の硝酸塩水溶液に、YSZゾルを所定量添加し、これを750℃に 加熱した石英管中に滴下熱分解し，粉末を作製した．この粉末を1000℃,4時間仮焼し，原料粉末とした．比較のため同様の滴下熱分解法で作製した$(La_{1-x}Sr_x)_yMnO_3$粉末と市販のYSZ粉末を粉末混合した空気極粉末を作製した．これらの粉末にポリエチレングリコールを加えてペースト化し，8mol%YSZペレット（直径14mm,厚さ1mm）にスクリーン印刷後，1200℃で 2時間焼き付け空気極とした．対極は，白金ペーストを同じくスクリーン印刷によって塗布し，1000℃で焼き付けて作製した．また,YSZペレットに白金線を巻き付け参照極とした．分極特性の測定は電流遮断法，交流インピーダンス法によって行った．空気極の微構造観察YSZの分散性の評価はSEM,EDX,WDXによって行った．さらに，電極の安定性を確認するため1000時間のセルテストを行った．

３.結果
YSZ添加量と分極値(η)との関係を図-1に示す．YSZ添加量20～80mol%において，YSZゾルを 使用して作製した電極は，粉末混合で作製したものに比べ，分極値(η)が小さくなることが確認できた．次に200mA/cm²定電流通電による分極特性を図－2に示す．YSZゾルを使用して作製した電極は，通電効果はなく，分極値（IR＋η）も粉末混合で作製したものに比べ，小さく安定していることが確認できた．また，YSZ 添加方法による分散性を，EPMAの元素濃度分布で評価した結果,YSZゾルを使用した方がYSZの分散性が良好なことが確認できた。さらに，YSZゾルを使用して作製した電極を用いて単セルを組み,1000時間のセルテストを行った結果を図-3に示す．この結果から分極値（η）が1000時間後も劣化せず安定に作動していることが確認できた．これらの結果から，YSZゾルを 用いて電極を作製することによって，分極が小さく，安定性にも優れた高性能な空気極を作製できることがわかった．

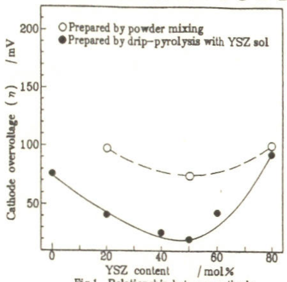


Fig.1 Relationship between cathode overvoltage and YSZ content.

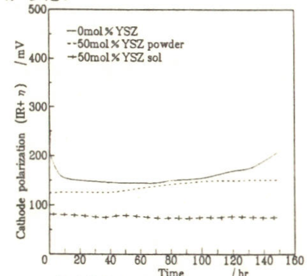


Fig.2 Cathode polarization curves at constant current density of 200mA/cm².

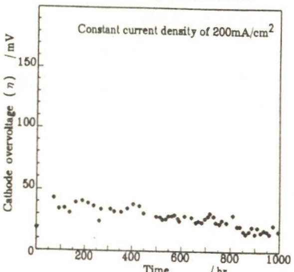


Fig.3 Polarization property of cathode with time.

（参考文献）
1)坊ヶ内 他,第31回電池討論会講演要旨集,P179(1990)

2G10 　　　　**ＳＯＦＣ電極の長期特性と微構造**

（ＪＦＣＣ）○福井武久、山本雄三、奥村清志、羽生誠之、（中部電力）服部雅俊、（関西電力）竹内伸二
Performance and microstructure of SOFC electrodes during 1000 hours
T.Fukui, Y.Yamamoto, K.Okumura, S.Hanyu(JFCC)
M.Hattori(Chubu Electric Power Co.), S.Takeuchi(Kansai Electric Power Co.)

１．目的　著者らはＳＯＦＣの実用化をめざし、高性能かつ長期安定な電極の開発を行ってきた。これまで、空気極としてＡサイト欠損型(La・Sr)MnO-YSZ電極を[1]、燃料極として(Ni・Mg)O-YSZ電極を[2]、電極粉末の作製方法としてゾルを用いた熱分解法を[3]提案している。本研究では、電極の長期的な性能の経時変化と微構造変化を確認することを目的として、1000時間通電試験を行ったので報告する。

２．実験方法　空気極原料は$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}MnO_3$-50mol%YSZ粉末を、燃料極原料は$Ni_{0.8}Mg_{0.2}O$-20mol%YSZ粉末を、各々YSZゾルを用いた滴下熱分解法で作製した。8YSZペレット（直径14mmφ,厚さ1mm）両面にこれらをスクリーン印刷、焼き付けて電極を得た。参照極として、白金線をペレット側面に巻き付け、1000℃で焼き付けて試験用セルとした。1000℃下200mA/cm²で定電流通電を行い、セル電位、空気極、燃料極電位の時間変化を測定し、電流遮断法で分極値ηを測定した。さらに、250、500、750、1000 時間後に電流-電圧特性と交流インピーダンス法による分極値の測定を行い、長期性能を評価した。また、試験前後の電極微構造をSEM-EDS、EPMAで観察した。

３．結果　図１にセル電位と開回路電位の時間変化とセル温度を示す。セル電位は通電初期に急落している。これは送空ポンプ停止のためであり、トラブルがなければ徐々に低下するものと思われる。通電初期から1000時間後に、セル電位は867mV から701mVになり、19.2%劣化した。図２、３に空気極、燃料極のη、η＋ＩＲを示す。初期のトラブルによるセル電位の急落は空気極のＩＲ増加のためであり、1000時間後にはほぼ回復していることが分かる。分極値の劣化は3%以下であり、セル電位の劣化のほとんどが燃料極のＩＲ増加によることが分かる。SEM-EDS 観察から1000時間後の燃料極表面にSiの存在が確認された。これが、燃料極－集電体間の接触抵抗増大をもたらしたものと思われる。

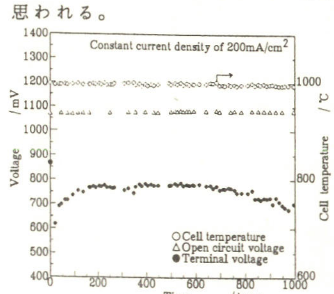


Fig.1 Single cell performance

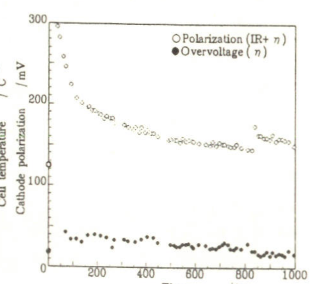


Fig.2 Polarization property of cathode with time

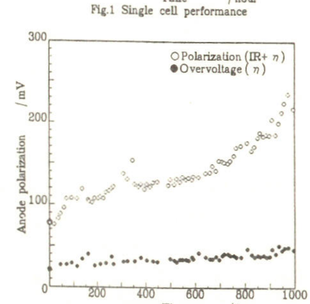


Fig.3 Polarization property of anode with time

（参考文献）
1)坊ヶ内、他 第31回電池討論会要旨集 P179(1990)
2)福井、他 第32回電池討論会要旨集 P199(1991)
3)奥村、他 電化第59回大会要旨集 P198(1992)

2G11 　一体焼結固体電解質型燃料電池の研究（１）

－アノードの分極特性－

○久保昌和　鎌田博之　保坂明夫（ＩＨＩ技術研究所）

Study of co-fired SOFC, 1st report; study of anode performance.

Masakazu KUBO, Hiroyuki KAMATA and Akio HOSAKA (Research Institute, IHI)

１．目的

ＳＯＦＣは高効率の発電システムとして、早期の実用化が期待されている。とりわけ平板型のＳＯＦＣは、高い出力密度が期待できるので、多くの研究・開発が行なわれている。我々は、製作工数の低減、シール性の向上などを目指し、電極－電解質－ガス流路－インターコネクタを一体焼結した平板型ＳＯＦＣの研究に取り組んでいる。本研究では、一体焼結スタックの発電性能に大きく影響する、燃料流路～アノード～固体電解質部分について着目し、燃料流路、アノードの構造と分極特性について実験的検討を行なったので報告する。

２．実験

測定用の試験片として，ドクターブレード法を用いて成形した、８ｍｏｌ％イットリア安定化ジルコニアグリーンシート（厚さ：焼成前約２２０μｍ）の両面に，作動極（アノード）としてＮｉＯ－ＹＳＺ混合ペーストを，また対極（カソード）としてＬａの一部をＳｒなどで置換したＬａ－Ｍｎ系ペロブスカイト型酸化物ペーストを、それぞれスクリーン印刷によって塗布し、このセル膜部分のみを、空気中１３００℃～１４５０℃で一体焼成したミニセル膜（作動極面積０．２８３ｃｍ^2）を用いた。固体電解質材料と両電極材料は、原料粉体性状、成形助剤および昇温速度の調整によって収縮挙動の整合性をとったものである。燃料側の参照電極には、原則としてアノードと同一の材料を用いた。この方法で、アノードの厚さまたは微細構造を変化させた試験片を作製し，試験温度（１０００±３）℃の条件下で、アノード側に加湿水素を、カソード側に酸素を送り込んで、アノード分極の２００時間程度の初期特性を、カレントインタラプト法および交流インピーダンス法によって検討した。また、単純円柱モデルを用いた、簡便な数値計算を行なった。

３．結果と考察

アノードの厚さのみを変化させた場合の、試験開始後２００時間までの、アノード分極の初期特性の変化を図１に示す。試験開始直後から２００時間程度まで、アノード厚いもののほうが小さな分極を示し、かつ劣化による分極の増大も小さい。この結果をもとに、単純円柱モデルによる数値計算を行なったところ、図２に示すように実験結果と良く一致する。以上の結果より、電極を厚さ方向に拡大することにより反応活性部位が増大するため、ある程度までは分極を小さくすることができることが推測される。今後は、Ｎｉ粒子の凝集によると考えられるアノードの劣化や濃度分極も含めた計算を行ない、セル・スタック構造設計の指針とする。

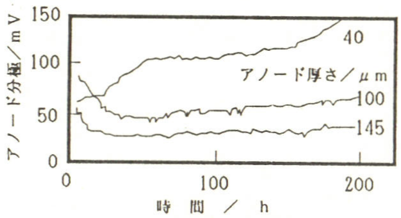


図１．アノード分極の経時変化
温　度：（１０００±３）℃
雰囲気：H_2O/H_2＝０．０３／０．９７

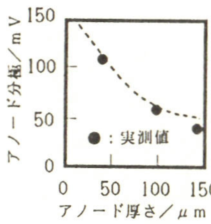


図２．単純円柱モデルによる計算結果

2G12 　$LaCrO_3$系酸化物と安定化ジルコニアの反応性に関して

（ＩＨＩ技術研究所）○鎌田博之、久保昌和、保坂明夫

Stability of SOFC interconnector material with yttria stabilized zirconia

(Reseach Inst.,IHI) H.kamata, M.Kubo, A.Hosaka

1.目的　IHI技術研究所では、次世代のエネルギーシステムとして期待される固体電解質型燃料電池(SOFC)の基礎的研究を進めています。なかでも、高い電流密度が得られる平板型燃料電池において、電極、電解質、インターコネクターの４層を一度に焼成してセルを作成する共焼結技術の開発に取り組んでいます。共焼結セルの作成には、インターコネクターの候補材料であるSrまたはCa等を固溶させた$LaCrO_3$の焼結性の向上が大きな課題となっています。近年、遷移金属であるCoをCrサイトに置換することにより、焼結性が向上することが明らかにされています。本研究では、空気中で比較的よい焼結性が得られた$La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{1-y}Co_yO_3$(y=0.1, 0.2)について、電解質またアノード成分であるYSZとの反応性を明らかにすることを目的とした。併せて電気的な性質について調べた。

2.実験　試料は、出発物質として、La_2O_3、$CaCO_3$、Cr_2O_3およびCo_3O_4を用い固相法(1200℃)にて合成した。YSZは第一稀元素社製8mol%Y_2O_3安定化ZrO_2を用いた。それぞれの粉末を混合しプレスした後、Table.1の条件にて所定時間焼成した。これを粉砕後、粉末X線回折を用いて反応生成物の同定を行なった。導電率の測定は加圧成型した試料粉末を1400℃にて焼成し、理論密度の93%以上の焼結体が得られたのでこれを用いた。測定は直流４端子法により室温から1000℃まで行なった。雰囲気は、空気、O_2/ArおよびH_2/H_2O/Arを用いて規制した。

3.結果および考察　Fig.1に導電率σの1000℃における雰囲気$P(O_2)$依存を示す。Co固溶量yにかかわらず、高$P(O_2)$側でσはほぼ一定の値を示し、低$P(O_2)$側で大きく減少する。還元雰囲気においても、σは$P(O_2)$に対し連続的に変化し測定した領域では、$La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{1-y}Co_yO_3$は分解していないと考えられる。

空気中での焼結性がより良かった$La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.8}Co_{0.2}O_3$とYSZを所定の条件で反応させたときの反応生成物をTable.1に示す。燃料電池の作動する1000℃では、空気中、H_2O3%添加H_2雰囲気中とも100時間程度の反応の結果、反応生成物は観察されなかった。

1100℃、1200℃では、反応生成物として$CaZrO_3$相が認められた。X線回折の結果、温度が高くなるにつれ、また反応時間が長くなるにつれ$CaZrO_3$相の生成量は増加する傾向にあることが判った。現在、この反応について速度論的に検討中である。

Table.1　$La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{1-y}Co_yO_3$(y=0.2)とYSZとの反応条件および反応生成物.

1000℃		1100℃	1200℃
空気中	H_2O3%+H2	空気中	空気中
－	－	$CaZrO_3$	$CaZrO_3$

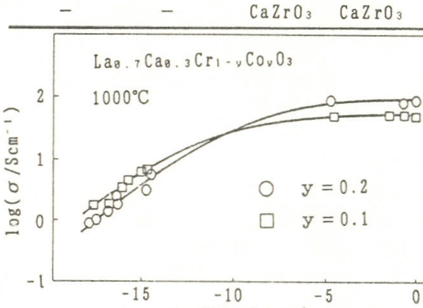


Fig.1 $P(O_2)$ depecdences of σ.

2G17

固体電解質燃料電池の燃料極反応に及ぼす酸化物の影響

(九大・総理工) ○瀬戸口稔彦、岡本幸太郎、江口浩一、荒井弘通

Function of Oxide Component to Anodic Reaction of SOFC

T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, and H. Arai (Kyushu Univ.)

1.目的　以前より我々は燃料極/電解質界面の高性能化を目的として、種々のNi-酸化物サーメット電極の電極特性について検討し、Ni-PrO_xはNi-YSZに比べて電極反応を容易に進行させ過電圧が減少することを見出した。本研究ではこのNi-酸化物サーメット中の酸化物の燃料極反応を促進する上での役割を明らかにすることを目的とした。

2.方法　電解質にスリップキャスティング法により作製したイットリア安定化ジルコニア(YSZ)、酸素極に$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$、燃料極にNi-酸化物サーメットあるいは酸化物材料のみを用いて電池を構成し、発電特性、交流インピーダンス法による電極/電解質界面の分極測定を行ない評価した。

3.結果および考察　Fig.1に燃料極に$(CeO_2)_{0.8}$-$(SmO_{1.5})_{0.2}$ (以下SDC)あるいはPrO_xを用いた燃料電池のI-V特性を示す。いずれの場合もNiにそれぞれの酸化物を混合した燃料電池の発電結果より著しく劣っている。しかしPrO_x燃料極ではほとんど電流が流れなかったのに対して、SDC燃料極では

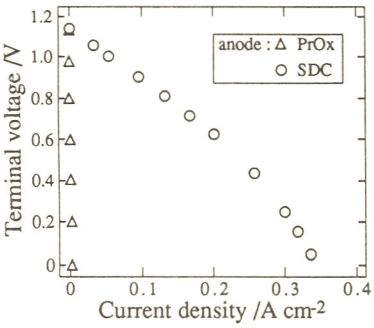


Fig.1　1000℃における電流-電圧特性.
H_2, anode / YSZ / $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$, O_2

単絡電流は0.34Acm^{-2}であり比較的電流はよく流れている。すなわち酸化物単独で比較した場合には、SDCの方が電極として優れていることがわかる。これはFig.2に示すようにSDCは燃料極が通常さらされる$Po_2<10^{-10}$Paにおいてn型半導性を示すため、導電率が比較的高く、酸化物自身部分的に電極として機能できるのに対し、PrO_xはp型半導体であり還元雰囲気では著しく低い導電率を示しそれ自身では電極として機能することができないためであると考えられる。Niにこれらの酸化物を混合した場合には、Ni-SDCよりもNi-PrO_xの方が分極導電率が大きく燃料極として優れていたことを考慮すると、PrO_xは自身では電極として機能できないが、Niの近傍での酸素の活性化に関してSDCよりも優れていることが示唆された。一方、SDCは酸素の活性化についてはPrO_xより劣るものの、還元雰囲気下における電子伝導性により部分的に電極として機能することができることから、発電時に比較的高い電流密度が得られたものと考えられる。

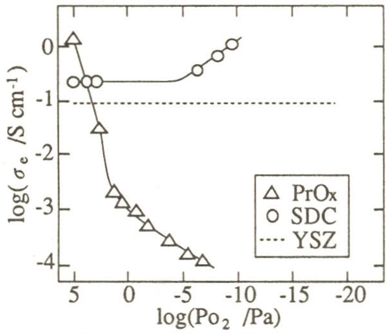


Fig.2　導電率の酸素分圧依存性(1000℃).

2G18

固体電解質燃料電池用の$LaCrO_3$系酸化物インターコネクターの薄膜化

(九大・総理工) ○江口 浩一・桜田 敏生・瀬戸口 稔彦・荒井 弘通

Making an interconnector for SOFC by using $LaCrO_3$ type oxides.

○ K. Eguchi, T. Sakurada, T. Setoguchi, and H. Arai (Kyusyu Univ.)

1．目的　固体電解質燃料電池のインターコネクターとして本研究では高温で比較的化学的に安定であるが導電率Ca-doped $LaCrO_3$(LCC)と、導電率が高いNi-部分安定化ジルコニア(PSZ)を組み合せたLCC薄膜/Ni-PSZ基板 2層インターコネクターの作製と評価を行なった。また、LCCの焼結性におよぼす金属酸化物の添加効果についても検討した。

2．方法　Ni-PSZ基板はNiおよびPSZの混合粉末を成形後、水素気流中で1400℃x5時間焼結して得た。LCC薄膜は、スラリーコーティング(SC)法、イオンプレーティング(IP)法、プラズマ溶射(PS)法により作製した。また、LCC焼成粉末に5wt%の金属酸化物を添加し、ボールミルで混合し空気中1300℃において10時間焼結しLCC焼結体を得た。試料の密度およびガス透過係数の測定、SEM観察、H_2-O_2雰囲気下での抵抗測定を行なった。

3．結果　$La_{0.7}Ca_{0.3}CrO_3$をベースに種々の金属酸化物の添加効果について検討した。無添加の場合、1300℃焼結後の相対密度は84.5%であるが、CoO、ZnO、Nd_2O_5、Eu_2O_3などの金属酸化物を添加した場合、相対密度は向上した。中でもCoO、ZnO、Eu_2O_3を添加した試料では、相対密度は約95%を示し、またガス透過係数もCoO、Eu_2O_3添加試料において10^{-8}以下と非常に小さい値を示した。

LCC/Ni-PSZ 2層インターコネクターの作製は、Ni:PSZ=6.5:3.5(重量比)のNi-PSZ基板を用いた。LCC薄膜の作製は、$La_{0.7}Ca_{0.35}Cr_{0.95}O_3$の原料組成の試料を用いて行なった。スラリーコーティング法においては緻密な膜を作製し、かつ基板との反応を避ける上で1200℃,10時間仮焼後、1300℃,10時間焼結の熱処理条件が適当であった。各方法で作製した2層インターコネクターのH_2-O_2雰囲気下における抵抗の経時変化を、無コーティングのNi-PSZ基板試料の結果とともにFig.1に示す。無コーティングのNi-PSZ基板ではO_2側におけるNiの酸化にともない抵抗は増加したが、2層インターコネクターの抵抗は測定時間内で安定した値を示し、コーティングしたLCC薄膜が十分に緻密でNiの酸化を防いでいるものと考えられる。スラリーコーティング法あるいは、以前報告したイオンプレーティング法で作製した2層インターコネクターと比較すると、プラズマ溶射法の場合0.112Ωと最も低い抵抗値を示した。またこれらの2層インターコネクターは、同じ厚さのLCCバルクの抵抗値よりも低い値を示した。

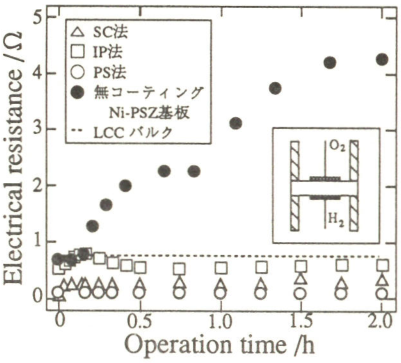


Fig.1　2層インターコネクターの抵抗の経時変化.

2G19

固体電解質燃料電池の燃料極材料と電極反応の解析

(九大・総理工)　○岡本幸太郎、瀬戸口稔彦、江口浩一、荒井弘通

Electorode Reaction Mechanism of anode/YSZ electrolyte Interface in SOFCs

K. Okamoto, T. Setoguchi, K. Eguchi, and H. Arai (Kyushu Univ.)

1.目的　固体電解質燃料電池における燃料極反応の反応機構解析は高性能化をはかる上でたいへん重要である。本研究では、一般的な電極材料であるNi電極との比較のためPt電極における電極反応に及ぼすガス種の影響について検討し、電極反応機構について考察した。

2.方法　電解質にはスリップキャスティング法により作製したイットリア安定化ジルコニア(YSZ)厚膜、酸素極として$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$、燃料極に塩化白金酸を熱分解して得たPt粉末を塗布、焼き付けて燃料電池を構成した。酸素極側には酸素を、燃料極側には種々の燃料(H_2,H_2O,CO,CO_2,CH_4)を混合比及び酸素分圧(P_{O_2})を変化させ導入し、燃料電池の発電特性、交流インピーダンス測定を行った。

3.結果　燃料としてH_2-H_2O、CO-CO_2、及びCH_4-H_2Oそれぞれの混合ガスを用いて発電しその時のインピーダンス測定の結果からPtアノードの分極導電率σ_aを算出した。σ_aのP_{O_2}依存性をFig.1に示す。同じP_{O_2}で比較するとσ_aの値はH_2-H_2O、CH_4-H_2O、CO-CO_2の順に低下した。またH_2-H_2O及びCH_4-H_2Oでは

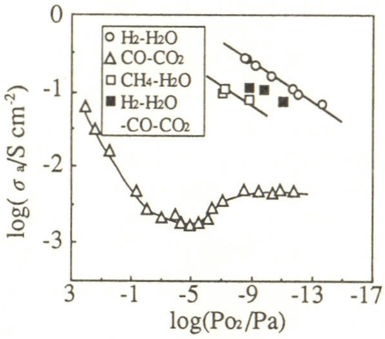


Fig.1　分極導電率のP_{O_2}依存性

高P_{O_2}ほどσ_aが大きくなったが、CO-CO_2では他のガスとは異なった複雑な挙動を示した。以前報告したNi電極ではσ_aのP_{O_2}依存性にガス種による影響は見られなかったが、今回のPt電極の場合はこれと大きく異なる。CH_4-H_2Oとの比較のため1000℃におけるCH_4の水蒸気改質反応後の平衡組成H_2:CO:CO_2=3.5:0.7:0.3となるように各ガスを混合し、CH_4-H_2O系と同じP_{O_2}になるようにH_2O量を制御したときのσ_aの値はほぼCH_4-H_2Oでの値と一致していることから、CH_4-H_2Oでの発電においては水蒸気改質が良好に進行していると考えられる。H_2:H_2O=CO:CO_2=1:1に固定して(H_2+H_2O)/(CO+CO_2)の比に対するσ_aの変化を測定しFig.2にプロットした。(H_2+H_2O)分率の変化に伴うP_{O_2}変化は小さく、σ_aに対するP_{O_2}の影響は無視できるものと考えられる。Fig.2から分かるように(H_2+H_2O):(CO+CO_2)=9:1～3:7までσ_aはほぼ一定の値を示しており、H_2-H_2O単独の場合に近い値を維持することから、H_2-H_2OはCO-CO_2よりも優先的に燃料極反応に関与していると考えられる。

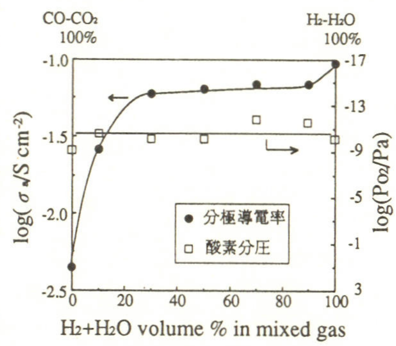


Fig.2 H_2-H_2O,CO-CO_2におけるH_2-H_2Oの影響

2G20

湿式法による円筒型SOFCの作製

(東陶機器(株)基礎研, ＊九州電力(株)総研, ＊＊九大 総理工)
○相沢正信, 西山治男, 上野晃, 黒石正宏, 原田達朗＊, 吉田学＊, 江口浩一＊＊, 荒井弘通＊＊

Fabrication of Tubular Type SOFC by Wet Process.

M.Aizawa, H.Nishiyama, A.Ueno, M.Kuroishi, T.Harada*, M.Yoshida*, K.Eguchi**, H.Arai**, (TOTO Ltd., *Kyushu Electric Power Co., INC, **Kyushu Univ.)

1. 目的　固体電解質型燃料電池の実用化においては、セル性能の向上のみならず、量産性に優れるセルの製造技術の開発が要求されている。本研究では、円筒型セルに対し、湿式法によるセルの製造技術を検討し、その発電性能を評価した。

2. 方法　空気極として$LaSrMnO_3$、インタコネクタとして$LaCaCrO_3$(LCC)を所定の組成に調合した硝酸塩水溶液を熱分解仮焼することで、それらの原料粉を合成した。押出し成形法を用い、多孔質の空気極支持管を作製した。次にLCCをスラリーコート法により縦縞状に成膜・焼成した後、電解質としてYSZをスラリーコート法により成膜・焼成した。燃料極には、Ni+YSZ(重量比7:3)混合・仮焼粉末を用い、スラリーコート法により同様に作製した。発電性能は、燃料に加湿水素を、酸化剤に酸素を用い1000℃で評価した。

また、各構成部に対し、その物性(強度, ガス透過性, 電気伝導度)を測定した。

3. 結果　空気極支持体の物性は、気孔率, 気孔径に大きく依存したが、強度は1000℃においても低下せず、支持体として良好であることがわかった。インタコネクター(LCC)の成膜を当初共焼結にて作製することを試みたが、緻密な膜を得ることが困難であったため、逐次焼成することで製膜した。

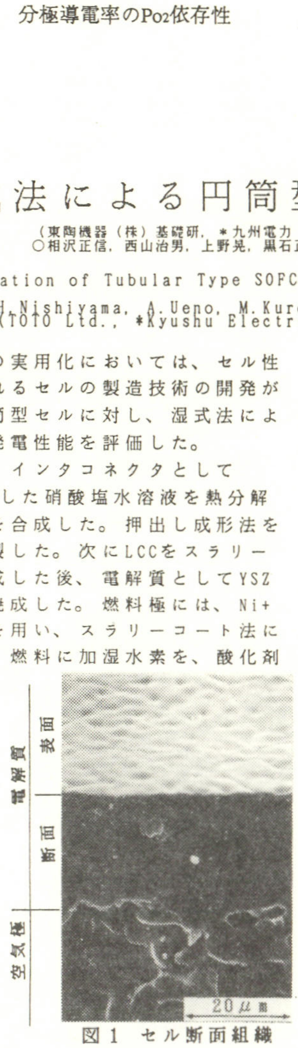


図1　セル断面組織

LCCの電気伝導度はCaのドープ量、酸素分圧に依存し、とくに酸素分圧が10^{-16}(atm)以下では急激に低下することがわかった。また、LCC層のガス透過係数は、10^{-7}($cm^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)以下であり、スラリーコート法により緻密な膜が作製されることを確認した。図1に、電解質膜・空気極支持体の断面組織を示す。電解質の膜厚は20～30μmであり、ガス透過係数は10^{-8}($cm^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$)以下であった。発電試験の結果から、開回路電圧は理論起電力にほぼ等しい1.02Vを示し、電解質膜がほぼ完全に緻密であることを確認した。また、電解質膜を200-1100℃の範囲で熱サイクル処理を行ったが、ガス透過係数は変化しなかった。　燃料極は､還元後にNi粒子による導電ﾊﾟｽが形成され高い導電率を示した.燃料極を作製するうえで原料粒度、焼成温度は重要な因子である.図2に燃料極面積10cm^2のﾊﾞｰﾌﾟｾﾙの発電性能におよぼす燃料極原料(YSZ)粒径、焼成温度の効果を示す.粒度､焼成温度を制御する事で､0.7V-0.63A・cm^{-2}と優れた結果が得られた.

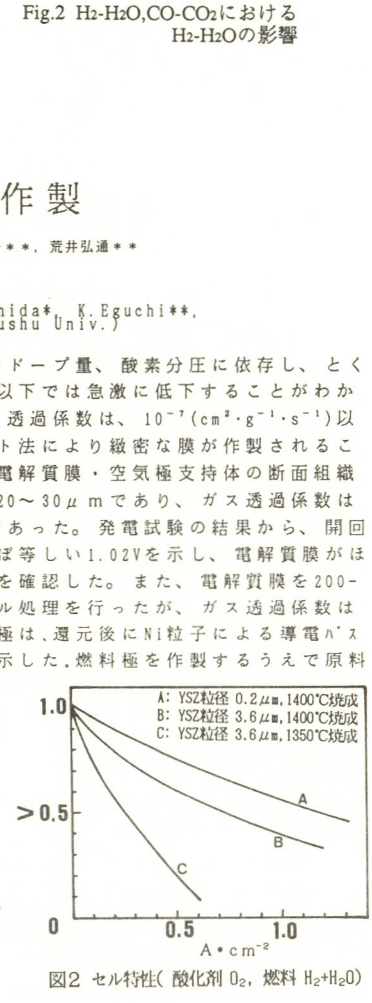


図2 セル特性(酸化剤 O_2, 燃料 H_2+H_2O)

2G21

高温固体電解質型燃料電池単セル性能の温度特性

三井造船（株）　○森本清幸、村田和俊、下津正輝

Characteristics of the solid oxide fuel cell depending on the operating temperature.

K. Morimoto、K. Murata、M. Shimotsu (Mitsui Eng. & Shipbuilding Co. Ltd.)

1．目的　一般的に、高温固体電解質型燃料電池（ＳＯＦＣ）の作動温度は１０００℃前後と高く、材料面で色々な制約を受ける。現在のところ、ＳＯＦＣの性能はオーム抵抗に支配されており、オーム抵抗は作動温度が低下すると増大する傾向にある。ＳＯＦＣの作動温度を ８００℃程度にまで下げることができれば、インターコネクター、集電板等に安価で加工性の良い耐熱合金などの金属材料が使用できる。本研究では、電気化学的手法により作動温度 ８００、９００、１０００℃でのＳＯＦＣ単セル性能の温度特性を把握し、低温作動型ＳＯＦＣの高性能化に役立てる。

2．方法　電解質にドクター・ブレード法で作製した 8 mol% 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。空気、燃料極材には、Ｌａの一部をＳｒで置換したＬａＭｎＯ₃系ペロブスカイト型酸化物、Ｎｉ－ＹＳＺサーメットを採用し、それぞれ １２５０℃／３ｈｒ、１４５０℃／３ｈｒで焼付けた。

また、電解質側片に参照電極を設け、両極の分極状況を個々に検討できるようにした。分極特性の測定にはインターラプタ一法を採用し、各操作温度での分極をそれ以外のオーム抵抗による電圧降下と区別して検討した。

3．結果　ＳＯＦＣ単セルの各操作温度におけるＩ－Ｖ特性をＦｉｇ．１に示す。操作温度の低下に伴い開回路電圧は上昇したが、短絡電流密度は低下した。この時の分極特性をＦｉｇ．２に示す（ＩＲ補正なし）。各操作温度において燃料極側の方が分極が大きく、１０００℃では約 ７９％、９００℃では約 ７１％、８００℃では約 ６３％が燃料極側の分極であった。各操作温度での、単セル内部の各抵抗成分の値をＦｉｇ．３に示す。このデータより、各操作温度において、単セル性能を向上させるには、どの抵抗成分を低減することが有効であるか判断できる。内容の詳細については、本発表において報告する。

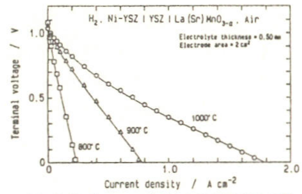


Fig.1 Performance of the hydrogen fuel cell.

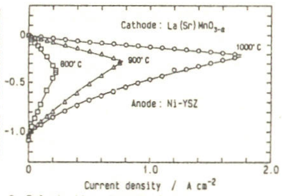


Fig.2 Polarization characteristics of the electrodes in the same cell as in Fig.1.

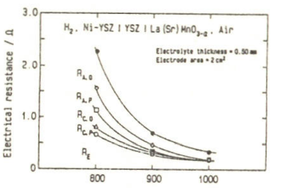


Fig.3 Cell resistance as a function of temperature in the same cell as in Fig.1.
R_E: electrolyte, R_A: anode, R_C: cathode, subscript of "O" means ohmic, and "P" means polarization resistance.

2G22

低温作動ＳＯＦＣのための内部改質触媒 － 高分散合金触媒のメタン改質特性

山梨大学工学部　　○佐伯珠里，柴田正実，渡辺政廣

Internal Reforming Catalysts for Low-temperature operating SOFC

Catalytic Performance of Highly Dispersed Alloy Catalysts for Methane Reforming Reaction

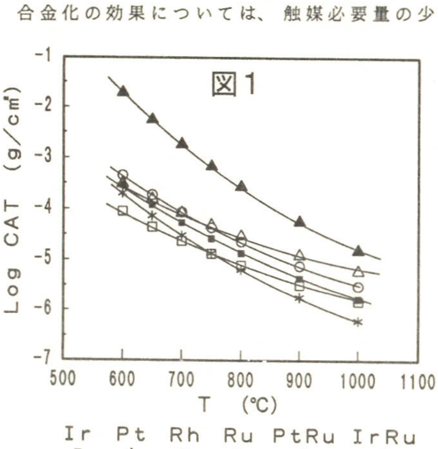
J. Saeki, M. Shibata, M. Watanabe (Yamanashi Univ.)

＜目的＞ 我々は内部改質ＳＯＦＣの低温作動化へ向けて高性能改質触媒の開発を行っている。 前報では、YSZ担体上でPt触媒を高分散担持させることにより、 改質能の著しい向上が十分に得られることを報告した。 また、Niと合金化する事によりさらに触媒能の向上が得られることを明かにしてきた。今回はPtの他に、活性が高いとされている Ru、Rh、Pd、Irを高分散担持し、活性を調べた。また、これらを組み合わせた幾つかの合金についても検討した。

一方、この担持改質触媒を電極触媒としても機能させるためには、 担体にイオン、電子両導電性を持たせることが必要である。そこで、 このような機能を持つ導電体の表面に、触媒を高分散担持し、改質能を兼備した電極触媒構造の形成を可能にした。

＜方法＞　触媒担体には$(CeO_2)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$（以下ＳＤＣと略す）を用いた。そして、触媒は各金属の塩化物水溶液を用い、含浸法より担持した。 1200℃ で熱処理した後、 X線解析よりCharacterization を行い、また改質特性試験に用いた。メタン改質反応が反応速度支配になるように触媒量を調整し、$H_2O:CH_4$=2:1のスチーム比で安定性及び特性試験を行った。

＜結果＞ はじめに、1000℃で20時間作動の触媒安定性について検討した。RuやIrは Rh、Ptに比べて高い安定性を示すことが分かった。Pdでは、スチーム比２に於いて、カーボンの析出がみられた。Pdを除いた触媒では、低温作動でより高い安定性を示すと期待される。650～900℃の温度で、これらの触媒の改質反応速度定数を求め、活性化エネルギーを決定した。活性化エネルギーは Ir<Rh<Ru<Ptの順で各々103、124、148、174kJ/molであった。また、これらの組み合わせより形成したIrRu、PtRu合金では各々100、134kJ/molという値が得られた。これらは各々もとの単味金属に比べて低い値を示している。この値をもとに、300mA/cm²、メタン利用率80%で作動させるために必要な内部改質触媒量を見積もると図１となる。かくして、イオン・電子両導電性のセリウム系酸化物上にμg/cm²オーダーの微量な触媒を高分散担持することにより、発電に十分な内部改質能が得られることが分かった。また、合金化の効果については、触媒必要量の少量化は得られなかったが、単味に比べて低い活性化エネルギーが得られることが分かった。今後、組成を変えたり、助触媒効果の期待される金属を加えることなどにより、更に活性の向上を図ることが可能であると思われる。



2G23

Pt/YSZ系高温酸素電極の電極反応パラメーター

東京ガス（株）基礎技術研究所　○川島　健、疋田知士

Electrode reaction parameters of the Pt(O2)/YSZ system

T. Kawashima and T. Hikita (Tokyo Gas Co.,Ltd. Fundamental Technology Research Laboratory)

1. 目的　固体電解質型燃料電池では、電荷移動反応は電解質、電極、気相の三相界面近傍で起こるとされている。そのため有効な電極面積は、見掛けの面積よりもはるかに小さい。それにもかかわらず小さな分極で大きな負荷電流を支えているが、その電極反応メカニズムは充分に解明されてはいない。本研究では、定電流ダブルパルス法によりPt (O2)/ ZrO2-8m/oY2O3での電極反応定数を求めて、固体電解質型燃料電池用空気極の設計上の指針を得ることを目的とする。

2. 方法　電解質円板（ZrO2-8m/oY2O3）上に白金ペースト（徳力#8103）を塗布し、1000℃で焼成して空気極ハーフセルとした。電極面積は0.283cm²（直径6mm）である。電解質の周囲に白金線を巻き付けて参照極、もう一方の面に同様に白金ペーストを塗布して対極として電気化学測定に供した。測定セルにパルスジェネレーターから２つの連続する矩形電流パルスを与えてストレージスコープに電圧応答を記録し、これを解析した。

3. 結果　Fig.1は第一パルス幅の平方根にたいして第二パルス印加時の過電圧とパルス電流の比をプロットしたものである。第二パルス電流を一定として、第一パルスで過不足なく電気二重層の充電を行なうよう、試行錯誤で第一パルスの電流値を設定した。いずれの温度においてもよい直線関係がえられている。これらの直線を第一パルス幅 0 に外挿して交換電流密度を求めFig.2に示した。900℃、PO2=1atm.での交換電流密度は90mA/cm²で、La(Sr)MnO3(air)/ZrO2-8m/oY2O3[1]のほぼ1/5の値であった。PO2=0.01～1.0atm.の範囲では、交換電流密度に酸素分圧依存性はみられなかった。直線の傾きから求めた吸着酸素濃度と拡散定数の平方根の積にも酸素分圧依存性はみられず、これらの酸素分圧下では、白金表面での吸着酸素濃度がほぼ一定となっていることが推察される。直流分極曲線測定では、電流が大きくなると酸素分圧依存性が顕著になった。したがって、空気極の性能向上には、電極中の酸素の拡散、電極表面への吸着という過程も重要なポイントとなっている。

文献

1)川島　健、疋田知士；第32回電池討論会講演要旨集、p.195(1991).

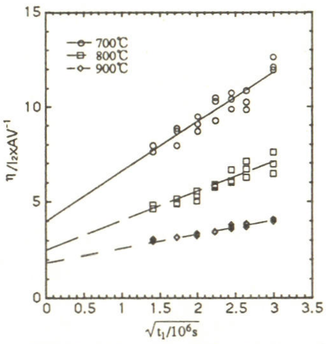


Fig.1 Plots of overpotential against first pulse period for Pt(O2)/YSZ system.

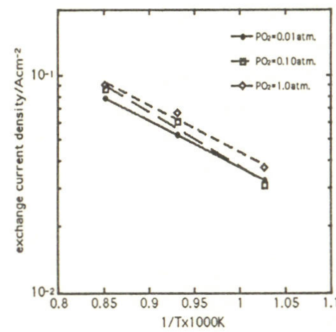


Fig.2 Relation between exchange current density and reciprocal temperature.

2G24

TiO_2を添加したYSZの導電特性

東京ガス（株）基礎技術研究所　○川島　健、疋田知士

Ionic and Electronic Conductivity in ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3 Solid Electrolyte

T. Kawashima and T. Hikita (Tokyo Gas Co., Ltd. Fundamental Technology Research Laboratory)

1.目的　固体電解質型燃料電池の燃料極には、一般的にNi-YSZサーメットが用いられているが、その電極反応サイトは、三相界面近傍とされている。したがってその性能は、長時間の発電によるNi粒子の凝集、焼結などの電極構造の変化によって劣化する。電解質が混合導電体であれば、電解質と気相の界面でも反応が進行するから、電池の耐久性の向上が期待される。最近、YSZにTiO2 を添加すると、低酸素分圧下で混合導電性が得られることが報告[1)2)]されている。本研究では、この系の低酸素分圧下での導電特性を調べて、燃料電池への適用の可能性について検討した。

2.方法　試料は、組成$(ZrO_2)_{0.828}(Y_2O_3)_{0.072}(TiO_2)_{0.10}$の焼結体（東ソー製）を用いた。導電率は、角柱状(1x3x30mm)試料にたいして直流四端子法により測定した。イオン輸率は、酸素濃淡電池を構成して起電力法により決定した。温度は900℃～1100℃、雰囲気はO2、Ar、H2、CO2 混合ガスを用いて$PO_2=1\times10^{-23}$～1atm. の範囲で各測定を行った。

3.結果　Fig.1は、各温度についての導電率の酸素分圧依存性をまとめたものである。いずれの温度についても低酸素分圧側で導電率の増大がみられる。また温度が高いほど導電率の増大する酸素分圧が高い。ただし酸素分圧に依存しない部分の導電率は、TiO2 を添加しない場合よりも低い。Fig.2は酸素分圧の変化に対する酸素濃淡電池の起電力の変化率から求めたイオン輸率の酸素分圧依存性を示したものである。低酸素分圧側でイオン輸率の低下がみられる。これは、Fig.1の導電率の増大に対応している。固体電解質型燃料電池の燃料極側の酸素分圧は1000℃で1×10^{-19}～10^{-18}atm.　レベルであるが、この条件下でのイオン輸率はほぼ 0.5 となっている。XRDによる格子定数、および密度測定をもとに、低酸素分圧下での欠陥構造についても検討を進めている。

文献

1）内藤　均、嵐　治夫；第17回固体イオニクス討論会講演要旨集、p.83(1991).

2）山口　周；私信.

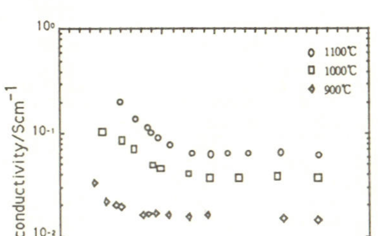


Fig.1 Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity of $(ZrO_2)_{0.828}(Y_2O_3)_{0.072}(TiO_2)_{0.100}$.

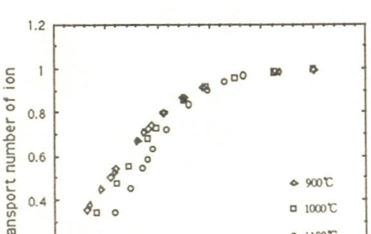


Fig. 2 Oxygen partial pressure dependence of transport number of ion.

2G25

平板型ＳＯＦＣの電極劣化について

㈱富士電機総合研究所　○岩田友夫　　楠瀬暢彦

Characterization of Electrode degradation for Substrate type, Planar SOFC

T. Iwata and N. Kusunose (Fuji Electric Corporate Research and Development Ltd.)

1．目的　当社は高出力密度とセルの大面積化が可能な平板型支持膜方式固体電解質型燃料電池の開発を進めている。それに用いるセルは多孔質のNi-YSZアノード基板とYSZ溶射膜電解質層と$La(Sr)MnO_3$スラリコート膜カソードから構成される。今回、参照電極付きの単セルを作製し、電極特性の劣化に焦点を絞って電極の直流分極とインピーダンスおよび電極の微細構造変化について検討したので報告する。

2．方法　作製したセルの組成、作製法は既報[1]のとおりで、Pt参照電極をカソード側につけた。カソードの有効面積は$10cm^2$である。電極の微細構造変化については、運転前後の電極のSEM観察と水銀ポロシメータにより検討した。

3．結果　図１に電流密度$0.3A/cm^2$および$1.0A/cm^2$における各電極の分極の経時変化を示す。カソード分極はセル運転初期の約100hで著しく減少するがその後一定となった。これに対しアノード分極は1,000hの運転時間中増加し続けた。このアノードの分極増加率（アノード劣化率）は運転時間が700-1,000hの範囲で、電流密度$0.3A/cm^2$と$1.0A/cm^2$で各々$33\mu V/h$と$110\mu V/h$であった。

図２に電極インピーダンスの経時変化を示す。カソードのインピーダンスはほぼ一定であった。これに対しアノードのそれは時間とともに大きくなった。そこで、アノードインピーダンスの半円の相当直径および半円の外挿線と実軸との切片をそれぞれ電極そのもののインピーダンスおよび電極／電解質の界面インピーダンスとして、電流密度$0.3A/cm^2$におけるアノードの電極劣化率と電極／電解質の界面劣化率を算出した。その結果、電極劣化率と電極／電解質の界面劣化率は$21\mu V/h$と$12\mu V/h$で、直流分極法によるアノード劣化率$33\mu V/h$と一致した。この電極のSEM観察によるモホロジーと水銀ポロシメータによる気孔径分布の測定結果から、Niのシンタリングが認められて、アノードの劣化がNi-YSZのNiシンタリングによることを明らかにした。

本研究はＮＥＤＯの委託を受けて実施したものである。

参考文献

1)Iwata et al., Proc. of IFCC p289(1992)

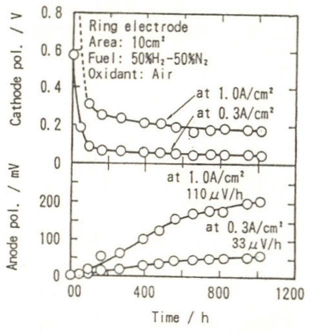


図1. 電極直流分極の経時変化

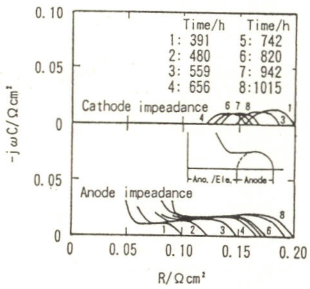


図2. 電極ｲﾝﾋﾟｰﾀﾞﾝｽの経時変化

2G26

円筒型固体電解質型燃料電池の開発（Ｉ）

藤倉電線株式会社　○永田雅克、中島武憲、岩澤 力 、清野謠子、小野幹幸

Development of tubular type of SOFC

M. Nagata, T. nakajima, T. Iwasawa, Y. Seino, M. Ono (Fujikura. Ltd)

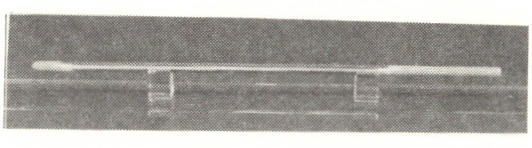
１．目的

固体電解質型燃料電池（ＳＯＦＣ）は、高効率でクリーンな次世代の発電システムとして期待されている。当社では、ガスシール性やモジュール配列が容易であり、かつ高出力密度が期待できる細円筒型セルについて検討を行っている。

ここでは、これまでに得られた空気極材としてＬａ（Ｓｒ）ＭｎＯｘを用いたセルの特性向上検討結果を報告する。

２．方法

支持管には気孔率（35～40%）、管径12$^\phi$のＣＳＺ管を用い、それ上に空気極（Ｌａ（Ｓｒ）ＭｎＯｘ）、電解質（ＹＳＺ）、インターコネクタ（Ｌａ（Ｃａ）ＣｒＯｘ）、燃料極（ＮｉＯ－ＹＳＺ）を溶射法（大気プラズマ溶射法：ＡＰＳ、減圧プラズマ溶射法：ＶＰＳ、フレーム溶射法：ＦＳ）により順次積層させ、セルを作製を行った。特に、緻密化が要求される電解質に関してはＶＰＳにより成膜を行った。（図－１参照）

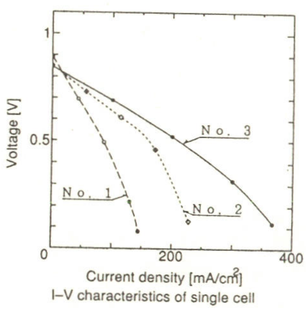


図－１　単セル

３．結果

これまでに得られている発電特性を図－２に示す。

No.1セルは空気極の膜厚が２００μm程度であり、セル構成材のオーミック抵抗が大きいため特性が悪い（濃度分極傾向は見られない）ことがわかる。No.2セルに関しては（シミュレーション結果[1,2]等を参考）、空気極の膜厚を１mm程度にしたことにより、オーミック抵抗（低電流密度領域）が低減されていることがわかる。しかし、空気極の厚膜化が原因で濃度分極傾向が現れている（高電流密度領域）ことがわかる。No.3セルにおいては、空気極の多孔化により濃度分極傾向が見られなくなっていることがわかる（図－３にNo.3セルの空気極の断面ＳＥＭ写真を示す）。



図－２　Ｉ－Ｖ特性

４．参考文献

１）置鮎他：平成元年度電気学会全国大会　1523

２）吉田他：平成２年度電気学会全国大会　1479

図－３　ＳＥＭ写真（空気極）

2G27

平板型固体電解質燃料電池の研究（Ⅵ）

三洋電機株式会社　○谷口俊輔，秋山幸徳，石田登，安尾耕司，村上修三，斎藤俊彦

Studies of Planar Type Solid Oxide Fuel Cell（Ⅵ）

S.Taniguchi, Y.Akiyama, N.Ishida, T.Yasuo, S.Murakami, T.Saito　Sanyo Electric Co.,Ltd

１．目的　平板型ＳＯＦＣのセパレータ材料としての耐熱合金は、熱伝導性、導電性，緻密性，加工性，機械的強度等に優れている。ところが電池運転時に合金中のCrがカソード中に拡散し特性を劣化させるという問題点がある。本研究では、ランタンマンガナイト中に拡散したCrの起こす反応及び反応生成物についての検討を行い、劣化を抑制することを目的とした。

２．実験　耐熱合金はインコネル600，カソード材料はYSZを20wt%混合した$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$を用いた。まず3mol%Y_2O_3部分安定化Z_rO_2板（厚み200μm 25mmφ）の上にカソードをスラリー塗布，乾燥，1100℃4hr焼成により作製した。その後、カソード表面に合金を接触させ1000℃で48hr放置して電極中にCrを拡散させた。次にこの試料の裏面にアノードをスラリー塗布，乾燥により作製しセル放電試験を行った。セル試験は燃料:3%H_2O+H_2、酸化剤:Airで行い、300mA/cm^{2}でのセル電圧時間変化の測定と同時にカレントインタラプタによる分極測定も行った。

３．結果　図1にセル電圧の時間変化を示す。初期においてセル特性は安定せず時間と共に急激に低下した（図1(a)）。この原因はカソードの分極のみの増大であった。なお、通常の合金セパレータを用いた電池に比べ特性がかなり悪いのは、あらかじめ多量のCrを拡散させたためである。またこの電極では電解質との界面で図2(a)に示すように細長い棒状の結晶が数多く見られた。次にこのセルを運転状態で1100℃に昇温し約20hr高温熱処理後1000℃へ戻したところ、セル電圧の急激な変化は見られなくなり（図1(b)）、さらに80hr高温熱処理した後には特性が大きく向上し安定した（図1(c)）。1100℃の高温熱処理を施した電極では図2(b)のSEM写真に示すように丸みをおびた粒子がほとんどであった。ESCA，EPMA，X線回折等の分析を行った結果、高温熱処理により、カソード中に拡散したCrは$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$中のLaあるいはMnを置換して、比較的高活性な物質を作るものと推定された。

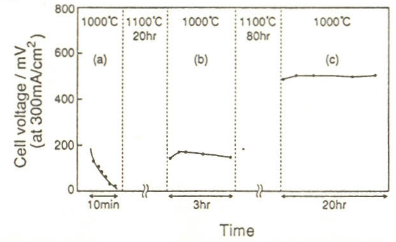
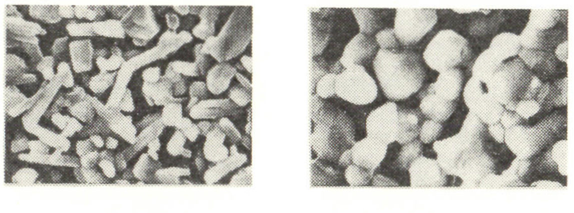


図1．カソード中にCrを拡散させたセルの特性経時変化



（a）高温熱処理前　　（b）高温熱処理後

図2．Crの拡散したカソードのSEM写真

2G28

白金ペースト電極の密着性と性能

（室蘭工業大学）　○山越幸康　，見城忠男

The performance of Pt/ZrO_2 electrodes in variation with the electrode-electrolyte contact area

Yukiyasu YAMAKOSHI and Tadao KENJO　(Muroran Institute of Technology)

１　まえがき　白金ペースト電極は実験室的に最も重要な高温空気電極である，その電極特性は電極の電解質に対する密着性，すなわち電極の有効反応面積に著しく依存する，密着性はペーストに含まれる樹脂，バインダー，シンナーなど密着性を増すための添加成分によって変えることが出来る，白金ペーストは，市販品を適当量のシンナーで溶いて用いるのが普通であるが，そうするとその時々の添加成分の変化による電極性能のバラツキが起こりがちである，それをさけるため，本研究では，正確に秤量した白金粉に既知量のエチルセルロースとキシレンからなる粘着剤を加えた白金ペーストを自作し，電極の密着性と性能がペーストの成分の変化によってどのように変わるかを調べた．

２　実験　電解質には，８ｍｏｌ％のY_2O_3を含んだ市販のZrO_2粉（東ソー㈱，ＴＺ－８Ｙ）を圧粉し，１５００℃で焼結させたものを用いた，まず，白金粉（徳力化学㈱，ＴＰ－１）－ エチルセルロース（和光純薬工業㈱）－ キシレン（和光純薬工業㈱）からなる白金ペーストを所定の組成比になるように混合し，ZrO_2ディスク上に塗布した，これを自然乾燥後，１０００℃空気中で１時間焼くことによって電解質に焼き付けた，電極の性能はインターラプター法でオーム損を除いた分極抵抗によって比較し，有効反応面積はサイクリックボルタンメトリーから得られる酸素の還元ピークの面積から算出した，

３　結果　表１にエチルセルロースとキシレンの量をさまざまに変えた場合の分極抵抗と電極の接触面積を示した，欄の上段が分極抵抗，下段が接触面積を示し，単位はそれぞれ Ωｃｍ^{2}とｃｍ^2／ｃｍ^{2}である，接触面積は，サイクリックボルタンメトリーの還元ピークの面積から計算した，その方法はまず，陽分極によってＰｔが酸化されて電極－電解質界面にＰｔＯが生成すると仮定する，もし界面がO^{2-}の単分子層で覆われた場合，還元に要する電気量は約３５０μＣ／ｃｍ^{2}となることが計算される，そこで，ボルタンメトリーの還元ピークの面積をこの値で割った値を接触面積とした，表からわかるようにキシレンの量が増えるにつれて性能が悪くなっており，接触面積もそれに伴って減っている，キシレンの量を少なくし，エチルセルロース量を減らしていくと性能は向上する，全体として，電極の接触面積と性能との間には良い相関がみられる，したがって，この一連の実験から，密着性が電極性能に著しく影響することが示された，

表１　白金ペーストの組成の変化による電極の接触面積と分極抵抗の変化

キシレン量［g］ ／ エチルセルロース量［g］	0.15	0.17	0.20
0.015	１．７２ ４．０３x１０$^{-2}$	３．５０ ５．２６x１０$^{-3}$	５．９０ １．０１x１０$^{-2}$
0.020	２．３２ ５．９１x１０$^{-2}$	３．５０ ３．９３x１０$^{-2}$	５．３８ ３．２６x１０$^{-2}$
0.030	３．３０ ５．７０x１０$^{-2}$		２．７０ ５．７９x１０$^{-2}$

欄の上段は分極抵抗〔Ωｃｍ^2〕，下段は接触面積〔ｃｍ^2／ｃｍ^2〕

H 会 場

シンポジウム「不働態皮膜の生成と破壊」

1H01～1H09

「腐食，防食，電析，表面処理」

1H10～1H27

「電池・エネルギー化学」

2H01～2H14

「溶　融　塩」

2H17～2H23

「工　業　電　解」

2H24～2H29

1H01

非平衡ゆらぎ理論による不動態皮膜被覆率の測定

(職業訓練大学校造形工学科)　○ 青柿良一,　山本英治

Measurement of Coverage of Passive Film by Non-Equilibrium Fluctuation Theory

R.Aogaki, E.Yamamoto　(The Institute of Vocational Training)

【目的】 耐食性の不動態皮膜で覆われた金属が溶液中に溶け出す孔食現象は極めて局所的で不均一性の強い反応である。 このような反応を統一的に取り扱う目的で我々は従来から非平衡ゆらぎによって反応を記述する作業に取り組んできた。 非平衡ゆらぎとは平衡状態で定義される物理量の値と非平衡状態で反応が進行している時の物理量の値の差として定義されるものであるが、その特徴の一つとしてこのように極めて不均一性の強い反応系を取り扱えることが挙げられる。

今回は、この様な系に定電位ステップを加えた時生じる電流応答の式を理論的に求め、そこから皮膜の被覆率を計算する方法について報告する。

【方法】 非平衡ゆらぎ理論においては反応速度は非平衡ゆらぎによって決定され、従ってその速度式をゆらぎそのものから導くことが出来る。今の場合、定電位ステップを耐食性金属から成る電極に加えた場合、被覆率θの不動態皮膜を通しての孔食電流はその初期において

$$J = \mathrm{Id}(\theta)/\sqrt{t} \qquad (1)$$

$$\mathrm{Id}(\theta) = zmFDmS(1-\theta)\widetilde{ccr}/\sqrt{\pi Dm} \qquad (2)$$

と表わされる。ここでzmは電荷数、Fはファラデー定数、Dmは拡散係数、Sは面積、tは時間である。 そして$\widetilde{ccr}$は臨界電位で完全に皮膜が除去された場合の非平衡濃度ゆらぎの平均値である。従ってJ vs.$1/\sqrt{t}$プロットの傾きId(θ)を求めるとθが決定できることになる。

【実験と結果】 実験系としてはNaCl溶液中でのニッケルの孔食を取り上げた。即ち様々な組成の$NaCl + NiCl_2$溶液中で、あらかじめ前処理によって不動態皮膜を形成させたニッケル板を作動極として電極系を構成し、定電位ステップを加えた後の電流応答を求めた。 Fig.1 にその時の電流応答を示す。初期減衰電流を$1/\sqrt{t}$に対してプロットして傾きId(θ)を求めると、Fig.2 に示すようにその値は電位に依存せずNaCl濃度にのみ依存した。試みに1/Id(θ) vs. 1/[NaCl]プロットを行うと Fig.3 に示すようにNaClの極めて低濃度域を除いて直線性が成り立った。

即ち、これらの結果から皮膜は電極反応とは無関係に塩素イオンにより破壊されており，その修復と再破壊の過程がθを決めていると結論された。 Fig.4 にNaCl濃度に対するθの値を示す。

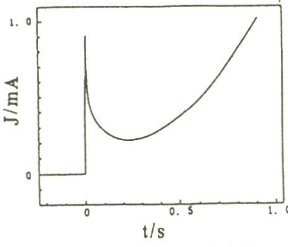


Fig.1 ニッケル孔食電流

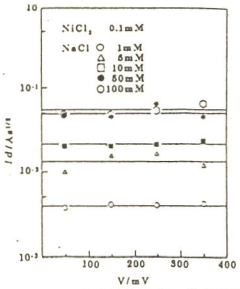


Fig.2 孔食電流勾配の電位依存

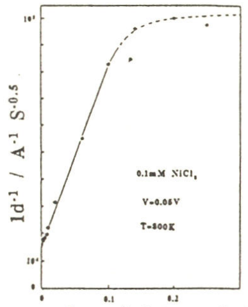


Fig.3 1/Id(θ) vs. 1/[NaCl] plot

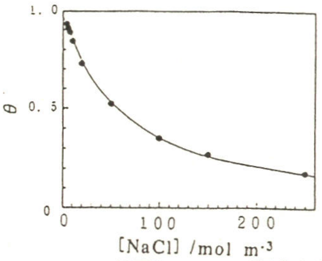


Fig.4 被覆率のNaCl濃度依存性

1H02

電場に依存した不働態皮膜の複素屈折率の変化

名古屋工業大学、北海道大学工学部＃　○大塚　俊明、安住和久＃

Change of Complex Refractive Index of the Passive Film with Electric Field

Toshiaki Ohtsuka and Kazuhisa Azumi ＃ (Nagoya Institute of Technology, Faculty of Eng., Hokkaido Univ.＃)

1．はじめに　金属上に生成する酸化物薄膜を光学的に測定して、解析すると、皮膜にかける電位により複素屈折率が変化することを、以前から報告している。この変化に関して、皮膜にかかる電場の大きさが影響する可能性に関して考察する。

2．実験的知見　金属上に生成する酸化物皮膜が、いわゆる不働態皮膜と言われるようなレベルの薄さでは計算上、皮膜に存在する電場は、計算上10^7 －10^8 V m^{-1}になる。この電場の強さは、屈折率が十分に変りうる大きさであろう。今までに実験的に見出だした結果は、以下の２つである。1)ニッケルの不働態皮膜を、不働態電位域から水素発生電位域まで電位ステップで変化させると、皮膜の消失以前に屈折率は、不働態皮膜の約2.0 から1.6 程度まで小さくなる[1]。2)鉄の不働態皮膜の成長を定電流酸化時ので追跡していくと、電流が大きいほど、言い換えれば皮膜内の電場が大きいほど、屈折率が大きい[2]。

3．考察　屈折率の電場依存性に関しては、電場による化合物の電子分極率変化による効果(Electro-striction) が良く知られている。しかし、電子分極から得られる変化は、せいぜい10^{-2}程度の屈折率変化である。不働態皮膜で私たちが測定してきた結果は、この効果からの変化率に比べてはるかに大きい。それ故、他の因子を考えるべきであろう。ここでは、電解質の解離が電場により変化することに適用された、第２ウィーン効果を考えよう[3]。皮膜が非晶質で、また水和されていると仮定し、皮膜の脱水を考えていく。例えば、鉄の不働態皮膜に関しては、 $FeO_x(OH)_{3-x}$ のような式が考えれる。電場による解離としては、

$$FeO_x(OH)_{3-2x} \rightarrow FeO_{x+y}(OH)_{3-2(x+y)} + yH_2O \qquad (1)$$

の式が書ける。OH基の解離として書くと、

$$2\,OH^-{}_{film} \rightarrow O^{2-}{}_{film} + H_2O_{aq} \qquad (2)$$

(2) の反応から、皮膜内のOH^- と O^{2-}の平衡は水の活量の大小で決まるので、実際上、水溶液と平衡にある皮膜のOH^- と O^{2-}の割合は一定となる。しかし、皮膜内の高電場が反応(2) に関与するとしたら、電場に依存してOH^- と O^{2-}との比が異なってくる。得られている結果では、高電場になると、皮膜の屈折率が増加しており、皮膜が脱水していくと予想される。それ故、電場とともに、平衡が O^{2-}の方に片寄ると考えて良いであろう。

文献　1)T.Ohtsuka and K.E.Hesler, J.Electroanal.Chem., 100,319(1979): ibid.,102, 175(1979)
2)T.Ohtsuka, K.Azumi and N.Sato,Corros.Sci.,31,155(1990)
3)L.Bass,Trans. Faraday Soc.,64,2153(1968)

1H03 # 不働態化Fe-Cr合金上の酸化剤の還元反応

小山工業高等専門学校 奥山 優、高橋健一、糸井康彦

Cathodic Reaction of Some Oxidizing Reagents on Passivated Fe-Cr Alloys

M. Okuyama, K. Takahashi, Y. Itoi (Oyama Nation. Col. Tech.)

1．目 的

腐食系において金属材料側のアノード反応についてはこれまで多くの基礎的な研究の蓄積があるが、カソード反応に関しては極めて乏しい。とくに不働態しやすい金属では還元反応は生成した不働態皮膜上で起こる。このことから不働態皮膜の理解と反応に及ぼす影響を検討する必要がある。著者らはこれまで不働態化したFe、Cr、Niの単金属およびFe-20%Cr合金上での幾つかの種類の酸化剤の還元反応にたいする不働態皮膜の役割について検討してきた。本報告ではこれらの結果を基礎として各種組成のFe-Cr合金について取り上げ、その不働態皮膜の役割、特にCr組成依存性について検討した結果を報告する。

2．方 法

電極には真空溶解によって作製したFe-20%Crを用いた。溶液はpH8.39のホウ酸－ホウ砂緩衝溶液で酸酸化剤としては重クロム酸カリ、過硫酸アンモニウム、フェリシアン化カリウム等を0.005～0.1 Mの濃度となる様に添加した。溶液は純窒素ガスにより脱気した。最初は酸化剤の入らないホウ酸－ホウ砂溶液中で合金電極を-1.5 Vで10分間カソード還元し、後、0.4 Vで30分間アノード酸化を行なった。 酸化剤を含む溶液に交換した後浸漬電位より卑側に電位ステップ法により分極した。分極時の幾つかの電位でＦＲＡによる電極インピーダンス測定を行ない、皮膜容量成分を分離した。

3．結 果

Fig.1 は0.05M $K_2Cr_2O_7$を含む溶液中の不働態化した幾つかの組成のFe-Cr合金のカソード分極曲線である。浸漬電位は0.2～0.3 Vに存在し、分極電流は-0.9 Vまでは限界電流を示し、高Cr合金程やゝ大きい値を示している。また、-0.15 V付近でピークが現われ、0 V付近ではクニックが現われている。Fig.2はそれに対応して測定した皮膜容量のSchottkey-Mottプロットした図である。Cr同様、分極曲線上に現れたクニックの電位を境として、貴な電位領域ではｐ型半導体を、卑な電位領域ではｎ型半導体の性質を示す。この直線の勾配はキャリア濃度の逆数に対応するが、Cr組成の高いほどキャリア濃度が高いことを意味し、不働態皮膜の電気的特性がCr成分で決り、半導体特性の遷移する電位は不働態皮膜の構造変化に基ずくものと考えられた。また、これらの合金でもキャリアー濃度は酸化剤の種類によって異なることが分かった。

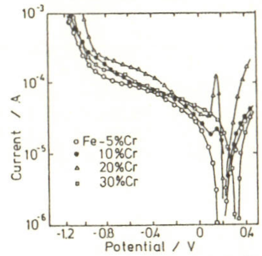


Fig.1 Cathodic polarization curves of passivated Fe-Cr alloys in pH 8.4 borate with $K_2Cr_2O_7$

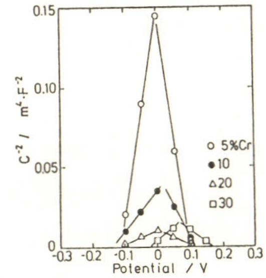


Fig.2 Schottky-Mott plot of film capacitance

1H04 # Alダイカスト合金のアノード酸化挙動のICP-発光分光分析による追跡

北海道大学工学部 ○高橋英明、志賀康太、瀬尾眞浩

Study on Anodizing of Al Die-Casting Alloy by ICP-AES

H. Takahashi, K. Shiga, and M. Seo, (Hokkaido University)

目的 ADC12 は、Siの他 Cu, Fe などを含む Al ダイカスト合金であるが、そのアノード酸化処理は、① アノード酸化電位が高い、②アノード酸化皮膜の生成電流効率が低い、③皮膜の厚さが不均一であるなどの欠点を有し、その皮膜生成のメカニズムの解明および問題点の改善が望まれている。

本研究においては、ADC-12 の硫酸溶液中におけるアノード酸化挙動を ICP-発光分光分析(ICP-AES)により追跡した結果について報告する。

方法 i)試料：Alダイカスト表面処理研究会より提供の ADC12 および M-ADC12 試料(ADC12 より Cu, Fe, Mn を除去)。

spc.	Al	Si	Cu	Fe	Mn	Mg	Zn	Ni	Sn
ADC12	Bal.	10.7	2.05	0.91	0.16	0.10	0.49	0.04	0.01
M-ADC12	Bal.	9.9	0.02	0.23	0.00	0.10	0.49	0.01	0.01

ii)前処理：湿式エメリー研摩(#600)→ バフ研摩(ダイヤモンド)により、鋳膚面より 100 μm 研摩し、鏡面を得た。

iii)アノード酸化：10wt%- および 30wt%-H_2SO_4 溶液(20 ℃) 中、i_a = 10 mA/cm^{2}の定電流を与えて行なった。アノード酸化のさい、アノード電位[E_a(vs.Ag/AgCl)]および酸素ガス発生量 (V_{O_2}) の時間(t_a)変化を測るとともに、溶出 Al^{3+}, Cu^{2+} および Fe^{+2} イオン量の時間変化を ICP-AESにより追跡した。

iv) 電子顕微鏡観察：素地金属およびアノード酸化皮膜の構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

結果 図1は、ADC12 および M-ADC12 試料について得られた E_a vs. t_a 曲線を示している。いずれの試料においても E_a は、アノード酸化の初期に急激に上昇した後、ほぼ定常値(E_a*)に達する。E_a* は、H_2SO_4 濃度が高いほど小さく、ADC12 のそれは、M-ADC12 比べて若干小さいことがわかる。

Al^{3+} イオンの溶出速度は、いずれの試料においてもH_2SO_4 濃度が高いほど若干大きいが、試料による差は小さい。またADC12試料のガス発生速度は、M-ADC12 のそれより約２倍大きく、溶液の濃度には、あまり依存しないことがわかった。皮膜生成の電流効率は、0.47 - 0.64 で、H_2SO_4 濃度にはほとんど依存しないが、M-ADC12 試料についての値が ADC12 についてのの値より大きいことが明らかになった。

SEM 観察によれば、M-ADC12 上に生成する皮膜は、ADC12 のそれとくらべて厚いが、厚さのバラツキが大きかった。

アノード酸化皮膜の生成機構における合金元素および素地金属のミクロ組織の役割について議論する。

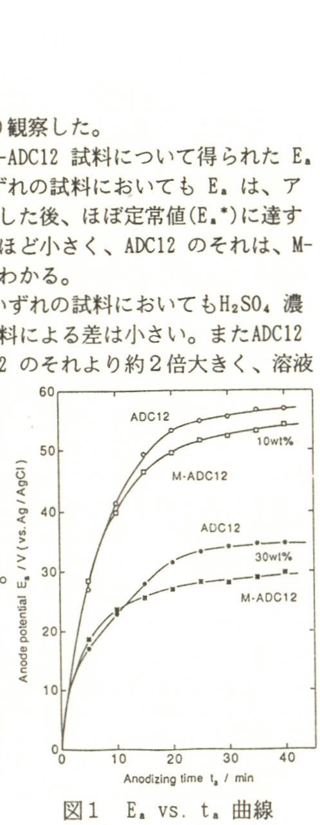


図1 E_a vs. t_a 曲線

1H05　チタンのアノード酸化皮膜のXPS解析

柴田俊夫*，朱　耀灿**，中田淳二*（*大阪大学工学部材料開発工学科，**大学院）
X-Ray Photoeletron Spectroscopic Studies of Anodic Oxide Film on Ti

T.Shibata, Zhu Yaocan, J.Nakata (Fac. Engr., Dept. Materials Sci. & Processing, Osaka Univ.)

1.目的　XPSを用いて、1N硫酸溶液で形成したﾁﾀﾝのｱﾉｰﾄﾞ酸化皮膜組成の深さ変化の温度および電位依存性を解析することを目的とした。
2.方法　10X10X2mmの純チタン試料を#2000番までのｴﾒｰﾘ紙で研磨した後、1N H_2SO_4溶液中で3600s定電位ｱﾉｰﾄﾞ分極して酸化皮膜を形成した。試験温度は303～353Kで、皮膜形成電位は0.0～9.0Vである。
XPS測定のX線源にはAlKα(10kV加速電圧,25mA電流,hν=1486.6eV)を用い、Tiについて2P1/2,2P3/2、OおよびCについては1S、Sについては2Sと2Pｽﾍﾟｸﾄﾙを測定した。測定したTi($2P_{1/2,3/2}$)ｽﾍﾟｸﾄﾙをTiO_2, Ti_2O_3, TiOおよびTi^0のﾋﾟｰｸに分離した。皮膜表面のO1Sｽﾍﾟｸﾄﾙを酸化物(O-Ti)と結合水(O-H)に対応するﾋﾟｰｸに分離した。波形分離結果によって,次式から組成原子数の比を求めた。

$$N_O/N_{Ti}=S_{O1S}/\Sigma S_{Ti2P3/2}$$

ここで,S_{O1S}はO1Sﾋﾟｰｸの面積で、$\Sigma S_{Ti2P3/2}$はTiO_2,Ti_2O_3, TiOおよびTi^0のそれぞれTi2p2/3ﾋﾟｰｸの面積の和である。
3.結果　表面皮膜のｽﾍﾟｸﾄﾙからTi2PとO1Sのﾋﾟｰｸが強く検出された。最外表面のTi2PのﾋﾟｰｸはTiO_2に対応するが、O1Sのﾋﾟｰｸは酸化物と結合水のO1Sﾋﾟｰｸに分かれた。これにより最外表面皮膜の組成は$TiO_2(OH)_x$であると推定される。
Fig.1は303K1.0Vで形成した皮膜の深さ分析のTi2pのｽﾍﾟｸﾄﾙである。図のようにｽﾍﾟｸﾄﾙは表面から内部へ変化している。Fig.2には200sｽｯﾊﾟﾀﾘﾝｸﾞ後のTi2Pｽﾍﾟｸﾄﾙの波形分離結果を示した。ﾋﾟｰｸ4,5と6はTiO_2,Ti_2O_3,TiOに対応した。Fig.3には各温度で形成した酸化皮膜のN_O/N_{Ti}対ｽﾊﾟｯﾀﾘﾝｸﾞ時間の変化（深さ分布）の結果を示した。N_O/N_{Ti}は皮膜深さとともに段階的に減少し,温度の増大とともに増大した。また,333Kで形成した酸化皮膜のN_O/N_{Ti}は343Kより大きくなる。Fig.4には303K,各電位で形成した酸化皮膜のN_O/N_{Ti}の変化を示した。N_O/N_{Ti}は皮膜形成電位の増大とともに増加した。これにより,ﾁﾀﾝのｱﾉｰﾄﾞ酸化皮膜がTiO_2,Ti_2O_3,TiOから構成されると結論される。また、酸化皮膜中ではこれらの酸化物が単に混在するのではなく、表面から下地ﾁﾀﾝまで酸化物が高酸化状態のTiO_2から徐々に低酸化状態の酸化物へ変わっていることが明らかとなった。

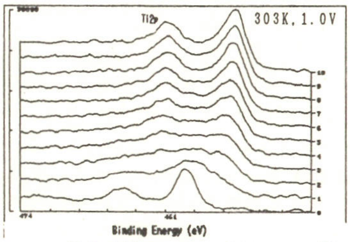


Fig.1 酸化皮膜のTi2Pｽﾍﾟｸﾄﾙの深さ方向変化

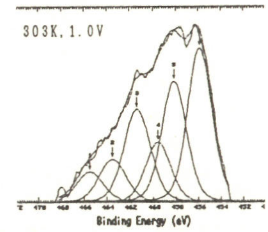


Fig.2 200sｽﾊﾟｯﾀﾘﾝｸﾞ後の酸化皮膜のTi2Pの波形分離結果

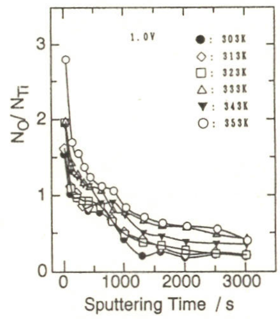


Fig.3 酸化皮膜のN_O/N_{Ti}の深さ方向変化の温度依存性

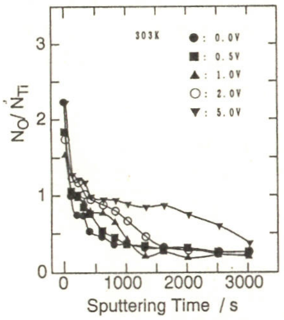


Fig.4 酸化皮膜のN_O/N_{Ti}の深さ方向変化の電位依存性

1H06　ジルコニウムの孔食発生確率過程に及ぼすアノード酸化皮膜形成電位の影響

大阪大学工学部材料開発工学科　柴田俊夫、カイロ大学　M. M. A. Ameer
Effect of Film Formation Potential on the Stochastic Pit Generation Process of Zirconium.
T. Shibata (Fac. Engr., Dept. Materials Sci. & Processing, Osaka Univ.,)
M. M. A. Ameer (Dept. Chemistry, Cairo Univ.)

1.目的ジルコニウム表面上に生成するアノード
酸化皮膜の Cl⁻イオンによる孔食発生確率過程に
及ぼす皮膜形成電位の影響を解析することを目
的とした。
2.方法純Zr(Nilaco Co.,Ltd)の丸棒試料(6mmφ)
から12個の円板状試片を作成し、これらをエポ
キシ樹脂に埋め込み、multiple試験片とした。
表面を2000番のエメリー紙にて研磨したのち、
1N H_2SO_4溶液中で種々の電位に1h保持してアノ
ード酸化皮膜を形成させた。皮膜形成ののち溶
液から取り出し蒸留水にて洗浄後、再びに窒素飽
和3.5%NaCl溶液中へ移して、動電位法によ孔る時
食電位の測定および定電位における孔食発生用い
間を測定した。電位はAg/AgCl参照電極を用い
て測定し、換算せずにそのままの値で示した。多
実験温度はすべて303Kである。また測定値は得
点式孔食試験装置を用いて多数個の測定値を
てそれらの分布を確率過程論に基づいて解析し
た。
3.結果　Fig.1に正規確率紙にプロットした孔食
電位の分布を示した。P=50%のメヂアン、E_m、孔
で比較してみると　Fig.2にみられるように孔
食電位はE_fの上昇とともに一度減少し、E_f=5V
近傍で最小値を示したのち再び増大した。
　一方孔食発生時間の分布は非対象な分布形状
をとなりれる指数分布になすことが分来る。Fi
g.3はE_f<2Vにおいて観測された孔食発生時間の分
布で純ポアソン分布と解析過程並び組み合わせのわ
単さったモデルに従う観測が成立することをFig.
4はE_f>2Vにおいて生きた観測された孔食発生確率過程
の場合が形成されるとして得た孔食過程における酸化
る皮膜存在がかせながら死んだ点のような状態はE_f過程
依に、E_f>2Vにおいては出生死滅確率過程に従う。

別途報告した皮膜インピーダンス解析の結果を参照すると、E_f<2VではE_fの増大にともなう皮膜抵抗の減少が孔食発生速度を増大させる結果、孔食電位を低下させ、E_f>2Vでは皮膜厚さの増大が孔食の死滅に寄与し、かつ孔食電位を上昇させると推定された。

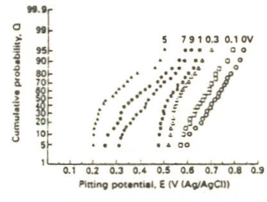


Fig.1 孔食電位分布の正規確率紙へのプロット

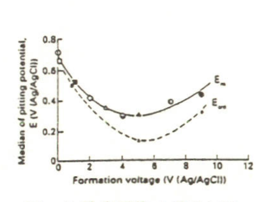


Fig.2 孔食電位メジアンの皮膜形成電位依存性

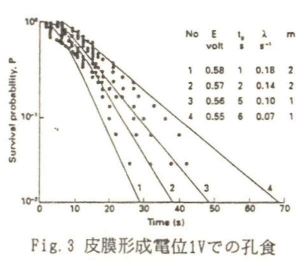


Fig.3 皮膜形成電位1Vでの孔食発生残存確率の時間依存性

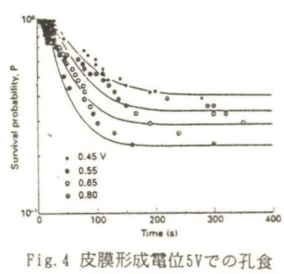


Fig.4 皮膜形成電位5Vでの孔食発生残存確率の時間依存性

1H07 C l^-/F^-水溶液におけるＳＵＳ３０４および３１６鋼の不働態化特性と皮膜解析

東京理大理　橘　孝二

Passivation behabiors of SUS304 and 316 in Cl^-/F^- aqueous solutions and passive film analysis

K. Tachibana (Faculty of Science, Sci. Univ. of Tokyo)

１．目　的

活性-不働態を示す金属および合金の不働態化、およびその破壊過程は、腐食の研究分野の中で興味深い対象の一つである。局部腐食の代表例である孔食の発生と成長は、ハロゲンイオン、特にCl^-を含む水溶液中において顕著であり、従来から活発に研究がなされてきた。Cl^-による孔食発生機構については、皮膜内へのCl^-透過などいくつか提案されているがまだ定説はない。

本研究では、孔食の発生機構(成長過程ではなく)を、最終的に明らかにすることを目的に、ハロゲンイオンの中でも酸性度の極めて弱いフッ化物イオン水溶液を用いて、SUS 304 および 316鋼の定電位不働態化と、生成する不働態皮膜の組成解析ならびに溶液分析を行った。Cl^-単独の水溶液中における挙動と比較しつつ孔食発生の機構にもふれたい。

２．実　験

ｓｕｓ304 および 316 ともに加熱溶体化後エポキシ樹脂に埋め込み#1000まで研磨し、アセトンと蒸留水とで洗浄して試験に供した。先ず、F^-およびCl^-をそれぞれ単独に含む$0.075M Na_2SO_4$水溶液中でサイクリック ボルタノグラムをとった。途中から F^- あるいは Cl^- を添加して、サイクリック ボルタノグラムを取ると共に定電位分極もおこない、その後溶液をＩＣＰ、不働態皮膜をＸＰＳにより分析した。不働態皮膜のＸＰＳ分析では、Ａｒイオンスパッタリングを併用し皮膜の深度分析も行った。

３．結　果

SUS304においては、F^-による孔食腐食がないないこと、pHが約６以下で F^-によって不働態保持電流が増加すること、F^-濃度の増加にともなって過不働態に入る電位が卑方向にシフトすること（図１）、F^-によってFeの選択的溶解が生じること、そして不働態皮膜中にはF^-が侵入していること等がわかった。

図２はSUS316の分極曲線であるが、304と異なり過不働態の立ち上がり電位にF^-濃度依存はなく、電流値にのみ依存性が見られた。また不働態域は304よりも貴方向に広がること、F^-によって孔食の生じないこともわかった。溶液分析ならびにＸＰＳ分析の結果を併せ不働態化に対するF^-とCl^-の違いを述べる。

図１

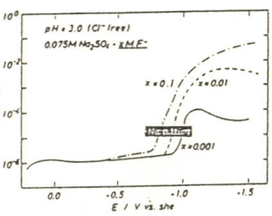
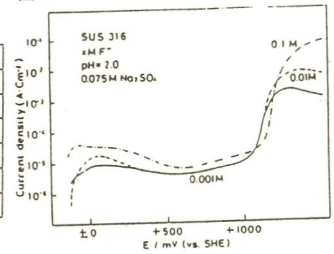


図２



1H08 溶融炭酸塩中におけるＮｉ腐食のクロノポテンショメトリー

（横浜国大・工）　○高井　貴裕、吉武　英昭、神谷　信行、太田健一郎

Chronopotentiometry of Ni corrosion in molten carbonate

○T. Takai, H. Yoshitake, N. Kamiya and K.Ota (Yokohama Nat. Univ.)

【目的】

高い発電効率が得られることなどの特徴を有する溶融炭酸塩型燃料電池（ＭＣＦＣ）は、その実用化における問題点として構成材料の耐久性が挙げられている。ウェットシール部及びセパレータにおける腐食もそのうちの一つである。

本研究では、溶融炭酸塩存在下での金属腐食と電位との関係を調べるため、ＭＣＦＣにおけるセルの主要構成元素であるＮｉの溶融炭酸塩中での陽極酸化挙動を検討することを目的とした。

【実験】

実験に用いた炭酸塩は$(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$の共晶塩であり、実験温度は923Kとし、雰囲気は$CO_2$分圧が0.1～1atmとしArを用いてバランスさせ、トータルで1atmとなるようにし、その雰囲気におけるNi^{2+}の溶解度が飽和となっている溶融塩中で実験を行った。作用極には1.5mmφのNi線（純度99.9%）を用い、電極面積が0.5cm^{2}となるようにした。対極には2mmφのAu線を用い、参照極には$(O_2:CO_2=1:2/Au)$の酸素電極を用いた。

【結果及び考察】

Fig.1に典型的なクロノポテンショグラム（電流密度i=191mA/cm^2）を示す。時間が進行するにつれて電位が２回遷移しているが、この２つの停滞電位はポテンシャルスイープ法の分極曲線における-0.55V付近及び-0.3V付近の二つのピークと対応している。すべての測定において最初の遷移時間τ_1よりも第二の遷移時間τ_2の方がかなり長い（約10～100倍）ことがわかった。

また、最初の遷移時間後に取り出した電極は表面が酸化ニッケルNiOを示す淡緑色であったが、第二の遷移時間後に取り出した電極では表面が黒くなっており、顕微鏡観察によると最初の遷移時間中に形成された酸化物皮膜の内層に第二の遷移時間中の酸化物皮膜が成長していることがわかった。

ここで、第二の遷移が終わった電極の酸化物皮膜を酢酸により溶かすことによってweight lossから求めた電流効率は２価の酸化物であるとするとほぼ100%であった。よって、最初の遷移時間中にできた酸化物と第二の遷移時間中にできた酸化物は共に２価の酸化物であると考えられる。

次に、電流密度と最初及び第二の遷移時間で生成された酸化物皮膜の電気量の関係をFig.2に示す。最初の遷移時間と第二の遷移時間で成長した酸化物皮膜の電気量の比は電流密度を変化させても一定となっている。また、電流密度が低い方が酸化物皮膜が大きく成長しており、最初及び第二の遷移時間中に生成された酸化物皮膜の電気量はそれぞれ電流密度に反比例してることがわかった。これは、遷移時間τが酸化物皮膜内の物質拡散によって決まっていると考えると説明できる。

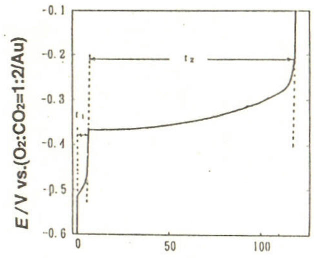


Fig.1 Typical chronopotentiogram of Ni in molten carbonate under P_{CO_2}=0.1atm

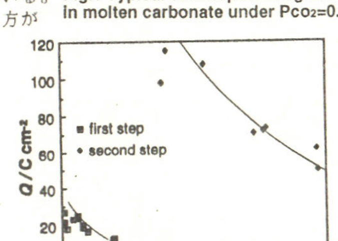


Fig.2 Relationship between i and Q of NiO formation in molten carbonate under P_{CO_2}=1atm

1H09 アノード析出オキシ水酸化鉄のカソード還元過程のQCMによる追跡

（北海道大学工学部）○瀬尾真浩、吉田健吾

Pursuit of Cathodic Reduction Process of Anodically Deposited Ferric Oxy-hydroxide by a QCM

Masahiro SEO, and Kengo YOSHIDA (Hokkaido Univ.)

1.目的　アノード析出オキシ水酸化鉄は鉄不働態皮膜のモデル物質として、その生成過程、組成、構造ならびにカソード還元過程が調べられている。我々はこれまでにQCMを用いて、金電極上へのオキシ水酸化鉄のアノード析出過程を調べ、その析出機構について検討をおこなってきた。ここでは、オキシ水酸化鉄のカソード還元過程をQCMを用いて追跡した結果について報告する。

2.実験方法　両面に金を蒸着した5MHz、ATカットの水晶振動子の片面を試料電極（面積：1.30cm^2）として用いた。QCMの共振周波数変化と重量変化との間には比例関係が成立し、5MHzの水晶振動子を用いた場合、1 Hzの共振周波数の増加は 1.77×10^{-8}g･cm^{-2}の重量減少に相当する。5×10^{-4}Mの$FeSO_4(NH_4)_2SO_4\cdot6H_2O$を含む0.15Mの$NH_4ClO_4$中、金電極を0.8V(SHE)でアノード分極することによりオキシ水酸化鉄（III)を金電極上に析出させた。なお、アノード析出時におけるQCMによる重量変化、Δmとアノード電気量、qとの間に直線関係が成立し、その直線の勾配からアノード析出物のみかけの分子量、Mを求めるとM=97となった。M=97はアノード析出物が部分的に水和したオキシ水酸化鉄(III)、$FeOOH\cdot nH_2O$(n=0.5)であることを意味する。アノード析出物のカソード還元は、0.15MのNH_4ClO_4水溶液中、定電流法（i=5 μA･cm^{-2})によりおこなった。

3.結果　図1は$FeOOH\cdot nH_2O$(n=0.5)を0.15MのNH_4ClO_4水溶液中、i=5 μA･cm^{-2}の定電流密度でカソード還元した際の電位、E vs.カソード電気量、q曲線（上部）および重量減少、Δm vs. q曲線（下部）である。図1下部の点線は、FeOOHが電流効率100%で還元されFe^{2+}イオンとして溶液中に溶出すると仮定した理論線である。還元初期には、実測したΔm vs. q曲線は理論線に比べて下方にずれている。この理由は明らかではないが、FeOOHの不均一還元が考えられる。QCMの重量感度は電極の中心部が最も高く、中心から外側にいくにつれて、ガウス分布にしたがって重量感度が減少することが知られている。したがって、初期に還元が電極の中心部から優先的に進行するとすれば、重量減少はみかけ上大きくなりΔm vs. q曲線は理論線よりも下方にずれるであろう。その後、Δm vs. q曲線は理論線に近ずくが、これは還元が電極の外側で進行することによるものであろう。さらに還元が進行すると、Δm vs. q曲線と理論線とはほぼ一致し、全体としてFeOOHがほぼ電流効率100%で還元され、Fe^{2+}イオンとして溶出することがわかる。

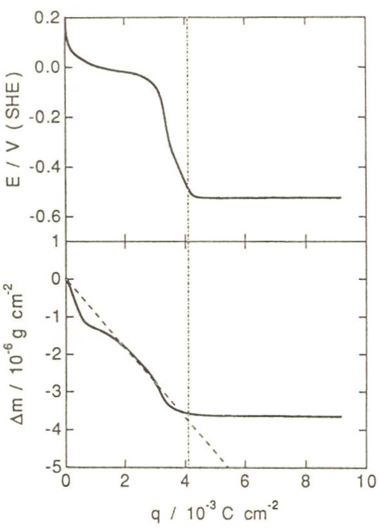


図1 E vs. q曲線（上部）およびΔm vs. q曲線（下部）

1H10 乾湿繰返しする腐食系の交流インピーダンス特性 －液薄膜腐食系の電流分布とインピーダンス特性－

東京工業大学 工学部　°水流　徹，西方　篤

Impedance Characteristics of Wet/Dry Cycle Corrosion System
- Calculation of Current Distribution and Impedance for Thin Electrolyte Corrosion System -

Tooru TSURU and Atsushi NISHIKATA
Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology

目　的　大気腐食，室内腐食においては湿潤・乾燥の繰り返しに伴う水溶液膜の厚さの変化および溶液濃度の変化が著しいため，通常の水溶液腐食とは異なる過程をとると考えられる．著者らは２電極式の乾湿繰返しセル（図１）のインピーダンスから水膜厚の変化に伴う腐食速度の変化を測定してきた．しかしながら，水膜の厚さが小さくなるに従って測定される電流線の分布が変化するため，電極反応に対応する正確なインピーダンスを求めることは困難であった．本報では，水膜の厚さの変化に伴う電流線の分布と測定されるインピーダンスを計算により求め，実測のインピーダンス特性との対応を検討する．

電流線の分布とインピーダンス特性　１対の液薄膜電極の片側の等価回路は図２に示す分布定数回路で表され，いわゆる電送線回路と等価である．電極の内側の端をx=0，外側の端をx=Lとし，x=0の点から電圧E_0を印加した時の電圧印加側からみたインピーダンスZ_sと各点における電流$I(x)$は次式となる．

$$\dot{Z}_s = \dot{E}_0/\dot{I}_0 = \dot{Z}_w \coth(\dot{\gamma} L)$$

$$\dot{I}(x) = \dot{I}_0 \sinh\dot{\gamma}(L-x) / \sinh(\dot{\gamma} L) = \dot{E}_0 \sinh\dot{\gamma}(L-x) / \dot{Z}_w \cosh(\dot{\gamma} L)$$

ここで$\dot{\gamma}$は送電線の伝播定数，$\dot{Z}_w$は特性インピーダンスで，

$$\dot{\gamma} = \sqrt{r(g+j\omega c)}, \qquad \dot{Z}_w = \sqrt{r/(g+j\omega c)}$$

$r.g.c$はそれぞれ単位長さあたりの溶液抵抗，分極コンダクタンス（抵抗の逆数），電気二重層容量である．

計算結果と測定結果　計算結果の一例を図３に示す．等価回路からもわかるように，低周波数では容量cによるバイパスが小さいため電流は電極の奥まで進入するが，高周波数では入力端に電流が集中し，奥まで広がらないためインピーダンスが大きくなる．また，水膜の厚さが薄いほどこの効果が顕著になる．

これらの計算結果は，鉄および銅を電極として測定された，インピーダンス軌跡の偏平な半円を説明するとともに，水膜の厚さが電極の幅(L)の1/1000以下と極端に小さくなければ，著者らがこれまで行ってきた極低周波数でのインピーダンスがほぼ腐食反応の抵抗に等しいことが確認された．

図１　液薄膜電極の模式図

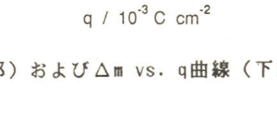


図２　分布定数型の等価回路

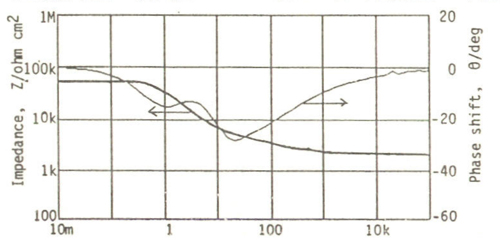


図３　インピーダンス特性の計算値（液膜厚;10 μm，L=4mm）

1H11 淡水中鉄鋼材料の腐食挙動に対する溶存酸素濃度の効果

（北大工学部）○小坂　誠　近田　昭一　佐々木　健　石川　達雄

The effects of dissolved oxygen on corrosion of steel in tap water

M.Kosaka　S.Konda　T.Sasaki　T.Ishikawa　(Hokkaido Univ.)

【目的】

近年、給水給湯システムの普及に伴い淡水系配管材料の腐食があらためて見直されている。当研究室では従来から、溶存塩類、流速、気泡の混入、微小振動などがこれらの腐食にどの様な影響を持っているかについて実験的に検討してきた。

本研究は、これら一連の研究の一環として、水道水中の溶存酸素濃度が、軟鋼の腐食に対してどの様な影響をおよぼすかについて、腐食による重量減と自然浸漬電位を測定することにより調べようとしたものである。

【実験】

腐食試験片としてJIS規格SB鋼を、腐食液として札幌市水道水を用いた。試片は、いずれも#220エメリー紙で研磨、メタノールベンゼンで脱脂、20%H_2SO_4, 30%HNO_3溶液でそれぞれ１分間ずつエッチングした後、実験に供した。腐食後、試片はチオ尿素を添加した1.5% H_2SO_4溶液に浸漬し、腐食生成物を溶解させた後、重量減を算出した、また、実験終了後の試片表面を撮影した。なお、溶存酸素濃度の調整には、所定の分圧の酸素と窒素の混合ガスをバブリングする方法をとった。また、実験温度は全ての実験において30℃である。実験は、以下に示すよう、３つに大別できる。

① 溶存酸素濃度を、0.2　2.0　3.7　4.7　5.7　7.5　8.8 ppmの各レベルに設定し、それぞれにつき20時間の腐食試験を行い、腐食減少量の溶存酸素濃度依存性を調べた、なお,試験結果の再現性を確かめるため、一度に8個の試片を装着し得る実験装置を作製した。

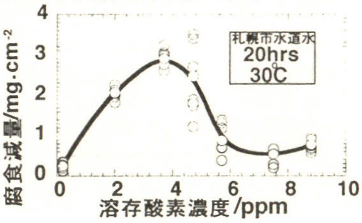
② 上記の実験結果に基づき、代表的な酸素濃度3.7ppm 8.8ppmを選定し、腐食量の経時変化を調べるため　1,　2,　5,　10,　20,　50,　100時間後における腐食減少量を求めた。

③ 溶存酸素濃度を3.7ppmから8.8ppmへ、逆に8.8ppmから3.7ppmへと24時間後に急変させてその後の腐食量の経時変化を調べた。

また、それぞれの実験において自然浸漬電位の経時変化を追跡した。

【結果】

腐食減少量の酸素濃度依存性において4.0ppm付近にピークを得た。一般に中性溶液中での腐食は酸素濃度が大きいほど激しくなると言われているので、これは注目すべき結果と言える。腐食表面の観察を行った結果、一般に言われているような全面腐食ではなく、局部腐食であることがわかった。さらに、溶存酸素濃度を急変させて、その前後の腐食減量を求めた結果、腐食速度は、初期の濃度によって決まり、切り換え後の濃度には依存しないことがわかった。これは局部腐食における表面被膜の影響が重要であることを示唆するものといえる。



1H12 塩化物イオンを含むアルカリ性溶液中における鋼の腐食形態分類

（横浜国大工）　○ 新美大輔、吉川美雪、宮田義一、朝倉祝治

Classification of the corrosion forms of steel in aikaline solutions in the presense of chloride ion

D.Niimi, M.Yoshikawa, Y.Miyata, S.Asakura (Yokohama Nat.Univ)

1．目的　3M以下のアルカリ性溶液中においては、塩化物イオンの共存により、局部腐食の発生する可能性があることを、すでに明かとした。しかし、広範囲における塩化物イオン濃度［Cl^-］、及び水酸化物イオン濃度［OH^-］での鋼の腐食形態については、詳細には研究されていない。そこで、本研究では、電気化学的手法を用いて、腐食挙動を検討し、［Cl^-］と［OH^-］と鋼の腐食形態の関係を明らかにした。

2．実験方法　試片には、一般構造用圧延鋼材SS41鋼を、試料溶液には水酸化ナトリウムに塩化ナトリウムを加え、所定の濃度に調整したものを用いた。但し、［Cl^-］は0M～飽和、［OH^-］は0.01M～12Mの範囲で行なった。温度は25℃、溶液中に二酸化炭素を除去した空気をバブリングした。

測定は25時間行い、腐食電位、矩形波分極抵抗法による分極コンダクタンスを測定し、鋼の腐食様態の経時変化を追跡した。また腐食減少量を測定し、平均腐食速度を算出した。実験後の表面観察は、目視及び光学顕微鏡により行なった。

3．結果及び考察　腐食形態を表面観察し、［Cl^-］、及び［OH^-］との関係を調べた。

さらに、各々の腐食形態の場合の腐食挙動を、腐食電位ー分極コンダクタンス軌跡から検討した。以下に詳細を示す。

3-1.［Cl^-］、［OH^-］と腐食形態の関係　表面観察より、腐食形態を全面腐食、不動態、局部腐食の三通りに分類した。その結果、［Cl^-］、及び［OH^-］と腐食形態との間には、図1に示す関係があることが明かとなった。図1について、各［OH^-］における［Cl^-］と腐食形態の関係を以下に示した。

(1)［OH^-］が12M以上の場合　［Cl^-］に関わらず、全面腐食の形態を示した。

(2)［OH^-］が10M以上12M未満の場合　［Cl^-］が飽和のときは全面腐食の形態を示したが、飽和未満の場合は不動態化した。また、このときの平均腐食速度は　［Cl^-］が0Mの場合、［Cl^-］が飽和の場合の約0.6倍となり、不動態の場合には腐食速度が抑えられることが確認された。

(3)［OH^-］が3M以上10M未満の場合　［Cl^-］に関わらず、不動態化した。

(4)［OH^-］が3M未満の場合　［Cl^-］がある濃度以上の場合、局部腐食の形態を示し、それ以下の場合は不動態化した。また、これらの平均腐食速度の一例を示すと、局部腐食の場合、不動態化した場合の約20倍、侵食面積当りに換算して　約800倍となった。

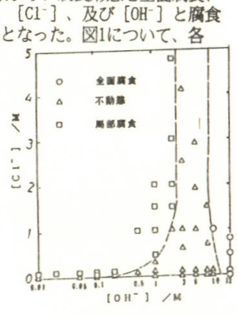


図1　塩化物イオン濃度・水酸化物イオン濃度と腐食形態の関係

3-2.腐食電位ー分極コンダクタンス軌跡による腐食挙動の検討

図1により、［Cl^-］、［OH^-］と腐食形態の関係を得ることができた。さらに、各腐食形態における腐食電位ー分極コンダクタンス軌跡から、それぞれの腐食挙動について検討した。なお、各腐食形態における腐食電位ー分極コンダクタンス軌跡の一例を図2に示した。

(1)全面腐食　腐食電位と分極コンダクタンスの交点で表される腐食様態点は、熱力学的に$HFeO_2^-$の安定域である-800～-900mV程度の電位、10^{-4}[Ω-1·cm-2]程度の分極コンダクタンスを常に維持した（図2-(1)）。

また、腐食電位ー分極コンダクタンス軌跡に及ぼす[Cl-]の影響は［OH^-］により異なり、明確な傾向は得られなかった。

(2)不動態　腐食様態点は時間と共にアノード反応が抑制される方向へ移行し、明らかに不動態化の挙動を示した（図2-(2)）。分極コンダクタンスの値は10^{-5}[$\Omega^{-1}\cdot cm^{-2}$]付近でほぼ一定となった。この分極コンダクタンスの値は全面腐食の場合と比較し、1/10以下となった。

また、腐食電位ー分極コンダクタンス軌跡は、［OH^-］によって変化するが、　［Cl^-］によっては変化しないことが明かとなった。

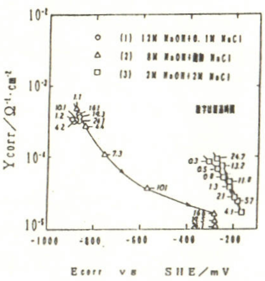


図2　腐食電位ー分極コンダクタンス軌跡

(3)局部腐食　当初は(2)と同様に腐食様態点がアノード反応が抑制される方向へ移行するが、ある電位に達するとアノード反応が促進される方向へ転換することが明かとなった（図2-(3)）。これは不動態皮膜が破壊されたことにより、局部腐食が発生したことを示している。軌跡の方向転換前後で軌跡がほぼ同一直線上にあることより、局部腐食の発生前後で反応機構は変化しないと考えられる。

この場合、腐食電位ー分極コンダクタンス軌跡により、局部腐食が発生する電位及び、それに要する時間を知ることができる。その結果、この電位は［Cl^-］、［OH^-］に関わらず、-200～-100mV付近の値を示すこと、時間は［OH^-］に依存することがわかった。

1H17　　ステンレス鋼の腐食過程に伴う電気化学ノイズの解析

横浜国大　工学部　○中野 修、千葉 淳

The analysis of electrochemical noise from corrosion of stainless steels.

Osamu.Nakano, Atsushi.Chiba, Yokohama National University

1．目的　腐食に関する電気化学反応の場合、腐食の発生、進行、停止に関する反応に伴い電気化学的ノイズの発生が観察される。これは特に孔食、すき間腐食など局部腐食の場合に多くみられ、ステンレス鋼の場合不動態皮膜の破壊と修復が繰り返し起こることにより孔食が発生する。本研究は、ＳＵＳ３０４、３１６ステンレス鋼について定電流、定電位電解時に発生するノイズを観察し、自己相関関数、ＦＦＴ等の手法を用いて周波数解析を行うことを目的とした。

2．実験　試料は作用面積を1cm²とし、前処理として10wt%CrO_3水溶液中において電解研磨し、デシケーター内に24時間以上静置した。試料溶液は0.1、0.5及び3wt%NaCl水溶液を用い、それぞれ0.2dm³/minの割合で30分間N_2を通気した。

定電流電解はポテンショスタット（北斗電工:HA-301）を用い、1～100μAの範囲で行った。サンプリングタイムは 0.5secとし、電位変動をトランジェントコンバーター（理研電子：TCFL-8000）でA-D変換し付属のFDDにより時間データとして記録した。

定電位電解も同様にして行い電流値の変動をデータとして記録した。取り込んだデータはパーソナルコンピュータを用い自己相関関数を求めた後ＦＦＴをかけた。

3．結果及び考察　図１に定電流電解時における電位変動を示す。この場合変動は一定の電流を流すために必要な電圧の変化であり電極表面における皮膜、二重層、拡散層などの状態変化に追従していると考えられた。電解開始直後から激しい変動が起こりその後定状値となった。また、電解の途中再び電位の上昇がみられる場合があり、再不動態化が起こっているものと考えられた。また、電解電流値を増加させると電位の変動振幅は小さくなり、変動の継続時間は短くなった。図２に図１の変動部分についてＦＦＴをかけたものを示す。縦軸については周波数を調査するためｄＢでの表示は用いなかった。0.1Hz付近にピークが多くみられ、電解電流値を大きくした場合ピーク位置の高周波側へのシフトが見られ、測定中電極表面からの気泡の発生は、認められなかったため、皮膜の破壊と再生の頻度が高くなっているものと考えられた。

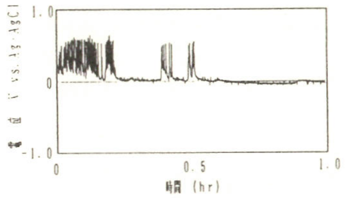


図1　定電流電解時における電位変動

試料：SUS304
塩化ナトリウム水溶液濃度：0.5wt%
電流密度：5μAcm⁻²

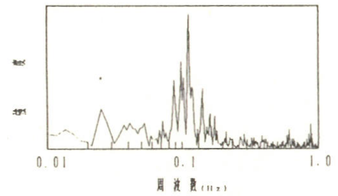


図2　定電流電解時における電位変動のFFTスペクトル

試料：SUS304
塩化ナトリウム水溶液濃度：3.0wt%
電流密度：5μAcm⁻²
ピーク周波数：0.113Hz
データ数：1024点

1H18　溶融亜鉛－アルミ合金メッキ層の耐食性能

(那須電気鉄工) 近 忠男、(東京電力) 丹羽 宣之、(東京理大理)○橘 孝二

On resistive function of plating layer of melted Zn-Al alloy against corrosion

T. Kon*, N. Niwa**, K. Tachibana*** (*NASU, **TEPCO, ***Sci. Univ. Tokyo)

1．目　的

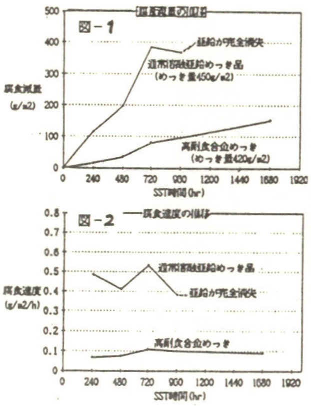
溶融亜鉛-アルミ合金メッキは、その高耐食性、特に塩害地区での耐食性能に優れることから、鉄鋼材料の保全の観点から今後の発展が期待されている。いろいろなアルミニウム含有量の合金があるが、ここでは低温域でメッキのできる５％Ａｌ合金を対象にして、高耐食性の現れる理由を、溶融亜鉛メッキ(Ａｌを含有しない)と比較しつつ検討することとした。

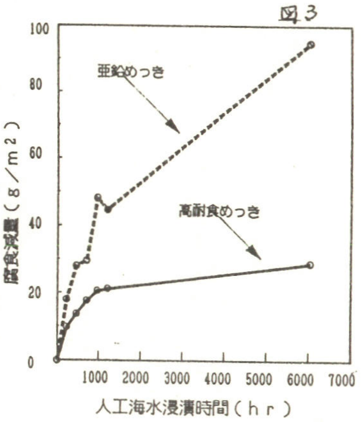
2．方　法

大気中、２段メッキ法によりＺｎ－５Ａｌを溶融メッキした板状鋼材を用いて、塩水噴霧試験（ＳＳＴ、JIS-Z-2371）による赤錆発生時間と重量測定による腐食速度の測定、人工海水浸漬試験、メッキ層の断面組成測定、ｐＨ３～１２の人工海水での定電流および定電位溶解試験等を行った。

3．結　果

一般溶融亜鉛メッキを施した試片は、塩水噴霧開始後約750時間で鉄素地からの錆が確認された。この段階でＺｎ－Ａｌメッキには変化は認められなかった。メッキ層の厚さはいずれも 60μm である。7000時間後のＺｎメッキ層は表面に部分的に残っているのに対し、Ｚｎ－Ａｌ層はまだ健全であった。図１および２は両者の腐食減量と腐食速度を比較したものである。図３は同様に人工海水に浸漬したさいの腐食減量である。





一般亜鉛のメッキ層は、その断面写真によればＦｅ素地から外側に向かってδ₁(10μ)、ζ(37μ)およびη(13μ)の３層からなる。人工海水中、2.5μA/cm²のアノード電流を流したときη層とζ層の電位は－９５０～－８２０ｍＶ(飽和Ag/AgCl)にとどまるが、δ₁層が現れれば直ちに－３００ｍＶ付近まで電位が移行することがわかった。一方、Ｚｎ－Ａｌメッキ層は、Ｆｅ素地近傍でＡｌが１３％程度まで濃縮し、外側に向って減少している。さらにその表にはＺｎ層が存在する。Ｚｎ－Ａｌの機能について詳しく述べる。

1H19　ベンゾトリアゾールおよびその誘導体による銅および銅合金の点状変色防止について

（北大　工）能登谷武紀、石川達雄、（三宝伸銅工業）日高史恵、辻孝博

Prevention of Spot-tarnishing on Copper and Copper Alloys by Benzotriazole and Its Derivatives.

T. Notoya, T. Ishikawa (Hokkaido Univ.) F. Hidaka, T. Tsuji (Sambo Copper Alloy Co,Ltd.)

１．目的

伸銅品の変色は，温度および湿度の比較的高い環境で発生しやすい。銅板および銅条に生ずる点状変色を防止することは，経済面ばかりでなく，品質の向上および信頼性を高める上で重要である。従来，伸銅品の一時防錆には，ベンゾトリアゾール（ＢＴＡ）主体の防錆処理が行なわれてきた。ＢＴＡによる過度の防錆処理は，その後のめっき，半田付け，リード線取付けなどの後工程に悪影響を及ぼす。本報告は，合理的な点状変色防止処理を確立するためにＢＴＡおよびその誘導体による点状変色防止効果を検討した。

２．方法

供試材として，りん脱酸銅（P 0.014，残Cu），りん青銅（Sn 7.67，Zn 0.003，Ni 0.26，P 0.11，残Cu）およびベリリウム銅（Be 1.83，Co 0.24，Ni+Fe 0.05，残Cu）の板状試料を用いた。前処理：＃６００から順次＃１５００までエメリー紙研磨後アセトン中で１分間超音波脱脂。変色防止処理：処理水としてイオン交換水を用いた。変色防止剤として，ＢＴＡの他4種のＢＴＡ誘導体，２種のインヒビターおよびクロム酸を用いた。点状変色促進のため処理水にCl^-イオンを加えた。表面処理条件は，変色防止剤１mMを含む処理液に６０℃，１分間浸漬，水洗後，熱風乾燥した。加速試験：４０℃，相対湿度６０％中に１０分間保持した後，４０℃，相対湿度８０％の環境へ最大８日間暴露させた。評価方法：光学顕微鏡により，１視野当り１２.６mm^2を２５視野観察し，最大長５０μm以上の点状変色の個数を測定した。

３．結果

Cl^-イオンおよび変色防止剤を含まない処理水のみでは，８日目に材料に関係なく，０.０１～０.０２個／mm^2程度の点状変色が生じた。変色防止剤を含まない１０ppm Cl^-溶液で処理すると，ベリリウム銅＞りん青銅＞りん脱酸銅の順に多い点状変色が発生した。８日目の個数は，各々，１.９４，１.３１および０.４２個／mm^2であった。点状変色は初期の１～２日で大半が発生し，その後の発生率はゆるやかである。特に，ベリリウム銅は，湿潤環境暴露直後に既に８０％が発生した。従って，点状変色部は，試料表面に存在する腐食活性点に相当する。１００ppm Cl^-溶液で処理すると点状変色は，高い密度で発生し，互に融合し，個数の測定は困難である。変色防止剤を含む１０ppm Cl^-溶液で処理すると，材料および変色防止剤の種類にかかわらず０.０１個／mm^2以下に減少する。この事実は，各材料共，空気中で生成する酸化皮膜の欠陥部分にインヒビターを吸着させて不活性にするだけでかなり効果があることを示している。変色防止効果は，材料によりやや異なるものの，ＢＴＡ，ビス［（1-ＢＴＡ）メチル］ホスホン酸，ジヒドロオキシ-ＢＴＡおよびクロム酸が効果的であった。クロム酸およびＢＴＡを除く２者は，最近開発されたインヒビターであり，実用化が期待される。市販のアミン系インヒビターの点状変色防止効果は，ＢＴＡおよびＢＴＡ誘導体に比べ劣る。点状変色は表面酸化物の保護性を高めることによっても防止出来る。

1H20　防食塗料を用いた各種塗膜の劣化診断法の検討

（東京理科大理工）○戸島膚仁、田中和也、湯浅　真、関根　功

Investigation for diagnosis method of deterioration of various coating films by protective paints

○N.Toshima, K.Tanaka, M.Yuasa, I.Sekine　(Fac. of Sci. & Tech., Science Univ. of Tokyo)

１．目的　４種類の防食塗料を用いてこれらの塗膜の劣化について電気化学的測定より精査した。特に、走査型振動電極法(SVET)については、これら塗膜の劣化診断への可能性を検討した。

２．方法　使用した塗料は長油性アルキド樹脂系(LAR)、塩化ゴム樹脂系(VCR)、タールエポキシ樹脂系(TER)およびポリウレタン樹脂系(PUR)の４種類の塗料である。これらの塗料を焼付け(150℃、15min)後での膜厚が約30μmとなるように冷間圧延鋼板(SPCC)に塗布して焼付け後、塗装鋼板を得た。電気化学的測定として既報[1]に基づき交流インピーダンス測定(ACIM)および以下のようにSVETを行った。SVETについては、約５mmの人工欠陥部を中心に１×１cmの面積部分を縦横それぞれ21分割して合計441点を順次走査して走査型振動電極装置より電位勾配を測定した（NF回路ブロック）。浸漬溶液は100ppm塩化ナトリウム(NaCl)水溶液を用い、溶液の温度は室温とした。

３．結果　図１はLAR, VCR, TERおよびPURの塗膜抵抗の経時変化を示したものである。LARおよびVCRは浸漬７日で抵抗が急激に低下し、浸漬23日後には約10^3のオーダーとなり、膨れが目視観察できた。TERおよびPURは浸漬初期に抵抗が減少し、その後90日を経過しても約10^6オーダーの抵抗を示した。これより、TERおよびPURの塗膜はLARおよびVCRと比べ、劣化の程度が小さく有効な耐食性を有すると考えられる。次に、図２にTERの浸漬6および24時間後のSVET像を示す。中心の突起部は、塗膜への人工的な欠陥部となっている。周辺の平らな部分は塗膜の健全な部分である。このアノード部の成長の度合は浸漬とともに増大した。防食塗料による塗膜での、欠陥部の成長の度合はクリアー塗料による塗膜のそれに比べて小さいものであった。このように、欠陥部の成長の度合を比べることにより劣化の評価を検討している。また、本系でのACIMとSVETの相関についても報告する。

（参考文献）

1)M. Yuasa, I. Sekine, et al., Denki Kagaku, 57, 1061, (1989)

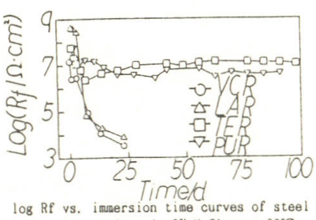


Fig. 1　log Rf vs. immersion time curves of steel plates coated with various paints in 3% NaClaq at 30℃.

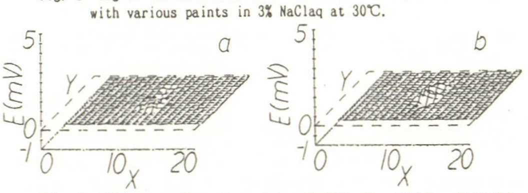


Fig. 2　SVET maps of steel coated with TER after 6h(a) and 24h(b) in 100ppm NaClaq at room temperature.

1H21

錯体溶液からのニッケルの電析反応過程と結晶形態

関東学院大工　○佐々木 康、山下 嗣人

Electrodeposition of nickel from complex salt solution.

Y.Sasaki, T.Yamashita　(Kanto Gakuin Univ.)

1．目的　　耐食性にすぐれ、機械的強度も充分なニッケル皮膜は、めっきの分野で多くの用途に用いられている。電解によるめっき浴の代表的なものはワット浴であるが、それ以外にも高pH領域での電解が可能な浴、あるいは均一電着性を得るために錯体浴からの電析などの研究がなされている。本研究では、上述の錯体浴におけるニッケルの電析挙動を、電気化学的解析および結晶形態から検討した。

2．方法　　使用する錯化剤は、酢酸ナトリウム（以降酢酸系）、クエン酸三ナトリウム（同クエン酸系）およびエチレンジアミン（同En）の三種類とし、塩化ニッケル水溶液（濃度0.05～0.2M）に0.1M～0.4Mの範囲で添加した。また一部の浴にはホウ酸を合わせて添加した。作用極は圧延ニッケル板を使用し、前処理を施してから実験に供した。対極も充分な大きさの同一のニッケル板を用いた。液温はすべて60℃とした。実験は各種分極特性の測定、吸光度測定を利用した錯体組成の検討[1] SEMによる析出ニッケルの表面観察などを行った。

3．結果　　錯化剤の添加がニッケルの電析におよぼす影響を電位走査法で検討した。錯化剤無添加の溶液を含めたカソード分極曲線をFig.1に示す。分極直後の電流の立ち上がりはクエン酸系が早いが、電流密度0.15mA・cm^{-2}付近で分極曲線が交差し、ニッケルの析出が主として起こっていると考えられる領域では、分極は小さいほうから、酢酸系＜無添加＜クエン酸系＜Enの順であった。これは酢酸系を除いて、析出反応に対し抑制効果を示すものと考えられる。

連続変化法を用いて化合物の組成を調べた結果、クエン酸系でNi:クエン酸＝1:1のキレート錯体の形成を確認した。

析出したニツケルのSEM写真をFig.2に示す。クエン酸系からの結晶が微細であり分極の結果を支持するものであった。

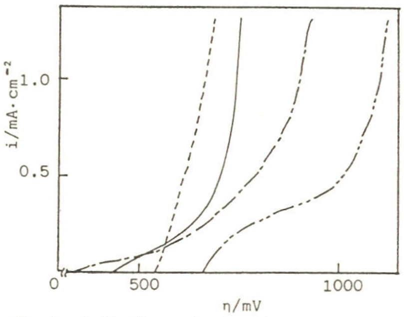


Fig.1　Cathodic polarization curves of nickel deposition (S.R.=100sec.·V^{-1})
—— No addition
---- Sodium acetate
-·- Sodium citrate
-··- Ethylenediamine

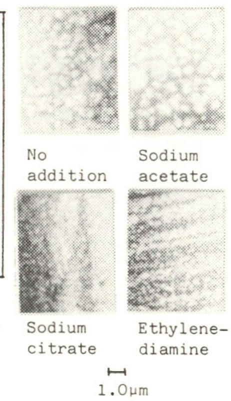


Fig.2　SEM photographs of surface of nickel

文献1）栗田村治　錯体化学入門　p.70（1984）共立出版

1H22　金めっきピンホールの防止法（その2）；封止剤による検討

（東京理科大理工，ＥＥＪＡ*）○鴨川智明，大谷　豊，湯浅　真，関根　功，鎗田聡明*，天日勝也*，来田勝継*

Protective method for pitting corrosion in gold electrodeposition (Part 2); Investigation of seal agents

○T.Kamogawa, Y.Otani, M.Yuasa, I.Sekine, S.Yarita*, K.Tenniti*, K.Kitada*
(Fac. of Sci. & Tech., Science Univ. of Tokyo, *Electroplating Engineers of Japan Ltd.(EEJA))

1．目的　我々は、金めっきのピンホール防止法について検討を加えてきている[1]。本報では、厚みが薄くかつピンホールの少ないめっき面を得るため、長鎖炭化水素を有するS系化合物，$C_nH_{2n+1}SH$ (n=12,14,16,18)の封止剤の後処理による検討を行った。

2．　方法　曝気試験を以下のような方法で行った。シアン系金めっき浴により銅板上に0.3μmに金めっきを行った後、封止剤を含んだキシレン溶液中(60℃,60min)に浸漬、エタノールで洗浄し、デシケータ内(60min.)で乾燥させた。この後硝酸曝気(30℃,30min)、乾燥(120℃,120min)を行ない、ASTM D610-85の腐食面積率より評価した。また、曝気試験の裏付けとして同じ浸漬条件で下地の銅板を封止剤溶液に浸漬させ1N-HNO_3 溶液中において電気化学的評価を行った。さらに銅めっきを行った水晶発振子を用いて封止剤の吸着状況を水晶発振子マイクロバランス法(QCM)より評価した。

3．結果　硝酸曝気試験での封止剤濃度と腐食面積率の関係を図1に示す。封止剤無添加溶液での腐食面積率は16%であった。これと比較すると封止剤溶液に浸漬したものはすべて腐食面積率の低下がみられ、金めっきのピンホール腐食に対して有効であったことが評価できた。またnの数が増加するにつれて腐食面積率の低下がみられ、n=18の時最もよい防食効果を示し腐食面積率は0.03%であった。これは金属と結合するチオール基の違いよりも、アルキル基の長さによる疎水性の差によるものと考えられる。分極曲線測定において、封止剤添加溶液でのCuの電流密度は全般にわたって封止剤無添加溶液でのCuのそれと比較して低下した。　封止剤溶液中での浸漬時間と周波数の変化の関係を図2に示す。浸漬時間と共に周波数の減少がみられた。さらに、封止剤の濃度増加と共に、周波数は減少した。周波数の減少は重量の増加、すなわち、吸着量の増加に対応するので、浸漬時間及び濃度と共に吸着量の増加がみられた。

以上のことより、$C_nH_{2n+1}SH$化合物が金めっきピンホールに有効に封止され、ピンホール腐食が抑制されたことが確認できた。

(参考文献)1)湯浅,関根他,日本化学会第63春期大会講演予稿集 4D434(1992)

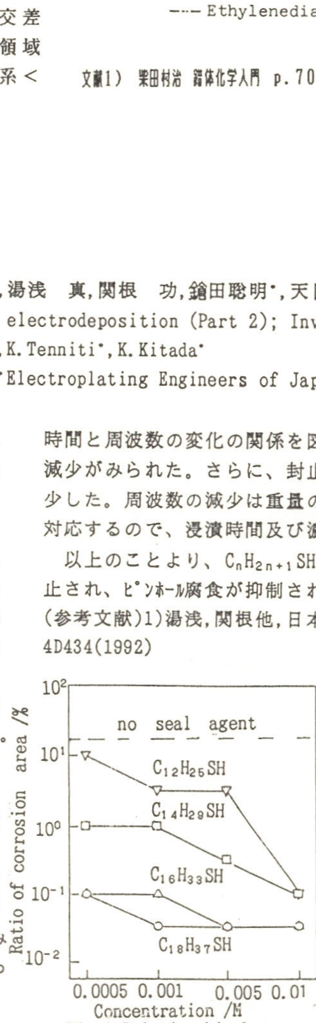


Fig.1 Relationship between ratio of corrosion area and concentration seal agents.

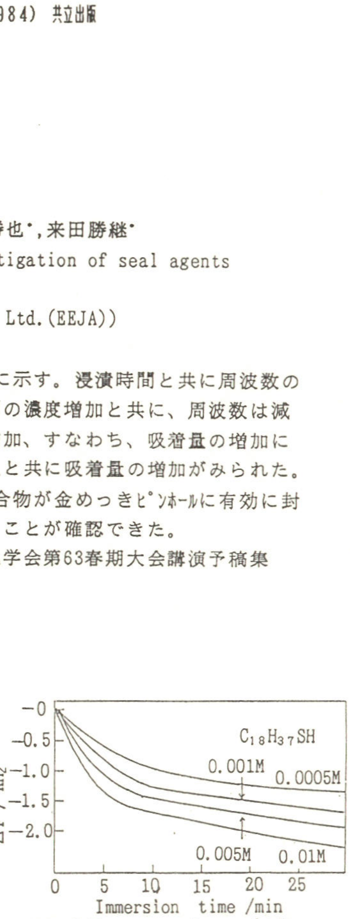


Fig.2 Frequency change (ΔF) vs. immersion time curves for Cu in $C_{18}H_{37}SH$ solution by QCM method.

1H23　ダブルパルス電解法によるＡｇ－Ｚｎ層状皮膜の創製

(九州工大工)　○高木秀人・松永守央・細川邦典

Electrodeposition of silver-zinc layered coatings with dual pulsed current

H. Takaki, M. Matsunaga and K. Hosokawa (Kyushu Inst. of Tech.)

1. 目的　Ag-Zn合金は耐変色性が優れていることから、導電部などの合金皮膜として期待されている。しかし、銀と亜鉛は析出電位が著しく異なっていることから、直流電解法では合金電析が困難な系である。そこで本研究では、ダブルパルス電解法を用いて層状構造の合金電析を試み、合金皮膜の組成や構造について研究した。

2. 方法　実験には、bath1（AgCN 0.005mol/dm³、$Zn(CN)_2$ 0.6mol/dm³、KCN 1.0mol/dm³、NaOH 2.0mol/dm³）、bath2（AgCN 0.001mol/dm³、$Zn(CN)_2$ 0.5mol/dm³、KCN 1.0mol/dm³、NaOH 2.0mol/dm³）の2種類の組成の電解浴を用いた。作用極には銅製の円板回転電極を用いて、30℃、窒素雰囲気で、回転数1000rpmの条件でダブルパルス法により電析した。対極には白金板、参照極にはKCl飽和の銀－塩化銀電極を用いた。電析物の組成と電流効率は、各条件で得られた皮膜を濃硝酸に溶解し、原子吸光法から分析した値より算出した。また、電析物はXPSおよびAESにより表面状態並びに深さ方向の分析を行った。

3. 結果　まず、bath1を用いダブルパルス法によりAg-Zn層状合金電析を試みた。ダブルパルス電解法において、電解法における高電流密度パルス（i_{CH}）印加時における電流分担率を電流効率から算出した。その結果、i_{CH}の値が高くなるにつれて電析物中の亜鉛の割合が増加することがわかった。次に、銀層及び亜鉛層が最表面層である電析物をXPSにより分析した。Fig.1より、この条件で得られた電析物では、最表面層が銀の試料では金属状態の銀のXPSスペクトルのみが観察され、亜鉛を全く含まない銀層が生成していることが確認できた。しかし、最表面層が亜鉛の試料では亜鉛と共に銀のXPSスペクトルも観察された。この原因としてはi_{CH}を平滑な電析物を得るために-20mA/cm²という低い値に設定したため、i_{CH}印加時の銀の析出量が相対的に大きくなったためと推定される。次に、電解浴中の銀イオン濃度の低いbath2を用いて同様の検討を行ったところ、i_{CH}の値が高くなると、i_{CH}印加時には銀はほとんど析出せず、亜鉛の析出と水素発生のみが起こっていることがわかった。そこで、XPSにより銀層及び亜鉛層を状態分析した。しかし、亜鉛層の厚さが100nmでは、bath1の場合と同様に亜鉛層においては銀のXPSスペクトルも観察された。ところが、亜鉛層の厚さを150nm以上に厚くすると亜鉛層で銀のXPSスペクトルは観察されなくなった。Fig.2は、AESより電析皮膜の深さ方向の銀と亜鉛の分布を分析した結果である。この図から、周期的に銀と亜鉛が析出しており、電析皮膜が層状構造をなしていることが確認できた。

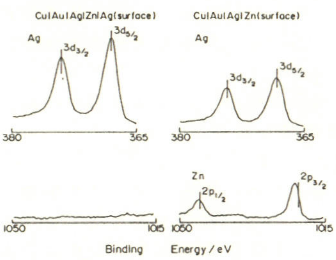


Fig.1 銀および亜鉛表面のXPSスペクトル

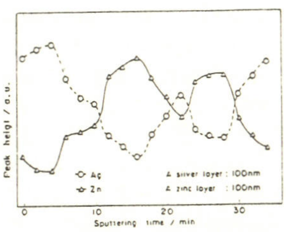


Fig.2 オージェ電子分光法による銀－亜鉛層状合金の深さ方向プロファイル

1H24　Ｎｉ－Ｚｎ合金の電析とその接点への応用

名古屋市工業研究所　久米道之

Electrodeposition of Ni-Zn Alloys and Their Contact Application

M. Kume (Nagoya Municipal Industrial Research Institute)

1. 目的

近時、電子部品接点めっき用金めっきの安価な代替皮膜として、Ｎｉ合金めっきが注目されている。我々は、既に二、三のＮｉ合金めっきの接点応用について報告してきたが、ここでは高耐食性皮膜あるいは水電解の水素発生用電極触媒としても注目されているＮｉ－Ｚｎ合金めっきを取り上げ、その接点応用への代替可能性について検討した。

Table 1 Basic bath composition

$NiSO_4 6H_2O$	0.15	mol/dm³
ZnO	0 - 0.015	mol/dm³
NaOH	0.45	mol/dm³
TEPA	0.6	mol/dm³
Additives		

2. 方法

Ｎｉ－Ｚｎ合金めっきの浴組成を表１に示す。浴温度は３０℃を標準とした。添加剤はピリジンと４級化剤の重合反応により合成して用いた。合金皮膜組成は、析出皮膜を硝酸に溶解させ原子吸光分光法により分析した。電流密度－電位特性は、回転白金ディスク電極を用いる電位走査法により求めた。接触抵抗は、硬質金めっきを施したプローブを用い、４端子法により測定した。エージング処理は合金めっきした試料を７０℃、相対湿度９５％で７２時間保持して行った。

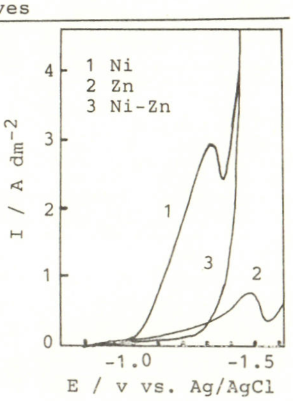


Fig.1 Current-voltage characteristics.

3. 結果

図１に示したＮｉ、Ｚｎ単独およびＮｉ－Ｚｎ合金析出の電流密度－電位曲線から、Ｎｉが分極して合金析出が行われることがわかる。Ｎｉ－Ｚｎ合金析出は、Brennerが分類した合金析出の５型式のうち、卑なＺｎが優先して析出する異常型共析であることが知られているが、本実験のような強アルカリ浴においても酸性浴と同様、異常型共析であり、低電流密度において正常型から異常型への移行が認められた。本実験によるＮｉ－Ｚｎ合金めっきは光沢面を呈し、図２に示されるように、Ｚｎ含量５～18％ではエージング処理後の接触抵抗値は低く、極めて安定したものであった。

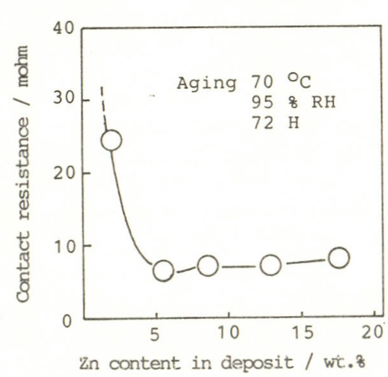


Fig.2 Contact resistance as a function of Zn content in deposit after aging.

1H25 STMによる亜鉛電析過程のリアルタイムin situ観察とコンピューターシミュレーション

(東理大理工) ○田村 早苗、 小浦 延幸、 伊藤 滋

Real-Time In Situ Studies on Zinc Electrodeposition by STM and Computer Simulation

S. Tamura, N. Koura, and S. Ito (Tokyo Univ. of Sci.)

1.目的　希薄溶液からの低い電流密度での亜鉛の電析初期過程について、電気化学STMを用い、反応を進行させながらリアルタイムにin situ観察を行なった。同時に亜鉛電析のコンピューターシミュレーションを行ない、両者の結果を比較した。原子レベルの解像度を有する、絶縁性及び耐薬品性に優れた溶液中観察用の探針の開発が求められているが、そのような探針の作製についても検討した。

2.方法　探針は、直径0.3mmのPt線の先端を1200番エメリー紙で研磨した後、電解研磨法によりさらに鋭く研磨し、絶縁コーティングを施した。STM観察には、電気化学STM STE-330 (セイコー電子(株)製)を使用した。電解液は$ZnSO_4$水溶液等を、析出基板はHOPGを、対極は99.99% Pt線を、参照極はAg/AgCl電極を用い、定電流電析しながら同一部分を連続的に観察した。シミュレーションは、100×100×100の座標を亜鉛の結晶格子に対応させ、Z=1の底面を初期電極面とした。また、定電流電析を想定し、単位時間に電流密度に相当する数の亜鉛原子を析出させた(Fig.1)。

3.結果　(1)探針の作製　2.45M $CaCl_2$(HCl酸性, pH=−1.1)浴中で、3V(交流),40℃で電解研磨したときに、先端半径70nmのものが得られた。またコーティング後の探針に流れる電気化学電流をC.V.により測定したところ、テフロンスプレー後に市販のマニキュアを塗布したものが、−0.15nAという非常に小さな値を示した。また、この探針を0.1M H_2SO_4に24時間浸漬し、再度測定を行なったところ、電気化学電流値は−0.60nAであり、このコーティング方法は耐酸性に優れていることを確認した。(2)STM観察　10mM $ZnSO_4$水溶液から析出させせながらSTM観察を行なったところ、電解開始10秒後には、直径≅1nm,高さ≅0.5nmの析出核らしきものが観察され、これが析出核であることを確認した。　(3)シミュレーション　STM観察と同じ電解条件でコンピューターシミュレーションを行なった結果、シミュレーション結果は、STM観察結果とよく一致した。

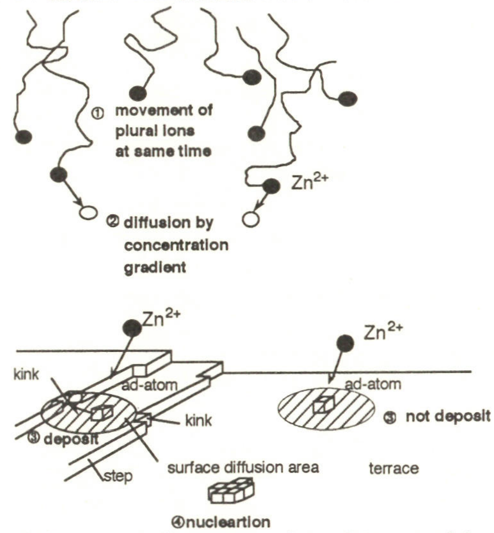


Fig.1 Schematic illustration of simulation model.

1H26 常温型溶融塩浴からのAlの電解精錬ー不純物の挙動

(東理大理工) 小浦延幸、○長瀬孫則、伊藤 滋

Electrorefining of Al from Ambient Temperature Molten Salt Baths— Behavior of Impurity

N. Koura, M. Nagase, and S. Ito (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。これまで、添加剤等を浴中に加えることにより、平滑でち密なAlの電着層を得てきた。しかし、精錬の本質ともいえる不純物についての検討はなされていない。そこで本研究では、ｱﾉｰﾄﾞおよび浴中からの不純物の挙動について検討し、平滑でしかも高純度なAl電着層が得られる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$AlCl_3$−1-ｴﾁﾙ-3-ﾒﾁﾙｲﾐﾀﾞｿﾞﾘｳﾑｸﾛﾘﾄﾞ(EMIC)溶融塩とし、電極は回転電極を用いた。電着状態は走査型電子顕微鏡(SEM)により評価し、電着物中のNの定量は、ｹﾙﾀﾞｰﾙ法を用いて吸光度測定から行ったが、微量金属の測定は、ICPにより行なった。また、分極曲線は、静止浴、静止電極で測定した。

3. 結果　$AlCl_3$-BPC溶融塩に、添加剤としてｵﾙﾄﾌｪﾅﾝﾄﾛﾘﾝ1.25g/l加えた浴を電解液とし、各浴温で、電流密度を変化させて電解した結果を図1に示す。すべての浴温において、電流密度の増加に伴い電流効率の低下が見られた。それぞれの浴温で比較すると、低電流密度(10、30mA/cm²)では室温または60℃で得られたAl電着層が高い電流効率を示した。しかし、さらに電流密度を上げると、室温では電流効率が急激に低下したのに対し、浴温60℃では、電流密度70mA/cm²においても依然70%以上の電流効率を示し、金属光沢のある電着層が得られた。浴温80℃では、すべての電流密度において電流効率は低く、電着状態も粗いものであった。そこで、電着物への不純物の混入について検討することとし、まず、以上の条件で得られたAl電着物中のNの含有率を測定した。すべての浴温において、電流密度の増加に伴ってN含有率は増加した。これは、電流密度の増加で電解電位が卑に移行し、BPｶﾁｵﾝの還元電位に達してしまうため、BPｶﾁｵﾝの還元物のNの影響が現れているものと考えられた。また、浴温が高くなるに従い、N含有率は低下した。そこで、この浴の分極曲線の温度変化を測定したところ、浴温が高くなるに従ってAlの還元反応電流値は大きくなった(図2)。この結果から、浴温を上げることで電着物中のN含有率が減少したのは、電解電位が貴に移行し、BPｶﾁｵﾝの還元による影響が小さくなったものと考えられた。なお、浴温80℃での電流効率の低下は、ｴｯｼﾞ部でのﾃﾞﾝﾄﾞﾗｲﾄ析出によるものである。

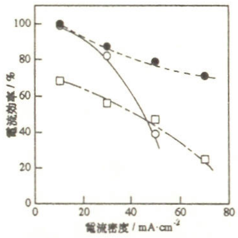


図1 各温度で得られた電着物の電流密度-電流効率
電解液：$AlCl_3$-BPC(2:1)、通電量: 10000C
OP添加量：1.25g·l⁻¹、浴撹はん：あり
○：室温、◕：60℃、□：80℃

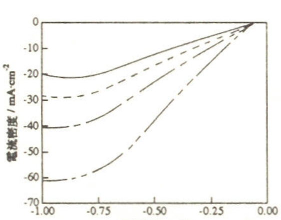


図2 $AlCl_3$-BPC(2:1)浴の分極曲線
W.E.:99.99%Al,　C.E.:99.99%Al
R.E.:99.99%Al in $AlCl_3$-BPC(2:1)
Sweep rate:10mV·s⁻¹,浴撹はん：なし
——— 室温, - - - - 40℃
— · — 60℃, — — — 80℃

1H27

電解銅箔作製行程における添加剤の効果

(宇都宮大学工学部)　○飯村修志、前田重之、吉原佐知雄、佐藤栄一

Effects of additives during the electrodeposition of copper foil

S. Iimura, S. Maeda, S. Yoshihara, E. Sato (Utsunomiya Univ.)

１．緒言

プリント配線基板に使われる銅箔は、種々の添加剤を加える事によりその性状を改善し、独特の表面形状及び機械的性能が与えられている。本研究においては、銅の電析過程における添加剤の持つ効果について検討した。

２．実験方法

銅の電析は、電解液（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$　１８０(g/l)、H_2SO_4　６０(g/l)、Cl^-　４０(ppm)）中に、作用極としてチタン板を、対極には白金被覆チタンネット電極を用いて、液温を２５℃に保ち、電流密度２０(mA/cm²)で定電流電解した。

ＰＡＳの測定は、同様な電解条件下で作用極に変調周波数１２５Ｈｚの断続光を照射し、生じたＰＡシグナルを圧電素子を用いて検出してロックインアンプで処理した後、Ｘ－Ｙレコーダーに記録した。また、Ｘ線回折の測定では、作成した銅のサンプルをチタン板とともに装置に取り付け、回折角が１００°～３０°の間で測定を行った。

３．結果と考察

各添加剤を１０ｐｐｍ添加したときのＰＡシグナルの強度変化を図１に示す。亜セレン酸ナトリウム添加時のＰＡシグナルは、添加剤なしの時のＰＡシグナルと波形が類似しているが、他の２つは大きく異なっている事が分かる。チオ尿素に関しては、一般に電極表面の被覆にともない出現するシグナルの低下が起こらずにシグナルの上昇を持続している事が分かる。またゼラチンについては、多段階のピークを持つシグナルが得られている。これらの事から、チオ尿素及びゼラチンを添加剤として使用したときの電析過程は通常の場合とは、極めて異なる事が予測できる。

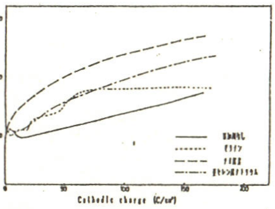


図１．添加剤の違いによる　ＰＡシグナルの変化

また、ＰＡＳの測定と同じ条件下でのＸ線回折の測定結果を図２に示す。添加剤を含まない溶液においては、析出量の増加にともない（２２０）面が増加する傾向にあるが、添加剤の添加により（２２０）面の増加が抑えられて（１１１）面が優先配向を示すようになる事が分かる。中でも、ゼラチン、チオ尿素は（１１１）面の急激な増加がみられ、２０Ｃ付近ではかなりの高配向性を示している事が分かり、添加剤が配向性に対して大きな影響を与えている事が分かる。

これらの事から、添加剤の添加により銅の析出過程は、特有の結晶の成長過程を持つという事が考えられる。

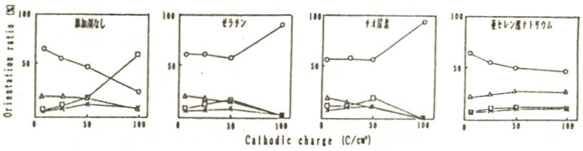


図２．添加剤の添加による結晶配向の変化

○（１１１）、□（２２０）、△（２００）、×（３１１）

2H01

リチウム二次電池用$LiNiO_2$正極活物質の研究

(松下電器　エネルギー研究所)　○長谷川正樹・村井祐之・伊藤修二・美藤靖彦・豊口吉徳

A study on $LiNiO_2$ as cathode materials for lithium secondary batteries.

M.Hasegawa, H.Murai, S.Ito, Y.Bito, Y.Toyoguchi (Energy Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.)

１．緒言　　４Ｖ級リチウム二次電池用正極活物質として、$LiMeO_2$（Me：Fe，Co，Ni）が注目されている。その中で$LiNiO_2$は$LiCoO_2$と同様の結晶構造を持ち、材料コストが比較的低い高容量の正極活物質として期待されている。そこで、本研究では、$LiNiO_2$について充放電容量と結晶構造の関連に着目し検討を行った。

２．実験　　$LiNiO_2$の合成は、Ｌｉ源として$LiOH \cdot H_2O$、Li_2CO_3、$LiNO_3$を、Ｎｉ源として$Ni(OH)_2$、$NiCO_3$（塩基性）、$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$を出発原料として用い、各々の組合せについて大気中で各種温度で焼成して行った。得られた活物質粉末を炭素粉末およびポリ４フッ化エチレン粉末と混合して電極合剤とし、チタンエキスパンドメタルに圧着することで電極とした。充放電特性評価は、電解液に１Ｍ $LiClO_4$-ＰＣを、対極にはリチウムを用い、電流密度0．２１mA／cm²、電圧範囲3．０Ｖ～4．３Ｖで充放電することで行った。また、結晶構造解析はCu-Kα線を用いたＸ線回折測定により行った。

３．結果と考察　　各種条件で合成した$LiNiO_2$は充放電特性に大きな差がみられた。また、Ｘ線回折測定の結果においてもサンプル毎に回折パターンに違いがあり、特に、ピーク強度比に大きな差が見られた。図１に代表的な$LiNiO_2$のＸ線回折パターンと六方晶として指数付けしたときの各ピークの指数を、また、図２に００３面と１０４面の反射のピークの強度比（００３／１０４）と初期充放電容量の関係について示す。００３／１０４のピーク強度比の値の増加にともない充放電容量も増加していることがわかる。００３／１０４のピーク強度比の値は主に００３面のピーク強度の増減によるもので、$LiNi_{1-x}Co_xO_2$（０≦Ｘ≦１）の様に岩塩型の結晶相の生成[1]による層構造の乱れと関連があると考えている。また、格子定数についても、ａ、ｃ共にサンプル毎に差がみられた。ａの値の増加にともない充放電容量は減少、同様にｃの値の増加にともなって充放電容量は減少している。この様に、$LiNiO_2$は出発原料、焼成温度等の合成の条件により生成する結晶構造が異なっており、それにともない充放電特性にも大きな差が生ずることがわかった。

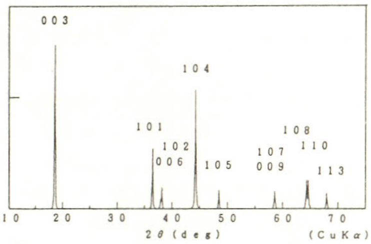


図1　$LiNiO_2$のX線回折パターン

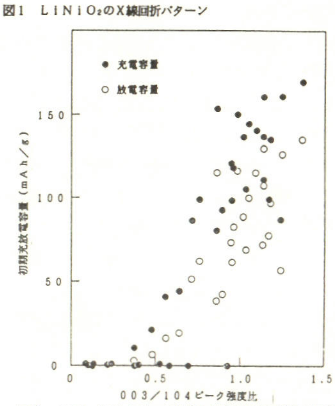


図2　003／104ピーク強度比と初期充放電容量の関係

文献　1)大槻、古森、浄井、平井、第32回電池討論会要旨集　p 59(1991)

2H02 **三酸化モリブデン水和物中へのリチウムの電気化学的挿入反応**

(慶應義塾大学 理工学部) ○吉井 彰敏, 美浦 隆, 岸 富也

Electrochemical Lithium Insertion to Molybdenum Trioxide Hydrate

A. Yoshii, 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層間に水分子を含む遷移金属カルコゲナイドは, 層間が広いが, 水が電解液中に放出されると負極の劣化を引き起こす. 著者らはこれまでに V_2O_5 や WO_3 のキセロゲルの正極挙動を検討してきた[1,2]が, ここでは新たに $MoO_3 \cdot nH_2O$ をとりあげた.

2. 実験方法 $MoO_3 \cdot nH_2O$ をゾル・ゲル法で調製し, TG-DTA, 粉末X線回折およびIR測定などによって分析・同定を行なった. また, この試料をNi基板上に塗布したのち, $1\ mol \cdot dm^{-3}$ $LiClO_4$-PC溶液を電解液, 金属リチウムを対極および参照極とするビーカ型セル中で定電流放電, 定電流放充電などを行なった. 一方, 試料中のLi量を分析し, 表面の形態変化なども調べた.

3. 結果および検討 試料のTG曲線には重量損失が見られ, 同時にDTA曲線には70-80 °Cと220-230 °C付近に脱水の吸熱ピークが認められた. また, 300 °C前後では重量変化のない発熱ピークが見られ, MoO_3 の結晶化が起こった. 種々の温度で脱水乾燥したアモルファス $MoO_3 \cdot nH_2O$ (Fig. 1参照) を正極試料とした.

自然浸漬電位から2.0 Vまでの放電容量は含水量 n の値とともに減少した. またこのとき, アモルファス試料は特徴的ななだらかな放電電位の変化を示した.

Fig. 2に放充電サイクル曲線の一例を示したが, 充電時に4.0 V以上で電解液の分解が起こるためクーロン効率は100 %に達しない. しかし放電深度を浅くしたサイクルでは可逆性が高く, とくに初期にはサイクル数とともにクーロン効率が上昇した.

このことはSEM観察により放電後の $MoO_3 \cdot nH_2O$ 薄膜にクラックの形成が認められたことと関連すると思われた.

さらに, GITT法による測定結果, 放電後あるいは放充電後の構造変化, およびLi定量の結果などをもとに $MoO_3 \cdot nH_2O$ の正極挙動の特徴を解析・検討した.

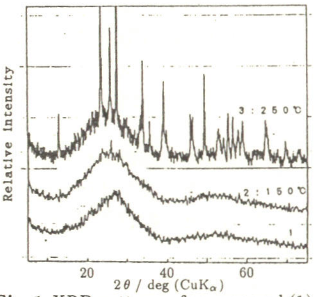


Fig. 1 XRD patterns of as-prepared (1) and dehydrated (2 and 3) samples

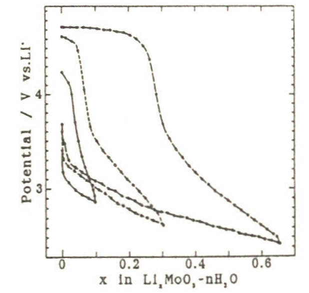


Fig. 2 Discharge/charge cycling curves at 1.5 $\mu A \cdot cm^{-2}$

文献

1) T. Miura *et al.*, *Denki Kagaku* **59**, 252 (1991)
2) T. Miura *et al.*, *Denki Kagaku* **58**, 755 (1990)

2H03 **$MoCl_5$-グラファイト層間化合物のリチウム電池正極挙動**

(慶應義塾大学 理工学部) ○水口 暁夫, 栗原 雅人, 美浦 隆, 岸 富也

$MoCl_5$-Graphite Intercalation Compound Cathode in a Lithium Cell

A. Minakuchi, Masato Kurihara, T. Miura, T. Kishi (Keio Univ.)

1. 緒言 著者らはこれまでに, リチウム二次電池の正極材料として CrO_3-黒鉛層間化合物 (GIC) の挙動を検討してきた[1,2]が, ここでは非クロム化合物として新たに $MoCl_5$-GICをとりあげた.

2. 実験方法 封管中で黒鉛と $MoCl_5$ とを反応させて目的のGICを合成し, TG-DTA, 粉末XRD測定などによってキャラクタリゼーションを行なった. また, この試料をディスク状に成型したのち, $1\ mol \cdot dm^{-3}$ $LiClO_4$-DMSO(またはPC, PC+DME) 溶液を電解液, 金属リチウムを対極および参照極とするビーカ型セル中で定電流放電などを行なった. 一方, 測定後の試料の構造変化などをXRDやESR測定によって調べた.

3. 結果および検討 ステージ数 (n) が2のGICを合成でき, TG曲線では280 °C付近から重量損失が見られた. 500 °Cで加熱後は膨張化黒鉛となり, この前後の重量変化からMo/carbon原子比を決定した.

電流密度 $-10\ \mu A \cdot cm^{-2}$ におけるDMSO溶液中での放電曲線をFig. 1に示したが, 2.2-1.8 V付近で電位はなだらかに低下し, CrO_3-GICの場合に見られたような明瞭な二段階のプラトーは認められなかった,

PCあるいはPC+DME溶液中ではDMSO溶液中より放電電位が若干低下したが, その違いは CrO_3-GICの場合ほど顕著ではなかった. このような結果は主としてインターカラントの性質の違いによると推定される.

Fig. 2に放電前後のXRDパターンを比較して示したが, 放電後には回折強度が著しく低下するものの, GICの主なピークの位置にはほとんど変化がないことが分かった. これはLi挿入後もGICの母構造が保たれるためと推測される.

さらに, ESR測定などによってMoの電子状態を調べ, $MoCl_5$-GICの正極挙動の特徴を解析・検討した.

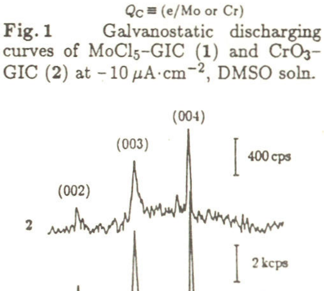


Fig. 1 Galvanostatic discharging curves of $MoCl_5$-GIC (1) and CrO_3-GIC (2) at $-10\ \mu A \cdot cm^{-2}$, DMSO soln.

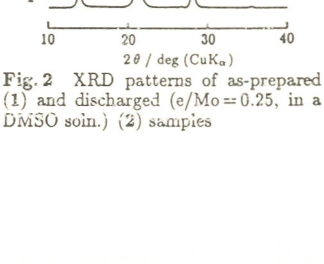


Fig. 2 XRD patterns of as-prepared (1) and discharged (e/Mo = 0.25, in a DMSO soln.) (2) samples

文献

1) M. Kurihara *et al.*, *Denki Kagaku* **59**, 696 (1991)
2) M. Kurihara *et al.*, *ibid.* **60**, 412 (1990)

2H04

ポリアニリンフィブリル中でのアニオンの拡散挙動に関する研究

(京大工) ○河合保典、米沢　晋、金村聖志、竹原善一郎

Diffusion Behavior of Anion in Polyaniline

Yasunori Kawai, Susumu Yonezawa, Kiyoshi Kanamura, Zen-ichiro Takehara (Kyoto Univ.)

1. 目的

近年機器の小型化、ポータブル化に伴ない小型でより高性能な二次電池への要求が高まっている。ポリアニリンを用いたリチウム二次電池は、高エネルギー密度の電池として期待されている。ポリアニリンの電池活物質としての特性は、作製方法や重合条件に影響される。従って、エネルギー密度向上のためには合成条件の最適化が必要である。そこで今回は電解重合時の電流密度の影響について、アニオンの拡散挙動の立場から検討した。

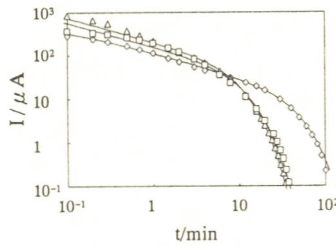
2. 方法

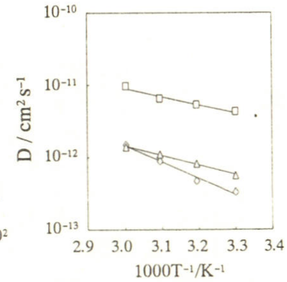
ポリアニリンは 1.0 mol dm^{-3}アニリンを含む 2.0 mol dm^{-3} HBF_4溶液中で定電流電解重合によって作製した。拡散係数の測定はポテンシャルステップ法によって行ない、電解液として 1.0 mol dm^{-3} $LiBF_4$を含むプロピレンカーボネート溶液を用い、対極、及び参照極にはLi金属を用いた。重合生成物の形態の観察は走査型電子顕微鏡を用いて行なった。

3. 結果

得られたポリアニリンはフィブリル状であった。電流密度が減少するに従ってフィブリルの直径は大きくなった。このフィブリル中でのアニオンの拡散を有限円柱拡散で近似し、円柱座標系でのフィックの拡散方程式から理論挙動を求め、それと比較することによって拡散係数を求めた[1]。拡散係数はフィブリルの直径によって変化する傾向が見られた。

文献） 1)K.Kanamura et al., *J.Phys.Chem.* **95** (1991) 7939





Polyaniline polymerized by galvanostatic method at (□) 0.05 mA cm^{-2} (◇) 0.2 mA cm^{-2} (△) 1.0 mA cm^{-2}.

Fig.1 Current-time transients of polyaniline electorodes during the step experiments from 3.8 to 3.7 V vs Li/Li^+ in propylene carbonate containing 1.0 mol dm^{-3} $LiBF_4$ at 303K. Solid curves are caluculated current-time transients. (left side)

Fig.2 Arrhenius plots of diffusion coefficients of anion in the polyaniline. (right side)

受2H05

電池電極反応と電池高性能化のための基礎研究

京都大学工学部　　金村　聖志

Fundamental Studies on Electrode Reactions in Batteries and Development of High Performance Batteries

Kiyoshi Kanamura, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University

電池の果たす役割りは、電子機器のポータブル化に伴なって重要になりつつある。また、エネルギー問題や環境問題と関連して、電池を用いた省電力システムの構築、電池を用いた電気自動車の開発による環境汚染の低減等、電池は未来社会の中で新たな役割りを果たす可能性を秘めている。これらの期待にこたえるには、高性能電池が、開発されなければならない。

電池内での反応は、通常の電気化学反応と同じであるが、一定の容器内に多くのエネルギーを注入しようとすると、様々な問題が生じてくる。これらを解決し優れた電池を開発するためには電池に適合した材料開発や、材料開発を進めるための指針を得ることが重要である。そこで、我々の研究室では一貫してこのような立場から電池に関する研究を行なってきたが、本発表では、私自信が関連した鉛電池、リチウム電池、高温固体型燃料電池に関する研究を紹介する。

(1)鉛蓄電池の電極反応モデル

鉛蓄電池の充放電反応には、絶縁性の硫酸鉛と電子伝導性を有する二酸化鉛あるいは鉛が関連している。放電生成物である硫酸鉛は電極としては機能しない物質である。したがって、充放電時に二酸化鉛あるいは鉛が電極として機能する必然性がある。また、充放電に伴なって硫酸鉛と二酸化鉛あるいは鉛の量が変化する。これらの因子が電池の性能に影響していると思われる。正極および負極の放電反応に関して回転リング・ディスク電極を用いて実験を行なうと、放電時には電極表面の鉛イオンの濃度が上昇し、二酸化鉛や鉛が溶出する。そして、硫酸イオンと反応し硫酸鉛として電極表面に析出する。溶解析出機構と呼ばれるものである。一方、充電反応を調べてみると飽和濃度以上の鉛イオンは観測されない。しかし、充電が終了すれば硫酸鉛は明らかに二酸化鉛あるいは鉛に変化している。充電反応に必要なものはイオンの流れと電子の流れである。この両者を十分に満足することができる箇所は、硫酸鉛と二酸化鉛あるいは鉛との界面領域であり、これを反応サイトと仮定してモデルを構築した。電位走査法により電流電位曲線を測定し比較したところモデルが有効であることがわかった。このモデルを用いることによって、二酸化鉛あるいは鉛と硫酸鉛の距離がどの程度離れると充電できなくなるか、あるいは粒子の大きさがどの程度になると充電速度が低下するかなどの予測を行なうことができる。

鉛蓄電池を過放電すると電池性能が極端に落ちることが知られている。この原因の一つに活物質とそれを支える集電体（グリッド）との界面部分の挙動が問題であることが言われている。硫酸鉛はこのような鉛電池の劣化に関連している。電子顕微鏡により注意深く観察すると、過放電によって生成した硫酸鉛はグリッドと活物質を仕切るように緻密に生成し上記の反応モデルから考えてもこのような硫酸鉛を充電することは非常に困難である。放電時にこのような硫酸鉛が残存していると抵抗層となり電池の放電を妨げることになる。より高性能鉛電池を開発するためには、界面部の改良が必要である。

(2)リチウム二次電池正極活物質内でのイオンの拡散

リチウム二次電池の正極活物質の多くは、活物質内あるいはからのイオンの挿入・脱離によって充放電が進行するため、固体内でのイオンの移動が生じ、高電流密度での充放電特性に対して影響を及ぼす。また、固体の物性変化を知るためにも活物質内でのイオンの動きを知ることは重要である。そこで、TiO_2やMoS_2等の無機化合物及びポリアセチレンやポリアニリン等の導電性ポリマーに関して、精密な拡散定数の測定を行なった。粉末や繊維状の物質を用いる場合、どの活物質についても共通に言えることであるが、拡散パスを明確に定義する必要がある。そこで、無機化合物の場合にはスッパタリングや化学気相成長法を用いて薄膜を作製し電極として用い測定を行なった。この場合、膜厚を拡散パスとして定義することができる。一方、導電性ポリマーの場合には、その微視的な構造がフィブリルと呼ばれる円柱状の形状をしていることから円柱座標系の拡散を議論することにより明確な拡散定数を求めた。また、測定時間に関してもよく用いられる短い時間内で成立する半無限拡散近似ではなく、すべての時間領域で成立する有限拡散近似を用いることにより活物質内部でのイオンの拡散に関する測定を行なった。これらの測定結果より、充放電に伴ない構造変化や電子状態の変化が起こることが分かった。また、拡散以外の因子が影響を及ぼしたり単純な拡散方程式では説明することができない挙動を示す場合も観察された。無機化合物の拡散定数は導電性ポリマーのそれに比較して2桁程度大きくなっており、拡散定数の観点から無機化合物の方が有利であるように思われた。しかし、実際の電池ではこれに粒子の大きさ（拡散パスの長さ）が加わり抵抗となる。これらの結果は、活物質の設計に指針を与えるものである。

(3)鉄系酸化物を用いたリチウム二次電池正極活物質の開発

リチウム二次電池の正極材料として、種々の化合物が提案されているが、安価で安全性の高い鉄系の化合物に関する報告は多くない。通常の鉄の酸化物では充放電に対する可逆性が低い。可逆性向上のためにはイオンの出入りの容易な層構造を有する物質が適している。このような化合物としてFeOOHがあるが、十分な充放電特性が得られない。そこで、FeOClと塩基性の有機物質とのインターカレーション化合物を用い、FeOCl内のCl^-をOH^-にイオン置換してFeOOHを合成したところ十分な充放電特性が得られることが分かった。このようにして作製されたFeOOHは通常方法により合成されたFeOOHと異なり結晶性が低く、その構造内に有機物質を含んでいる。放電容量は200 mA h g^{-1}以上であり、今後合成条件を詳細に検討し放電容量の向上を目指している。また、OH^-以外のイオンとの置換体を合成し充放電特性を検討した結果$C_2H_5O^-$や$C_3H_7O^-$を用いた場合に特異な挙動示すことが分かった。

(4)高温固体型燃料電池内での温度および応力分布

高温で作動する安定化ジルコニアを用いた燃料電池は、より優れた発電方式として期待されている。しかし、実用化のためには今後さらに要素材料の検討を進めなければならない。その際にセルの機械的安定性を確保する上で電池内に発生す応力分布を予測しておくことは重要である。温度分布に影響する因子として種々の電気化学パラメーターが考えられるが、高温で作動するため電極反応のエントロピー変化によるものが大きな割合を占める。特に、電気化学系では、カソードとアノードに別れて反応が生じるためこの点を考慮しなければならない。そこで、熱起電力の測定から両極でのエントロピー項による発熱量を計算し、これらの値を用いて有限要素法により温度分布および応力分布の計算を行なった。特に、電解質の厚みがどのように影響がするかについて検討を行ない、電解質の厚みが若干増加するだけで熱応力がかなり緩和されることが分かった。

2H07 **リチウム二次電池用電解液の酸化分解反応の*in-situ* FTIRによる解析**

（京大工）○鳥山　重隆、金村　聖志、竹原　善一郎

An *in-situ* FTIR Study on Anodic Oxidation of Electrolyte for Lithium Batteries

Shigetaka Toriyama, Kiyoshi Kanamura, Zen-ichiro Takehara (Kyoto Univ.)

1.目的

4V 級の正極活物質を用いたリチウム二次電池の商業化にあたり、充電時における電解液の安定性が問われるようになってきている。すなわち高酸化状態における電解液の分解の抑制、もしくは分解が生じても安定した充放電サイクルが得られるような工夫をしなければない。そのためには、電解液が高酸化状態でどのような挙動をとるのかを調べる必要がある。そこで本研究では、*in-situ* FTIR 法により検討した。

2.方法

電解液には非水系溶媒としてよく用いられるプロピレンカーボネート (PC) に$LiClO_4$もしくは$LiBF_4$を支持塩とし1.0 mol dm^{-3}で溶かしたものを用いた。作用極にはPt もしくはNi を用い、対極にはPt もしくはNi 線、参照極にはLi を用いた。

窓材にはCaF_2（透過領域：4000 - 1100 cm^{-1}）を用いた。FTIR の分解能は8 cm^{-1}、積算回数は150 回で行なった。測定は電位を200 mV ずつステップしながら行なった。スペクトルは差スペクトルの形で得、リファレンススペクトルは測定電位の200 mV 前のものを用いた。

3.結果

作用極にPt 、電解液に$LiBF_4$ /PCを用いたときの結果をFig.1 に示す。約4.8 V (vs. Li/Li$^+$) から溶媒の分解が起こることがわかる。この分解種は1690 cm^{-1} がC=O 、1490 cm^{-1} が $-CH_2-$ 、1260 cm^{-1} がC-O-C によるものと考えられ、C=O がPC (1800 cm^{-1}) のものと比べて低波数側にシフトしていることからPC の環構造が破れて鎖状になっていると考えられる。

次に作用極にNi 、電解液に$LiBF_4$/PC を用いたときの結果をFig.2 に示す。Pt の時と異なり、4.2 V (vs. Li/Li$^+$) から変化を生じる。1740 cm^{-1} 、1420 cm^{-1} 、1230 cm^{-1} のピークはそれぞれC=O 、$-CH_2-$ 、C-O-C によるものである。またこの系の場合5.0 V (vs. Li/Li$^+$) 過ぎから新たなピークが観測され、これらのピークは上記のPt の時の生成物と一致した。このことからNi 上でPC は２段階で分解すると考えられる。

以上からPt とNi との電極触媒性の違いによりPC の分解反応に差が生じることがわかった。リチウム二次電池の正極活物質に関しても電極の触媒作用により電解液の分解電位が変化することが推測される。

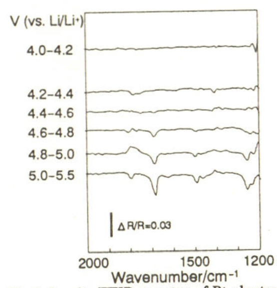


Fig.1 *In-situ* FTIR spectra of Pt electrode in 1.0M $LiBF_4$/PC at several potentials (vs. Li/Li$^+$).

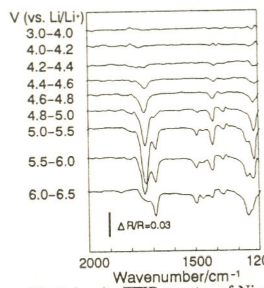


Fig.2 *In-situ* FTIR spectra of Ni electrode in 1.0M $LiBF_4$/PC at several potentials (vs.Li/Li$^+$).

2H08 **リチウム表面層のリチウム析出形態への影響**

松下電池工業㈱　技術研究所　　森垣健一、寺岡孝浩、小林茂雄、太田　璋

Effect of Lithium Surface on Lithium Electrodeposition

K.Morigaki, T.Teraoka, S.Kobayashi, A.Ohta (Technology Laboratory, Matushita Battery Industrial Co.,Ltd)

１．目的

リチウム金属を負極活物質として用いるリチウム二次電池は，次世代の二次電池として期待されているが，充電時にリチウムの樹枝状の析出が発生しやすく，充放電効率や安全性などでの課題が残されている。すでに，電解質によるリチウム表面被膜組成の差異が報告されている[1]ことから，本報告ではリチウムの表面状態と析出形態の関係に着目し，各種電解質を用いた場合の充放電サイクル後のリチウムの表面状態の解析を中心に行い，さらにリチウムの析出形態への影響について検討を行った。

２．方法

使用した電解液は$LiClO_4$，$LiPF_6$，$LiBF_4$，$LiCF_3SO_3$のそれぞれEC＋DME(1:1) 混合溶液で，濃度は1mol/ℓとした。各電解液中の水分量は50ppm 以下のものを用いた。リチウム表面状態の観察実験には，MnO_2を正極活物質として，コイン型電池(2016ｻｲｽﾞ) を用いて、XPS分析を行った。　一方，リチウムの析出形態の観察実験には，ドライボックス内でガラス製モデルセル（Li／電解液／Li）を用いて，ビデオマイクロスコープ(500倍)で in situ観察を行った。

３．結果および考察

各電解質を用いた電池を，初期放電後，充放電サイクル（10ｻｲｸﾙ）後にそれぞれ分解し，溶媒で負極リチウムを洗浄した後，XPSの分析を行った。結果の一部をFig.1.に示しているが，充電後にもリチウムの表面にはLi_2CO_3を主体とする表面層が形成されていることが明らかとなったが，$LiBF_4$を用いた場合のみLi_2CO_3がほとんど形成されず，リチウムが侵食された状態になっていることが明らかとなった。さらに，フッ化物系の電解質ではリチウム表面にLiFが生成し，充放電後の状態では電解質によるP，Bなども検出された。また，ガラスセルを用いた in situ観察は、電流密度2mA/cm²で1mAh／cm²放電した後、電流密度1mA/cm²で1mAh/ cm²充電し，リチウムへの析出状態を観察した。$LiPF_6$，$LiBF_4$を用いた場合には、表面の一部に非常に成長の著しい活性部が形成され、樹枝状の析出が観察された。$LiClO_4$などでは、針状ではあるがリチウム表面に比較的均一な成長が見られた。電解質の侵食作用の差異が，リチウムの析出形態に影響していると考えられる。

４．文献

1)田村、金村、竹原　第３２回電池討論会要旨集,233(1991)

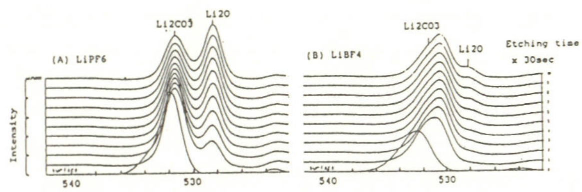


Fig.1.　XPS spectra of O 1s level of lithium surface after charging .
(A): LiPF6/EC+DME ,(B): LiBF4/ EC+DME

2H09

リチウム二次電池用電解液としての有機シリコン系電解液

日本電信電話（株）・境界領域研究所　　○杉原茂雄，柴田昌司，荒川正泰，鳶島真一，市村雅弘，山木準一

Organic silicon electrolyte solution for secondary lithium batteries

S.Sugihara, M.Shibata, M.Arakawa, S.Tobishima, M.Ichimura, J.Yamaki (NTT Interdisciplinary Research Laboratories)

１．はじめに

リチウム二次電池の安全性および高電圧特性の向上を図るため、難燃性および高電圧系電解液として有機シリコン系電解液を合成し、特性を評価した。

２．実験方法

有機シリコン溶媒（19種）に支持電解質$LiAsF_6$または$LiClO_4$を最大1mol/lの濃度に溶かして電解液とした。この電解液について導電率、引火点を測定し、Li／SUS から成る試験セルに電解液を注入して－１～４Ｖの電圧範囲で充放電サイクルを行い、充放電効率を求めた。　さらにある電解液溶媒についてはＭＯ法によりイオン化ポテンシャルを求めた。

３．実験結果

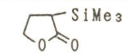
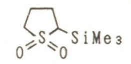
検討した電解液の種類と導電率および引火点を表に示す。

導電率　　有機シリコン系溶媒の電解質溶解性は炭化水素系有機溶媒に比べて一般に低く、イオン導電率も10^{-4}～10^{-3} S/cm の範囲にあり、実用電解液と比較すると約１桁低い。

引火点　　2-ＭｅＴＨＦ、ＤＭＥ等のエーテル類を含む電解液の引火点は室温より低いが、鎖状有機シリコン溶媒は室温以上の引火点を有し、誘電率の高い環状有機シリコン溶媒の中には１００℃を越える引火点を有するものもある。相当する炭化水素系溶媒の引火点と比較すると、表に示すように低粘度溶媒についてはトリメチルシリル化により引火点が上昇するが、環状極性溶媒については逆に低下している。これらの極性溶媒は大きなファンデルワールス力が働いていたのが、トリメチルシリル基の導入によりそれが弱められたためと考えている。

充放電効率　　電圧範囲－１～４Ｖでサイクルした時の充放電効率を表に示す。９０％以上の充放電効率を示すものもあれば、全くサイクルできないものもある。ただし低い効率の溶媒も混合溶媒とすることにより充放電効率が改善されることが期待できる。　単独溶媒について言えばトリメチルシリル基を持つ酢酸エステル類ではＳｉ－Ｏ結合を１個持つものは高い充放電効率を示し、同じＳｉ－Ｏ結合を２個以上持つものはやや低く、Ｓｉ－Ｃ結合を持つものは低いことがわかる。またトリメチルシリル基を持つヘテロ環化合物は概して低く、電解質または水分によって分解・重合し、不安定なものが多かった。

表．有機シリコン系電解液の特性（支持電解質$LiAsF_6$）

電解液溶媒		導電率 mS/cm	引火点（℃）		充放電効率（％）
			シリコン系	CHO系	
低粘度溶媒	$CH_3COOSiMe_3$	1.50	4	－９	８３
	$(CH_3COO)_2SiMe_2$	1.01	６２	５９	４７
	Me_3SiCH_2COOEt	1.56	３５	７	５
	$(EtO)_4Si$	0.08	４６	－	９１
	$Me_3SiCH_2OCOCH_3$	0.79	４８	１	３６
環状極性溶媒		1.11	２４	９８	２８
		0.08	１３３	１６６	１２

2H10

炭酸プロピレン混合溶媒を電解液とするリチウム電池

東京工芸大学工学部　佐々木幸夫、○後藤慎一、森　貴一

Application to Lithium Batteries of Propylene Carbonate Mixtures

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

１．目的　炭酸プロピレンと炭酸ジエチルの混合比の異なる各溶媒用いた電解液の特性を電解質の種類、濃度および導電率から検討し、各種電解液を使用したリチウム電池の評価をエネルギー密度および充放電効率から行った。

２．方法　炭酸ジエチル（ＤＥＣ）は市販特級品をそのまま用いたが、炭酸プロピレン（ＰＣ）としては少量のp-トルエンスルホン酸とモレキュラシーブス４Ａを加えて、デシケータ中で一昼夜放置した後２回減圧蒸留したものを使用した。ＰＣとＤＥＣの水分含有量を電量滴定方式Karl Fisher水分計で測定したところ、いずれも50ppm以下であった。電解質として、$LiPF_6$は市販特級品をそのまま使用したが、$LiClO_4$と$LiCF_3SO_3$は市販品を40℃で48時間減圧乾燥してから使用した。導電率の測定には温度表示型の伝導度計（東亜電波工業CM-60S）を用い、セルとしては白金黒を除いたCGT-511Bを使用した。また、電位測定のセルとしてglass filter（GA-100）をセパレータとする円形セルを用いて、負極にはリチウム箔を正極には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％）と一緒によく練り合わせてフィルム状にした後、室温で一昼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[1]の方法によった。

３．結果　図１に１mol／dm^3の$LiPF_6$、$LiClO_4$及び$LiCF_3SO_3$の３種類の電解質に対する25℃でのＰＣのモル分率（X_{PC}）とモル導電率（λ）の関係を示す。いずれの電解質においてもλは粘性の高くなるX_{PC}の増加とともに大きくなり、あるX_{PC}で最大値を有する曲線を描く。そして、最大値を示すX_{PC}は電解質の種類によって相違が認められた。粘性が増加してゆくにもかかわらずλが増してゆくのは、混合溶媒の粘性率の増加よりもむしろ誘電率の増加に伴う電解質の解離増大の方がλにより大きく寄与するからだと推定される。次に一例として、25℃においてX_{PC}が0.7に対する負荷電流2.0mA／cm²のときの濃度1mol／dm^3の３種類の電解質による放電曲線（図２）からCut off電圧を2Vとしてエネルギー密度を求めると$LiClO_4$＞$LiCF_3SO_3$＞$LiPF_6$の順でありλの最も大きい$LiPF_6$について最も小さくなった。一方、それぞれの電解質の濃度が1mol／dm^3であるときのλの最大となるX_{PC}の溶液を用いて充放電効率を求めると、電解質間での効率の順序は$LiClO_4$＞$LiPF_6$＞$LiCF_3SO_3$となったが、いずれもその効率は ほぼ50％であった。

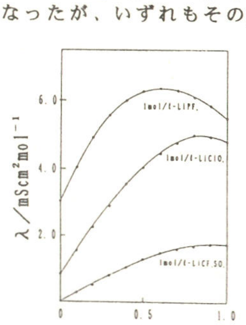


図１

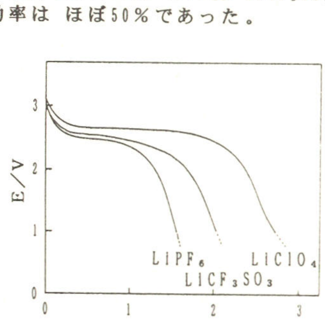


図２

1) V.R.Koch and S.B.Brummer, Electrochimica Acta, 23, 55(1978).

2H11　リチウム二次電池用電極の充放電反応にともなう体積変化

（日本電池㈱）○福永孝夫，寺崎正直，水谷　実，山地正矩

Charge-Discharge Volume Change for Secondary Lithium Electrodes

T. Fukunaga, M. Terasaki, M. Mizutani, M. Yamachi (Japan Storage Battery Co., Ltd.)

1．緒言

４Ｖ級リチウム二次電池として、正極にコバルト酸リチウム $LiCoO_2$、負極にリチウムイオンを吸蔵する炭素材料を使用することが検討されている。この電池系はロッキングチェアとかスウィングタイプと呼ばれ、ホスト・ゲスト作用により正極と負極間をリチウムイオンが移動することにより充放電反応が行われる。従来の電池における電気化学反応と異なり、物質の移動量が少ないために電極の体積変化は少ないと考えられていた。今回、電池設計にあたり、充放電時の電極の体積変化を調べたところ興味深い結果が得られたので報告する。

2．実験方法

正極はコバルト酸リチウムに導電剤と結着剤を混合したものを、アルミニウム網の集電体に圧着した。形状は15×15×0.45mmである。負極は各種炭素材料に結着剤を加え、100meshのステンレス網に包み込んだ。形状は直径12.0mm、厚さ0.4mmである。

上記の電極を作用極とし、対極及び参照電極にリチウム金属を用い、充放電を行って、その時の体積変化を圧力の変化としてロードセルで検出した。電解液には$LiClO_4$を1mol溶解したエチレンカーボネート＋ジエチルカーボネート(1:1)を用いた。

3．結果

Fig.1に試験電極の電位と圧力の変化を示した。正極の$LiCoO_2$は、充電反応即ちリチウムイオンの脱離により、直線的に圧力が増加し、放電反応によるリチウムイオンの挿入では直線的に圧力が減少した。圧力変化は通電電気量に比例しており、電流密度を変化させても、その圧力変化の傾向は変わらなかった。この圧力変化は$LiCoO_2$のリチウムイオンの脱離・挿入による(003)面の層間隔の変化によるものと考えられる。

一方、負極の炭素はリチウムイオンの挿入により、圧力が増加し、脱離により減少した。$LiCoO_2$を正極に、炭素を負極に用いた二次電池は、充電により正極と負極は共に膨張する。

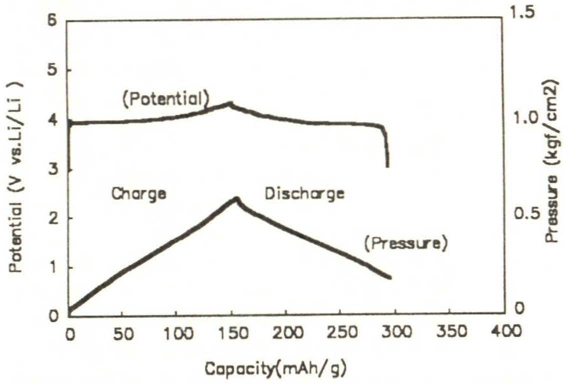


Fig.1 Pressure and potential change during charge-discharge of LiCoO2/Li at of 1mA/cm2 in 1.0M LiClO4/EC+DEC(1:1).

2H12　無水銀アルカリ乾電池用有機防食剤

°杉原　佐知子、芳澤　浩司、新田　芳明、三浦　晃、太田　璋　（松下電池工業㈱　技術本部　技術研究所）

Organic Inhibitors for Alkaline-Manganese Batteries

S. Sugihara, H. Yoshizawa, Y. Nitta, A. Miura and A. Ohta (Technorogy Labolatory, Matsushita Battery Ind. Co., Ltd.)

1．　目的

本研究では、アルカリ乾電池の無水銀化技術の一環として有機防食剤に着目する中で、フッ化炭素系ポリエチレンオキサイド（以下ＰＯＥと示す）界面活性剤が有効であることを見出し、さらにその作用機構の解析を行った。

2．　実験方法

（２－１）　有機防食剤の亜鉛負極への添加方法

アルカリ電解液とゲル化剤を混合し、有機防食剤を所定濃度添加混合後、亜鉛合金粉末を投入混合し、亜鉛負極とした。

（２－２）　防食性評価方法

単３型アルカリ乾電池を試作し、部分放電（１Ω、２２分間連続放電）後、開口し、６０℃での水素ガス発生量を測定することにより評価した。

3．　結果

表１に各種有機防食剤を添加したときの水素ガス発生量を指数表示（無添加を１００％とする）で示す。表１より、フッ化炭素系ＰＯＥ界面活性剤（ＰＯＥ重合度＝４５）が防食に有効であることがわかる。また、図１にこのフッ化炭素系ＰＯＥ界面活性剤（ＰＯＥ重合度＝４５）を添加した単３型電池の放電特性を示す。図１より、この界面活性剤を添加した方が、界面活性剤無添加品より放電持続時間が長いことがわかる。

これらの結果から作用機構を推察すると、添加した界面活性剤が亜鉛表面に吸着し被膜を形成することにより、亜鉛の腐食を抑制し、さらに放電時の亜鉛の不働態化を抑制していることが考えられる。これらの作用機構解析を、ＸＰＳによる界面活性剤の亜鉛表面への吸着の確認、交流インピーダンス測定による電荷移動抵抗の増加の確認、アノード分極挙動測定とＳＥＭ写真による亜鉛表面状態の確認により行った。

表１　　有機防食剤添加と水素ガス発生量の関係

有機防食剤（フッ化炭素系界面活性剤）	水素ガス発生量指数表示（％）
無添加	１００
フッ化炭素系ＰＯＥ（ＰＯＥ重合度４５）	６８
フッ化炭素系ＰＯＥ（ＰＯＥ重合度５）	１０３
フッ化炭素系スルホン酸塩	１２４
フッ化炭素系第４級アンモニウム塩	１５０

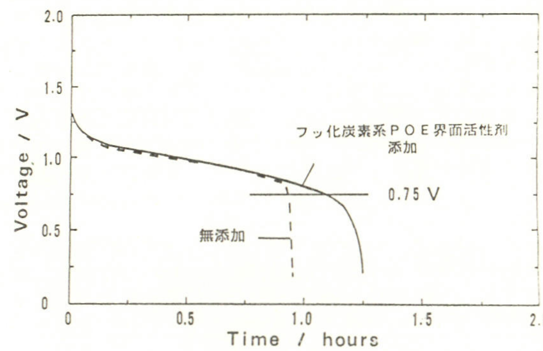


図１　　単３型電池の放電特性　（１Ω連続放電、２０℃）

2H13 電気二重層コンデンサ用固体活性炭電極の電気化学特性

（ＮＥＣ基礎研、回路部品（事）*）　○吉備ゆかり、田渕順次、斉藤貴之*、越智　篤

Electrochemical Characterisitics of Activated Carbon/Carbon Composite Electrodes

Y.Kibi, J.Tabuchi, T.Saito*, 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を開発した[1), 2)]。電気二重層コンデンサの等価回路モデルを考察するために、三電極セルを用いて固体活性炭電極の電極特性を調べた。

２．方法　フェノール系活性炭粉末とフェノール樹脂粉末を重量比で70/30の割合で混合した粉末を金型成型した後、窒素雰囲気下で900℃の温度で2時間熱処理し、活性炭／カーボン複合体である固体活性炭を得た。電極特性について、電解液に30wt%硫酸水溶液、作用電極に直径5.4mm、厚み0.3～2mmに切り出した固体活性炭、対極に75×50×6mm^{3}の固体活性炭、参照電極としてHg/Hg_2SO_4を用い、サイクリックボルタングラム及び交流インピーダンスを測定した。固体活性炭の容量をサイクリックボルタングラムの電流と、コール・コールプロットからそれぞれ求めた。直流法による容量を固体活性炭を±0.4V(vs Hg/Hg_2SO_4)でそれぞれ2時間定電圧充電し、1mAで0Vまで定電流放電を行った際の放電時間から求めた。

３．結果　固体活性炭電極のサイクリックボルタングラムを図1に示す。+0.4V付近でアノード電流が増加するが、これは固体活性炭の表面官能基や電解液中の溶存酸素等の影響で酸化電流が流れるためであると考えられる。電位掃引速度ｖを増加させると、0V(vs Hg/Hg_2SO_4)におけるアノード電流i_aは図2のようにｖの1/2乗に比例した。図2にNicholsonの式を適用すると拡散係数を求めることができ、これは固体活性炭電極内部のサブミクロンの細孔におけるイオンの拡散係数であると考えられる。固体活性炭電極のコール・コールプロットは図3のようになった。Randles型の等価回路を仮定すると、高周波数側で現れた傾き45度の直線はイオンの拡散律速過程であると考えられる。さらに低周波数側では容量成分が支配的になるため傾き90度の直線部が現れ、この領域から求めた限界容量は208F/cm^{3}となった。この値はサイクリックボルタングラムから求めた微分容量213F/cm^{3}とよく一致し、直流法から求めた容量280F/cm^{3}ともほぼ一致した。さらに図3においてバイアス電圧+0.4Vの場合、低周波数側の直線部の傾きが90度より小さくなるが、これは図1で示したような酸化電流のためであると推測される。このように固体活性炭は多孔性の分極性電極であるが、その電極/電解液界面の挙動を代表的なRandles型の等価回路モデルで説明できることがわかった。

1)2) 田渕他，1991年電気化学秋季大会講演要旨集，p135～6(1991)

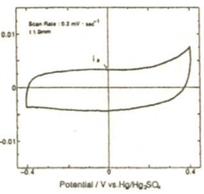


図1 固体活性炭の サイクリックボルタングラム

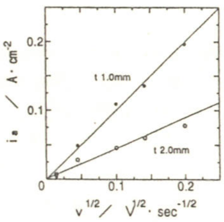


図2 i_aの電位掃引速度依存性

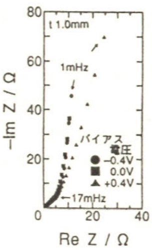


図3 固体活性炭のコール・コールプロット

2H14 アルミ電解コンデンサ用γ－ブチロラクトン系電解液の電気伝導度

（三菱油化、筑波総合研究所）　○宇恵　誠、佐藤智洋、武田政幸

Electrical Conductance of γ-Butyrolactone-Based Electrolytes for Aluminium Electrolytic Capacitors

○ M. Ue, T. Sato, M. Takeda (Tsukuba Research Centre, Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.)

１．目的

近年、γ－ブチロラクトン溶媒にカルボン酸の四級アンモニウム塩を溶解した電気伝導度の高い有機電解液が低インピーダンス、長寿命のアルミ電解コンデンサに駆動用電解液として使用されている。そこで、溶質のカチオン成分である四級アンモニウムイオンのアルキル基の構造を変化させた時の電解液の電気伝導度に及ぼす影響を調べた。

２．方法

マレイン酸、フタル酸および安息香酸をアニオン成分とし、炭素数２以下のアルキル基を有する四級アンモニウムイオンをカチオン成分とする塩を合成した[1)]。この塩をγ－ブチロラクトン溶媒に溶解し、低水分化 (<500ppm)することにより電解液を調製し、その電気伝導度を測定した。

３．結果

Table1に溶質濃度 1 mol/dm^{3}における電気伝導度を示したが、カルボン酸の四級アンモニウム塩は四級アンモニウムイオン中の炭素数が少ないほどγ－ブチロラクトン溶媒に対する溶解性が悪かった。また、四級アンモニウムイオン中の炭素数が少ないほど、高濃度になるに連れイオン解離が妨げられ、特に酸性の弱い安息香酸系でそれが顕著に現れた (Fig. 1)。これは、四級アンモニウムイオン中のアルキル基が小さいほど窒素原子上の正電荷を遮蔽する効果が小さく、アニオンとの静電的相互作用が強くなるからと考えられる。

1) S. Mori, K. Ida and M. Ue, *U.S. Patent*, 4892944 (1990)

Table 1. Electrical conductance of quaternary ammonium carboxylate/γ-butyrolactone electrolytes

Cation ＼ Anion	Maleate$^-$	Phthalate$^-$	Benzoate$^-$
NMe_4^+	insol.	10.09	insol.
NMe_3Et^+	12.86	10.43	insol.
$NMe_2Et_2^+$	13.70	10.80	6.04
$NMeEt_3^+$	13.72	10.68	7.06
NEt_4^+	13.84	10.39	8.28
$(CH_2)_4NMe_2^+$	13.25	10.34	5.92

at 1 mol/dm^3, 25°C; in mS/cm.

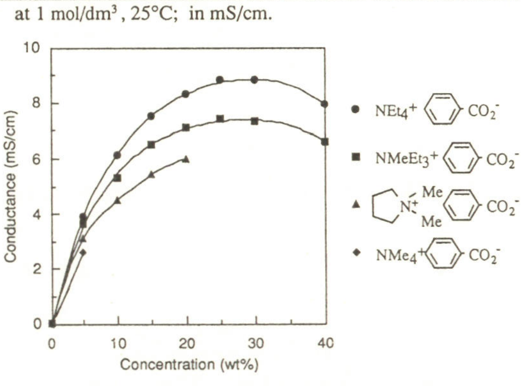


Fig. 1. Concentration dependence of electrical conductance of quaternary ammonium benzoate/γ-butyrolactone electrolytes

2H17 **高濃度 $ZnBr_2$-$CaBr_2$系水溶液のX線構造解析**

(神戸大工) ○梶並昭彦,川東佐太志,出来成人,金治幸雄

X-ray Structural Analysis of Concentrated $ZnBr_2$-$CaBr_2$ aqueous solution

A.Kajinami,S.Kawahigashi,S.Deki,Y.Kanaji (Kobe Univ.)

1.目的　我々は多成分系濃厚電解質水溶液の構造の組成変化について研究を行い、各ｲｵﾝのｲｵﾝおよび水との相互作用の差を明らかにしてきた。今回は$ZnBr_2 \cdot 6H_2O$-$CaBr_2 \cdot 6H_2O$系について、X線回折測定をおこない,Zn^{2+}およびCa^{2+}のBr^-および水分子との相互作用の差について検討を行った。また物性測定(密度等)およびBrの実験室EXAFS測定も行い結果の比較,検討を行った。

2.方法　試料溶液は$ZnBr_2 \cdot 6H_2O$と$CaBr_2 \cdot 6H_2O$を$ZnBr_2 \cdot 6H_2O$のモル分率が 1.0,0.75,0.50,0.25,0.0 (それぞれZn6,MIX1,MIX2,MIX3,Ca6と示す)となるよう調製した。X線回折測定は水平型X線回折装置(MoKα線)により測定角度$1° \leqq \theta \leqq 65°$の範囲で試料温度を 40±0.1°Cに保温しておこない,fixed count法にて10万ｶｳﾝﾄを積算し回折強度をもとめた。得られた強度ﾃﾞｰﾀから通常の計算により動径分布関数D(r)を求めた。[1]

3.結果　Fig.1に示差動径分布関数$D(r)-4\pi r^2\rho_0$の組成変化を示した.

Zn6の2.4Å付近の第一ピークはZn-Br間の相関に起因すると思われる。またこのピークにはZn-水(Zn-W)間の相関(2.2Å付近)も含まれていると考えられる。Br-Br間相関に起因すると思われる第二ピークが第一ピークの約$\sqrt{(8/3)}$倍の4Å付近に現れていることからZn^{2+}はBr^-と四面体構造をとる事が推測される。またZn-W間距離(2.2Å)の約$\sqrt{2}$倍の3.1Å付近にｼｮﾙﾀﾞｰがみられることから八面体構造を持つZn^{2+}ｱｸｱｲｵﾝの存在も推測される。

Ca6の2.4Å付近の第一ピークはCa-Wの相関に起因すると考えられる。この距離の$\sqrt{2}$倍の位置の3.4Å付近にW-W間の相関と考えらピークが存在していることから,八面体構造を持つCa^{2+}ｱｸｱｲｵﾝの存在が推測される。また3Å付近のｼｮﾙﾀﾞｰにはCa-Br間,Br-W間などの相関が含まれていると考えられる。

混合系においては第一ピークがZnのﾓﾙ分率の減少とともに長距離側へ若干シフトしたが,MIX1およびMIX2はZn6とほとんど同様な形状となった。またMIX3においては形状が変わり,3.3Å付近に新たなピークが生じた。

これはZn^{2+}はCa^{2+}よりBr^-との相関が大きいので,Zn^{2+}とBr^-の比が1:4以下であるMIX1,MIX2では,$[ZnBr_4]^{2-}$の存在が支配的で溶液構造があまり変化しなかったのではないかと思われる。またMIX3ではBr^-が過剰に存在しﾌﾘｰなBr^-多くなり,Br-W間の相関が3.3Å付近に現れたのではないかと考えている。

現在BrのEXAFS測定ﾃﾞｰﾀおよび物性ﾃﾞｰﾀとあわせて溶液構造のより詳細な検討を行っている。

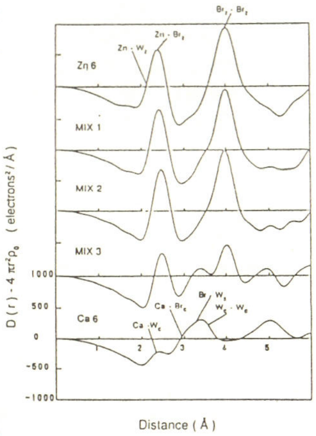


Fig. 1
Differential radial distribution function for $ZnBr_2 \cdot 6H_2O$ - $CaBr_2 \cdot 6H_2O$ system.

文献(1)H.Levy,M.Danford and A.Narten,ORNL-3690,(1966)

2H18 **溶融ＬｉＩ－ＣｓＩ系の電気伝導度とＬｉ－７ＮＭＲ**

（北大理、北大工[‡]）　○村木太郎、中村義男、下川繁三[‡]

Electrical Conductivity and Li-7 NMR of the Molten LiI-CsI System

○T. Muraki, Y. Nakamura, S. Shimokawa (Hokkaido Univ.)

１．目的

ＬｉＩ－ＣｓＩ系は、構成するイオン半径の大きな違い(Li^+：０.６０Å，Cs^+：１.６９Å，I^-：２.１６Å）のため、溶融状態でのイオンの挙動に興味がもたれる。本研究では、構成イオンの動きを知るために、電気伝導度とＮＭＲの温度及び組成依存性の測定を行った。

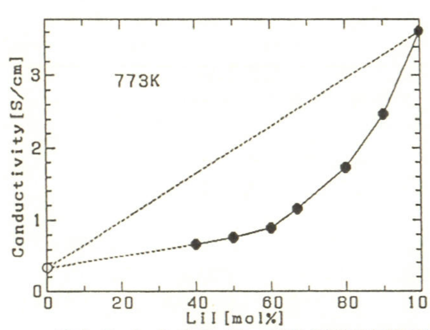
２．方法

試料は、ＬｉＩに組成比を変えてＣｓＩを加えて調製した。電気伝導度測定には、タングステン線を電極とするパイレックス製セルを用い、アルゴンと共に試料を封入した。セル定数（３００～６００cm^{-1}）は、０.１Ｎ ＫＣｌ水溶液を用いて決定した。電気伝導度は、電気炉内で試料の融点付近から約８７３Ｋの温度範囲で交流ブリッジ（１ｋＨｚ）を用いて測定した。ＮＭＲ測定には、ＢＲＵＫＥＲ-ＣＸＰ分光器を用い、Ｌｉ-７核(共鳴周波数：１４.８６ＭＨｚ）のスピン-格子緩和時間（T_1）の測定には、(π-τ-π/２）法を用いた。拡散係数は、定常磁場勾配下でスピン-エコー法を用いて測定した。

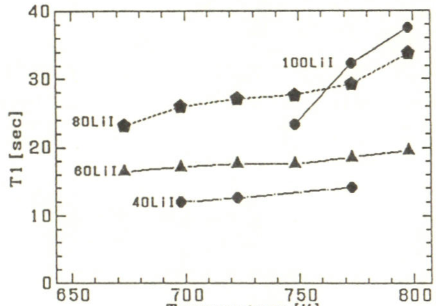
３．結果

Ｆｉｇ.１には、７７３Ｋにおける電気伝導度の組成依存性を示した。この系の電気伝導度は、加成則から大きく負にずれた。Ｆｉｇ.２には、Ｌｉ-７核のT_1の組成及び温度依存性を示した。T_1の値は、ＬｉＩの添加及び温度上昇により増大した。

以上の電気伝導度とＮＭＲの結果から、イオンの挙動について検討を加える。またＮＭＲを用いたLi^+イオンの拡散係数の測定結果についても報告する。



Ｆｉｇ.１　ＬｉＩ－ＣｓＩ系の電気伝導度



Ｆｉｇ.２　ＬｉＩ－ＣｓＩ系の
Ｌｉ－７のスピン-格子緩和時間

2H19　$Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-Al_2O_3$混合物の共融点付近での導電率

○ 新関良夫＊，仁科辰夫＊＊，内田　勇＊＊　（＊東北工業大学・＊＊東北大学）

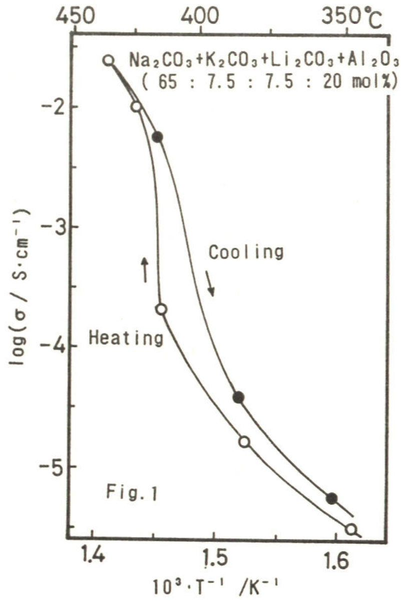
Conductivities of Sintered Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-Al_2O_3 Mixtures in the Vicinity of the Eutectic Point

○ Y.Niizeki＊，T.Nishina＊＊，I.Uchida＊＊　（＊Tohoku Inst.of Tech.・＊＊Tohoku Univ.）

［目的］　3種のLi,Na,K炭酸塩とAl_2O_3のある混合比の粉末焼結体が，この炭酸塩3成分系の共融点(393℃)より高い400～470℃でも固形を保ち，10^{-3}～10^{-2}S･cm^{-1}台の高導電率を示したので，共融点付近での導電率の温度依存性を調べ，CO_2濃淡電池の試作をした。

［方法］　市販特級試薬のLi_2CO_3，Na_2CO_3およびK_2CO_3から作った三元混合物にAl_2O_3の所定量を混合し，その共融点より高い温度で加熱後粉砕した。混合･粉砕には吸湿を避けるため約150℃に加熱した乳鉢(Si_3N_4製)を用いた。この粉末の約0.5gを約4×10^{3}kg･cm^{-2}の圧力で直径1cm，厚さ0.3cmのタブレットに成型し，約470℃付近のCO_2気流中で焼成し，冷却後この焼結体の両面にAu電極を蒸着した。導電率はSolartron FRA で測定した10kHz交流抵抗値より求めた。この焼結体を電解質とするCO_2濃淡電池の電極には，AgやAuの網や蒸着膜を用いた。試料粉末の熱特性は示差熱分析で調べた。

［結果］　Na_2CO_3は最も得やすい炭酸塩の1つで，K_2CO_3のような強い吸湿性がないので，これを多く含む混合物の導電率を主に測定した。アルミナを含むLi,Na,Kの3成分炭酸塩系Na_2CO_3+Li_2CO_3+K_2CO_3+Al_2O_3(65:7.5:7.5:20mol%)の共融点付近での導電率の測定結果の一部をFig.1に示した。導電率は約390℃から増大率が次第に大きくなり，440℃付近で急増し，450℃を越えると増大率はやや減少し始めることが分かる。導電率の増大が著しい390℃付近で，重量曲線には変化はなかったが，示差熱曲線上に吸熱を表す変化が見られた。吸熱変化は炭酸塩混合物の融体の発生を意味し，導電率の増大は固体(未融解炭酸塩およびアルミナ)粒子の表面に分布するこの融体に起因する現象と考えられる。また導電率の急増後でも，降温時の導電率は昇温時より大きく，電極の劣化による導電率の減少や焼結体の形状の変形がなかったことから，この焼結体は共融点以上でも固体状の電解質として応用しうることが分かった。ただし，Li，NaおよびKの炭酸塩の含量や，マトリックスとして働くアルミナの含量を変えると，融体の量やその分布状態が変わり，導電率の増減に著しく影響するので，これらの最適含量は，与えられた作動温度内で固体状を保ち，導電率が最も大きいように決定されることになる。この焼結体を電解質とするCO_2濃淡電池を作動させたところ，理論起電力に近い値が得られたが，さらにガス電極と電解質の接触部分の工夫が必要である。



2H20　常温型溶融塩物性の水分による影響

三菱油化株式会社　筑波総合研究所　○小湊あさを、大場あゆみ、鈴木仁、小山敏之、井田和彦

Effects of Water for Characteristics of Ambient-Temperature Molten Salts

A.Kominato, A.Ohba, H.Suzuki, T.Koyama, K.Ida (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.)

1．目的　$AlCl_3$-ｴﾁﾙﾒﾁﾙｲﾐﾀﾞｿﾞﾘｳﾑｸﾛﾘﾄﾞ(EMIC)系の常温型溶融塩は、室温でイオン性液体であり、電池・電析用の電解液として、電気化学的挙動に興味が持たれている。しかしこの系は水分との反応性が高く、水分の影響により電気化学特性も大きく左右される。そこで溶融塩物性の水分による影響を明確にするために、粘度、電導度、赤外分光法の測定を行った。

2．方法　67mol%$AlCl_3$-33mol%EMIC系に水を0～2重量％添加した際の粘度、電導度、IRを測定した。また、水を1重量％添加した系について、60℃で加熱した時の経時変化を調べた。

測定はすべて室温にて行った。粘度はウベローデ粘度計、電導度はTOA CM-20E、IRはNicolet-510FT-IR（窓材：As_2Se_3、光路長：0．025mm、透過法）で測定した。

3．結果　図1に示したように水を添加するに伴って、粘度の増加と電導度の減少が観測された。この時IRでは3367cm^{-1}、1110cm^{-1}、1089cm^{-1}、702cm^{-1}の各吸収が水を添加するに伴って強度を増した（図2）。また、各吸収を3367cm^{-1}：O－H伸縮、1110cm^{-1}、1089cm^{-1}：O－H変角、702cm^{-1}：Al－O伸縮と帰属した。一方加熱をした系では、粘度は経時的に増加するが、電導度は5時間以降一定となった（図3）。この時IRでは3367cm^{-1}の吸収が減少し、794cm^{-1}の吸収が増加するという変化が認められた。これはAl－OHが、プロトンの脱離によりAl-O-Alに変化した為と推定される（図4）。　尚、プロトンの脱離については^{1}H-NMRからも確認されている。

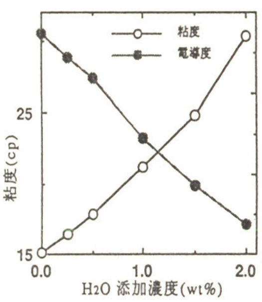


図1．H2O添加量による物性の変化

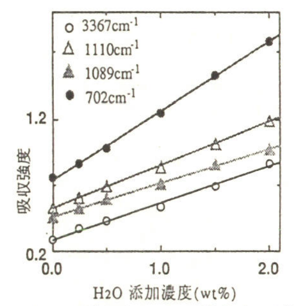


図2．H2O添加量によるIR吸収強度の変化

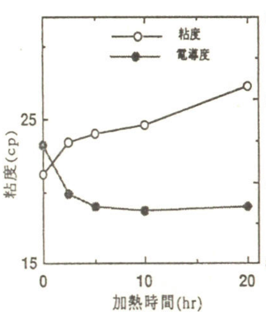


図3．加熱による物性の変化

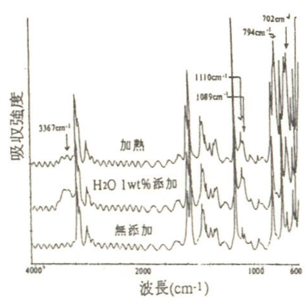


図4．IR吸収強度の変化

2H21　Ｎａ／Ｓｅ（Ⅳ）電池のニッケル集電子の挙動

（九州工大工）　○森玄一郎・松永守央・盛満正嗣・細川邦典

Performance of a nickel current collector in a Na/Se(IV) cell

G. Mori, M. Matsunaga, M. Morimitsu and K. Hosokawa (Kyushu Inst. of Tech.)

1. 目的　ナトリウム－溶融塩電池を電気自動車に適用する場合には、軽量でかつ耐食性と導電性に優れた容器が要求される。本研究では、塩基性の$AlCl_3$-NaCl溶融塩を用いるナトリウム－四塩化セレン電池に用いる容器材料としてニッケルを取り上げ、溶融塩中でのニッケルの電気化学的挙動、塩化ニッケルの溶解度、四塩化セレンを含む溶融塩中の腐食挙動について検討した。また、クロムめっきしたニッケルの挙動についても検討した。

2. 方法　塩化ナトリウムが飽和した$AlCl_3$-NaCl溶融塩（モル比40/60）中でのニッケルの電気化学挙動は、1cm×1cmのニッケル板を用いて180℃で電位走査法により検討した。尚、対極にはおなじ40/60の組成の溶融塩に浸漬したアルミニウムを用いた。また、参照極にはモル比55/45の酸性溶融塩に浸漬したアルミニウムを用い、作用極室とは、ガラス薄膜を用いて分離した。また、塩化ニッケルの塩基性溶融塩への溶解度は、ペレット状の塩化ニッケルを200℃のモル比40/60の溶融塩に一週間浸漬した後、この溶融塩の一部を蒸留水に溶解し、ニッケル濃度を原子吸光法を用いて測定することにより決定した。二塩化クロムなどの他の金属塩化物についても、同様の方法により溶解度を測定した。さらに、四塩化セレンを含む塩基性溶融塩中でのニッケルの腐食挙動を、$AlCl_3$-NaCl-$SeCl_4$溶融塩（モル比33/50/17）にニッケル板を浸漬することにより検討した。なお、クロムめっきしたニッケル板についても同様の方法により腐食挙動を検討した。

3. 結果　電位走査法による結果から、塩基性の$AlCl_3$-NaCl溶融塩中では、ニッケルはアノード分極により不働態化することが確認された。したがって、ナトリウム－四塩化セレン電池では、塩基性の溶融塩中でニッケルが四塩化セレンにより酸化されても、固相の塩化ニッケル皮膜が保護膜として機能し、腐食の進行を妨げると期待される。しかし、溶融塩中への塩化ニッケルの溶解度が極めて低い場合にのみこの機能は有効に作用すると考えられる。そこで、溶融塩中での塩化ニッケルの溶解度を測定した。Table 1に各種金属塩化物の溶解度の測定結果を示した。この結果は、塩基性溶融塩中での塩化ニッケルの溶解度が極めて低いことを示した。またニッケル板の$AlCl_3$-NaCl-$SeCl_4$溶融塩中での腐食試験の結果も、ニッケルの腐食量が少ないことを示したことから、ナトリウム－四塩化セレン電池の容器材料としてニッケルが利用できる可能性が示唆されたと考えられる。

Table 1 Solubility of several metal chlorides in $AlCl_3$-NaCl melt(40/60)

	solubility (gram/gram-melt)
$CrCl_2$	2.07×10^{-4}
$CrCl_3$	2.65×10^{-4}
$NiCl_2$	1.27×10^{-5}
$FeCl_2$	3.32×10^{-4}

2H22　室温溶融塩中における物性に関する研究

（九州工大工）　○井上保史・松永守央・細川邦典

Physical Properties of ambient temperature melts

Y. Inoue, M. Matsunaga and K. Hosokawa (Kyushu Inst. of Tech.)

1. 緒言　近年，アルミニウムおよびその合金めっきは，鉄鋼や電子材料などの幅広い分野への適用が期待されている．このアルミニウム系のめっきの電解浴として室温でも液相を形成する室温溶融塩が注目されている．しかし，この室温溶融塩を用いる場合の最大の問題点はその低いイオン導電率にある．そこで本研究では，$A\ell C\ell_3$-EMICℓ (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride)室温溶融塩の比導電率，粘度，密度の関係について検討した．さらに，この系にアルカリ金属塩化物および有機溶媒を添加したときの比導電率と粘度の関係についても検討した．

2. 実験方法　所定の方法で精製した$A\ell C\ell_3$，NaCℓ，LiCℓ，EMICℓを各組成に混合融合したものを浴として使用した．また，有機溶媒はモレキュラシーブスにより水分を除去したものを使用した．比導電率は電導度計(CM-40)，粘度計はウベローデ粘度計，密度は比重瓶を使用して測定した．尚，すべての操作は高純度窒素雰囲気グローブボックス中で行った．

3. 結果　酸性領域における$A\ell C\ell_3$-EMICℓ溶融塩の$A\ell C\ell_3$濃度と密度，比導電率，粘度の関係は，密度は$A\ell C\ell_3$濃度が高くなるとともに高くなり，比導電率，粘度は低くなり，既報[1]と同じ傾向を示した．この粘度と比導電率の研究を理解するため，この室温溶融塩中におけるイオンの導電機構を次のように考えた．まず，この溶融塩中における各イオンの濃度について考えると，酸性領域ではEMICℓは完全解離し，

$$EMIC\ell \rightarrow EMI^+ + C\ell^-$$

生成した$C\ell^-$イオンは，次の平衡に寄与すると考えられる．

$$2A\ell C\ell_4^- = A\ell_2C\ell_7^- + C\ell^-$$

酸性領域では，平衡定数の値[2] $K=5\times10^{-17}$から$C\ell^-$イオンの濃度は充分に低いと考えると，$A\ell C\ell_4^-$と$A\ell_2C\ell_7^-$の総数はEMI^+の数と一致する．したがって，比導電率をEMI^+濃度で割った値が，各組成における当量導電率となる．イオンの移動は粘度に反比例すると考えると，$A\ell C\ell_4^-\cdot EMI^+$対あるいは$A\ell_2C\ell_7^-\cdot EMI^+$対の比導電率への寄与は，Walden定数$\Lambda\eta$ $(=\kappa\eta/m_+\rho)$で評価できると考えられる．(m_+は溶融塩単位質量当たりのEMI^+の濃度) このようにして算出したWalden定数を$A\ell_2C\ell_7^-$のアニオン分率と比較した結果をFig.1に示した．この二つの値の間には$A\ell C\ell_3$/EMICℓのモル比が1/1の中性領域を除いてよい直線性があることが判った．すなわち$A\ell C\ell_3$-EMICℓ室温溶融塩中で，Waldenの法則が成立すれば，$A\ell_2C\ell_7^-$よりも$A\ell C\ell_4^-$の方が高い当量導電率を示すと結論ずけることができる．また，$A\ell C\ell_3$-EMICℓ溶融塩中にアルカリ金属塩化物であるNaCℓ，LiCℓを添加した場合についても同様の方法でWalden定数の値を$A\ell_2C\ell_7^-$イオンのアニオン分率の関係として評価した．その結果をFig.1に併せて示した．この結果から，$A\ell C\ell_3$-EMICℓ溶融塩と比較して，LiCℓやNaCℓを添加すると，当量導電率が低くなることが判った．

Fig.1

＜参考文献＞

1) 高橋，電気化学，59，14 (1991)

2) C.L.Hussey et al, J.Electrochem.Soc., 133, 1389(1986)

2H23

K_2TiCl_6 含有高温塩化物溶融塩の調製

(北大工学部)　°熊谷 剛彦，近田 昭一，佐々木 健，石川 達雄

Preparation of High Temperature Chloride Melts Containing K_2TiCl_6.

°T. Kumagai, S. Konda, T. Sasaki, T. Ishikawa　(Faculty of Eng. Hokkaido Univ.)

【目的】　筆者らは、高温塩化物溶融塩中における、チタン合金採取のための基礎的研究として、溶融塩浴中のチタン成分を溶融状態のアルミニウムで還元し、チタンを金属間化合物として採取し得る事の可能性を示した。この研究では、原料に比較的安価な四塩化チタンを使用し、溶融塩浴内へ気体状態で導入し溶解させた。溶解したチタン成分は、アルミニウム表面において、置換反応

$$4Al + 3TiCl_4 \longrightarrow 4AlCl_3 + 3Ti$$

により金属チタンとなり、更に、金属間化合物Al_3Tiを生成することが確認されている。 この反応を継続的に進行させるには、一連の反応のうち律速となる四塩化チタンの溶融塩への溶解を促進する必要がある。そこで、四塩化チタンガスを各種の吹き込みランスにより、浴に溶解させて、様々なチタン導入法を検討している。

今回、浴成分の一部であるKClを$TiCl_4$と予め反応させ、K_2TiCl_6なる副原料の生成を試みた。更にこのK_2TiCl_6にNaClを添加し、所定の混合塩とすることが可能である。この手法によるチタン成分供給法と、従来のガス溶解法とを比較検討した。

【実験方法】　先ず、K_2TiCl_6の生成を行う。内径40mmの反応管内に、約15gのKClを配置し、そこに気体状態の四塩化チタンを供給しながら、14時間に渡って反応を進行させる。KClには特級試薬を用い、400℃減圧下で乾燥した後ボールミルで粉砕し、フルイでサイズを選別して用いる。$TiCl_4$は、一級試薬を使用する。これは常温では液体であるが、K_2TiCl_6生成の実験温度（410℃）では、気体状態である。

生成したK_2TiCl_6は、全体が固まっているので粉砕し、その一部を試料とする。試料重量に対し、種々の量のNaClを添加し、所定の混合塩を調製する。内径8mmの透明石英試験管に真空封じ込みの後、750℃のNaCl-KClソルトバス内で溶融させる。この溶融塩を取り出し凝固させた後、アルカリフュージョン等の処理を経て、I.C.P.でチタン成分濃度を確定する。

【実験結果】　KClと$TiCl_4$との反応により、ライトイエローのK_2TiCl_6が生成した。反応後の重量増加から反応した$TiCl_4$量を求め、KClの反応率を算出したところ、KClの粒径との間に強い相関性が認められた。例えば、ボールミル粉砕を行わない大きな粒径のKClでは反応率が6.9%、粉砕しフルイで32μm以下に選別したものでは80.5%の値を得た。また、反応に注目すると、最初の３時間までの反応が比較的速く、約70%に達し、それ以降、漸増傾向を示し、24時間で95%に達することがわかった。

このK_2TiCl_6に所定量のNaClを添加し、NaCl-KCl等モルになるよう調製した混合塩を溶融したところ、常圧でのTi濃度は約6.5モル%となる。なお、この値は調製時溶融前のTi濃度（<10モル%）にかかわらず、ほぼ一定である。

2H24

アルミニウム電解製錬におけるZrB_2/C及びTiB_2-ZrB_2/C陰極の評価

○坂本宗陽，塚越秀紀，湯浅　真，関根　功，林　辰雄*，藤本和弘*（東京理科大理工，日軽技研*）

Evaluation of ZrB_2/C and TiB_2-ZrB_2/C Composite-Cathodes for Aluminum Electrometallurgy

○M. Sakamoto, H. Tsukagoshi, M. Yuasa, I. Sekine, T. Hayashi*, K. Fuzimoto*
(Fac. of Sci. & Tech. Science Univ. of Tokyo, *NIKKEI Techno-Research Co., Ltd.)

１．目的　我々は、Al電解製錬で高効率･低電力の縦型電解炉を開発するため、濡れ性の良い陰極としてTiB_2/C陰極について検討を加えてきている[1]。本報ではZrB_2/C, TiB_2-ZrB_2/C陰極について評価を加えた。

２．方法　陰極組成としてTiB_2 0～100%及びZrB_2 0～80%（表記の%はﾊﾞｲﾝﾀﾞｰを含まない骨材中の割合）まで変化させ、陰極を混合作成した。作成した陰極の構造をＳＥＭ，ＸＭＡ及びＸＲＤ測定より、強度を坑圧力試験より解析した。また、小型電解炉（図１）を用いた実験室レベルの電解試験(955～975℃, 1atm, 60A, 6h, 極間1～3cm）より陰極の濡れ性、電流効率～極間の関係および陽～陰極間での電位～電流曲線を測定した。また、陰極の濡れ性は浸漬回転法（900℃, 1atm, 200rpm, 20min ）からも評価を加えた。

３．結果　作成した陰極のＳＥＭ及びＸＭＡ測定より、B, Ti, Zr等の成分はすべてこのレベルで均一分散し、ＸＲＤ測定より構造変化もないことが明らかになった。この陰極の坑圧力はC単独陰極のそれよりも大きくなり最大２倍まで増大した。

浸漬回転法及び電解試験での濡れ性評価より、TiB_2組成40%以上で有効な濡れ性が得られた。これより、ZrB_2/C陰極においてZrB_2組成20, 30, 40%の電解試験を行ったところ30%以上で電極の濡れ性が良く、極間を一定に保つことが出来た。

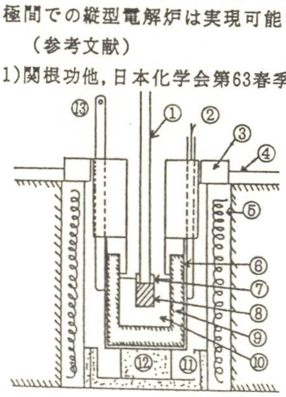
電流効率～極間の関係では、極間増加と共に電流効率が増す傾向があり、最大で75%以上の電流効率を示した。

電位～電流曲線（図２）より、C単独陰極で見られた分解電圧の上昇は、ZrB_2/CとTiB_2-ZrB_2/C陰極では見られず、さらに電力消費量も増加しなかった。

以上より、ZrB_2/CとTiB_2-ZrB_2/C陰極を用いることにより、狭い極間での縦型電解炉は実現可能であると考えられる。

（参考文献）

1)関根功他，日本化学会第63春季年会講演予稿集，4D437(1992)



①銅ﾛｯﾄﾞ②ｽﾃﾝﾚｽ棒③ｷｬｽﾀﾌﾞﾙ製炉
④鉄板⑤ﾋｰﾀｰ⑥ﾙﾂﾎﾞ容器⑦BN環
⑧試料⑨黒鉛ﾙﾂﾎﾞ⑩電解浴⑪ｱﾙﾐﾅ
⑫ﾚﾝｶﾞ支持台⑬CA熱電対

図1　小型電解炉

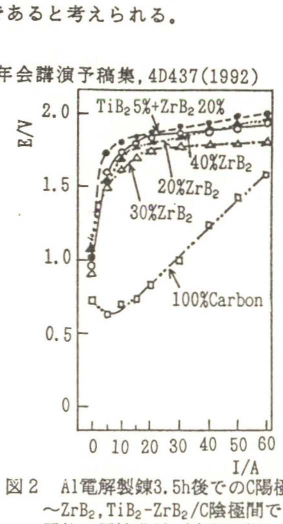


図２　Al電解製錬3.5h後でのC陽極～ZrB_2, TiB_2-ZrB_2/C陰極間での電位～電流曲線（表記の%はﾊﾞｲﾝﾀﾞｰを含まない骨材中の割合）

2H25

食塩電解条件下で使用可能なガス拡散型酸素電極の設計

(九大総合理工) ○兵頭健生、清水陽一、三浦則雄、山添　昇

Design of Gas Diffusion-Type Oxygen Electrode for New Brine Electrolysis

T. Hyodo , Y. Shimizu , N. Miura , N. Yamazoe (Kyushu Univ.)

1.緒言　食塩電解槽の水素発生陰極をガス拡散型酸素還元電極で代替することにより、大幅な省電力化を図ることができる。本研究では、過酷な食塩電解条件下でも使用可能な高性能酸素電極の開発を目指し、ペロブスカイト型酸化物を触媒として用いたガス拡散型電極の微細構造、構成材料の耐アルカリ性、酸素還元特性などについて検討を加えた。

2.実験　ガス拡散型電極は、カーボン、酸化物触媒をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)で結着した反応層と、カーボンとPTFEからなるガス供給層をNiメッシュ上にホットプレスすることにより作製し、その電極のカソード特性を、80℃,9M NaOH水溶液中、主に純酸素を電極裏面より供給しながら測定した。カーボンの諸特性は、X線回折分析や、BET表面積、細孔容積、耐食性、ぬれ性などの測定結果より評価した。また、電極の内部微細構造は、水銀圧入法で測定した細孔分布の結果を用いて検討した。電極触媒には種々のペロブスカイト型酸化物を用い、電解条件下での耐アルカリ性試験後のX線回折分析により安定性を、また電極の分極特性から触媒能を評価した。

3.結果　カーボン基材については、ぬれ性が中程度で、なるべく大きな表面積を持つカーボンブラックが、電極性能に優れ比較的良好な耐食性を示すことが分かった。また、触媒無添加のカーボン電極の性能は、図1に示すように電極内部の0.2μm以下の細孔の累計容積と良好な相関が見られた。このことは、主に0.2μm以下の細孔内に反応サイトとなる三相界面が多く形成されていることを示している。一方、種々のペロブスカイト型酸化物の安定性とこれらを触媒として用いたカーボン電極の分極特性を表1に示す。$LaMO_3$系酸化物については、M=Co,Niの耐アルカリ性や分極後の安定性は低いが、M=Fe,Cr,Mnでは比較的安定であった。ただし、Fe,Cr系では電極性能はかなり低かった。そこで、安定性も電極性能も比較的良好であったMn系にさらに他元素の置換を行ったところ、表に示すように特に$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.6}Mn_{0.4}O_3$が電極性能、耐久性ともに優れた電極触媒であり、食塩電解槽用の酸素電極に使える可能性のあることが分かった。

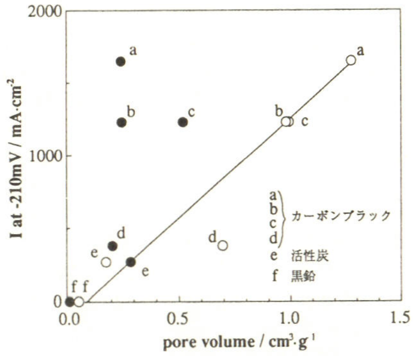


図1 種々のカーボン電極の電極性能と細孔容積との相関
○:0.004μm<d<0.2μm(一次孔)
●:0.2μm<d<7.5μm(二次孔)

表1　種々のペロブスカイト型酸化物の耐久性と電極性能

触媒	耐アルカリ性[a]	分極試験後の安定性[b]	電極性能 (mA/cm^2)[c]
$LaMnO_3$	○	○	1266
$LaCoO_3$	×	×	1006
$LaNiO_3$	○	×	468
$LaCrO_3$	◎	◎	273
$LaFeO_3$	◎	◎	344
$La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$	◎	◎	844
$La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$	◎	△	1097
$La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$	◎	◎	519
$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_3$	◎	△	682
$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.6}Mn_{0.4}O_3$	◎	◎	922

a);80℃,9MNaOH水溶液に12時間液浸後、XRDで評価
b);-260mV(vs. Hg/HgO)まで分極測定後、XRDで評価
c);-160mV(vs. Hg/HgO)での電流密度

2H26

ガス拡散電極の製造法の検討－１．界面活性剤の除去法

（山梨大工，田中貴金属㈱市川工場*）○川島昭二*、市石知史*、芳村健治、古屋長一

Investigation of new prodction process of a gas diffusion electrode-1. Removal of a surface active agent.

S.Kawashima*,S.Ichiishi*,K.Yoshimura,N.Furuya(TKK Ichikawa*,Yamanashi Univ.)

【目的】カーボンブラックとPTFEを素材とする高性能なガス拡散電極を得るためには，これらの素材を水溶液中で分散混合する必要がある。特にPTFEを水溶液中に凝集せずに分散させるためには界面活性剤は不可欠である。しかし，この界面活性剤は電極が完成するまでに除去する必要がある。従来，界面活性剤の除去は 280℃程度に昇温して蒸発，熱分解させる熱分解法を採用してきた。この熱分解法を再検討した結果，分解残査が残ることが明かとなった。そこで新しい方法として溶媒抽出法を試みた。更に，熱分解法と溶媒抽出法で作った電極の寿命の比較試験を行い，溶媒抽出法が優れていることが分かった。

【実験方法】検討した界面活性剤はTRYTON X-100で，熱分解挙動を熱分析法，その他で調べた。溶媒抽出は大型のｿｯｸｽﾚｰ抽出器を用い，溶媒として ｱｾﾄﾝ，ﾒﾀﾉｰﾙ，ｴﾀﾉｰﾙ，ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙｺｰﾙを試験した。熱分解法と溶媒抽出法で作成した電極の寿命を試験するために1M硫酸中での水素酸化(0.55A/cm^2,55℃)電位の経時変化を測定した。

【結果】界面活性剤の熱分析結果から 400℃程度では完全に分解しないことが明かとなった。界面活性剤を 280℃で分解すると0.5～6.5%の範囲で分解残査が残ることが分かった。分解残査の量は容器の材質，昇温速度，雰囲気で多少変化するが完全に除去する事は不可能であった。ガス拡散電極に界面活性剤を染み込ませて分解した場合，残量は3.7%であった。

この残査は褐色のピッチ状で強アルカリには溶解するが酸，有機溶剤にはほとんど溶解しない。このピッチ状の物質は界面活性剤の分解物が重合したものと考えられる。

次に大型のｿｯｸｽﾚｰ抽出器を用い電極からの界面活性剤の除去を各種溶媒で検討した。同一条件では沸点の低いｱｾﾄﾝが最も能率的であった。しかし,安全上の問題からｴﾀﾉｰﾙが，価格の点から ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙｺｰﾙが適当な溶媒と考えられる。抽出容器の界面活性剤濃度は抽出初期には高く，その後微量となる。12時間抽出操作を行うと電極に含まれた界面活性剤の 97%以上が除去された。また，熱分解法では蒸発，分解物が大気中に放出されないような加熱装置が必要となる。一方，溶媒抽出法では抽出された界面活性剤は分析の結果，変質しておらす再使用が可能である。

界面活性剤の除去法だけ異なる電極を作成して電極寿命の比較試験を行った。従来の熱分解法では 170時間経過後に急激な電位上昇を示し，電極の背面に電解液が浸透していた。しかし，溶媒抽出法の電極では770時間経過後も異常がなく，4.5倍以上の長寿命が確認された。この結果から熱分解法で生じた電極の撥水部に付着したピッチ状の残査は電解初期には撥水性で電極に影響を与えないが，長時間経つとこのピッチ状の残査は親水性に変化することで電解液の進入を許しガスの通路を塞いでしまうと考えられる。

以上の結果から，電極からの界面活性剤の除去法として従来の熱分解法でなく分解残査の残らない溶媒抽出法が優れていることが明かとなった。

2H27 ガス拡散電極を用いたN_2OのN_2への還元（II）

（山梨大学工学部）○村瀬和久，古屋長一

Reduction of N_2O to N_2 using Gas diffusion electrode (II)

K. Murase, N. Furuya (Yamanashi Univ)

【目的】 N_2OをN_2に変換する方法として電解還元がある。この方法では低過電圧，高電流密度で還元できなければ現実的ではない。ガス拡散電極に白金属元素を担持すると電流効率100%で還元でき，最も優れたPdを触媒に使うと，水素とN_2Oと燃料電池を構成でき，電力を得ながらN_2OをN_2に変換できる[1]。そこで今回はより優れた触媒を探す目的でPdと他の白金属元素との合金化について検討した。

【実験方法】 Pt, Pd, Rh, Ru, Irの塩化物を水溶液とし，それぞれトータルで$2.87*10^{-6}mol/cm^2$（$0.27 \sim 0.56mg/cm^2$）となるように混合した。その溶液を電極の反応層に塗布し，水素還元する方法でガス拡散電極（$12.56cm^2$）に合金触媒を担持した。電解液は1M KOHとし，陰極のガス拡散電極背面にN_2Oを一定量（40ml/min）、陽極のガス拡散電極にH_2を供給した。参照電極に水素電極(RHE)を用い，それぞれの電位で10分間定電位電解を行った。電解によって生成したガスはガスクロマトグラフィーで、電解液中の生成物については吸光光度計により分析した。

【結果及び考察】Fig. 1にPd-Pt系でN_2Oを還元した場合の分極曲線を示す。0.5V(RHE)付近までは、触媒を合金化した効果は見られないが、0.5Vより卑な電位では電流密度が増加し，合金化の効果が認められた。この系では合金触媒を用いた電極の分極曲線は集中しており，小量の白金で活性増加の効果があることが分かる。Pd:Pt=8:2では0.3V(RHE)で$150mA/cm^2$とPd単体の1.6倍を示した。また他の系でも同様により卑な電位では合金化によって電流密度の増加を示した。

Fig. 2にPd合金の組成と0.3V(RHE)での還元電流密度との関係を示す。それぞれ合金化した効果があることが分かる。最も優れているのはPdにPt添加する場合である。0.2から0.8のﾓﾙ比でPd単体より大きくなっている。

今回実験した触媒では，還元生成物は0.0Vより貴な電位で窒素以外に検出されなかった。燃料電池形式でN_2Oを分解する場合には電流効率ほぼ100%でN_2OはN_2に還元できることが分かった。

以上の結果からN_2Oの還元を高電流密度で行う場合にはPd-Pt系の合金触媒が優れていることが明かとなった。水素と燃料電池を構成した場合，電池出力0.3V, $150mA/cm^2$程度が見込める。今後，電池電圧を向上させるためにはN_2Oの還元がより貴な電位で起こる触媒の探索が望まれる。

1）村瀬和久、古屋長一 1992年 電気化学大会予稿集3A09

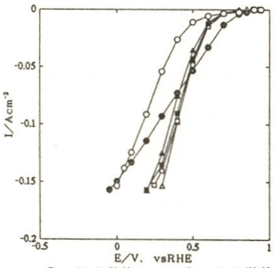


Fig. 1

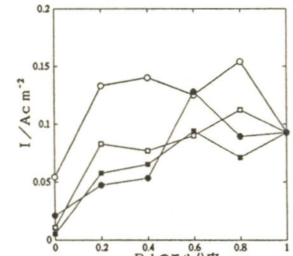


Fig. 2

2H28 ガス拡散電極上での水素による亜硝酸イオンの還元

（山梨大工） ○芳村健治、岡田忠也、古屋長一

Electrochemical reduction of nitrite ion on gas diffusion electrodes by hydrogen

K. Yoshimura, T. Okada, N. Furuya (Yamanashi Univ)

［目的］ガス拡散電極の反応層側に被還元物質の水溶液を、ガス拡散層側に水素を供給すると電極の反応層で被還元物質は局部電池反応で水素により還元できる（水素局部電池法）。これまで、白金を触媒として用い，亜硝酸イオンを酸性溶液中で還元し主としてアンモニアと窒素が生成することを明らかにした[1]。今回は他の貴金属系触媒について検討し、触媒活性の増加，還元生成物の選択性の向上を図ることを目的とした。

［実験］図1に実験装置の断面図を示す。試験液は0.005M 硫酸水溶液に亜硝酸イオンが100ppm含まれるように亜硝酸ナトリウムを添加した。これを反応器に30ml充填した。試験液は触媒としてPt, Pd, Ir, Rh, Ruを担持したガス拡散電極の反応層と有効面積$12.5cm^2$で接している。マグネチックスターラーで試験液を攪拌しながら還元に必要な水素を反応器下部から供給し反応を起こさせ、亜硝酸イオン濃度とガス拡散電極の自然電位の経時変化の測定および還元生成物の分析を行った。液相中の亜硝酸イオンはイオンクロマトグラフィーで、またアンモニア、ヒドラジンおよびヒドロキシルアミンはそれぞれネスラー吸光法、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド吸光法、オキシン吸光法によって定量した。また、気相中のガスはガスクロマトグラフィーによって定量した。

［結果］ 図2にそれぞれの触媒を用いた場合の亜硝酸イオン濃度の経時変化を示す。亜硝酸イオンは触媒によらず水素とガス拡散電極上で局部電池的に反応して0.1ppm以下の濃度に低下できることが分かった。亜硝酸イオンの減少速度はRuが最も遅く、他の触媒はほぼ同じで約1時間で検出限度以下となった。

亜硝酸イオンが検出されなくなった時点で反応生成物を分析したところ，液相では硝酸イオン，アンモニア，ヒドロキシルアミンが気相では窒素のみが検出された。PdとRuにおいては硝酸イオンが多量に検出され空気酸化されたものと考えられる。生成物の割合を求めると表1となった。この結果から窒素に還元する場合にはIrが最も優れた触媒であることが明かとなった。

1）岡田忠也、古屋長一：第21回中化連秋期大会予稿集 p28 (1990)

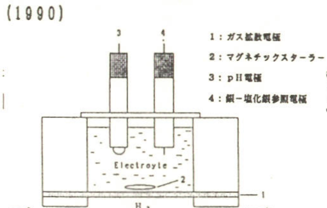


図1

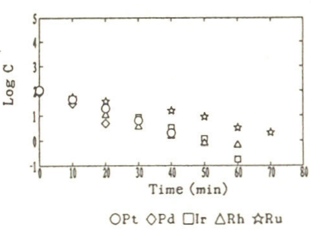


図2

	NO_3^-	NH_3	NH_2OH
Pt	15.0	9.8	4.6
Pd	45.9	11.6	6.6
Ir	1.9	12.8	0.1
Ru	23.6	11.6	0.2
Rh	2.0	12.0	1.5

表1：生成物の割合（単位は％）

2H29 貴金属触媒を担持したガス拡散電極での炭酸ガス還元－Ⅱ

（山梨大学工学部）○山崎　剛，古屋長一

Electroreduction of carbon dioxide on gas diffusion electrodes modified by noble metal catalysts (II)

T. Yamazaki, N. Furuya (Yamanashi Univ)

【目的】炭酸ガスの固定を工業規模で行う場合には少なくともⅠ）高電流密度，Ⅱ）低過電圧の条件が満たされる必要があろう。ガス拡散電極[1]の使用はⅠ）の条件を満足する。

前回はⅡ）の低過電圧という条件を満足する触媒を探索し，Pd-Ru系[2]を見いだした。貴金属触媒のPdが特異的に低過電圧，高電流密度で炭酸ガスを固定でき，Pd-Ru合金にするとギ酸のみが生成した。今回はRu以外の貴金属元素をPdに加えることでPdの触媒能がどのようになるかを検討した。

【実験方法】貴金属触媒は、PdとPt, Rh, Irの等モル合金をｱﾀﾞﾑｽ法で作製した。得られた微粒子をガス拡散電極の反応層に5.28mg/cm²担持した。白金を0.56mg/cm²担持したガス拡散電極を水素極とし，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。参照電極はAg/AgClを使用し，NHEに変換した。生成物は通常の方法で定量分析した。

【結果】Fig.1 にそれぞれのPd系合金触媒での生成物の電流効率を示す。Pd-Rhに於いては、Pd単味の触媒での生成物であるCOの生成が認められなかった。これは前回のRuと同様Rhを加えると卑な電位でのCOの生成が抑えられギ酸のみが生成したものと考えられる。

Pd-Pt、Pd-Ir触媒においては，ギ酸の他にCOも生成した。COは-0.75V付近からそれぞれ生成し始め、Pd-Ptにおいては電位の低下と共に増加の傾向がみられ、Pd-Irでは10%付近でほぼ一定値を示した。ギ酸の電流効率が極大となるのは，Pd-Irが-0.8Vで62%，Pd-Ptが-0.7Vで57%，Pd-Rhが-1.0Vで48%で，前回報告したPd-Ruは-0.97Vで77%であった。

Fig.2は電流密度と電位の関係を示す。-0.7V付近まではそれぞれの触媒について、ほぼ同じ傾向を示すが，さらに電位の低下に対する電流密度の増加傾向は2群に分かれる。-0.7V付近でCOの生成が始まるPd-Pt、Pd-Irは分極曲線の傾きが減少し始める。ギ酸のみが生成するPd-Ru、Pd-Rhとは明らかに異なる傾向である。これはCOの生成により触媒表面が被毒されるためと考えられる。

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.Matui, J.Electroanal. Chem. 271(1989)181.

2)古屋長一、山崎　剛　1992年　電気化学大会予稿集3A11

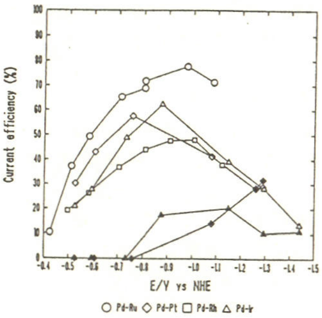


Fig. 1

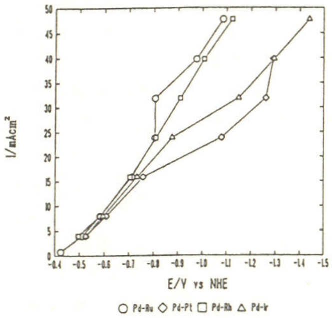


Fig. 2

I 会場

シンポジウム「反応活性種と電気化学」

2I01～2I29

2I01 鉄(III)、ルテニウム(III)およびオスミウム(III)のヘキサシアノ錯体とL-アスコルビン酸との酸化還元反応

○加賀山信義，関口光弘，稲田康宏，舟橋重信　(名古屋大理)

Oxidation of L-Ascorbic Acid by Hexacyano Complexes of Iron(III), Ruthenium(III) and Osmium(III)

○N. Kagayama, M. Sekiguchi, Y. Inada and S. Funahashi (Nagoya Univ.)

1．序

鉄(Ⅲ)、ルテニウム(Ⅲ)およびオスミウム(Ⅲ)のヘキサシアノ錯体は、置換不活性であり、また、金属－配位子間結合が共役二重結合をしているため外圏からの電子の移動が容易である。したがって、この錯体の電子移動反応は外圏型反応機構で進行すると考えられる。外圏型で進む電子移動反応は、その機構の理論的解釈が数多くなされている。また、ヘキサシアノ錯体については、自己交換電子移動反応や、標準酸化還元電位についての研究もされている。

本研究では、還元剤としてアスコルビン酸を用いることにより、$[Fe(CN)_6]^{3-}$、$[Ru(CN)_6]^{3-}$、$[Os(CN)_6]^{3-}$ の還元反応について、水素イオン濃度、アスコルビン酸濃度、温度および圧力を変えて反応速度を測定し、その活性化パラメーターを求め、反応機構について考察した。

2．測定

化学量論では(1)式で表わされるような酸化還元反応について、その反応速度の水素イオン濃度依存性、アスコルビン酸濃度依存性、温度依存性、圧力依存性を調べた。

$$2[M(CN)_6]^{3-} + H_2A \rightleftharpoons 2[M(CN)_6]^{4-} + 2H^+ + A \quad (1)$$

ここで、H_2A はアスコルビン酸、Aは酸化型アスコルビン酸である。反応速度は、アスコルビン酸濃度を大過剰とした擬一次反応として、ストップトフロー装置を用いて測定した。本研究でのすべての測定は、過塩素酸ナトリウムでイオン強度を 0.1 $mol dm^{-3}$ の条件下で行った。

3．結果

反応(1)は、水素イオン濃度の逆数に一次で依存する。(1)式の反応は、(2)～(6)式の反応経路で進行すると考えられる。

$$H_2A \overset{K_a}{\rightleftharpoons} HA^- + H^+ \quad (2)$$

$$M(CN)_6^{3-} + H_2A \xrightarrow{k_1} M(CN)_6^{4-} + H_2A^{\cdot +} \quad (3)$$

$$M(CN)_6^{3-} + H_2A^{\cdot +} \xrightarrow{fast} M(CN)_6^{4-} + A + 2H^+ \quad (4)$$

$$M(CN)_6^{3-} + HA^- \xrightarrow{k_2} M(CN)_6^{4-} + HA\cdot \quad (5)$$

$$M(CN)_6^{3-} + HA\cdot \xrightarrow{fast} M(CN)_6^{4-} + A + H^+ \quad (6)$$

この反応経路に対応する反応速度定数および活性化パラメーターを表に示す。

M		k /$dm^3 mol^{-1} s^{-1}$	$\Delta H^{\ddagger}$ /$kJ mol^{-1}$	$\Delta S^{\ddagger}$ /$JK^{-1} mol^{-1}$	$\Delta V^{\ddagger}$ /$cm^3 mol^{-1}$
Fe	k_1	0.366	34 ± 2	-136 ± 8	-11 ± 13
	k_2	292	17 ± 1	-141 ± 4	-24 ± 6
Ru	k_1	6.09×10^3	7 ± 2	-147 ± 8	-20 ± 5
	k_2	4.26×10^6	0 ± 2	-120 ± 7	-27 ± 7
Os	k_1	26.7	30 ± 2	-117 ± 7	-13 ± 10
	k_2	4.14×10^4	9.7 ± 0.6	-124 ± 2	-15 ± 3

表の三つの錯体で活性化パラメーターを比較すると、活性化エンタルピーは錯体の中心金属により異なるが、活性化エントロピーおよび活性化体積はほぼ等しいことがわかる。このことから、電子移動が起こる前の外圏型会合体ができる段階や、電子が移動する段階での錯体の外圏の変化は、これらの錯体間では差がないと考えられる。また、鉄、ルテニウムおよびオスミウムのヘキサシアノ錯体の標準酸化還元電位はそれぞれ、0.36、0.86、0.63mVであり、これらの値は反応速度定数の大きさと対応する。

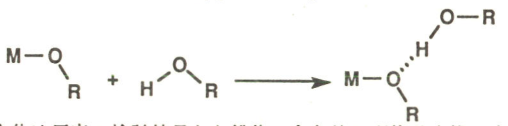
2I02 反応活性種としての金属錯体－有機分子会合体

東京工業大学資源化学研究所・小坂田耕太郎、山本隆一

Association of Transition Metal Complex with Organic Molecule and Its Relevance to Reaction of the Complex

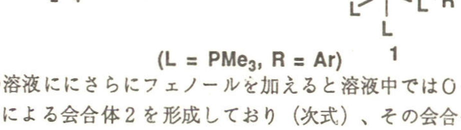
K. Osakada, T. Yamamoto (Tokyo Institute of Technology)

後期遷移金属のアルコキシド錯体は各種の含酸素化合物と錯体の反応の中間体と見なされているが、その錯体化学的な研究は必ずしも十分に行なわれていない。　以前に演者らはニッケル、パラジウム、白金等のフッ素置換アルコキシド錯体及びフェノキシド錯体と相当するアルコールとの反応によって水素結合が関与した会合体が形成されることを見いだした。



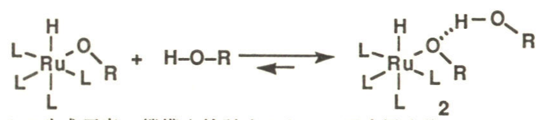
この会合体は反応の検討結果から錯体の会合的な配位子交換反応の中間体であり、均一系反応の機構と強く関連することも明らかになった。

本発表ではルテニウムのアリロキシド錯体を合成し、その化学反応性について検討した結果を報告する。ホスフィン配位子を有するルテニウムヒドリド錯体とフェノール類との反応ではヒドリド（フェノキシド）ルテニウム錯体１が生成した。



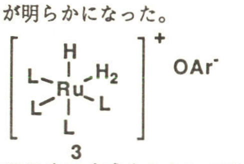
(L = PMe$_3$, R = Ar)　1

錯体１の溶液ににさらにフェノールを加えると溶液中ではO…H－O水素結合による会合体２を形成しており（次式）、その会合平衡は右にかたよっていることがNMRスペクトルより明らかになったが、会合体２の結晶性が低いためにこれを単離することはできなかった。



2

錯体１の生成反応の機構を検討するために反応混合物のNMRスペクトルの経時変化を測定した。その結果反応の中間にはイオン性の錯体３が生成していることが明らかになった。



3

この錯体を重水素化ＴＨＦ中で生成するとヒドリド水素のピークは一種類のみ現われ、そのT_1が小さいことからヒドリド及び分子状水素を配位子として含み、配位子間ですみやかな水素交換がおこなっていることが明らかになった。

一方、重アセトン中で錯体３を発生させるとヒドリド水素のシグナルがすみやかに消失した。Ｐ－ＮＭＲスペクトルは変化せず、またＤ－ＮＭＲでヒドリド領域にシグナルが現われたので、錯体のヒドリド及び水素分子配位子が溶媒と重水素交換したものと理解された。交換の機構についてはその他の結果もあわせて考えた結果、遊離のアリロキシドイオンが一部重アセトンから重水素をひきぬいてアセトンのエノラートと重水素化フェノールを生成し、そのフェノール上の重水素が配位子と交換するものと結論した。

2I03　テトラメチル尿素の液体構造

岡崎国立共同研究機構分子科学研究所錯体化学実験施設　大瀧仁志、Tamas Radnai
Liquid Structure of Tetramethylurea
Hitoshi Ohtaki and Tamas Radnai: Coordination Chemistry Laboratories, Institute for Molecular Science, Okazaki National Research Institutes

テトラメチル尿素 (TMU) の分子構造並びに液体構造を溶液X線回折法を用いて決定した。測定温度は25℃である。得られた示差動径分布関数$D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$の値をDMFの結果と比較してFig. 1に示す。この図から直ちにTMUの方がDMFよりいくらか構造的であることがわかる。動径分布関数の解析から次の結果が示された。

1）TMU分子内の4つのメチル基は、O, C, N原子から構成される平面内には存在せず、それぞれの窒素原子に結合している1組のメチル基は互いにややねじれている (Fig. 2)。この構造は気体におけるTMU分子の構造と類似しており、液体中の一連のアミド誘導体の構造とも似ている。また液体TMUの分子内原子間距離は気体分子の値とよく一致している。

2）動径分布曲線から見られるように、TMUは液体中でおおむねランダムな分子配列をしているが、弱い分子間相互作用があり、2分子会合体がいくらか生成している。$H_3C\cdots O$非結合原子間距離は340 pmであった。

主な原子間結合距離並びに結合角をTMU類似と看做される一連のアミド誘導体の値と比較してTable 1に示す。

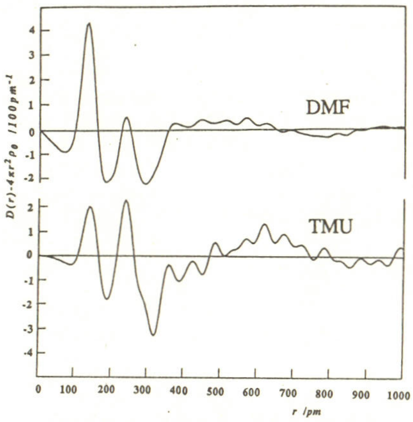
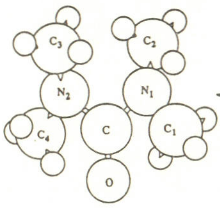


Fig. 1. TMU（下）とDMF（上）の示差動径分布曲線。



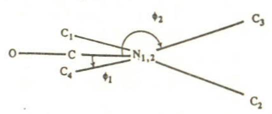


Fig. 2. TMU分子の構造

Table 1. TMU, FA, NMF, DMFの構造パラメーター

	TMU	Formamide	NMF	DMF
r(C=O)/pm	123(2)	124	122	121
r(C-N)/pm	137(2)	133	134	133
r(Me-N)/pm	146(1)	-	145	145
<NCO/°	119.3(5)	122	120	120
< CNMe₂/°	114.0(4)	-	-	117.5
<Me₁NMe₂/°	119.7(6)	-	-	117.5
ϕ_1/°	7(6)	-	-	-
ϕ_2/°	144.2(6)	-	-	-

2I04　銀（Ⅱ）ポルフィリン錯体の生成反応における多段階反応中間体

（佐賀大学理工学部）○田端正明・中島悟・宮田稚子
Five Intermediates Formed in the Multistep Reaction of Silver(II)porphyrin Complex Formation
Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saga University

1．目的　銀（Ⅰ）イオンはポルフィリンと反応すると、銀（Ⅰ）が酸化された銀（Ⅱ）ポルフィリン錯体を生成する。本研究では、このように珍しい銀（Ⅱ）ポルフィリン錯体がどのような反応中間体をへて生成していくかを反応機構から明らかにする。

2．方法　水溶性ポルフィリンのひとつであるテトラキス（４－スルホナトフェニル）ポルフィリン（H_2tpps^{4-}）と硝酸銀（Ⅰ）水溶液との反応をストップドフロー法、および分光光度計を用いて413nmの吸光度の時間変化より追跡した。種々のpH、銀（Ⅰ）、ポルフィリン及び溶存酸素の濃度おいて擬一次反応速度定数を測定した。

3．結果と考察　銀（Ⅰ）はポルフィリン（H_2tpps^{4-}）と次のように反応する。

$$Ag^+ + H_2tpps^{4-} \rightarrow Ag^{II}(tpps)^{4-} + 2H^+ + e$$

また、H_2tpps^{4-}の減少速度は

$$-d[H_2tpps^{4-}]/dt = k_0[H_2tpps^{4-}]$$

ここでk_0は水素イオン、銀（Ⅰ）イオン、ポルフィリン及び酸素濃度を含む条件擬一次反応速度定数である。銀（Ⅰ）とH_2tpps^{4-}との反応は数ミリ秒から数十分の間で起こり、次の5段階の反応で進むことが分かった（図1）。

$$Ag^+ + H_2tpps^{4-} \rightarrow Ag^{I}(H_2tpps^{4-})^{3-}$$
$$\rightarrow Ag^{I}(tpps)^{5-} \rightarrow Ag_2{}^{I}(tpps)^{4-}$$
$$\rightarrow Ag^{II}(tpps)^{4-} \rightarrow Ag_2{}^{II}(tpps)_2{}^{4-}$$

それぞれの反応段階の化学種の濃度依存性は次のとおりである。

〈一段目（0～20ms）〉
銀（Ⅰ）の濃度の増大とともに速度定数（k_0）は大きくなり，高濃度で一定になる。ポルフィリンの濃度とともに速くなるが、水素イオン濃度が増大するに従ってk_0は小さくなる。

〈二段目（20～200ms）〉
銀（Ⅰ）及びポルフィリンの濃度にほとんど依存しないが、水素イオン濃度に依存する。

〈三段目（200～10s）〉
銀（Ⅰ）の濃度ともにk_0は大きくなる。

〈四段目（10s～5min）〉
銀（Ⅰ）の濃度の増大とともにk_0は大きくなる。水素イオンの高濃度では三・四段目の反応は観測されない。

〈五段目（5min～20min）〉
銀（Ⅰ）の濃度とともにk_0は大きくなる。

このように単純に見えるAg（Ⅱ）$(tpps)^{4-}$錯体の生成反応が多種の反応中間体を経て反応が進行することが明らかになった。詳細な反応機構について議論する。

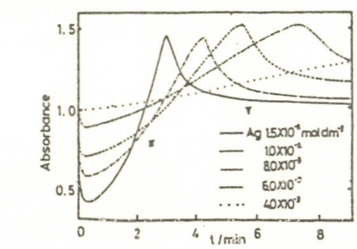


図1.　Ag(I)とH_2tppsとの反応

特2I05

白金　（１００）面上の イオン水和

（マックスープランク化学研究所、ドイツ）　K．ハインツインガー

Ionic Hydration near a Pt(100) Surface

K. Heinzinger, Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), 6500 Mainz, Germany

It had been demonstrated in a series of investigations that Molecular Dynamics (MD) simulations of water near charged and uncharged Pt(100) surfaces can contribute significantly to a better understanding of structural and dynamical properties of adsorbed water on a molecular level. These investigations provided the basis for an extension of the simulations to electrolyte solution/metal interfaces. In a first step MD simulations of LiI solutions near a Pt(100) surface have been performed. The results are presented in this report.

The water-water interactions are described by the flexible BJH model [1]. Its flexibility permits the investigation of the effect of the Pt surface and the ion on the intramolecular properties of the water molecule. It has proven its usefulness in a number of simulations of bulk electrolyte solutions[2]. The Pt(100) surface is modelled by five layers of platinum atoms. The interactions between them are described by a harmonic nearest neighbor potential in order to account for the coupling between the motions of the water molecules and the lattice vibrations[3].

The Pt-water potential is based on extended Hückel molecular orbital calculations of a water molecule on top of a five atom platinum cluster[4]. The pair interaction potential has been adjusted to a set of exponential functions. For an isolated water molecule on an extended platinum surface this potential leads to an adsorption site on top of a platinum atom in accordance with all quantum chemical calculations on this system. It also exhibits a potential minimum for orientations with the oxygen atom closer to the surface than the hydrogen atoms consistent with the negative work function change observed on transition metal surfaces upon water adsorption[3].

The Pt-Li^+ and Pt-I^- potentials are derived from molecular orbital calculations of one ion and a platinum cluster consisting of nine and five atoms, respectively. The potential minimum for an ion on the extended Pt surface depends on its position relative to the platinum atoms on the surface. Different from the Pt-water potential, for both ions the lowest minima are found for a hollow site configuration[5].

It follows from these molecular orbital calculations that a corrugated surface is necessary for a correct description of the interaction of water as well as ions with the platinum surface. Consequently, a treatment of the metallic character of the uncharged wall by image forces leads to a contradiction with experimental data[6,7].

Finally, the ion-water and ion-ion pair potentials are based on ab initio calculations. Several hundred energy points for various distances and orientations of the water molecule have been calculated. The analytical function fitted to the energy values consists of a Coulomb-, an exponential- and an $1/r^2$-term[8].

A simulation of a water lamina with the two Pt-surfaces 25 Å apart showed that the surface induced structural inhomogenity ranges up to distances of 10 Å. The orientational structure of water is strongly influenced by the water-water interactions and is considerably different from the preferential orientation according to the water-platinum interaction potential. It leads to a dipolar potential drop across the interface of 1.1V. The effect of the metal surface on the single particle dynamics of the water molecules in the lamina is discussed on the basis of the power spectra of the translational, rotational and vibrational modes calculated from the simulation by Fourier transformation of the corresponding velocity autocorrelation functions. Translational and rotational mobility is strongly reduced in the vicinity of the surface but the dynamical properties are bulk-like and isotropic beyond the first two layers of molecules[9].

The application of various homogeneous electrical fields of up to 10^{10} V/m to this system leads to strong non-linearities of the electrostatic potential profiles in the interphases while there is an almost linear potential drop in the middle of the lamina. The electrical response of the adsorbed water layer is found to be linearly dependent on the field strength[10].

The effect of the Pt surface on the hydration of ions has been investigated by a simulation where the surface was covered by three layers of water molecules and, additionally, either an Li^+ or an I^- in the boundary layer. The iodide ion is found to be contact adsorbed with the loss of about half of its hydration shell molecules. The distance of the lithium ion from the surface is about the same as the average one for the oxygen atoms of the first layer water molecules. In its octahedrally arranged hydration shell only the water molecule between the ion and the surface is missing. This finding shows that the Li^+-water interaction determines the location of Li^+ and not its interaction with the surface. Therefore the lithium ion cannot be called contact adsorbed although there is no water molecule between the ion and the Pt surface. During the whole simulation time of 7.5 ps none of the ions left the boundary layer[8].

Finally, the results from several simulations of 2.2 molal aqueous LiI solutions between two Pt surfaces - again 25 Å apart as in the pure water case discussed above - will be reported. The effect of the wall on the properties of the LiI solution does not extend beyond about 7 Å. In the limits of statistical uncertainty all calculated structural and dynamical data of the solution in the center of the lamina are the same as in isotropic bulk case. Similar to the single ion case there is no exchange of ions between the boundary layer and the bulk phase during the simulation time of again 7.5 ps. The ions strongly disturb the water overlayer on the Pt(100) surface. The power spectra of the hindered translational motions of the lithium and the iodide ion have been evaluated separately for the motions parallel and perpendicular to the surface. The combined effect of the ions and the surface on the dynamical properties of the water molecules in the boundary layer will be discussed.

References

1 P. Bopp, G. Jancsó and K. Heinzinger, Chem. Phys. Lett. **98**, 129 (1983).

2 K. Heinzinger, in: Computer Modelling of Fluids, Polymers and Solids (C.R.A. Catlow, S.C. Parker and M.P. Allen, eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1990, 357.

3 E. Spohr, J. Phys. Chem. **93**, 6171 (1989).

4 S. Holloway and K.H. Bennemann, Surf. Sci. **101**, 327 (1980).

5 J. Seitz-Beywl, M. Poxleitner, M.M. Probst and K. Heinzinger, Int. J. Quantum Chem. **42**, 1141 (1992).

6 K. Heinzinger and E. Spohr, Electrochim. Acta **34**, 1849 (1989).

7 K. Foster, K. Raghavan and M. Berkowitz, Chem. Phys. Lett. **162**, 32 (1989).

8 J. Seitz-Beywl, M. Poxleitner and K. Heinzinger, Z. Naturforsch. **46a**, 876 (1991).

9 E. Spohr, Chem. Phys. **141**, 87 (1990).

10 G. Nagy and K. Heinzinger, J. Electroanal. Chem. **296**, 549 (1990); **327**, 25 (1992).

特2I09

薄膜被覆電極界面での質量および粘弾性変化のリアルタイム評価

東京農工大学　工学部・小山　昇

In-situ Evaluation of Mass and Kinematic Viscosity Changes for Thin Films-Coated Quartz Crystal Electrodes

Noboru Oyama (Tokyo Univ. of Agri. & Tech)

1. はじめに

レドックス活性な金属錯体種あるいは官能基を固定した高分子電解質マトリックス（膜厚；約10^{-6}～10^{-2}cm)を水晶発振子電極上に構築すると、溶媒を取り込んだミクロ集合体としての分子やイオンの動的挙動を電気化学的しかも微量質量変化としてとらえ定量的に解明することができる。すなわち、薄膜状の電解質内のレドックス種の酸化還元反応（電子移動反応）を電気化学的に引き起こし測定系の非平衡状態を作り出し、それに伴って生じるイオンや溶媒のマトリックスからの放出およびマトリックスへの取り込み（電気中性の原理に基づく)、さらにはレドックス種自身の拡散や高分子マトリックスの形態変化によって生じる薄膜の質量変化や動粘性変化を水晶発振子の振動数変化として In-situ 測定するものである。この場合、10^{-9}g程度の電極表面上での質量変化を測定することができる。本講演では、様々な高分子薄膜マトリックス系（高分子電解質膜／金属錯体系、高分子錯体系、二分子膜系に固定した錯体など）に適用した例について演者等の研究を中心に紹介する。

2. 結果と考察

a)フェロセンポリマー：$NaClO_4$水溶液中のポリビニルフェロセン(PVF)膜被覆電極では、酸化電流が流れるにつれて振動数は次第に減少し、電流が0に近づくと一定値に達する。引き続いて起こる還元反応では、膜の還元とともに振動数は徐々に増大し元の値になる。これは酸化に伴って膜内に生成する正電荷（フェリシニウムイオン）を電気的に補償するためにPVF膜内へClO_4^-イオンが取り込まれ、他方還元反応では取り込まれたClO_4^-イオンが膜マトリックスから放出される。この場合$\Delta m/\Gamma$（Δmは周波数変化からSauerbrey式を用いて計算される質量変化、Γは電気化学的に酸化還元されるフェロセンサイト数）、すなわち活性サイト当たりに変化する膜の質量(Meq)は、電位掃引速度によらずほぼ一定(96～130gmol^{-1})であり、しかもClO_4^-イオンのモル質量(99gmol^{-1})にほぼ一致している[2]。

温度によって相状態が変化するN-イソプロピルアクリルアミド(NIPA)とフェロセンからなるコポリマーでは、相分離温度21℃以下の相溶状態でのフェロセンの酸化反応は周波数を増加させ、21℃以上の相分離状態での酸化反応は、周波数を減少させた。また、このコポリマー被覆水晶振動子電極を用いてインピーダンス測定を行った時、温度によりアドミッタンス円の大きさが大きく変化することが観察され、レドックス反応に伴う物質移動のメカニズムおよび膜の動粘性は、相溶および相分離状態で大きく変化すると推察できる。

b)オスミウム錯体ポリマー：オスミウム錯体ポリマー($[Os(bpy)_2(PVP)Cl]Cl$, bpy：2,2'-ビピリジン、PVP：ポリ(4-ビニルピリジン))は、アセトニトリルおよび水溶液中で可逆な酸化還元応答を与える[3,4]。$Os^{II/III}$の酸化還元反応に対する振動数-電位曲線は、上述したPVF膜系に類似している。しかしながら、支持塩としてClO_4^-以外の陰イオン(Cl^-, NO^{3-}, SO_4^{2-}など)を用いた時、活性サイト当たり陰イオン1個の移動とともに数10個の水分子が移動することがわかってきた。

c)モンモリロナイト／$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$複合薄膜：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であるモンモリロナイトに$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$を静電的に固定した薄膜電極における膜内および電極／膜界面での電子移動反応速度定数は、支持電解質の種類および濃度の大きさにより変化する[5]。この被覆膜電極の交流アドミッタンスを電気機械音響類似の原理に基づいて解析した結果、インダクタンス(L)、容量(C)、抵抗(R)および電極間容量成分(C_0)からなる等価回路で表されることがわかった。回路パラメータのNa_2SO_4水溶液濃度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だした[6]。

d)ビオローゲンポリマー／二分子膜：レドックス活性サイトを2次元の配向性を有する合成二分子膜上に固定した場合、アモルファス状態とは異なる、活性サイトの配向性に大きく依存した特異な酸化還元挙動が観察されたことを以前報告した[7]。ここでは、ポリアルキレンビオローゲン(PAV)とアニオン性合成二分子膜($2C_{12}SO_3$)からなるポリイオンコンプレックス薄膜における酸化還元反応に伴う物質移動過程をin-situ電気化学マイクロバランス法を用いて評価した結果について述べる。

0.10M $NaClO_4$水溶液では、ビオローゲンの還元反応は周波数の増加すなわち膜の質量を減少させ、膜内に存在していたClO_4^-が膜内から溶液中に押し出されることにより膜内の電気的中性が保たれると考えられた。一方、0.01M $NaClO_4$の場合、周波数変化は0. 10Mの場合と逆の傾向を示し、還元反応および酸化反応では、Na^+イオンの移動が起こると推定できる。

c)導電性高分子：ポリアニリン(PA)電解重合膜の酸化還元挙動は水溶液中とアセトニトリル溶液中では異なることがin-situ EQCM測定から明らかにされている[8]。すなわち、水溶液中では第1波の酸化ピークでアニオンのドーピングが進行、第2波では、酸化とともにPA膜からプロトンが脱離し、アニオンとともに膜外へ放出される。他方、アセトニトリル溶液中では第1波と同様第2波においてもアニオンのドーピングが起こる。この場合、PAのレドックスサイト1個あたり1個のClO_4^-イオンが出入りする。

スルホン酸基を側鎖に有するポリアニリン、ポリチオフェンでは、酸化還元反応に伴い陽イオンがドーピング・脱ドーピングすることがわかってきた。他の導電性高分子、レドックス活性電解重合膜についても、電荷移動状態下での物質移動のメカニズムが明らかになってきている。

＜参考文献＞

1) D. A. Buttry, " Application of the Quartz Crystal Micrabalance to Electrochemistry", A. J. Bard, ed., Analytical Chemistry, 17, 1(1990). 2) M. Mizunuma, T. Ohsaka, N. Oyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 2287(1991). 3) A. J. Kelly, T. Ohsaka, N. Oyama, R. J. Forster, J. G. Vos, J. Electroanal Chem., 287, 185(1990). 4) A. J. Kelly, N. Oyama, J. Phys. Chem.,95, 9579(1991). 5) T. Okajima, T. Ohsaka, N. Oyama, J. Electroanal. Chem., 315, 175(1991) ; Electrochim. Acta, 37, 1865(1992). 6) T. Okajima, T. Ohsaka, N. Oyama, Electrochim. Acta., in press (1992). ; Bull. Chem. Soc. Jpn. 1884(1992). 7) M. Shimomura, N. Oyama et. al., Langmuir, 7, 760(1991). 8) H. Daifuku, T. Kawagoe, N. Yamamoto, T. Ohsaka, N. Oyama, J. Electroanal. Chem., 274, 313(1989) ; Synth. Metals, 41, 2897(1991).

2I17

in-situ電気化学セルを用いた蛍光XAFS法によるPSIIモデルMn錯体の研究

(福岡大理，*龍谷大理工，**高エ研) ○山口敏男，光永俊之，吉田暢生，脇田久伸，藤原　学*，松下隆之*，池田重良*，野村昌治**

XAFS Study with an in-situ Electrochemical Cell on Manganese Shiff Base Complexes as a Model of Photosystem II

T. Yamaguchi, T. Mitsunaga, N. Yoshida, H. Wakita, M. Fujiwara, T. Matsushita, S. Ikeda, M. Nomura

(Fukuoka Univ., *Ryukoku Univ., **KEK-PF)

[目的]

植物が行う光合成において、光化学系II(PSII)の電子伝達系ではH_2O を酸化してO_2を発生させる。この反応系ではマンガンクラスターを含む酵素が触媒として働いている。本研究では、PSII系のマンガンクラスターのモデルとして種々の酸化状態のマンガンシッフ塩基錯体を合成し、 in-situ電気化学セルによりマンガンの酸化還元を行い、シンクロトロン放射光を用いた蛍光ＸＡＦＳ測定により、種々の酸化状態のマンガン錯体の局所構造と電子状態を明らかにすることを試みた。

[方法]

合成したマンガン錯体は、単核錯体としてMn^{III}(salen)Cl,Mn^{IV}(salen)Cl_2，Mn^{III}(salpn)Cl，二核錯体として$[Mn^{III,IV}(bpy)_2O]_2(ClO_4)_3.H_2O$，$[Mn^{IV}(salpn)(O)]_2$ を合成した(Fig.1)。 溶媒はアセトニトリルまたはアセトンを用いた。試料溶液中のマンガン濃度は数mMである。試作した in-situ電気化学セルをFig.2 に示す。支持電解質は0.1M $(Bu)_4NClO_4$ を用いた。Mn K吸収端におけるX線吸収スペクトル(XANES, EXAFS)の測定は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設BL7Cで行った。粉末試料は透過法で、溶液試料は光を集光させて蛍光法で行った。測定はすべて室温で行った。EXAFSスペクトルの解析は、TeoとLee の位相シフトと後方散乱振幅の値を用いて、通常の方法で行った。

[結果]

XANESスペクトル(ピーク形状と位置) はマンガンの酸化状態 (III, IV, III-III, III-IV, IV-IV)、 配位構造、溶媒和に応じて特徴ある変化を示した。スペクトルの詳細は講演で述べる。EXAFS 解析から得られた固体および溶液状態におけるマンガン錯体の結合距離(r/A)と配位数(N)を Table 1 に示す。これらの値は各酸化状態のマンガンイオンに対して予想される値によく一致している。これらの知見はPSII系におけるマンガンの酸化状態や配位構造を推定するの用いることができる。

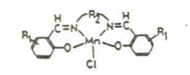


Fig.1. Mn Shiff base complexes.
salen:R_1=H,R_2=CH_2CH_2
salpn:R_1=H,R_2=$CH_2CH_2CH_2$

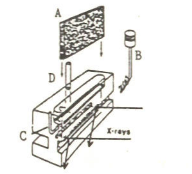


Fig.2. in-situ electrochemical cell. A:GC W.E. B:Pt A.E. C:Pt contact D:Ag/AgCl R.E.

Table 1 Results of the Curve Fits for Manganese Schiff Base Complexes.

			Monomer				Dimer	
			A	B	C	D*	E*	F
Solid	Mn-O(N)	r/A	1.92	1.86	1.89			1.83
		N	4	4	4			6
	Mn-Cl	r/A	2.10	2.30	2.29			----
		N	1	1	2			----
	Mn-Mn	r/A	----	----	----			
		N	----	----	----			
Solution	Mn-O(N)	r/A	1.89	1.89	1.77	1.82	1.90	1.81
		N	4	4	4	4	6	6
	Mn-Cl	r/A		2.21	2.32	2.25	----	----
		N		1	2	1	----	----
	Mn-Mn	r/A	----	----	----	----	2.82	
		N	----	----	----	----	1	

A : Mn^{III}-salen　B : Mn^{III}-salpn　C: Mn^{IV}-salen
D*: Mn^{IV}-salpn　E*: $Mn^{III}Mn^{III}$-bpy　F: $Mn^{IV}Mn^{IV}$-salpn
*electrolysed

2I18

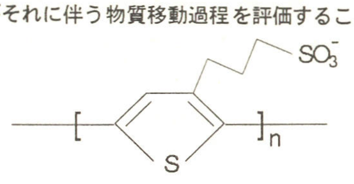
"in situ" QCE法による可溶性陽イオン交換型導電性高分子膜の評価

(東京農工大・工学部) ○小山　昇・日置良郎・池田　信・立間　徹

Electrochemical study of water-soluble conductive polymer on a quartz crystal electrode

N. Oyama, Y. Hioki, S. Ikeda and T. Tatsuma (Tokyo Univ. of Agri. & Tech.)

1.これまでに我々は、様々なレドックス活性高分子薄膜系を水晶振動子電極(QCE)上に構築し、その酸化還元に伴う物質移動過程および粘弾性変化の評価を行ってきた。今回はプロパンスルホン酸基を側鎖として有する可溶性ポリチオフェン(PTS)に着目し、Li二次電池の正極材料へ応用するための基礎的知見を得るために、その酸化還元挙動およびそれに伴う物質移動過程を評価することを目的とした。



Structure of water-soluble polythiophene

2.水を0.4M含む0.1M$LiClO_4$アセトニトリル溶液中で得られたPTS薄膜被覆QCEの電流応答および周波数応答をFig.1に示す。見かけの質量は膜の酸化に伴い減少(周波数が増加)し、還元に伴い増加(周波数が減少)することから、その酸化・還元は溶存カチオンの脱ドープ・ドープを伴うことがわかった。一方、水を含まない系およびプロトン源としてトリフロロ酢酸を加えた系では、電流応答も周波数応答も観察されなかった。この結果は、微量の水の添加がPTS薄膜の酸化還元反応を促進することを意味する。Fig.2は0.4Mの水を含む系で得られたアドミッタンスプロットである。酸化および還元状態各々において得られた結果に大きな差が見られないことから、膜の酸化還元によって生じた周波数変化は主に質量変化を反映していると推定した。チオフェンサイト1molあたりの質量変化(M_{eq})を求めたところM_{eq}は約10g/molとなった。この値はLi^+イオンの質量数(6.9)よりも大きく、酸化還元に伴う物質移動過程に水も関与していることが推察された。

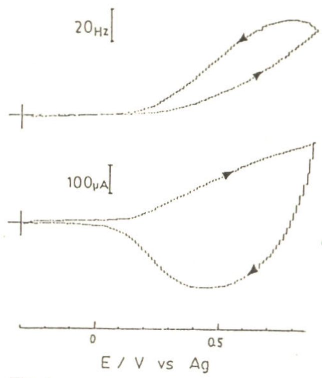


Fig.1

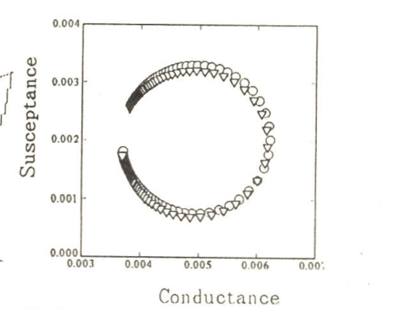


Fig.2

Fig.1 Current and frequency curves obtained at a PTS film-coated QCE in acetonitrile solution containing 0.1M $LiClO_4$ with 0.4M water.

Fig.2 Admittance plots obtained at a PTS film-coated QCE under (Δ) oxidation (+0.9V) or (○) reduction (-0.3V) state.

特2I19

新しい in-situ 分光電気化学法の開発と応用

（熊本大・工）　谷口　功

Developments and applications of new in-situ spectroelectrochemical techniques

I. Taniguchi (Kumamoto Univ.)

1．はじめに

電気化学法は外部からの印加電圧によって種々の化学種の酸化還元状態を容易に制御できる。一方、化学種の構造や性質の評価に関する分子レベルの情報を得るには分光学的手法が直接的で、分光法の多様性も利用できる。従って、電気化学法と分光学的手法を組み合わせた分光電気化学的測定法を開発し、特に、in-situ 測定に利用すれば、電極表面上の化学種、不安定化学種、電極反応で生成させた電極近傍溶液中の化学種などの構造や性質、さらに反応のダイナミクスなどに関する知見が比較的簡便に得られる。

2．In-situ 分光電気化学法の応用

分光電気化学法の成否は、目的に応じて、種々の分光法に対応した測定セルを設計することにある。演者らはこれまで、紫外・可視分光法、ラマンや赤外分光法、さらに、生体分子の挙動の解明に有効と考えられる円偏光二色性（CD）スペクトルや蛍光法と電気化学法を組み合わせた分光電気化学法を開発し応用してきた。

2.1 機能性金属錯体の不安定混合原子価状態の分光測定

金属イオンを含む複核錯体の混合原子価状態は、多電子移動を制御するタンパク質の電子伝達機能モデルとしても興味深い。　しかし、一般に、この種の混合原子価状態は、微量の水分や酸素などに敏感で極めて不安定なものが多く、その存在がボルタモグラムの上では確かめられるが、それをスペクトル的に実証し、構造を評価した研究は未だ極めて数少ない。In-situ 分光電気化学法はこの種の不安定化学種のスペクトル測定に有力な手法となり得る。演者らは、Ru イオンの二核錯体 $[Ru_2(\mu\text{-}OAc)_2(\mu\text{-}O)(Py)_6]^{2+}$ について光透過性薄層電極(OTTLE) 法を用いてその混合原子価状態を測定し、Ru の $d\pi$ 軌道と酸素（μ-O）の $p\pi$ 軌道の相互作用による電荷移動吸収帯のピークが、(Ru;Ru) = (Ⅲ;Ⅲ) の場合 583 nm に、(Ⅲ;Ⅳ) では 505 nm、(Ⅲ;Ⅱ) の場合 602 nmに移動することが認められた。同様に、$[Ru_3(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}OAc)_6(Py)_3]^+$ や $[Rh_3(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}OAc)_6(Py)_3]^+$などについても混合原子価状態のスペクトルが得られている。

2.2 金属タンパク質の分光電気化学測定

OTTLE 法はタンパク質の分光電気化学測定にも極めて有効である。演者らは、タンパク質の速い直接電子移動が可能な機能修飾電極を光透過性のミニグリッド電極とすることで、紫外－可視全領域に渡って目的のタンパク質の in-situ 分光電気化学測定が可能なセルを作製した。また、光透過性の In_2O_3電極もタンパク質の電極反応に適した電極材料で、In_2O_3 薄膜をできるだけ薄く石英板上に被覆することで、測定領域が紫外部にまで及ぶ機能電極となる。

酸素貯蔵及び運搬機能を有するヘムタンパク質であるミオグロビン（Mb）が、光透過性の In_2O_3電極上で明確なレドックス波（不均一電子移動速度定数、$k_{sh} > 3 \times 10^{-4}$ cm/s、酸化還元電位、E = -0.14 V vs.Ag/AgCl）を示し、これが、native な Mb の酸化還元反応であることが in-situ 分光電気化学測定によって確かめられた。

また、In-situ CD 分光電気化学測定から電子移動反応に後続するチトクロムｃの構造変化のダイナミクスについて、チトクロムｃの酸化反応の際の構造変化には電子移動反応後、ミリ秒レベルの遅れが生じることが認められた。この遅れは生体系におけるタンパク質の電子伝達機能の一方向性と関連して興味深い。

2.3 生体関連分子の in-situ 分光電気化学測定

蛍光分光法は、分子の局部的な構造に敏感であり、酸化還元反応に伴なう分子構造の変化の検出に有効なプローブとなり得る。しかし、これまで簡易な in-situ 蛍光分光電気化学セルはなかった。演者らは、無蛍光性 1 cm 蛍光セルを対極溶液室としてその中心に円筒型の無蛍光ガラス製の作用極室を寒天ブリッジを経て配した簡易蛍光分光電気化学セルを作製し、リボフラビンの分光電気化学測定を用いてセルの性能評価を行った。このセルのタンパク質の局部構造変化の測定への展開が期待できる。

荷電表面上の化学種の in-situ分光学的評価も生体機能発現と関連して興味深い。電極表面上の化学種の評価にはラマン分光法や赤外反射分光法を組み合わせた分光電気化学法が有効であるが、とりわけ SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) 法は高感度で、また水溶液系の測定が可能であるなどの利点がある。時間分解法を用いてダイナミクス測定も可能で、電極面上の化学種の評価に多様な応用が可能である。

3．おわりに

In-situ 分光電気化学法は、適当なセルの設計によって本質的にすべての分光学的手法が電気化学法と結合可能であり、今後益々発展することが期待される。

1) 谷口 功，ECS 日本支部第 5 回シンポジウム資料集 pp. 23-43, (1991).

2) I. Taniguchi et al., J. Am. Chem. Soc., 112, 5380 (1990); Chem. Lett., 1217 (1992); J. Electroanal. Chem., in press (1992) etc.

2I23 パルス電解ストップトフロー法による電解活性種の分光化学的解析

（愛媛大理・名大人間情報*）○岡崎　敏・小山宗孝*

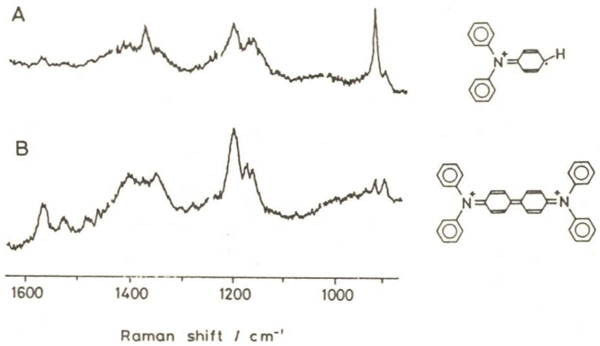
Spectroelectrochemical Studies on Electrogenerated Species by using a Pulse-Electrolysis Stopped-Flow Method

S. Okazaki, M. Oyama* (Ehime Univ., *Nagoya Univ.)

【目的】電極反応過程で生成する活性種の構造や反応性について解析する目的で、パルス電解ストップトフロー法を利用した分光化学測定法について検討を行った。この方法では、短時間（＞50ms）のパルス電解と同期して溶液を高速で電解セルから光学セルへ送り、均一溶液として分光化学測定を行う。そのため、光学セルで吸光度の時間変化を測定することにより電解活性種の反応速度や反応機構の解析が可能である。また、吸収スペクトル測定をもとに励起波長を選択して共鳴ラマン測定を行うことにより、振動構造についても議論することもできる。

【方法】アセトニトリル中で電解酸化により生成するトリフェニルアミンカチオンラジカル（$TPA^{\dagger}$）を対象として実験を行った。$TPA^{\dagger}$は二量化反応によりテトラフェニルベンジジン（TPB）を生成する。TPBはTPAに比べ酸化されやすいので通常の電解法では $TPA^{\dagger}$とともに$TPB^{\dagger}$やTPB^{2+}が生成する。これに対し、パルス電解ストップトフロー法では、炭素繊維カラム電極に 50ms の定電流パルスを印加して電解すると同時にピストンを駆動することにより、$TPA^{\dagger}$の単独溶液を光学セルに送ることが可能であった。ラマン測定の場合、測光時間中に二量化反応で減衰するものの、ストップトフローの操作とマルチチャンネルセンサーのゲートの開閉を同期させて積算測定を行うことで、$TPA^{\dagger}$の共鳴ラマンスペクトルが測定できた。$TPB^{\dagger}$とTPB^{2+}についても連続フロー法により共鳴ラマン測定を行い比較検討した。

【結果】吸収スペクトルの時間変化を測定することにより$TPA^{\dagger}$の二量化反応速度を $1.8\times10^{3}M^{-1}s^{-1}$と算出できた。共鳴ラマン測定の結果を図に示す。$TPA^{\dagger}$のラマンシフトは、$TPB^{\dagger}$とは異なっているが$TPB^{2+}$とほぼ等しく、$TPA^{\dagger}$と$TPB^{2+}$の振動構造の類似性を示している。つまり、$TPA^{\dagger}$では TPB^{2+}の中央の結合が切れたような構造であり、不対電子が分子全体に均等に分布しているのではなく、あるベンゼン環の4位に局在化していると考えられる。二量化反応がラジカル同士の結合を経て高い反応性で進むこともこの結果から説明できる。このように、本法では電解活性種の構造と反応の両面からの検討が可能である。



$TPB^{\dagger}$ (A) と TPB^{2+} (B) の共鳴ラマンスペクトル

M. Oyama, K. Nozaki, S. Okazaki, Anal. Chem. 63 (1991) 1378
M. Oyama, M. Okada, S. Okazaki, J. Electroanal. Chem., submitted

特 2I24

興味ある酸化数を示す金属錯体の分光電気化学

大阪市大大学理学部　　市村　彰男

Spectroelectrochemistry of Metal Complexes with an Unusual Oxidation State

A. Ichimura (Osaka City Univ.)

１．目的　金属錯体のキャラクタリーゼーションを行う上で，電気化学からの研究は，現在ではなくてはならないものとなっている．酸化還元にともない異常原子価状態や混合原子価状態の錯体が生成するような場合，電気化学測定から得られる情報は多いものの，”ものを見る”という点では，各種分光法にその地位をゆずっている．そこでこれら二つの異なった測定法を *in-situ*で組み合わせること（分光電気化学）により，より多くの有用な情報を得ることができる．分光電気化学測定の中で光透過性薄層電極（ＯＴＴＬＥ）セルを用いた紫外可視分光電気化学測定法は現在かなり利用されているが，測定セルの特殊性や測定の煩雑さがその利用を制限している面がある．そこで今回，光学ファイバーを利用した汎用型の温度可変ＯＴＴＬＥセルを作成し，常温では不安定な珍しい原子価状態を含む金属錯体や混合原子価錯体の分光電気化学挙動を明らかにすることを目的とする．

２．温度可変型紫外可視ＯＴＴＬＥの開発[1)]

低温での分光測定では空気中の水分の結露が問題となり，そのための特殊な装置や技術が必要となる．この煩雑さをなくすため，図に示したように入射光および透過光用の光学ファイバーを直接試料溶液につけることにより，結露の問題を解決することができた．セルの中心となる薄層部は，これらの光学ファイバー端面で両側から光透過性の作用電極（白金メッシュや金メッシュ）を挟み込むことにより，測定溶液内に作成した．電流分布をできるだけ一様にするために，白金メッシュ対極を薄層の周囲に配置し，参照電極は適当な塩橋を用い，その先端を作用電極にできるだけ近づけた．そしてセルの周りに恒温ジャケットを取り付けることで温度可変型とした．このセルの特徴は次のようにまとめることができる．（１）市販のどのような分光器も利用することができる．（２）－５０℃～５５℃の温度範囲で分光電気化学測定が容易に行うことができる．（３）薄層内にある試料溶液全部を電解するのに要する時間が短く（アセトニトリル中－１０℃で３０秒），薄層クーロメトリーを行うにも適している．（４）溶液抵抗が従来型[2)]と比べて約１／１０と小さく（0.5M Bu_4NPF_6／アセトニトリル溶液で１００Ω），ＩＲ降下の影響が軽減される．（５）薄層部の溶液交換は，攪拌子で溶液全体を攪拌することで容易に行え，一回の溶液調製で繰り返し薄層サイクリックボルタンメトリー（ＴＬＣＶ）や分光電気化学測定が可能である．（６）他の作用電極をセル上部より挿入することにより，サイクリックボルタンメトリーなどの通常のバルクボルタンメトリーセルにも兼用できる．以上述べたように，今回作成したＯＴＴＬＥセルは汎用型で使いやすく，このセルを用いての金属錯体の電極反応を検討した結果を次に述べる．

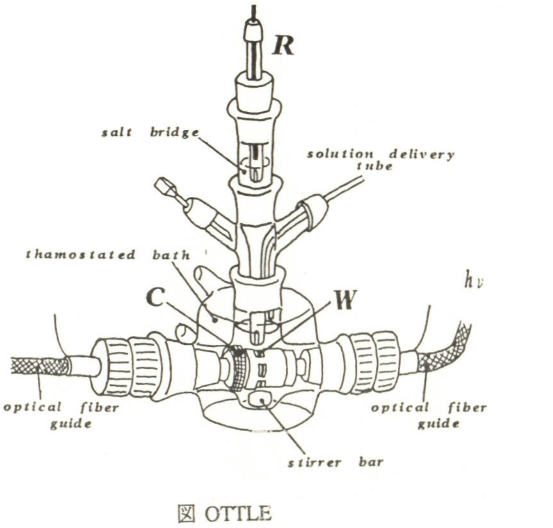


図 OTTLE

３．パラジウム（Ⅲ／Ⅱ）二核錯体の分光電気化学

この１０年間で多くの金属間結合をもつ$[Pt^{III}_2]$錯体が合成単離されるようになったが，$[Pd^{III}_2]$錯体についてはいろいろ合成が試みられたものの，未だ単離キャラクタリゼーションが行われるにはいたっていない[4)]．演者らは$[Pd^{II}_2(pyt)_4]$錯体（pyt$^-$=pyridine-2-thiolate）のジクロロメタン中での電極酸化反応について検討した結果，ハロゲン化物イオン（X^- = Cl^-，Br^-）存在下では次の電極反応が起こっていると推定した[3)]．

$$[Pd^{II}_2(pyt)_4] + X^- \rightleftarrows [Pd^{III}_2X(pyt)_4]^+ + 2e^- \quad (1)$$

$$[Pd^{III}_2X(pyt)_4]^+ + [Pd^{II}_2(pyt)_4] + X^- \rightleftarrows 2[Pd^{II}Pd^{III}X(pyt)_4] \quad (2)$$

$$[Pd^{II}Pd^{III}X(pyt)_4] + X^- \rightleftarrows [Pd^{III}_2X_2(pyt)_4] + e^- \quad (3)$$

$$[Pd^{II}Pd^{III}X(pyt)_4] \rightarrow \text{decomposition} \quad (4)$$

$$[Pd^{III}_2X_2(pyt)_4] \rightarrow \text{decomposition} \quad (5)$$

走査速度50mV/sでのサイクリックボルタンメトリーの時間スケール内では，（１）または（３）式の電極反応で生成した$[Pd^{III}_2]$の存在が認められた．そこで，この$[Pd^{III}_2]$種の分光学的キャラクタリゼーションを行うために，２で作成したＯＴＴＬＥセルを用いて分光電気化学測定を行った．$[Pd^{II}_2(pyt)_4]$錯体の代わりに，有機溶媒にたいしてより高い溶解度をもつ$[Pd^{II}_2(4\text{-mpyt})_4]$錯体（4-mpyt$^-$=4-methylpyridine-2-thiolate）について，0.1M Bu_4NPF_6 + 0.01M Bu_4NClを含むN，N－ジメチルホルムアミド中での結果を報告する．

その他硫黄－モリブデンおよび硫黄－タングステンクラスター錯体の分光電気化学[5)]，レニウム（IV/III）ジチオカルバミン酸錯体の分光電気化学[6)]についても述べる。

４．文献

1）中慈朗，市村彰男，北川豊吉 *Rev. Polarogr.* 1991, *37*, 54.
2) Ichimura,A.; Heineman,W.R.; Deutsch,E. *Inorg. Chem.* 1985, *24*, 2134.
3) Umakosi,K.; Ichimura,A.; Kinosita,I.; Ooi,S. *Inorg. Chem.* 1990, *29*, 4005.
4)木下勇，大井俊一郎等，最近化学酸化により$[Pd^{III}_2Cl_2(pyt)_4]$の合成単離が行なわれた．
4) Shibahara,T.; Yamasaki,M.; Sakane,G.; Minami,K.; Yabuki, T.; Ichimura, A. *Inorg. Chem.* 1992, *31*, 640.
5) Ichimura,A et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988, 1130

2I28

レニウムに配位したチオカルボキサミドの酸化還元挙動

大阪市立大学理学部　江熊　きよみ，卜部　豊之，市村　彰男，北川　豊吉

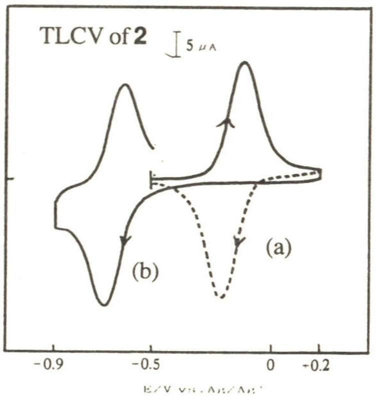
Reactivity of η^2-Thiocarboxiamido Coordinated to Rhenium(III) and (IV)

K. Eguma, T. Urabe, A. Ichimura, T. Kitagawa (Osaka City Univ.)

1．目的　7族の遷移金属レニウムは，7価あるいは5価のオキソ錯体が数多く知られていて，それらの電極反応は非可逆であることが多い．しかしながら低酸化数のレニウム錯体の多くは可逆な電極反応を示す．N，N－ジエチルチオカルボキサミド（$SCNEt_2$）がレニウム（I　I　I）にη^2-配位した5角両錐型の7配位錯体$[Re^{III}(SCNEt_2)(S_2CNEt_2)_2(PPh_3)]$（**1**）は可逆な1電子酸化反応を示す．またこの錯体をエタノール中で空気酸化することにより，配位子チオカルボキサミドの硫黄が配位したまま酸化された錯体$[Re^{III}(S(O)CNEt_2)(S_2CNEt_2)_2(PPh_3)]$（**2**）も同様に可逆1電子酸化過程を示す．これら2つの錯体の電気化学挙動について検討した結果を報告する．

2．方法　電気化学測定の溶媒としてアセトニトリルを選び，微小白金円盤電極（半径15μm）でのサイクリックボルタンメトリ（CV）および光透過性薄層白金網電極での薄層サイクリックボルタンメトリ（TLCV）と可視分光電気化学測定を行った．

3．結果　錯体**1**，**2**ともに2段階の1電子酸化過程を示した．Re(III)からRe(IV)への1電子酸化は錯体**1**，**2**とも可逆な過程（$k_s(\mathbf{1})=1.3\times10^{-1}\ cm\cdot s^{-1}$，$k_s(\mathbf{2})=4.4\times10^{-2}\ cm\cdot s^{-1}$）であるが，Re(IV)からRe(V)への過程は錯体**1**は可逆（$k_s(1)=3.7\times10^{-2}\ cm\cdot s^{-1}$）であるのに対し，錯体**2**は完全に非可逆であった．錯体**2**の$Re^{IV/III}$対の酸化還元電位（$E^{\circ\prime}(\mathbf{2})=-0.259$ V vs. $E^{\circ\prime}(Fc^{+/0})$）は錯体1のそれ（$E^{\circ\prime}(\mathbf{1})=-0.740$ V）よりも大きく正にあり，錯体**2**　は**1**　比べて酸化され難くなっていて，配位子$S(O)CNEt_2$の酸素の電子吸引性が大きく反映されている．次に錯体**2**についてTLCVおよび分光電気化学測定を行った．図は錯体**2**の走査速度2mV/sでのTLCVで錯体**1**と同様$Re^{IV/III}$間の可逆な相互変換が認められた図（a）．しかしながら，Re(III)からRe(IV)への酸化ピークを観測した後，0Vで40分電位保持を行った後，再び電位を負に走査していくと図（b）に見られるようにRe(IV)からRe(III)への再還元ピークは観測されなかった．さらに負電位に走査を続けると，新たに別の還元ピークが現れた．-1.0Vで電位を再び正の方向に走査すると，この新しい還元ピークに対応する酸化ピークが観測された．この新たに現れた酸化還元対の電位は錯体**1**の酸化還元電位に一致する．このことより錯体**2**をRe(IV)状態に1電子酸化すると，硫黄原子は配位したままでS-O結合が開裂し，チオカルボキサミドが配位した$\mathbf{1}^+$錯体に変換したと考えられる．このことは分光電気化学測定からも確かめられ，$\mathbf{2}^+$錯体から$\mathbf{1}^+$錯体への変換速度，すなわちS-O結合の開裂の速度定数として$9.3\times10^{-3}s^{-1}$の値が得られた．



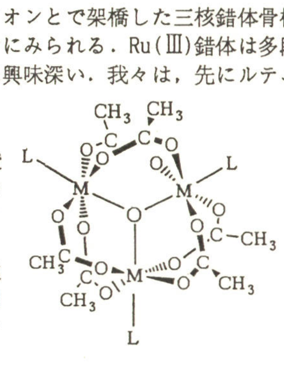
2I29　三核クラスター錯体骨格を通した配位子間の酸化還元相互作用

（北大理）○佐々木陽一（東北大理）阿部正明，伊藤翼（奈良女子大理）山田康子，塚原敬一，矢野重信

Redox Interaction between Redox Active Ligands through Oxo-acetato-bridged Trinuclear Structural Units

Y. Sasaki,* M. Abe,** T. Ito,** Y. Yamada,*** K. Tsukahara,*** S. Yano*** (*Hokkaido Univ., ** Tohoku Univ., ***Nara Women's Univ.)

1．序　　酸化物イオンと酢酸イオンとで架橋した三核錯体骨格（図）は，多くのⅢ価金属イオンにみられる．Ru(Ⅲ)錯体は多段階多電子酸化還元挙動を示し特に興味深い．我々は，先にルテニウム錯体のLの部位にN-メチル-4,4'-ビピリジニウムイオン(mbpy)を配位させた錯体では配位子の酸化還元波が二つに分裂することを見いだした.[1]　本講演では金属イオンの種類や第三の配位子によりこの分裂がどう影響されるかを述べ，配位子間の酸化還元相互作用がどのような原因で起こるのかを考察する．



2．結果と考察

用いた錯体を以下に示す．

$[M_3(\mu_3\text{-}O)(\mu\text{-}CH_3COO)_6(mbpy)_3]^{4+}$　(M_3 = Ru_3，Rh_3，Ru_2Rh)

$[Ru_3(\mu_3\text{-}O)(\mu\text{-}CH_3COO)_6(mbpy)_2(L)]^{4+}$

(L = H_2O, pyridine(py), pyrazine(pz), imidazole(im), N,N-dimethylaminopyridine(dmpy))

最初の三種の錯体は，金属イオンの種類が異なるが，立体構造はほぼ同じと考えられている．これらの錯体のアセトニトリル溶液中でのCVを図1に示した．配位子mbpyの第一還元波(-1.2 V付近)は，Ru_3錯体で二つに分裂するのに対し，Rh_3では分裂しない．この事実と，前者が骨格内に空位のπ軌道があるのに対し，後者ではすべてのπ軌道が満たされていることとを合わせ考えると，mbpy間の相互作用が三核骨格を通して電子的相互作用で起こっていることが結論される．　さらに，Ru_2Rh錯体ではこの還元波が三つに分裂したが，これは骨格を通しての相互作用と，金属イオンの違いの二つの効果を反映している．

Ru_3錯体で三つの配位部位の一つを別の配位子とし，　それが残った二つのmbpy配位子の還元波の分裂に及ぼす影響を調べた．一般に分裂は小さかったが，pK_aの大きなimやdmpyを第三の配位子とした時，明瞭な分裂が観測された．

1) 阿部ら，第41回錯体化学討論会，1B05，岡山大学 (1991)；日本化学会第63春季年会，3P28，近畿大学 (1992)．

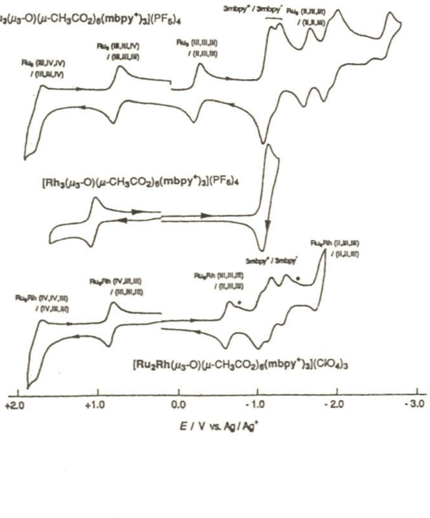


図1

Ｊ　会　場

「電気化学基礎一般・測定法」

1J01～1J21

2J01～2J24

「実行委員会企画特別講演」

1J23～1J31

「電気化学応用一般」

2J25～2J27

1J01 酸化亜鉛－酸化銅複合酸化物電極を用いた二酸化炭素の電気化学還元

名古屋工業大学応用化学科・中部電力電力技術研究所* ○池田 章一郎、富田 洋一郎、服部 篤史、伊藤 要、野田 英智*、堺 松成*

Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide using ZnO-CuO Mixed Oxide Electrodes.

S.Ikeda, Y.Tomita, A.Hattori, K.Ito, H.Noda*, M.Sakai* (Nagoya Institute of Technology, *Chubu Elecric Power Company, Inc.)

1．酸化亜鉛（ＺｎＯ）と酸化銅（ＣｕＯ）とからなる複合酸化物電極を用いて、各種カリウム塩水溶液中で二酸化炭素（CO_2）の電気化学的還元を行った。

2．ＺｎＯとＣｕＯ(9:1, 7:3, 5:5モル比)とからなる複合酸化物電極材料を金属硝酸塩とアンモニア水とからの均一沈澱法により調製した。この沈澱を仮焼し、加圧成形後、900℃で焼成し焼結体を得た。背面にリード線を付け、不要部分を絶縁し電極とした。Zn:Cu＝7:3の電極をカソードに、対極に白金板、参照電極にＫＣl飽和･銀/塩化銀電極を用いて、主に0.1mol/dm^{3}の各種カリウム塩水溶液中でCO_2の定電流電気化学的還元を行うと、表１に示すような電解生成物が得られた。表から$KHCO_3$の場合には、金属銅電極とほぼ同じ生成物が得られたが、リン酸塩にすると、K_2HPO_4を除き、CO_2還元生成物に関しては、エタノールが選択的に生成することがわかる。また、いずれの電解液においても電流効率の和は100%にはならなかった。肉眼およびＸ線回折から、電極表面に金属Ｚｎ、Ｃｕの生成が認められ、残りの電気量はＺｎＯ、ＣｕＯの還元に使われたことがわかった。

Table 1 Galvanostatic electroreduction products of CO_2 at 0.5 mA/cm^2 for 40 C in various 0.1 M potassium salt solutions.

Elec-trolyte	Faradaic efficiency (%) CO	CH_4	C_2H_4	C_3H_8	C_2H_5OH	HCOOH	$\eta(CO_2)$	H_2	Total
K_3PO_4	t	0.1	0.1	t	4.1	n	4.3	3.7	8.0
K_2HPO_4*	3.4	t	t	0.1	1.8	0.6	5.9	22.2	28.1
KH_2PO_4	t	0.1	t	1.4	11.7	n	13.2	14.4	27.6
$KHCO_3$	20.9	0.1	0.1	0.2	7.1	0.6	29.0	26.4	55.4

η : Sub-total, * : 0.05 M, t : trace(<0.01%), n : not detected

ＺｎＯとＣｕＯの比を変えた電極で、エタノールの生成効率が高かったKH_2PO_4溶液を用い、予め窒素雰囲気下で２クーロン予備電解した後、0.5mA/cm^{2}でCO_2の定電流還元を40クーロン行った。その結果、ギ酸とメタンの生成は認められず、CuOをある程度以上含む電極ではエタノールが選択的に生成することがわかった。電流密度を変えた場合、0.5mA/cm^{2}でエタノール生成効率は最大値を示した。高電流密度になるとCO_2の還元効率も、水素の生成も著しく低下した。Zn:Cu＝7:3の電極を用い、KH_2PO_4溶液中でのエタノールと水素生成の電極電位依存性を測定した結果を図１に示す。-1.3Vでエタノール生成は最大値を示し、水素生成はこの電位より卑な領域で多くなり、約20%を示し、両者に関連のあることが示唆された。

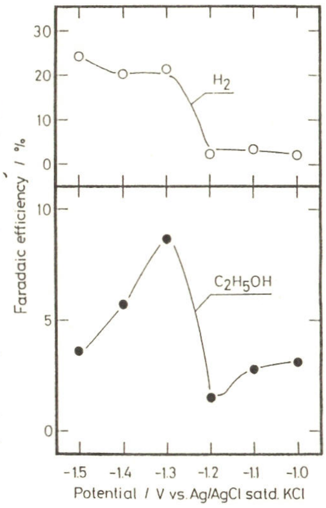


Fig.1 Potential dependence of faradaic efficiency for C_2H_5OH and H_2 formation from CO_2 on ZnO/CuO (7:3) in 0.1M KH_2PO_4.

1J02 二重修飾膜電極によるCO_2の接触電気化学還元

（山口大工）○小倉興太郎、美根 賢一、矢野 潤、杉原 秀明

Electrocatalytic reduction of CO_2 on modified electrode with duplex films.

K. Ogura, K. Mine, J. Yano and H. Sugihara (Faculty of Engineering, Yamaguchi University)

1. 緒言　導電性高分子の一種であるポリアニリン(PAn)は電極メディエーターとして働き、溶存化学種の酸化還元反応に対して触媒作用を示すが、その触媒作用は無機錯体とのコンビネーションにより一層の向上が期待できる。そこで、我々は無機金属錯体の一種であるプルシアンブルー(PB)とPAnを積層化し、さらに均一系の触媒であるCo-ニトロソR塩錯体(Co-L)を固定化した電極を用いて、水系でCO_2電解還元を試みた。

2. 実験　PBで修飾した白金板電極を0.1Mアニリン、0.05M KClを含むpH 1の水溶液中に浸漬し、電位走査法によりPAnを電解酸化重合した。得られた積層膜は両者のレドックス活性を保持していた。この電極をpH 7の標準緩衝液中に浸漬してPAn膜中のアニオンを脱ドープした後、Co-Lを含む水溶液中で陽分極を行い、Co-Lをドープして固定化した。作製した電極を0.5M KCl (pH 2)水溶液の入ったH型セルに入れ、CO_2をバブリング後、定電位電解を行った。溶液のpHはpHスタットにより一定に保ち、電解後、カソード側の溶液と気相、及び電極吸着生成物について、ガスクロマトグラフ、高速液体クロマトグラフで定量分析を行った。

3. 結果　PB、PAn、Co-Lで修飾した電極によるサイクリックボルタモグラムをFig.に示す。N_2（破線）下で-0.4V付近に水素の脱吸着に基づく可逆的なピークが現われている。溶液をCO_2（実線）で飽和すると還元電流が大きく増加し、この電極がCO_2の接触還元に対し活性であることを示している。Tableに種々の修飾電極を用いた電解実験の結果を示す。Pt電極やPB修飾電極では還元生成物は無視できる程度であったが、PAnで被覆することにより種々の生成物が得られた。主生成物はエタノールと乳酸であったが、若干のメタノール、アセトン、アセトアルデヒドの生成も見られた。生成物の一部は電極に吸着しており、高次の還元生成物は膜内の非水雰囲気中で生成したものと思われる。また、Co-Lの固定化はPt / PAn電極では顕著な効果は見られなかったが、Pt / PB / PAn電極では反応を促進し、ほとんどの生成物の収量が増加した。結局、Pt / PB / PAn / Co-L修飾電極はCO_2還元に活性であり、特に高次の還元生成物の生成に有効であることがわかった。

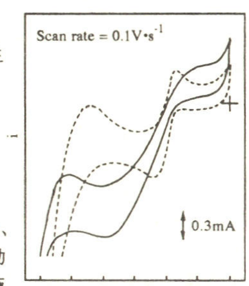


Fig. Cyclic voltammograms of the PB / PAn / Co-L electrode in a 0.5M KCl solution containing HCl (pH 2) saturated with CO_2 (-----) and N_2 (- - -).

Table Results of products obtained in the electrochemical reduction of CO_2 by using electrodes of various types in 0.5M KCl solution of pH 2.0.

Run	Electrode	Products / µmol·dm^{-3} CH_3OH	CH_3CHO	C_2H_5OH	$(CH_3)_2CO$	$CH_3CHOHCO_2H$
1	Pt/ /PAn	3	Tr.	10	3	15
2	Pt/PB/PAn	3	Tr.	23	4	11
3	Pt/ /PAn/Co-L	3	Tr.	15	3	11
4	Pt/PB/PAn/Co-L	7	0	26	7	39

Electrolysis time: 24h. Electrode potential: -0.6V vs. SCE.

1J03

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（Ⅲ）－CO_2 飽和溶液中での過渡特性－

九州工業大学　工学部　○愛甲 禎久、白土 竜一、野上 暁一

Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on SnO_2 Transparent Conductive Film Electrodes
－Transients in CO_2 Saturated Solution－

Y.Aikoh , R.Shiratsuchi , G.Nogami (Kyushu Institute of Technology)

１．目的　　CO_2 電気化学還元によって目的の有機化合物を生成するためにはCO_2 の濃度とH^+ の濃度(pH)の相対比が重要であると考えられる。また、CO_2 の炭化水素化のメカニズムを解明する上で電極反応の過渡応答は重要な知見を与えてくれると思われる。酸化錫透明導電膜を用いた系のCO_2 の炭化水素化のメカニズムを解明するためカソーディックなステップバイアスを印加して過渡電流応答を観測し、その過渡電流応答の解析を行ったので報告する。

２．実験　　膜厚 450nmの酸化錫透明導電膜をカソード、白金をアノードとし、0.1M Na_2SO_4 、N_2 とCO_2 の飽和溶液中で電極電位 0 [V vs SCE]の状態から、-0.7～-1.3V のステップバイアスを印加した時の過渡電流応答を測定した。また、CO_2 の濃度は高圧容器中で溶液にCO_2 を飽和させせることによって変化させた。

３．結果　　0.1M Na_2SO_4、N_2 (pH=4.0)とCO_2(pH=3.5～4.5)の飽和溶液中で -0.9Vのステップバイアスを印加した時の過渡電流応答を図１に示す。同図からCO_2 飽和溶液中での過渡電流はある時間でピークを示した。このピークは -0.8～-1.0Vの電位で観測され、また pH の減少につれてピーク時間は早くなり、ピーク電流値も大きくなることが明らかになった。このピークは電極表面の吸着水素によるものと考えられるがN_2 飽和時では観測されないことから、この付近の電位での吸着水素の形成にはCO_2 が影響を及ぼしていることが示唆される。図２に、電荷量－電位特性を示す。（ａ）は常圧下での pH=3.5～4.5の領域についてのもので、-1.2V 付近の電位で顕著な pH 依存性を示している。一方（ｂ）は pH=4.0 での 9.8～29.4×10^4 Paの圧力についてであるが、こちらも（ａ）と同じ電位で圧力依存、すなわちCO_2 の濃度依存性があることを示している。このことは、-1.2V の電位で起こっている反応はH^+ とCO_2 の両方に関連するものであることが示唆される。以上のことから、CO_2 の炭化水素化にはＣとＨの相対濃度が大きく影響することが考えられる。

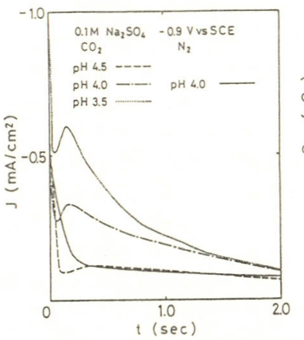


図１．SnO_2 の過渡電流特性

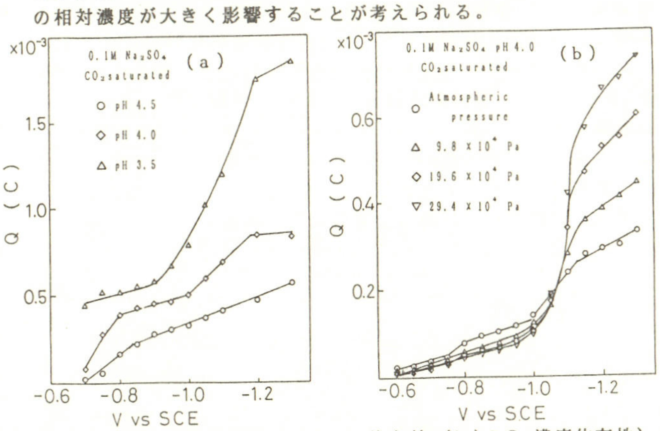


図２．電荷量－電位特性（(ａ) pH 依存性（ｂ）CO_2濃度依存性）

1J04

炭酸ガス還元用合金触媒の設計(19)－Cu-Sn,Cu-Zn合金の反応選択性への影響－

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(19)－Effectivity for Copper-Tin,Copper-Zinc alloys

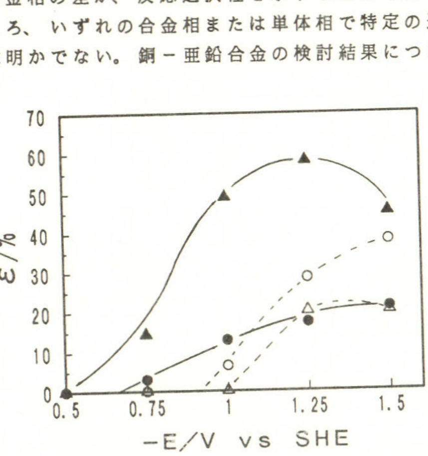
A. Kato, M. Shibata, M. Watanabe (Yamanashi Univ.)

〈目的〉　余剰電力、原子力あるいは太陽エネルギーをエネルギー源とした電気化学的炭酸ガスの還元は、環境問題対策であると同時にアルコール類などへの資源化対策でもある。我々は、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、合金化によって低過電圧、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。この一連の研究の一環として、Cu-Sn, Cu-Zn 合金触媒について異なる合金化法を用いて、その組成依存性について詳細に検討した結果を報告する。

〈実験方法〉　Cu,Sn,Znの単味及びCu-Sn,Cu-Zn合金系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（$2.25cm^2$）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２℃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攪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マトグラフィーで、液相中の還元生成物は液体クロマトグラフィー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。また、作製した合金触媒の組成比はＩＣＰで、合金状態はＸ線回析を用いて調べた。

〈結果〉　合金メッキ法の違いにより、反応選択性が著しく異なることが分かった。すなわち図に示すが如く、平均組成比がほぼ同じでも、ピロリン酸浴における主生成物は蟻酸で、またシアン化浴における主生成物は、一酸化炭素であることがわかった。Ｘ線回析による分析の結果、ピロリン酸浴では、$Cu+Cu_6Sn_5+Sn$が、またシアン化浴では、$Cu_{5.6}Sn+Cu_3Sn$が存在することが確かめられた。炭酸ガスの還元に於いてこのような合金相の差が、反応選択性を示すものと考えられるが、今のところ、いずれの合金相または単体相で特定の選択性を示すのかは明かでない。銅－亜鉛合金の検討結果についても報告する。



シアン化浴（○：CO, △：HCOOH）
ピロリン酸浴（●：CO, ▲：HCOOH）

1J05 PdおよびPt電極上のreduced CO_2の吸着状態の相違

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

The comparative study of reduced CO_2 on Pd and Pt electrode.

S.Taguchi, A.Aramata and M.Enyo (Catalysis Research Center, Hokkaido Univ.)

【緒言】金属電極でのCO_2の電解還元反応機構を解明する際、電極上でCO_2がどのような状態で吸着しているかを検討することは重要であるが、実験的な報告はPtを除くと少ない。我々はPt族の中でもCO_2電解生成物としてアルコールや炭化水素が報告されているPd電極上のCO_2吸着状態について検討し、CO_2が還元された状態で吸着しているreduced-CO_2が生成していることを報告した[1]。本報告では電気化学的方法,in-situ FTIRによりPtおよびPd電極上に吸着したreduced-CO_2の吸着状態について比較検討を行った。

【実験】電気化学的測定は通常の3室型セルを用いて行った。電極は板状のものを使った。電極は実験前に濃硫酸中で処理し純水中で超音波洗浄し、さらに都市ガス-酸素フレーム中で赤熱処理を行った。溶液はリン酸緩衝溶液(pH=6.4)を使用した。電気化学的測定では吸着水素生成電位から負の電位でCO_2を導入しこのとき流れた電流を調べるとともに、吸着したreduced-CO_2のアノーディックストリッピングボルタンメトリー(ASV)を行いその酸化電気量を調べた。赤外吸収測定はPerkin-Elmer1720X(MCT Detector)内に窒素ガスを定流速で導入し空気中の水蒸気あるいは炭酸ガスによる影響を避けつつ、in-situで行った。IR窓にはZnSeを使用した。電位はRHE基準で述べる。

【結果】Fig.1およびFig.2にPtおよびPd電極上に吸着したreduced-CO_2のIRスペクトルを示す。Ptの場合は0.05Vで、Pdの場合は-0.5Vで吸着を行い測定した。これらからわかるようにPtの場合は0.05Vで2044cm^{-1}に強い吸収があり、1842cm^{-1}に弱い吸収がある。これらは通常linearおよびbridged COに帰属されている。一方、Pdの場合は-0.5Vで1898cm^{-1}および1838cm^{-1}に吸収がある。これらはCOを導入したときと同じ波数領域にある。このようにPt、Pd電極上ともにreduced-CO_2はCOとして吸着しているがその吸着状態に違いがあることが分光学的に明かとなった。さらにこれらreduced-CO_2が電位によってどのような影響を受けるかを調べるためにASVをおこなった。この結果によるとPt電極上ではreduced-CO_2は吸着水素生成電位(0.3V)より負の電位で生成し-0.2Vより-1.0Vまでほぼ一定量存在(3.4×10^{-4}coulcm^{-2})している(Fig.3)。これに対しPd電極上では0.05Vより負の電位でreduced-CO_2は生成し-0.5Vで最大量に達し(2.6×10^{-4}coulcm^{-2})これよりも負の電位では減少した(Fig.4)。これらより、(1)Pt電極の方がPd電極よりも正の電位でreduced-CO_2が生成する、(2)0V以下の電位において生成したreduced-CO_2はPt電極上の方がPd電極上よりも安定に存在している、という事がわかった。以上より、電極からCO_2への電子移行はPdよりもPtの方が容易に進行するが、陰分極下においてPt電極上に生成したreduced-CO_2はPd電極上に生成したものよりも安定に吸着し脱離しずらいということができる。CO_2電解還元においてPd電極の方がPt電極よりも活性が高い[2]が、以上述べたことと一致している。

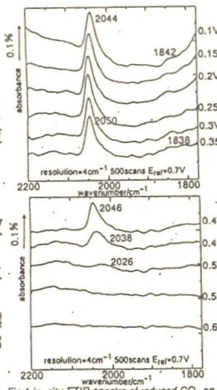


Fig.1 in-situ FTIR spectra of reduced CO_2 on Pt electrode in phosphate buffer solution. E_{ads}=0.05V T_{ads}=5min.

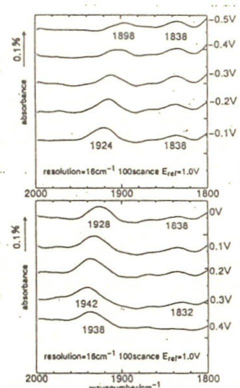


Fig.2 In-situ FT-IR spectra of reduced CO_2 on Pd electrode in phosphate buffer solution. E_{ads}=-0.5V

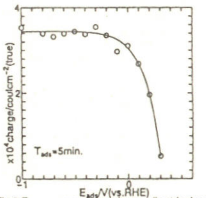


Fig.3 $E_{adsorption}$ vs. charge for anodic stripping of reduced CO_2 on Pt elctrode.

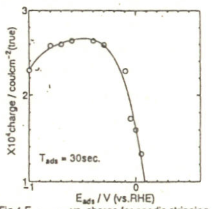


Fig.4 $E_{adsorption}$ vs. charge for anodic stripping of reduced CO_2 on Pd electrode.

1)田口 哲,荒又明子,延与三知夫 電気化学協会第59回要旨集，p23

2)A.Azuma et al.J.Electrochem.Soc.1990,137,1772

1J06 炭酸ナトリウム溶液中の白金電極上の CO 酸化の中間生成種

北海道大学触媒化学研究センター ○大森唯義 延与三知夫

Intermediate species of CO oxidation on a Pt electrode in sodium carbonate solutions

Tadayoshi Ohmori and Michio Enyo, Catalysis Research Center Hokkaido University

【緒言】 中性～弱アルカリ性電解質溶液中の白金電極の系はOH^-やアニオンの吸着による影響が小さく、CO、CO_2、アルコール、その他の有機物質の基礎的な吸着、酸化挙動を調べる上で有利な系である。われわれはさきに報告したリン酸ナトリウム水溶液（pH 6.2）中の白金の CO 吸着、酸化挙動につづき、炭酸ナトリウム水溶液（pH 10）中の CO 吸着、酸化挙動を調べた。その結果前者の系とあきらかに異なる結果が得られた。

【方法】 CO 吸着種を調べるために 0.05～0.6 V (vs RHE) 内のいくつかの電位で CO を吸着させ、溶液中に残存する CO をアルゴンで置換したのち 0.05 V～1.6 V で電位走査を行い、得られた CV の CO の酸化波と水素波の電気量の対比を行った。

【結果】 0.05 V で CO を吸着させた CV には二つの CO 酸化のピーク電流がみられる。0.25 V で CO を吸着させると、プレピークが消失する。この時回復してくる水素波の電気量と、プレピークの電気量の比がほぼ 1:4 であり、したがって、このピークは CH_2O 種の酸化波と考えられる。また残った主ピークと、2 サイクル目の CV で回復してくる水素波の電気量との比が 1:1.45 であり、主ピークは 1 サイト型と 2 サイト型の CO 種の混合物の酸化によるものである。0.30 Vで CO を吸着させた場合は主ピークは多少減少し、1.0～1.6 V の電流値が増加し始める。0.40、0.60、0.80 V で CO を吸着させた場合の CV を図 1 に示す。0.40 V で CO を吸着させると上記の電流値は著しく増加する。一方主ピークは減少する。0.60 V ではこの傾向はさらに顕著になる。この場合残った主ピークは 1 サイト型 CO と考えて、2 サイクル目に回復してくる水素波とこの電気量との比は、0.40 V の場合は 1: 3.3、0.60 V の場合は 1:3.8 であった。0.8 V で CO を吸着させたときの CV ではこの領域の電気量の増大量は著しく減少した。 したがって、この電位領域で酸化される吸着種は1サイトあたり 3～4 電子が関与する種である。リン酸ナトリウム溶液中の白金上の CO 酸化ではこのような吸着種はほとんど認められなかった。また 0.05 V で CO を吸着後、溶存 CO のない状態で 0.4 V で酸化した後測定した CV にはこの種による電気量はずっと少なかった。また 2 サイト型 CO 吸着種は炭酸ナトリウム溶液の場合の方がリン酸ナトリウム溶液に比べて低電位で起こった。 これらの結果から 1.0～1.6 V で酸化される 3～4 電子関与型の吸着種は 2 サイト型吸着種と OH^-および溶存 CO から形成するものと思われる。この種がなにかは明確にはできないが、たとえば、COCOOH 等が考えられる。

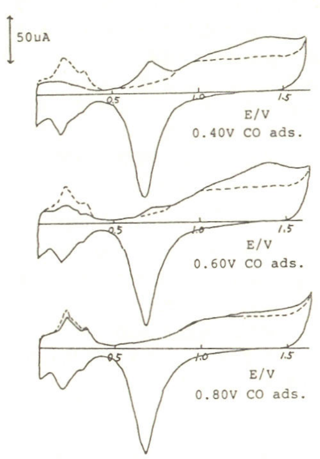


Fig.1 CV observed after CO adsorption at 0.40,0.60 and 0.80V, (——) first sweep,(----)second sweep.

1J07 吸着CO被覆白金単結晶電極におけるCO酸化

北海道大学理学部化学科　○猶原 秀夫、葉 深、喜多 英明

CO oxidation at Pt single crystal electrodes preadsorbed with CO

H. Naohara, S. Ye and H. Kita (Hokkaido Univ.)

［目的］　反応種から生成する吸着種が本当に「反応中間体」として働いているのかどうかを水素電極反応について調べてきたが、今回はCO酸化反応について前もって吸着させたCOの役割について検討した。

［実験］　当研究室で作成したPt(111),(100),(110)単結晶電極を使用し、測定の都度アニーリング処理により正常面であることを確認した。溶液は0.2Mリン酸緩衝溶液でpHは3～12.2の範囲である。COの吸着は50mVおよび二重層領域で行った（50mV CO(a), dl CO(a)と略記）。CO酸化はCO飽和溶液で測定した。

［結果］

1.吸着COの状態　まずPt(110)のアニーリング直後の電極は特異な挙動を示すことから、blankでCVを繰り返して電極表面が一定の状態になってから測定することにした。また吸着COの酸化波は、吸着(3 min)後のAr purgingの時間によっても異なることから、purgingの時間をそろえて測定することにした。

50mV、dl CO(a)共に結晶面、pHによって異なる酸化波が得られた。いづれも主ピークに先だって小さな前置波が0.5V付近に現れ、前置波も結晶面、pHによって異なった。１例を図１に示す。ピーク面積から求められる e.p.s.は1.4～1.9であった。また、CO(a)被覆電極でH_2イオン化反応を測定したところ、H_2イオン化反応は完全に阻害されていた。さらに、吸着CO除去後の水素波は初期のものをほぼ再現し、電極表面の構造はCO吸脱着によって乱されていないことがわかった。

2.COの酸化　50mVCO(a)電極では、いずれのpHでも0.3～0.6Vの範囲でCO酸化が進行し、主ピークの吸着COを残したまま進行していることがわかる。$2mVs^{-1}$で得られるTafel plotの比較から、主ピークの吸着COは反応に影響を与えず「反応中間体」とはなりえないことが結論される。これに対して前置波の吸着COが重要な働きをしているものと考えられる。一方、dlCO(a)電極では、前置波のCOピークが極めて小さく、またCO酸化の電位領域は大きく正側にシフトした。（図２）。

Tafel plotの比較から、ここでも主ピークの影響は認められなかった。

3.以上の結果から　水素発生反応の場合と同様、安定に存在する吸着ＣＯは反応に関与しないものと結論された。

図１

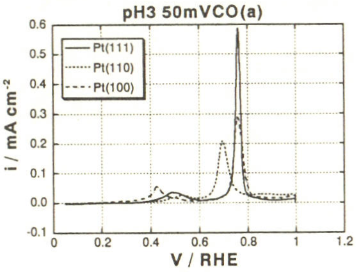
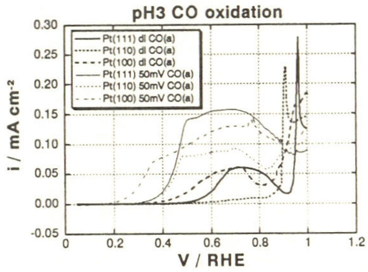


図２



1J08 酸化波の速度論的解析 ― Pt(111),(100),(110)の吸着ＣＯ ―

北海道大学理学部化学科　○ 喜多 英明、猶原 秀夫、葉 深

Kinetic Analysis of Oxidation Wave - Adsorbed CO on Pt(111),(100) and (110)-

H. Kita, H. Naohara, S. Ye (Hokkaido Univ.)

［目的］先に可逆的酸化波の代表例としてPt(110)上の水素波、不可逆的酸化波の代表例としてPt(111)上の吸着ＣＯの酸化波を選び、それらの平衡論的、速度論的解析を行った。今回は後者の解析をPt(100)、(110)に拡張し、吸着ＣＯ酸化の速度論的パラメーターを求めたのでそれらの結果について報告する。

［実験］各結晶面の電極をClavilierの方法で作成し、Dipping法で観測した。ＣＯ吸着は50mVで行い、溶存ＣＯをArでpurgeしてから酸化波を種々の走査速度で観測した。電位はRHEを基準。

［解析および結果］解析に必要な測定結果(i_P, Q_o, θ_P)を表１に示す。解析は次の酸化機構と速度式によった。

$$CO(a) + [O](a) \longrightarrow CO_2 + e^-$$

$$i = \overleftarrow{k}\cdot\theta\cdot(1-\theta)\cdot\exp(-\Delta f\,\theta)\cdot\exp(\overleftarrow{\alpha} F v t/RT)$$

ここに[O]はOを含む化学種、例えばOH、Δｆは活性化相互作用(RT単位)、$\overleftarrow{\alpha}$は透過係数、ｖは走査速度を表す。

i)　酸化波のピーク電位(ϕ_P)とlog ｖの間に直線関係が成立し、傾斜からαが求められ、１電子酸化が結論された。

ii)　ピーク電流(i_P)とｖの関係式から、ϕ_Pにおける実測の吸着率を用いて各ｖにおけるΔｆを求めた（表１）。Δｆはすべての面で負であり、その負値はｖとともに増加した。

iii)一方、速度式を用いた酸化波のSimulationでは、与えられたｖのϕ_Pにおけるi_P、θ_Pから上式によって$\overleftarrow{k}(=f(\Delta f))$を決め、この$\overleftarrow{k}$を用いて各電位のｉを求め最も酸化波を再現できるようにΔfを決めた。得られたΔｆを表１に示す。

［討論］

i)　２つの方法で決められたΔｆは一致し、結果の信頼性が確かめられる。

ii)　Δｆが負値であることは、相互作用が活性錯合体を形成するとき減少することを意味し、引力的／反発的相互作用のそれぞれの場合について討論する。

iii)Δｆの負値がｖとともに増大することは、反応系を取りまく周囲がｖの増大とともに、より無秩序の状態になることを意味する。

iv)　Δｆの負値はPt(110)>(100)>(111)の順となっている。

以上の他、本法の適用限界についても述べる。

表　1

	Sweep rate ($mV\,s^{-1}$)	i_P ($mA\,cm^{-2}$)	Q_0 ($mC\,cm^{-2}$)	θ_P	Δf (from i_P)	Δf (Simulation)	$\overleftarrow{k}$ ($mA\,cm^{-2}$)
Pt(111)	20	0.23	0.33	0.42	0.0	-0.6	3.7×10^{-9}
	40	0.43	0.34	0.43	-0.3	-0.2	4.7×10^{-9}
	100	0.86	0.39	0.44	-1.0	-0.9	2.5×10^{-9}
	200	1.27	0.38	0.47	-1.9	-1.5	1.9×10^{-9}
Pt(100)	10	0.068	0.26	0.52	-1.7	-2.0	3.3×10^{-13}
	20	0.13	0.27	0.57	-2.2	-2.3	2.8×10^{-13}
	50	0.25	0.29	0.55	-2.7	-2.6	2.0×10^{-13}
	100	0.45	0.29	0.55	-3.0	-2.8	1.6×10^{-13}
	200	0.72	0.30	0.52	-3.4	-3.4	9.9×10^{-14}
Pt(110)	10	0.036	0.22	0.56	-3.0	-3.1	1.2×10^{-10}
	20	0.070	0.22	0.57	-3.1	-3.6	9.2×10^{-11}
	100	0.28	0.22	0.54	-3.5	-3.6	8.2×10^{-11}
	200	0.47	0.22	0.55	-4.2	-4.6	5.0×10^{-11}

1J09

Pd上のCO_2電解還元における表面水素濃度の制御と反応選択性

(横浜国大・工)　○吉武　英昭、髙橋　恒吏、神谷　信行、太田健一郎

Control of the selectivity in CO_2 electroreduction on Pd through supplying surface hydrogen by permeation

H. Yoshitake, K. Takahashi, N. Kamiya and K. Ota (Yokohama Nat. Univ)

【目的】

CO_2の電解還元において、表面水素濃度は反応選択性を決定する重要な因子になりうる。しかし、他の条件を固定して表面水素濃度のみを変化させることは、通常の方法では困難である。本研究では、Pd箔の水素透過性を利用して箔裏面側よりH_2を供給することによりこれを実現し、反応の生成物がどのように変化するかを調べた。

【実験】

電解セルは三分割セルで、右と中央のセル間にパラジウム箔(厚さ20μm)、中央と左セル間にはカチオン交換膜をはさんだ。右セルにはPtを置きPd箔を陰極分極して(0～1Acm^{-2})水素を中央セルに供給した。中央セルには0.1M $KHCO_3$溶液を入れCO_2を通した。左セルにはCO_2還元のアノードとしてPt線を置いた。中央セルへの水素供給量は１秒当たり1A·cm^{-2}で3*10^{-8}mol·cm^{-2}であった。実験に先だって予備電解を一晩行った。参照電極はSSCE、温度は5℃で反応を行った。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で分析した。水素透過型Pdカソードと対照させるため、Pd線をカソードに用いた通常のCO_2還元セルでも同様に実験を行った。

【結果・考察】

確認された還元生成物はCO,$HCOO^-$,CH_4であった。Pd線による通常セルの還元においては、-2.5Vにおいて初期反応にCH_4が電流効率3%で生成し、生成が止むころにCOと$HCOO^-$生成が共に始まった。またCH_4生成中に、系にCH_3OHを投入し過渡応答を調べたところ、全く変化がなかった。このことにより生成するCH_4は中間体としてCH_3OHを通っている可能性は低い事が示された。三分割セルでの透過供給水素の有無(1A·cm^{-2}と0A·cm^{-2})によるCOと$HCOO^-$の電流効率の変化を経時的に示した。図より明らかに過剰表面水素はCO生成を抑制し、$HCOO^-$生成を促進する。一方 1A·cm^{-2}の水素供給下で-2.5Vから-1.5Vの間でCO_2還元電位を変化させても、COと$HCOO^-$は共にほとんど電位依存性を示さなかった。

COと$HCOO^-$の電位・生成の経時変化の同一性は、2つの生成物のサイトや中間体の類似性を示唆しており、表面水素濃度のみを変化させることによって両者に違いが生ずることは興味深いことである。

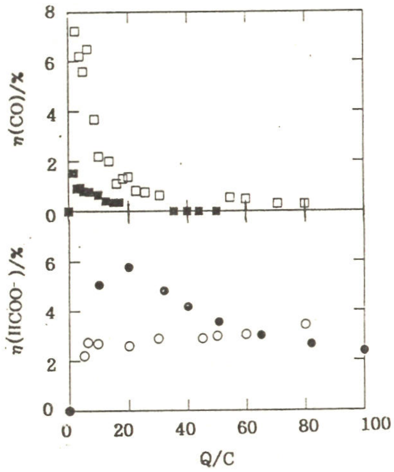


Fig.1 Current efficiency of CO (upper) and HCOO- (lower) at -2.5 V (vs SSCE) without hydrogen permeation (open) and after hydrogen permeation for 1 h from behind (closed).

1J10

遷移金属電極を用いた二酸化炭素の電解還元によるアルコールの高効率な生成

(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、中戸義禮

Formation of alcohols with high efficiency by electrochemical reduction of carbon dioxide on transition metal electrodes

Tomohiro Mori ;Yoshihiro Nakato (Osaka University , Research Center for Photoenergetics of Organic Materials)

(序) 金属電極を用いたCO_2の電解還元はこれまでに多く研究され、Zn、Ag、AuではCOが、Cd、HgなどではHCOOHが、CuではCH_4、C_2H_4、EtOHが主に生成し、また、VIII族遷移金属ではH_2発生が主となると報告されている。これらの研究は、過電圧が大きく ($\gtrsim$0.6V) 電流密度も大きい (数mA/cm^2) 領域で行われている。以前に我々は、RuやRuO_2電極において、0.1V以下の低過電圧領域 (電流密度数十μA/cm^2) では、高過電圧領域とは異なり、高い電流効率でメタノールが生成することを報告した[1)]。今回は銅やニッケルを電極に用いた場合にも類似の結果を得たので報告する。

(実験) Cu、Ni電極とも、市販の金属 (純度99.994%) を適当な大きさに切り出して、アルミナで研磨、エッチして作製した。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 $KHCO_3$水溶液を用い、陰極室と陽極室は陽イオン交換膜 (Nafion417) で仕切った。陰極室は CO_2を吹き込み充分に空気と置換した後密閉系とし、定電位電解の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ガスクロマトグラフィーで分析した。

(結果) 図1にRuO_2 、CuおよびNi電極の電流-電圧曲線を示す。(実線はCO_2 を、破線はN_2 をバブリングさせた場合) いずれの電極においても、CH_3OH生成の平衡電位 (-0.602V vs.SCE) 付近から還元電流が流れ始めている。表1にはCO_2電解還元の生成物分析の結果を示す。これから、低過電圧下、低電流密度の領域で電解を行うと、高過電圧領域とは異なり、H_2発生は抑えられて、高い電流効率でアルコール類が生成することがわかる。これはVIII族遷移金属に一般的な現象と予測され、大変興味深い結果である。

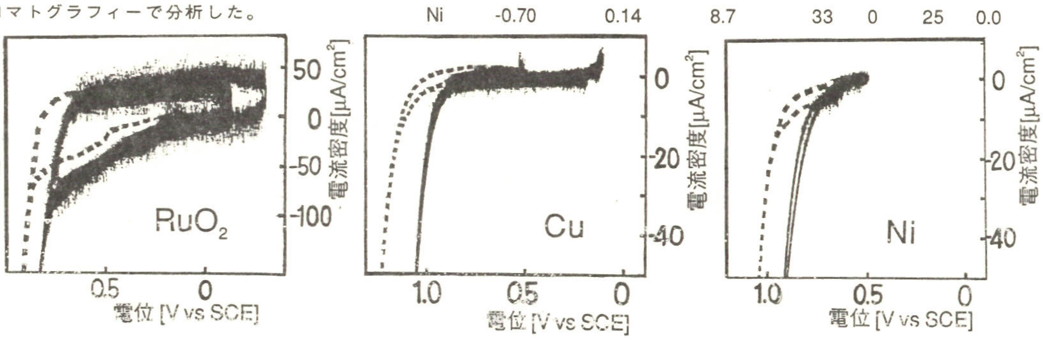
1) 森、白川、中戸、坪村、1991年 電気化学秋季大会要旨、2I19(1991)

(表1) CO_2電解還元の生成物と電流効率

電極	電位 [Vvs.SCE]	通電電気量 [C]	電流密度 [μA/cm^2]	電流効率[%] MeOH	EtOH	i-PrOH	H_2
RuO_2	-0.60	1.13	53.8	84	0	0	0.0
Cu	-0.60	0.31	21.5	45	26	5	0.0
Ni	-0.70	0.14	8.7	33	0	25	0.0

(図1) RuO_2,Cu,及び Ni電極の電流-電圧曲線

(0.1M $KHCO_3$水溶液；27C°　掃引速度は480sec/V)



1J11　固体高分子電解質を利用した二酸化炭素の電気化学的還元

大阪工業技術試験所　○西村靖雄、川見洋二、上原齋、若林昇、元根正晴、水畑穣、竹中啓恭

Electrochemical Reduction of CO_2 Using Solid Polymer Electrolyte

Yasuo NISHIMURA, Youji KAWAMI, Itsuki UEHARA, Noboru WAKABAYASHI, Masaharu MOTONE, Minoru MIZUHATA, Hiroyasu TAKENAKA　(Government Industrial Research Institute, OSAKA)

１．緒言

固体高分子電解質を利用した水電解など種々の電解プロセスは、電圧特性、反応物質の分離の点などにおいて有利であることが知られている。ところで、CO_2を還元するには、水素が必要である。その水素源として水電解反応で得られたH^+を利用し、かつ、CO_2を直接反応させることを目的として固体高分子電解質を用いる方法を試みた。

２．実験

固体高分子電解質として Nafion 117（Du Pont 社、膜厚 0.18 mm、ＥＷ 1100）を用いた。陽極には、白金、イリジウム接合体を、陰極には、インジウムメッシュ及びガス電極を用いた。反応は、図１のような形式で行った。

３．結果

陰極側に１Ｍ$KHCO_3$水溶液をCO_2と共存させ、定電位で反応を行ったところ、CO_2の還元生成物としてはＣＯが主として得られ、ＨＣＯＯＨなど他の生成物はほとんど得られなかった。電流効率として、－１．３Ｖ（ｖｓＲＨＥ）で１２％程に達する結果が得られた。（図２）　なお、この反応は水電解のH_2発生反応と競争反応である。　次に、電解液を共存させずCO_2をガス状で直接反応させた。電流効率は若干低下するもののCO_2は還元され、図のような結果が得られた。（図３）

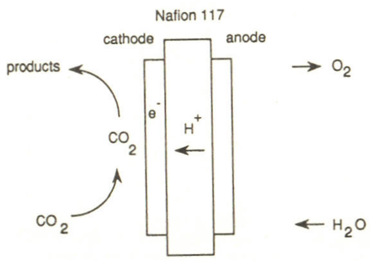


Fig 1 SPE CO_2 Reduction Schematic

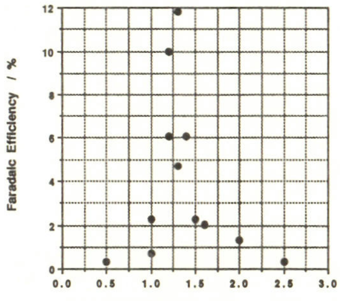


Fig 2 Results of Cathodic Reduction of CO_2 at In Electrode

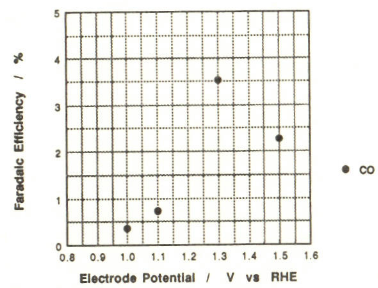


Fig 3 Electrochemical Reduction of CO_2 at In Electrode without Electrolyte

1J12　キノン類へのCO_2の電気化学的付加反応

(山口大学工学部)　長岡勉，°畠田利彦，山本哲也，小倉興太郎

Mechanisms of reductive addition of CO_2 to quinones

T.Nagaoka, T.Hatakeda, T.Yamamoto, K.Ogura (Yamaguchi University)

1.目的

不飽和炭化水素，有機ハロゲン化物，フェノール，ケトンといった有機化合物を還元した場合，CO_2と付加反応することは以前に報告されている．本研究では，不飽和炭化水素のうちキノン類に着目し，キノン類へのCO_2の電気化学的還元付加反応の機構解析を報告する．

2.実験

サイクリックボルタモグラム(CV)の測定は，支持電解質として0.1M　テトラエチルアンモニウム過塩素酸(TEAP)を含むアセトニトリル(AN)溶液中で，H型セルを用いて行った．作用電極は直径3mmのグラッシーカーボン(GC)電極，対極は白金電極，参照電極はAg|10 mM Ag^+ (0.1 M TEAP in AN)を用いた．GC電極は使用前に粒径数十μmのアルミナで研磨し，5分間超音波洗浄を行い使用した．0.1M　TEAPを含むAN溶液中のCO_2飽和溶解度は酸-塩基滴定によって決定し，その濃度は0.26Mであった．

3.結果

Fig1は，25℃におけるCO_2が存在する場合と存在しない場合のp-ベンゾキノン(p-BQ)のCVを示している．CO_2が存在しない場合，2つの可逆な1電子酸化還元波が見られる．これに対しCO_2飽和の状態では，CO_2が存在しない場合の2倍のカソード電流となっている．このカソード電流の増加は，キノンのアニオンラジカルとCO_2の還元付加反応を示している．この全付加反応はECEC機構であり，次のように表される．

Reduction scheme

$$Q + e^- \xrightarrow{ks_1} Q^{\cdot -} \qquad E_1°, \alpha_1 \qquad (1)$$

$$Q^{\cdot -} + CO_2 \xrightarrow{k_1} QCOO^{\cdot -} \qquad (2)$$

$$QCOO^{\cdot -} + e^- \xrightarrow{ks_2} QCOO^{2-} \qquad E_2°, \alpha_2 \qquad (3)$$

$$QCOO^{2-} + CO_2 \xrightarrow{k_2} Q(COO)_2^{2-} \qquad (4)$$

Oxidation scheme

$$Q(COO)_2^{2-} - 2e^- - 2CO_2 \xrightarrow{ks_3} \qquad E_3°, \alpha_3 \qquad (5)$$

(1)から(5)の反応schemeに従い，CVのシミュレーションを行った．シミュレーションでは任意の標準酸化還元電位E°，移動係数α，電極反応速度定数ks，化学反応速度定数kをインプットして行い，掃引速度に対するピーク電流の値と電位の関係から，それぞれの値を決定した．またp-BQを含むCO_2飽和溶液をフローセルを用いて定電位電解を行った．その結果，P-BQに対して2個のCO_2付加が示唆された．電解生成物の同定は，現在検討中である．

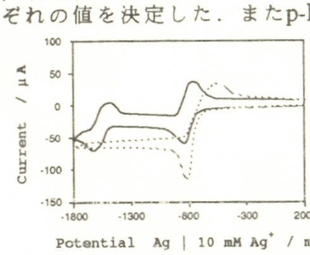


Fig 1 Cyclic voltammograms of 5.0mM p-Benzoquinone in the presence (……) and absence (——) of CO_2 in 0.1 M TEAP-AN (sweep rate, 10 mV/s)

1J17 Photomodulation Voltammetry による短寿命フリーラジカルの酸化還元電位の測定

(山口大学工学部)　長岡　勉，°藤井行治，天木慎悟，小倉興太郎

Measurements of oxidation and reduction potentials of transient free radicals by Photomodulation Voltammetry

T. Nagaoka, K. Fujii, S. Amagi, K. Ogura (Yamaguchi Univ.)

1，目的　炭素中心フリーラジカルの酸化還元電位はpKa(RH),pKR(ROH)などの熱力学的特性を計算するために用いることができるため，重要である．しかしながら，フリーラジカルは溶液中において非常に不安定であるため低濃度であり，その酸化還元電位の電気化学的測定は困難である．本研究においては，このための新しい測定法 Photomodulation Voltammetry (PMV) を用い,炭素中心フリーラジカルの酸化還元電位の測定を行った．PMVではラジカルは光分解により生成され，この分解光の強度をチョッパーで周期的に変化（変調）させて電極に照射し電解を行う．このとき生ずるラジカルの電解電流をロックインアンプで増幅すれば，感度良く低濃度ラジカルのボルタモグラムを観察できる．

2，方法　この研究において用いた装置のブロックダイアグラムをFig.1に示す．ラジカルは通常以下の式に示す様な親ケトンの光分解によって発生させた．

RC(O)R ----> 2R· + CO

光分解の光源として350W Hg/Xe arc lampを用いた．光を変調するためにセルの前にライトチョッパーをおいた．このチョッパーの周波数信号はロックインアンプの参照入力に与えた．セルは作用電極としての金ミニグリッド薄膜を2枚の石英ガラス板ではさんだものを使用した．対極には白金板(1cm^2)を用い参照電極として Ag/10mMAg$^+$を用いた．セル内での生成物の蓄積を避けるため，測定はフロー系で行った．

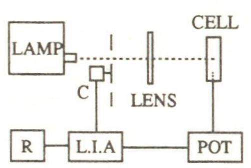


Fig1. Diagram of apparatus. C, light chopper; POT, potentiostat; L.I.A, lock in amplifier; R, recorder.

3，結果　テトラフェニルアセトン(R=$(C_6H_5)_2CH$)の光分解により生じたジフェニルメチルラジカルR·のボルタモグラムをFig.2に示す．R·は半波電位+0.04V($E_{1/2(OX)}$)付近において酸化されカルボカチオンR$^+$となり，また，半波電位 -1.47V($E_{1/2(RED)}$)付近においては還元されカルボアニオンR$^-$となる．また電解電流と分解光強度の間の位相差を測定した．この位相差の変調周波数依存性を求めることによりラジカル消滅の速度定数を求めた．

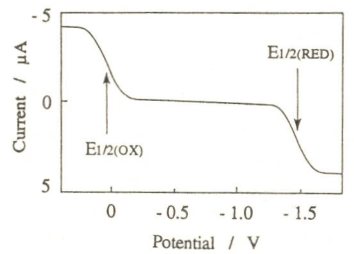


Fig 2. Voltammogram of $(C_6H_5)_2CH^{\cdot}$. Radical was generated by modulated photolysis (50Hz) of tetraphenylacetone (10mM) in acetonitrile containing tetrabutylammonium perchlorate(0.1 M). Scan rate : 5mV/s

1J18 電導性充てん剤を用いる電気化学的イオンクロマトグラフィー

(山口大学工学部) ○長岡　勉，藤本倫生，中尾秀信，角野浩二，小倉興太郎

Electrochemical Ion Chromatography using Conductive Stationary Phase

T. Nagaoka, M. Fujimoto, H. Nakao, K. Kakuno and K. Ogura (Yamaguchi Univ.)

1.目的　イオンクロマトグラフィにおいて，分離条件は，カラムの交換を除けば溶離液組成の変更程度にとどまる．この研究では，電導性をもつ固定相を用いることによりカラムそのものの性質を変化させ，電位という分離パラメータをクロマトグラフィに導入することを試みる．ここでは充填剤表面を修飾し，分離特性を向上させたカラムについて検討を行った結果について報告する．

2.実験　固定相電極として，活性炭粉末 <45 μm)を選び，その表面にイオノフォアとして50 mM dibenzo-18-crown-6を含む1,2-ジクロロエタン溶液を吸着させた．分離用作用電極カラムは，多孔質ガラス管内にカーボン粒子を充填したものを用い，対電極としてらせん状ステンレス線をカラムのまわりに配置した[1,2]．検出器は，potentiometric carbon sensor あるいは電気伝導度計を用いた．

3.結果　Fig.に固定相電位を変化させたときのクロマトグラムを示す．イオノフォアを含む場合にはK$^+$イオンが油層に親和力をもつため，どの電位においても溶出が遅れた．電位を正にすると油層にイオンが移動しにくくなるためイオン間の保持時間にはほとんど差が認められなかったが，電位を0 Vより小さくするとイオンの油層への移動が起こり，各イオンの保持時間は増大する．さらに，イオノフォアへのイオンの捕そくがおこるために各イオン間の分離度も向上した．実用化に対してはさらに固定相の改良が必要であるが，本法ではイオンの保持時間を固定相の電位によって制御することができ，溶離しにくいカチオンは電位を正にすることにより，また早く溶離しすぎて十分に分離できないイオンについては電位を負にすることにより分離条件を最適化することが可能となる．

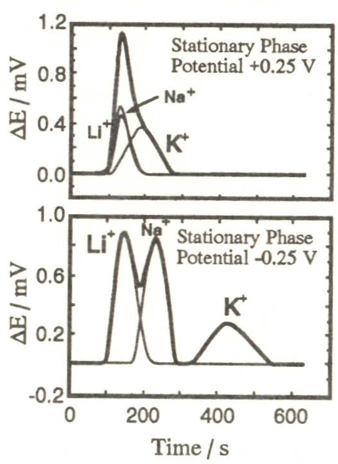


Fig. Electrochemical ion chromatograms for injections of 2.5 mM alkali metal ions

文献

1) 第53回分析化学討論会 要旨集　p. 505

2) **T. Nagaoka, *et. al. J. Electroanal. Chem.*, in press.**

1J19

電気化学インピーダンス測定によるn型酸化物セラミック半導体のドナー密度の測定

七尾　勝*，新井　和彦*，浜田　宗光**，吉村　昇*（*秋田大学，**ＴＤＫ（株））

Measurement for Donor Density of n-type Oxide Ceramic Semiconductor by Electrochemical Impedance Measurements.

Masaru Nanao*,Kazuhiko Arai*,Munemitu Hamada**,Noboru 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。著者らは以前より、金属に代わる電極材料としてセラミック半導体に注目し、その電気化学的諸特性について調べてきた[1]。これまで、酸化物セラミック半導体はホール効果が小さく正確な測定が困難であることから、キャリヤ密度について測定した報告は非常に少ない。本研究では、電気化学測定法の一つであるインピーダンス測定を行い、得られたMott-Schottkyプロットからn型酸化物セラミック半導体のドナー密度を求めた。その結果について報告する。

実験方法　本研究ではn型酸化物セラミック半導体として、原子価制御法に基づいて半導体化させた$BaTiO_3(Y_2O_3,0.3mol\%)$を用い、反応電極面は自然面とした。また、電解液には0.1M H_2SO_4,0.1M NaOHを用いた。実験用セルは、パイレックスガラス製で、対極(CE)は白金板、参照電極(RE)は飽和カルメロ電極(V_{vs}SCE)である。実験は、各設定電位におけるセラミック半導体電極と対極の間の容量Cをインピーダンスアナライザーによって測定した。インピーダンス測定条件として、インピーダンスアナライザーの測定周波数を1kHz、測定信号電圧を10mVとし、各電位において120s保持した後の容量Cを測定した。測定開始30分前より窒素ガスを通気して溶存酸素を除去し、光、温度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で25℃の恒温水槽中で実験を行った。

結果　$BaTiO_3(Y_2O_3)$の0.1M H_2SO_4におけるMott-Schottkyプロットを図1に示す。電極と電解液界面の容量Cと電位Eの間にはMott-Schottkyの関係式[2]が成り立ち、この式より電気化学的に安定な半導体はMott-Schottkyプロットに直線部分が存在する。その直線の傾きよりn型半導体電極表面のイオン化したドナー密度Nが求められる。また、セラミック半導体中のドナーが完全にイオン化したとするとN＝n（キャリヤ密度）となる。

この式より半導体のMott-Schottkyプロットの傾きは、溶液のpHに関係なく同じでなければならない。本研究より得られたMott-Schottkyプロットでは、溶液のpHに関係なく傾きがほぼ同じであった。

ドナー密度を求めるためには、半導体の誘電率が必要となる。しかし、半導体の誘電率を測定することは非常に困難であり、本研究では測定することができなかった。そこで、比誘電率の値は文献値[3]($BaTiO_3$:2000)を用いて計算を行った。その結果、$BaTiO_3(Y_2O_3)$のドナーの密度は$9.88\times10^{17}(cm^{-3})$という値を得た。

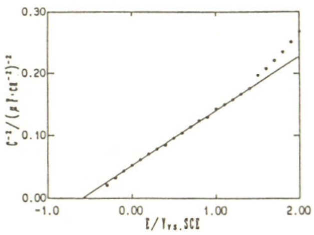


図1 $BaTiO_3(Y_2O_3)$のMott-Schottky プロット　(0.1M H_2SO_4)

セラミック半導体と金属の接触による障壁から測定した、$BaTiO_3$系半導体のドナー密度は約$10^{16}(cm^{-3})$、熱起電力の測定及びホール効果により測定したキャリヤ密度は10^{16}～$10^{20}(cm^{-3})$と報告されている[4][5]。したがって、本研究より得られたドナー密度は、信頼できる値であるといえる。

本研究より、これまで測定が困難であったセラミック半導体のドナー密度を、電気化学インピーダンス測定を行うことにより求めることが可能であることがわかった。発表では、$BaTiO_3(Y_2O_3)$以外のn型酸化物セラミック半導体についても報告する。

参考文献

（１）新井 和彦,浜田 宗光,田口 春男,吉村 昇,"セラミック半導体の電極特性",91年電気化学協会秋期全国大会予稿集,1H28

（２）J.F.DEWALD,"The Charge and Potential Distribution at the Zinc Oxide Electrode",THE BELL SYSTEM TECHNICAL JOURNAL,p615-p639,MAY(1960)

（３）一ノ瀬 昇,塩崎 忠 著,"エレクトロセラミックス",技報堂出版,p97,p101(1991)

（４）エレセラ出版委員会編,"チタバリ系半導体",学献社,p12-p18(1977)

（５）佐 利 治,"チタバリ半導体とBCコンデンサ",驚異のチタバリ,丸善,p284-p303

1J20

液体・固体状態におけるホール効果測定法の相違点

静大工短、静大工˙　荻田正巳、安田俊一、以西雅章、田中郁雄、藤波達雄˙

Differences in Hall Measuring Methods between Liquid and Solid States

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

目的：　これまで私達の研究室では液体の電気伝導の研究にホール効果の測定を行ってきた。一般に液体状態の測定では二周波交流法が用いられるが、私達は電極界面の非線形性があってもこの影響を受けない AC-DC 法を提案してきた。しかし、この方法においても外部磁界を与えるとローレンツ力による抵抗変化により擬似信号発生する。しかし測定周波数を上げる事によりこの不要電圧を減少させる事ができ、液体状態においてもホール電圧 V_Hの測定が可能になったが、 AC-DC 法では固体と液体状態ではほぼ同じ程度の V_Hを示したので 今回はこれらの測定方法を比較しながら温度特性を測定する事にした。前回液体状態では B^2に比例する抵抗変化成分が見い出されたので固体でも B^2の性質をもつ物質があるかどうか測定を試みた。

実験方法：　液体試料としては、電極上の非線形要素を除け、常温付近で状態変化の得られ易い 6N Ga, 99% Hg を主に用いた。InSbは 1μm 程度の蒸着薄膜、 Cu は 99.9%, 0.1 mm 厚さの Cu 板を用いた。AC-DC 法と二周波交流法とで比較した。周波数分析は HP 3585A のスペクトルアナライザで行った。

実験結果：　二周波交流法による周波数スペクトラムからのホール電圧の温度依存性は図１に示す。固体状態の時が最も大きく温度上昇により液体状態になるにつれ、ホール電圧V_Hが下がり、B^2に起因する信号 (f_1 ± $2f_B$) の信号が現われる。一方 AC-DC 法では現在のところV_Hは温度依存性を示さないか、もしくはバラツキの範囲内で一定である（図２）。この測定法による喰い違いの原因はまだ分っていない。前回までの報告の様に B^2に比例する信号は温度を下げ、測定試料を固体状態にすると消える。また Cu 板でも図３の様に検出されていない。しかし一方、固体でも磁気抵抗効果を示す代表的な物質 InSb では図４のように B^2の成分を持つ事が分かった。この外 Fe, Ni も同様 B^2の要素の成分を持つがこのスペクトラムの包絡線波形はその物質固有の波形を示す傾向がある事が分かった。

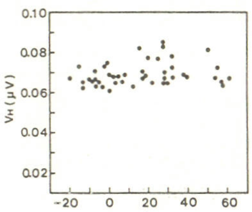


図１　V_H(Hg)の温度特性

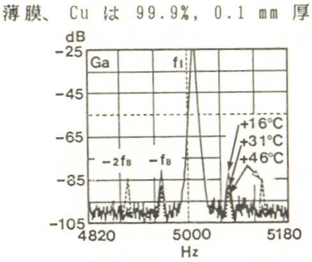


図２　V_H(Ga)の Temp. Spectrum

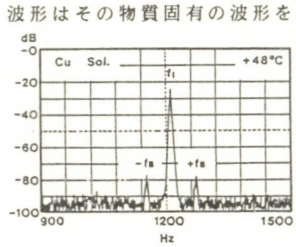


図３　Cu の V_H Spectrum

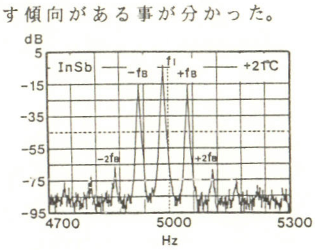


図４　InSb の V_H Spectrum

1J21

イオン導電性セラミックスの導電率測定

大野光一[*], 浜田宗光[**], 吉村　昇[*]　(＊秋田大学, ＊＊ＴＤＫ㈱)

Measurement of Conductivity for Ion Conducting Ceramics

K.Ohno[*], M.Hamada[**], 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、漏液の危険性はなく、作動温度範囲が広く、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種類が存在するが、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、常温高イオン導電性を示す物質の開発が望まれている。

本研究では、酸化物セラミックスでイオン導電体を作製することを目的とし、そのはじめとして、酸化物セラミックスでイオン導電性を示すナトリウムイオン導電体であるβ-アルミナ（β"-アルミナを含む）を作製し、イオン導電性の確認を行った。評価法として、Ｘ線回折による焼成試料の構造解析、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）による試料の性状観察、また、直流電圧印可後の電流値の変化、導電率の温度依存性についてArrhenius Plotの測定を行った。

２．実験方法　出発材料として水酸化アルミニウム（$Al(OH)_3$）、炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）を用い、エタノールを溶媒とするボールミルにより粉砕、混合を行った。ボールミル後の原料粉末の平均粒径は約3.7(μm)である。その後乳鉢中でＰＶＡを結合剤とする湿式混合を行い造粒し、加圧成形法により、直径約16.5(mm)のディスク状のバルクに約4600(kg/cm²)でプレスし成形した。成形試料は焼成時でのナトリウムの蒸発を防ぐために、表面研磨をしたアルミナシャーレ中に配置し、密閉して焼成した。焼成後の試料は、真空蒸着により試料両面にAuを蒸着し測定試料とした。

全ての測定は、試料を恒温槽内に配置し、試料温度を一定に保ち行った。測定方法は、直流電源を有する微少電流計で直流１.０(Ｖ)を印可し、電圧印可後の電流の変化を測定し、イオンの移動による時間に依存する電流と、電子による時間に依存しない電流の分離を行った。

３．結果　Fig.1にβ"-アルミナ,1500(℃)で焼成した試料に、直流電圧1.0(V)を印可した場合の電流の変化を示す。Au電極を有する場合、試料中の稼働イオンに対してﾌﾞﾛｯｷﾝｸﾞ電極となるので、電圧印可後の電流値はイオンの分極効果のために素早く減少する(2)。Fig.1においてもその現象は顕著に現れている。また、試料のイオン輸率が1.00の場合には、時間が十分に経過した後の全電流値（Fig.1中のI_{tc}）はゼロになり、全電流値がゼロでない場合は、イオン伝導の他に電子伝導が起きている。Fig.1においても、約10^5(s)から時間に依存しない定常電流が流れていることが確認された。また、発表ではイオン伝導と電子伝導の分離を考慮したArrhenius Plotについても報告する。

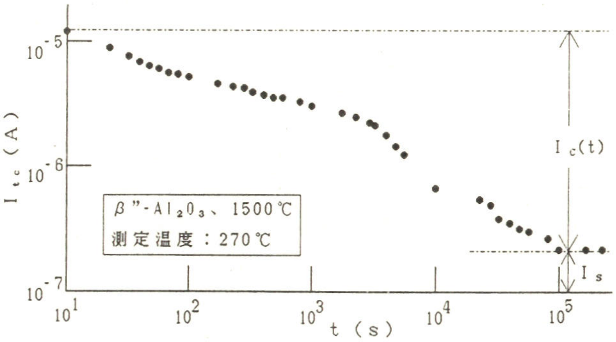


Fig.1　電流－時間曲線

参考文献　[1]吉沢四郎,"電池",講談社ｻｲｴﾝﾃｨﾌｨｸ,pp205,1990
[2]Y.C.YEN,"Analysis of the d.c. and a.c. properties of K_2O-doped porous $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ ceramic humidity sensor", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE,VOL.24,1989

特1J23

本格化する無重力研究

―地下無重力実験センターでの活動を中心に

北海道大学工学部機械工学科　　伊　藤　献　一

An increase in the opportunity of experiments using microgravity environment

Kenichi ITO, Department of Mechanical Engineering, Hokkaido University

1.　無重力環境の利用

人工衛星、宇宙船やスペースシャトルでは、重力を打ち消すように遠心力が働き、見かけ上、無重力状態になる。無重力状態ではすべての物体は重さ（重量）がゼロになるので、物体は宙を漂うことになる。無重力では自重による変形、熱による対流、浮き沈みがないなど様々な現象が現れる。無重量あるいは微小重量と言うべきであるが、無重力、あるいは微小重力が一般用語として使われている。

宇宙の位置利用は人工衛星など実利用の面で今や不可欠であるが、無重力環境の本格的利用はこれからである。無重力環境を利用した研究対象は、宇宙活動に関するものと、成果を地上で活かすことを目標としたものがある。　宇宙活動関係では宇宙機器を開発するために必要な理工学、有人宇宙飛行に関する宇宙医学、宇宙生命科学がある。

米国のスペースシャトル、ロシアの宇宙船ミールにより材料およびバイオテクノロジー関連の様々な実験がおこなわれ、高品質結晶、機能材料、医薬品開発に期待が寄せられている。我国ではこれまでおもに航空機と小型ロケットを利用して無重力利用研究が進められてきた。実験手法の開発および電子材料関係の実験がほとんどである。ＮＡＳＡが毎年まとめている無重力利用研究に関する研究論文数を見ると日米比率は１：５０であり我国の無重力環境利用研究は非常に限られた存在になっている。

2.　無重力を実現するには

人工衛星、スペースシャトル、宇宙船、宇宙ステーションでは数日間から半永久的に長時間の無重力状態を維持できる。短時間の無重力状態ならばもっと簡便に実現できる。小型ロケットによる弾道飛行、気球を利用した高空からの自由落下、航空機による弾道飛行、それに地上での自由落下などがある。小型ロケットによる無重力時間は数分が可能である。ロケットが大気圏を越えてから噴射をやめその後は慣性により上昇し、やがて自由落下をはじめる。航空機ならば１０秒ないし２０秒の無重力飛行を数～４０回続けることができる。これは、重力の質はあまり良くないが、研究者が搭乗して実験できることに大きな利点がある。地上の自由落下施設では、無重力時間は５～１０秒が最長である。無重力の質は一般に良好である。北海道上砂川町に昨年竣功した落下施設（JAMIC）は自由落下部は５００ｍ（１０秒）で世界最長であり、我国初の本格的落下施設である。他にはドイツブレーメン大学に一昨年できた１００ｍ級（５秒）落下塔、ＮＡＳＡルイス研究センターなどが主なものである。１０メートル以下の施設は多くの研究機関にある。我国では将来の宇宙ステーション利用を含め、すべての無重力実験手段がこれで揃ったことになる。

無重力実験の手段

手段	gレベル	時間	
落　下　塔	10^{-2}～10^{-6}	1～10秒	JAMIC, ZARM
航　空　機	10^{-1}～10^{-3}	～20秒	KC-135, ｶﾗﾍﾞﾙ, MU-300
小型ロケット	10^{-4}以下	6～7分	TR-1A, TEXUS, MASER
回収カプセル	10^{-3}～10^{-6}	数日~数ｶ月	EXPRESS、CASIMIR
スペースシャトル	10^{-4}以下	6～16日	FMPT1992予定
フリーフライヤー	10^{-3}～10^{-6}	数カ月	1993年予定 H-Ⅱ使用
宇宙ステーション	10^{-4}以下	半永久	今世紀末JEM国際共同

ｱﾝﾀﾞｰﾗｲﾝは日本の設備あるいは機会

3．１０秒の落下実験への期待

落下塔など地上落下施設の最大の利点は実験機会をいつでも得られることと、実験費用の点にある。宇宙ステーションが実現したとしてもまだ１０年近くはかかる。実験費用も莫大である。スペースシャトルの利用では実験計画から実行まで数年から１０年もかかる。小型ロケットを利用するにしても機会はそう多くはない。いづれにしてもこれらの利用者は限られる。航空機は比較的実験コストが安いがｇの質に問題がある。

それに比べ、落下施設では毎日実験が可能で、実験計画から実行までの期間は一般の実験と変わりはない。様々な研究開発分野で一つの研究ツールとして落下施設を位置付けることができ、極めて萌芽的な研究にも気楽に利用できる。繰り返し実験も容易で、実験精度を高めることができるし、実験手法や装置の変更改善など容易である。実験結果を即座に見ることができ研究を効率的にすすめられる。これまで宇宙利用とは無縁と思われている分野でも無重力を一つの実験条件として研究計画の中に組み入れることができ、新しい科学技術分野に研究対象が広がって行く可能性がある。たとえば、燃焼などの高温化学反応でも実験成果が期待される。

このように、落下施設では短時間ではあるが良質のｇをいつでも提供することになり、研究の効率化と多様化に大きなメリットがある。

落下施設を簡単に利用できることは、宇宙環境利用研究を一般日常化するものである。１０秒という時間は短いようが、実感としてはかなりの長さである。工夫次第で様々な実験が可能である。金属の結晶成長でさえ観測の見込みがあるという。分子レベルあるいは原子レベルでの重力の影響が今後調べられるであろう。ＪＡＭＩＣが本格的に稼動して約１年を経過し、これまでに１００回以上の落下実験が行われた。今年度は２００回を越える実験が予定されている。北海道地域の研究者が年内に予定している研究テーマの一部を参考までに紹介する。無重力実験は「一度やってみると必ず新しい研究テーマが生まれる」という。是非、多くの方が関心を寄せられるよう願っている。

ＪＡＭＩＣで今年中に行われる実験例

非線形化学反応に於ける揺らぎの成長と分岐（北大理）
セッケン膜の色模様（北開試）
気体・液体・固体分散流体の形成　（北開試・室工大）
気相反応による微粒子の合成等（北開試・東工大）
溶融酸化物のﾏﾗﾝｺﾞﾆｰ対流の観察（北大工）
超電導酸化物の組織変化（北大工）
水中に作られた水滴の崩壊（北大工・鶴見大）
重力・無重力における溶融金属の挙動(北大工)
伝達係数の測定(北大工)
可燃性金属箔の燃焼(北大工)
固体の燃焼の観察(北大工)
ﾏﾗﾝｺﾞﾆ効果を利用した2成分ﾋｰﾄﾊﾟｲﾌﾟ(北大工・東北大)
宇宙空間における生体の血液循環(北大電子科学研)
ｱﾌﾘｶﾂﾒｶﾞｴﾙ幼生の遊泳姿勢制御機構の応答(北大電子研)
チョウの飛翔行動(北大農)
粉粒体循環に関する研究(北開試・川崎重工)
機能性炭素ｸﾗｽﾀｰ材料の創製(北大触媒ｾﾝﾀｰ)
液体の急減圧沸騰による圧力変動と気泡(室工大)
温度勾配のある不溶性多層液体の混合実験(室工大)
核酸およびその複合体に結晶化(北大薬・東工大)
無重力落下がＬＥＣﾗｯﾄに与えるｽﾄﾚｽの評価（北大環科研)

特1J27　インパルスを出さないで済ます神経――ノンスパイキングニューロン

北海道大学理学部　久田　光彦

Neurones without impulse--Local communication in central nervous system.

M. Hisada (Hokkaido University)

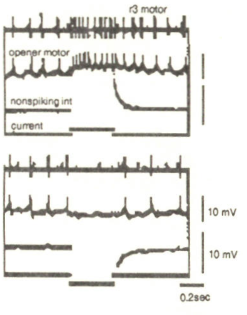
背景

生物の特徴は何か？　動物については、その行動の見事さを除外することはできないだろう。動物の行動の内部機構が神経系である。神経系は感覚情報を利用して行動、運動出力を作り出す。しかし、現れる行動は、いつも一定とは限らない。動物がもっとも動物らしいのは、同じような状況（感覚刺激）に置かれても、別個体はもちろん、同個体でも、直前の状況や、過去の経験によって異なった行動が現れる。このような行動の可変性（可塑性）を支えるのも、やはり神経系である。

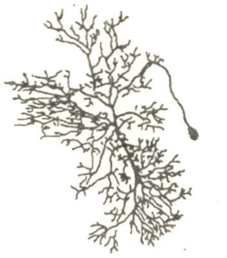
ニューロエソロジー

わたしたちは、行動の内部機構としての神経系のはたらき、殊に行動の可塑性の仕組みを中心課題として、研究を進めてきた。このアプローチは、ニューロエソロジー（神経行動学）という新しい分野に属する。

神経系が比較的単純な（神経細胞総数10^6、ヒトは10^{11}）節足動物、ザリガニやコオロギを選び、その可塑的な行動の例として、体の傾きを修正する起き直り行動や、刺激を受けたときの逃避・防御行動を選んで、その神経回路を調査した。



ノンスパイキングニューロンの膜電位を、電流注入で減少（上）、または増加（下）させると、これにつながる運動ニューロンの膜電位が変化すると共に、その活動（両記録の一番上のトレース）は増加または減少する．効果は通電中持続する．



典型的なノンスパイキングニューロンの形態．右の丸いのは細胞体．長い軸索は見当たらない．すべての枝がシナプスをたくさん持っている．

課題

ザリガニは、体の後部を刺激すると、前方に向け逃避するが、同刺激を繰り返すと、やがて、刺激源に向かって攻撃を仕掛けてくる。この行動を発現する神経回路は、常識的には、１）体表面にある感覚毛感覚細胞から感覚神経インパルスが発生し、２）腹部神経節に伝えられたこのインパルスは、神経節内にある感覚性介在神経に伝えられ、３）この情報の一部は上方へ介在神経のインパルスとして伝えられ、４）一部は同一の神経節内で運動神経への経路をたどり、５）前方の体節、刺激を受けた体節の全ての体節付属肢が運動を起こして、その結果６）逃避、又は防御のいずれかの行動が起こる、というように説明される。逃避と防御という全然違った行動応答が、どう言う仕組みで選択、発現することになるのかは、これでは、まったく説明されない。何がこの選択の仕組みを作っているかを問う必要がある。

ノンスパイキングニューロンの発見

この仕組みを捜し出す研究の中から、全く予想されなかった新しい神経細胞種の存在が明らかになった。

行動の可塑性変化は一瞬に終るのではなく、ある時間持続する。この種の変化は神経作用物質（ホルモンなど）によると考えるのが常識である。実際、オクトパミン、セロトニンなどの神経作用物質は行動を変える働きを示す。しかし、それは、少なくとも数分以上の経過を持つ遅い変化であり、実際に観察される数秒からの中間的な長さの変化を説明することは難しい。探索の結果、そのような変化の要因とするに最適な性質を持つ神経細胞＝”ノンスパイキングニューロン”を、われわれは見いだした。

ノンスパイキングニューロンとは

節足動物の中枢は、梯子状神経節であり、頭部から尾部までの左右相称の縦連合の途中の各所に神経節がある。脳もこの神経節の融合したものである。各単位神経節の中にある神経細胞体の数は、ザリガニではほぼ７００個である。このうち３分の２ほどが長い軸索を神経節の外に伸ばしスパイクによる情報伝達を行う通常のニューロンである。残り３分の１が軸索を持たず、神経節の外部には枝を伸ばさない局所ニューロンであり、さらにその大部分がスパイク発生能力を持たない特別なニューロンであることが判った。これらのニューロンは局所非発火型神経（Local Nonspiking Neurone）と呼べる。

その特徴

軸索（Axon)を持たないこと、細かな分枝を神経節内に広げていること、生理的には活動電位（スパイク、インパルス）を発生しないこと、膜電位が比較的低く、その膜電位変動によって、その後につながる神経細胞（例えば運動神経）の活動を持続的に、減少、増加の両方向に調節できることを特徴とする。

この性質は、この種のニューロンがスパイクによる興奮の遠隔伝達を行わず、神経節内で局所動作することと対応している。このニューロン自体の一部に与えられた入力は、同じ細胞の中でも入力点に近い部分の回路接続を中心に局部的な作用を持つ（局所回路）。一個のニューロンは多数の局所回路の構成要素になり、それぞれの回路はほぼ独立しながらも、なお、相互に関係して動作する。

局所並列回路と切り替え機構

１）ノンスパイキングニューロンはシナプス後ニューロンの活動性を持続的に、かつ両方向に調節できる。また、２）同一の感覚入力を受けながら、異なった運動ニューロン群との結合を持ったノンスパイキングニューロンによる並列回路が存在し、３）それぞれが異なる行動出力をもつ対立する回路の一部を形成している。解析の結果、行動の可塑性は、この２群のノンスパイキングニューロンのいずれが優位になるかが切り替わることによってよって実現されていることが証明された。

神経系の常識を書き換えるノンスパイキングニューロンの性質の一部は明らかになったが、多くの疑問が将来の課題として残されている。

特1J31

雪と氷の世界 ～その自然と人間との関わり～

北海道大学名誉教授（低温科学研究所前所長）

Snow and Ice, and our planet Earth

Gorow WAKAHAMA, Professor Emeritus of Hokkaido University.

万葉以来、雪をよんだ詩歌は数知れない。大和地方や京都でたまに降ると、雪は万物を蔽ってすばらしい景色を見せてくれるが、やがてとけてしまう。雪のもつこの純白の美と、すぐ消えてしまうはかなさが日本人の美意識に合って、雪は月・花と共に古来風流の代表であった。

でもそれは南の暖候地でのこと、北の雪国では風流とばかり言っておれない。実際、わが国の日本海沿岸一帯は世界でも有数の豪雪地である。深い雪の中に２０００万以上の人が密に住んでいる。こんな地域は、世界でも珍しい。

慢性的な交通障害、都市雪害、なだれ、吹雪等、多くの問題を抱えている。一方、山の雪はわれわれの貴重な水資源である。また最近は雪の積極利用（利雪）や親雪がいわれ、雪との調和共存が図られている。

もっとグローバルな視点からみると、雪氷は近年さわがれている地球の気候変動や地球環境との関係が深い。積雪は地表面の広大な面積を蔽っているし（図１）、海氷野は海洋面積の１１％を、永久凍土は陸地面積の１０％を占める。この広い面積の雪氷面は日射を効率よく反射し、その反射率は６５～９０％にも達するので、雪氷面積の消長は地球が受ける太陽エネルギーの増大・減少をもたらす。

現在、人間活動の結果、大気中のCO_2、メタン、フロン等の温室効果ガスの濃度が急激に増加しつつある。このためもし温暖化が起きると、温暖化→雪氷面積の減少→受領太陽エネルギーの増大→温暖化→雪氷面積の減少→と、一方通行で温暖化が進む結果、氷河やグリーンランド等の陸氷がとけて海に流れ込むため海面が上昇し、世界中の低平地は水没の危機に陥る。勿論実際には、このように単純には進まないであろう。第一、今のところ気候変動のメカニズム、諸過程には不明の点が多く、現在各国で行われている気候予測のモデル計算には不確実性が多い。

ところで南極やグリーンランドは厚さが２０００～３０００ｍ以上の厚い氷で蔽われている。これらの氷は過去少くとも２０万年間に降り積った雪が圧しつぶされてできた氷であり、氷の中には過去２０万年間の地球の気候や環境がそのまま凍結・保存されている。そこでボーリングで深層までの氷を採取し、氷を分析して過去の気候（気温）、CO_2などの大気成分、火山灰や微量化学物質等を求めることにより古気候、古環境を復元しようとする研究が、米ソ・日本等で行われてきた。その結果の一部を紹介する（図２、図３）。

以上、雪氷と人間の関わり、特に雪氷害とその対策、利雪・親雪、水資源といった身近な問題から、地球気候・環境といったグローバルな問題についてふれてきたが、解明すべき問題は山積している。これらの解決には、雪氷の性質は勿論、雪氷と大気・海洋・大地（植生を含め）などとの相互作用（エネルギーや物質のやりとり）等、雪氷を取り巻く自然を正しく理解しなければならない。現在、雪氷の研究はこのような立場から進められている。

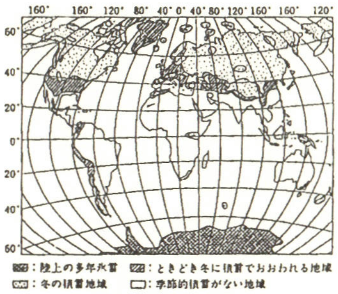


図１　世界の氷河氷床（万年雪氷圏）の分布と積雪地域（季節雪氷圏）〔図は樋口　1977による〕

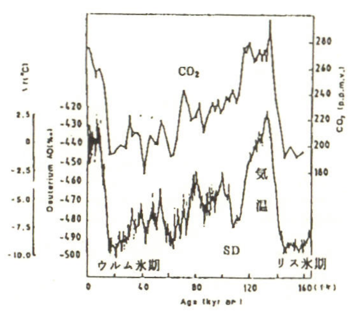


図２　南極ボストーク基地で採取された2200ｍまでの深層氷の分析から得られた過去16万年前までの気候とCO_2濃度の変化

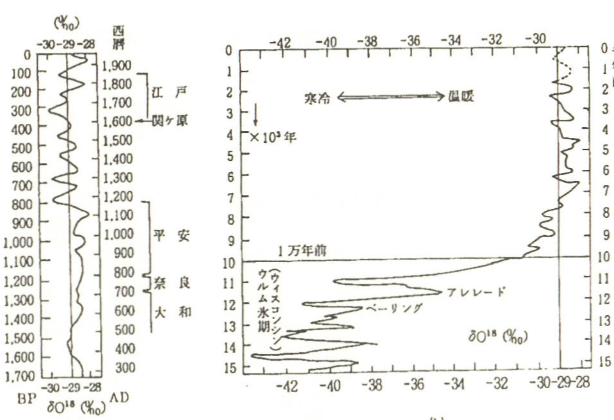


図３　グリーンランド氷床の深層ボーリングで得られた氷試料を解析して得られた過去の気候　（b）過去１万５千年前まで（a）は西暦300年から現在までを拡大したもの

2J01　貴金属電極上への水分子の吸着と吸着酸素層の生成：電気化学水晶振動子マイクロバランス法による検討

北海道大学理学部　○嶋津克明、姚　建、山岸晧彦、喜多英明

EQCM Studies of Adsorption of Water and Formation of Adsorbed Oxygen Layer on Noble Metal Electrodes.

Katsuaki Shimazu, jian Yao, Akihiko Yamagishi and Hideaki Kita　(Hokkaido University)

1．水溶液中での電極反応における吸着水分子の役割は大きいと考えられるが、吸着量の定量的測定をその場で行った報告は極めて少ない。私たちは前回[1]水晶振動子マイクロバランス法により白金電極への水分子の吸着を定量的に測定できること、および吸着水分子から吸着酸素層の出来る機構について報告した。本発表では、水分子の吸着の測定に及ぼすアニオン吸着の影響について報告する。

2．水晶振動子は5MHz、ATカットのものを用いた。電極は真空蒸着した白金で、表面をプラズマ処理または硫酸／硝酸の混酸で処理してから使用した。電気化学測定はAg/AgClを参照電極、pt-Ptを対極として行った。水溶液中での発振は極めて安定で、ノイズレベルは0.1Hz以下であった。

3．0.1M H_3PO_4中の白金電極のサイクリックボルタムグラムと周波数応答を図に示す。酸化において周波数は減少（質量増加）し、測定された全領域で溶液種が吸着していることを示している。前回報告した0.1M $HClO_4$の場合と同様に、酸化の電気量に対する周波数のプロットには傾きの異なる4つの領域があり、それはボルタムグラムに示した各電位領域に対応している。電気量から表面に吸着OHの単分子層が完成するのは領域Ⅲであると結論される。0.1M $HClO_4$の場合には領域Ⅰ～Ⅲの質量変化（Δm_{Pt}、表面白金1モルあたり）は17.2gであり、吸着OH単分子層生成に期待される16gにほぼ等しく、アニオン吸着の影響は少ないと結論した[1]。図に示した燐酸の場合は23.2gと大きく、16gとの差すなわち7.2gがアニオン吸着によるものと考えられる。種々濃度の硫酸の結果も含めてアニオン吸着の寄与を表に整理した。同一濃度では、過塩素酸＜硫酸＜燐酸の順にアニオン吸着の寄与は大きく、また同一種では濃度が高くなるに従ってアニオン吸着量が増加する。

1)電化第59回大会、八王子、2A18(1992).

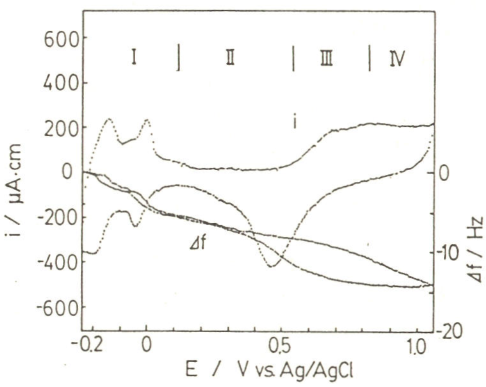


図　0.1M H_3PO_4中での白金のCVと周波数応答

表　領域Ⅰ-Ⅲにおける質量変化

溶液	Δm_{Pt}/g·mol^{-1}	アニオンの寄与/g·mol^{-1}
0.1M $HClO_4$	17.2	1.2
0.01M H_2SO_4	17.1	1.1
0.1M H_2SO_4	19.9	3.9
1M H_2SO_4	23.2	7.2
0.1M H_3PO_4	23.2	7.2
0.1M NaOH	15.7	～0

2J02　電気化学水晶振動子マイクロバランス法による含酸素C_1化合物からの吸着種の検討

北海道大学理学部　○嶋津克明、喜多英明

EQCM Study of the Adsorbed Species Formed from Oxygen-Containing C_1-Compounds

Katsuaki Shimazu and Hideaki Kita (Hokkaido University)

1．白金電極表面にメタノールから生成する吸着種の構造については多くの研究がなされているにも関わらず、依然として議論のあるところである。例えば、電気化学測定によるepsからは$\substack{\times\\\times\\\times}$COHが結論されているし、IRでは×COと$\substack{\times\\\times}$COの生成が報告されている。また、DEMSやECTDMSでは$\substack{\times\\\times\\\times}$COHと言われている。私たちは最近高感度な電気化学水晶振動子マイクロバランス（EQCM）法を構築し、電極表面の単分子層の研究を行っている。本研究では、メタノールからの吸着種の構造と、吸着種やバルクメタノールの酸化における吸着酸素種の役割を明らかにする目的でEQCM法により検討を行った。

2．水晶振動子は5MHz、ATカットのものを用いた。白金電極の清浄化処理を行った後、センサー(MAXTEK TPS500)に取り付けた。電解セルは閉鎖型テフロンセルで、電位を保持したまま、また空気にさらさずに溶液を交換できる様工夫した。Ag/AgCl電極を参照電極、pt-Ptを対極として電気化学測定を行った。電位、電流、周波数をパーソナルコンピューターに取り込んで解析をおこなった。

3．0Vで5分間メタノールを吸着させたのち、電位を保持しながら溶液を交換し支持電解質のみを含む溶液で測定されたサイクリックボルタムグラムを図に示す。吸着種の酸化に基づくピークが380 mVに観測される。吸着種の酸化による質量減少は -200 mVにおける周波数の増加から見積ることが出来る。表面白金原子1モルあたりの吸着種の質量は 9.8 g/molと求められた。吸着種×CO、$\substack{\times\\\times}$CO、$\substack{\times\\\times\\\times}$COHの白金1モルあたりの質量はそれぞれ28、14、9.7であるのでこれより吸着種は$\substack{\times\\\times\\\times}$COHであると結論される。しかし、電気量から求めたepsは1.2であり、$\substack{\times\\\times\\\times}$COHに期待されるeps値1より若干大きい。おそらく×COが一部共存しているものと考えられる。現在、吸着電位、吸着時間依存性について検討中である。また、溶液中にメタノールが存在している場合の周波数応答についても報告する。

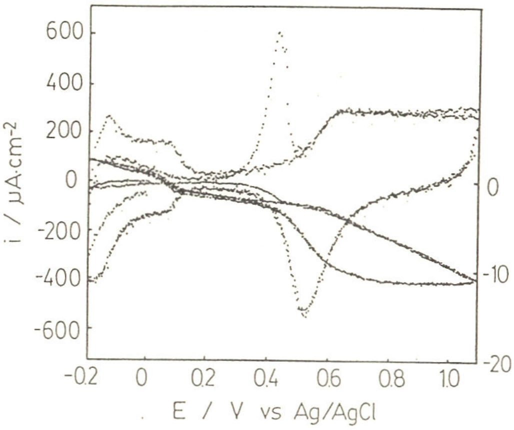


図　メタノールから生成した吸着種の酸化。
0.1 M $HClO_4$、50 mV/sec。
吸着：0.1 M $HClO_4$-0.1 M CH_3OH、0 V、5 min。

2J03

銀電極上に吸着したピリジンおよびその置換体のＳＥＲＳスペクトルのｐＨによる影響

（立教大理）○八木沼直美、斎藤　宏

The effect of pH on the SERS spectra of pyridine and substituted pyridines adsorbed on a silver electrode

N. Yaginuma, H. Saito (Rikkyo Univ.)

１．目的

銀電極上に吸着したピリジン（Ｐｙ）のＳＥＲＳにたいするｐＨの影響については、多くの報告がある。特にハライドイオンを含む系では１０２５ｃｍ$^{-1}$にバンドが出現し、ｐＨや電位に対して強度が大きく変化することが示され、そのバンドの由来について議論がなされてきている。現在では、酸性溶液ではピリジニウムイオン、中性あるいはアルカリ性ではＰｙの化学吸着によるバンドと帰属されているが、その他の議論も未だにされている。

今回我々はＯＲＣを酸性および中性溶液で行い、おなじｐＨでＳＥＲＳを測定したところ、異なったスペクトルが得られたのでその原因を検討した。またＰｙやフェニル－Ｐｙを用いて、NO_3^-やClO_4^-の支持電解質でのｐＨに対するＳＥＲＳ活性サイトの性質について、ハライドイオンとの比較を試みた。

２．方法

銀電極にＯＲＣを施し、電位をかけた状態でｐＨを調整し、スペクトルを測定した。支持電解質は０．１ＭのＫＣｌ、KNO_3、$KClO_4$を用い、溶液のｐＨは１ＮのＨＣｌ、HNO_3、ＫＯＨ　で調整した。ＯＲＣはダブルポテンシャルステップ法で行った。励起光はＨｅ－Ｎｅレーザ（６３２．８ｎｍ、５０ｍＷ）を用いた。

３．結果

５０ｍＭ、ピリジン（h_5－ｐｙ）および５０ｍＭ、重水素化ピリジン（d_5－ｐｙ）の０．１ＭＫＣｌ溶液を酸性で（ｐＨ２）ＯＲＣを行うと、ピリジニュウムイオンによるＳＥＲＳバンドが弱く現れる（図１ａ）。一方中性溶液中でＯＲＣ後酸性（ｐＨ２）にすると、h_5－Ｐｙの１０２５ｃｍ$^{-1}$バンドが図１ａの場合に比べて著しく強くなり１００８ｃｍ$^{-1}$バンドと強度が逆転する、またd_5－Ｐｙでは９８５ｃｍ$^{-1}$に新たなバンドが強く現れる（図１ｂ）。後者による１０２５ｃｍ$^{-1}$と９８５ｃｍ$^{-1}$バンドは、酸性にすると強く現れてくるが、前者による吸着ピリジニュウムイオンのＳＥＲＳバンドとは異なっていると考えられる。この新たなバンドの出現は、ＯＲＣに強く依存していることがわかった。以上の結果からこれらのバンドの吸着状態や出現の機構について検討した。

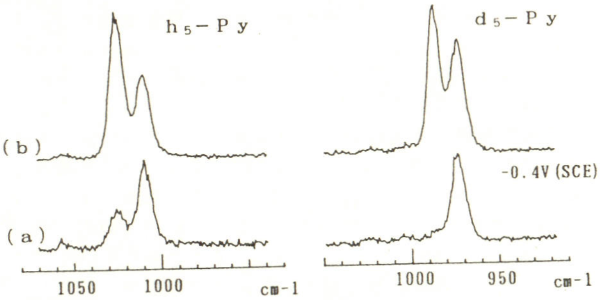


図１．酸性溶液におけるh_5－Ｐｙとd_5－ＰｙのＳＥＲＳ
（ａ）酸性でＯＲＣ、（ｂ）中性でＯＲＣ

2J04

白金単結晶電極上における窒素酸化物の電気化学的酸化還元(III) 定常分極及びin-situFTIRによる観測

(北海道大学理学部化学科) ○葉　深、喜多英明、荒又明子

Electrochemical Oxidation-Reduction of Nitrogen Oxides on Pt Single Crystal Electrodes

S. Ye, H. Kita and A. Aramata (Hokkaido Univ.)

[目的] 環境問題で重要視されている窒素酸化物の研究は、気相／単結晶系で盛んに行われているが、単結晶電極での研究はまれである。本研究は、白金単結晶電極を用い種々の窒素酸化物について電気化学的挙動を調べることを目的とし、今回は結晶面依存性について報告する。

[実験] 白金単結晶は Clavilier 法で作製された。リン酸緩衝溶液を支持電解質として用いた。測定は通常の電気化学手法によるものである。電位はすべてRHEに対するものである。

[結果] 酸溶液中で Pt(111) にのみ観測される redox ピークが吸着状態にある HNO_2/NO によることをすでに報告したが、これはアルカリ溶液では認められず、代わりに Pt(100) で NO_2^- および NO の異常に大きな還元電流が電位走査の方向と関係なく、約 0.35V に現れた（図1）。　この現象は定常分極でも確かめられた。種々反応条件の検討から、これは溶液中の NO_2^- が関与する表面反応支配の電流であることが判明した。一方、この電流は pH 依存性が大きく、pH が 8 で、還元方向の電位走査で現れるピークのみが消え、pH7 ぐらいから、酸化方向のときの電流もほぼ完全に消えた。同時に、より負電位側で還元電流が大きく変わり始めた。現在、この反応による生成物の同定を行っており、その結果について報告する。

さらに、N_2O の挙動について調べたが、Pt(110) のみアルカリ溶液中で、異常に大きな還元電流が約 0.15V で流れ、強い面構造依存性を示した。これを除く各結晶面で観測される還元電流は酸・アルカリ中ともに吸着水素と関連していると考えられる[1]。

このほかに、各窒素酸化物の定常分極および in-situFTIR による反応種の同定の結果にも報告する予定である。

Figure 1. i vs E at Pt(hkl) in 2mM nitrite (pH=13, v=50mV/s)

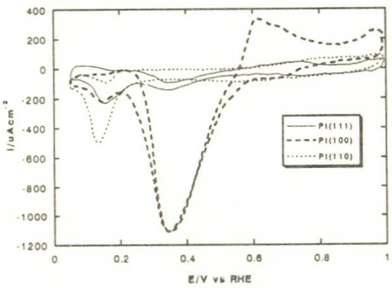
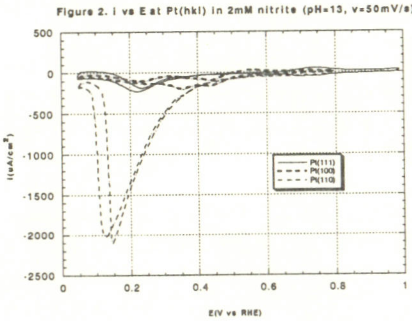


Figure 2. i vs E at Pt(hkl) in 2mM nitrite (pH=13, v=50mV/s)



[1] H. Ebert, R. Parsons, G. Ritzoulis and T. VanderNoot, J. Electroanal. Chem., 264 (1989) 181

2J05 微小電極を用いた高速電位掃引ボルタンメトリーによる電極反応速度の解析（I）

（東工大総理工） ○山田恵造、北村房男、大坂武男、徳田耕一

Fast Kinetics by means of fast cyclic voltammetry at microelectrodes.

K.Yamada, F.Kitamura, T.Ohsaka and K.Tokuda (Tokyo Inst. of Tech., Yokohama)

1．目的

サイクリックボルタンメトリーから速度パラメーターを取り出すには、IRドロップによる電位方向のずれの影響が小さく、またCVが斜めにゆがまない程度に小さな時定数をもつことが求められる。そのため、大きな掃引速度で実験を行う場合微小電極の使用が必要となる。電極が微小になると、IRドロップと時定数は半径と共に小さくなる。本研究では、微小電極を用い数十万 V/sの大きな掃引速度でCVを測定し、高速反応の速度パラメーターを評価することを目的とした。

2．実験

数十万 V/sの高速掃引用のポテンショスタット（二電極方式）を作成し、IRドロップの正帰還補正をまったく行わずにCVを測定した。セルは作用極に直径25μmの金ディスク電極、参照極に十分表面積の大きな白金線を使用した。このCVをトランジェントコンバーターに記憶し、パソコンに転送し解析した。電位の校正は、Ag/Ag^+と比較して行い、また電極半径と拡散係数の評価はポテンシャルステップ法で行った。

3．結果

Fig.1 にフェロセンのCVを示す。90 kV/sまでの掃引速度で解析可能なCVが得られた。実験と併せて、Saveantら[1]により行われている方法に基づき、液抵抗Ruと電気二重層微分容量Cdによる時間遅れの効果を考慮したCVの理論計算を行った。このとき、$\alpha=0.5$とし、RuとCdはCVの充電電流の立ち上がり部分から、電極半径と拡散定数はコットレルプロットの切片と傾きから見積もった。未知数は電極反応速度定数kだけとなり、速い掃引速度でも実験のCVにフィットするようにkの値を設定すると、k≧2 cm/sとなった。一方、掃引速度を大きくしていくと電極周囲の絶縁部分のリークの存在が無視できなくなるので、さらにこれを考慮にいれた取扱いを現在進めている。

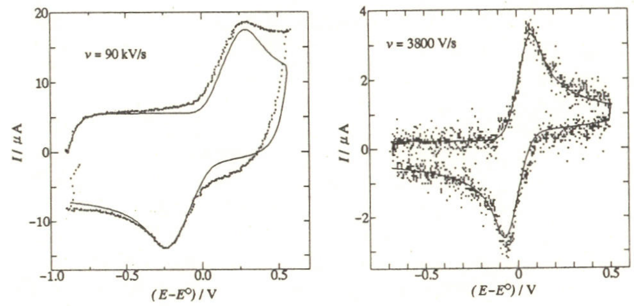


Fig.1 Cyclic voltammograms of 10mM ferrocene in 0.6 M $NaClO_4$ acetonitrile solution. Solid line: simulation; dots: experimental data.

1) C.P.Andrieux, D.Garreau, P.Hapiot, J.Pinson, J.M.Saveant, J.Electroanal.Chem., **243**, 321(1988)

2J06 微小液液界面におけるイオン移動ボルタンメトリー（II） ノーマルパルスボルタンメトリー

東京工業大学大学院総合理工学研究科 ○徳田 耕一，酒井 哲久，北村 房男，大坂 武男

Voltammetric Study on the Ion Transfer across a Microscopic Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions. (II) Normal Pulse Voltammetry

K. Tokuda, T. Sakai, F. Kitamura, T. Ohsaka (Tokyo Institute of Technology)

【目的】油と水のような二つの混じりあわない電解質溶液界面(ITIES)を通過するイオン移動の速度論的研究にも，通常の電気化学測定法がそのまま利用できることが知られており，サイクリックボルタンメトリー，ポテンシャルステップ法，交流測定法などが適用され，イオン移動の速度定数が評価されている。しかしながら，イオン移動の速度定数は通常 1×10^{-3} cm/s よりも大きいことが知られており，短い時間での測定が必要である。高速の電極反応の測定には超微小電極の使用が適しているが，イオン移動の研究には同様に微小な液液界面（μ-ITIES）の使用が適している。本研究ではμ-ITIESにおける電位ステップ電流時間曲線およびノーマルパルスボルタンメトリー電流電位曲線の理論式を導出し，対数プロットからの速度論パラメーターの解析法を検討した。

【方法】先端を細く引き伸ばしたガラスキャピラリーが油相（o）の中に挿入されており，キャピラリーの内部は水相(w)で満たされ，キャピラリー先端に界面が形成されているというμ-ITIES のモデルを用いた。キャピラリーの肉厚が十分薄いときには，水相内では半無限1次元拡散，油相内では球拡散によって物質移動が支配されると仮定する。界面の電位差と電流，濃度との間には通常の Butler-Volmer型の関係が成り立つとして積分方程式を解くことにより電流－時間曲線および電流－電位曲線の式を求めた。

【結果】（1）単純なイオン移動，M(w) ⇌ M(o)，の場合電流－時間曲線は次式で与えられる。

$$i=zFAk_t\{c_M^{w*}-\exp(-\phi)c_M^{o*}\}(P-Q)^{-1}$$
$$[\{P-(D_M^o)^{1/2}/a\}F(P^2t)-\{Q-(D_M^o)^{1/2}/a\}F(Q^2t)]$$

ただし，$k_t=k_o\exp(\alpha\phi)$，$2P=p+q$，$2Q=p-q$，

$$p=k_t(D_M^w)^{-1/2}+k_t\exp(-\phi)(D_M^o)^{-1/2}+(D_M^o)^{1/2}/a,$$
$$q=[p^2-4k_t(D_M^o/D_M^w)^{1/2}/a]^{1/2},\quad E=\Delta^w_o\Phi,$$
$$\phi=(zF/RT)(E-E^o),\quad F(x)=\exp(x)\mathrm{erfc}(x^{1/2})$$

であり，aは球拡散における界面の半径，zはイオンMの電荷，Aは界面の面積，Dは拡散係数，cは濃度，$E=\Delta^w_o\Phi$は油相に対する水相の内部電位差，k_oは標準界面電位差$E^o=\Delta^w_o\Phi^o$におけるイオン移動の標準速度定数を表す。

（2）イオノフォアLによる促進イオン移動，M(w)＋L(o) ⇌ ML(o)，の場合，電流－時間曲線は次式で与えられる。

$$i=zFAk_o\exp(\alpha\phi)\{c_L^{o*}-\exp(-\phi)c_{ML}^{o*}\}(P-Q)^{-1}$$
$$[\{(D_L^oD_{ML}^o)^{1/2}/a^2\}(Q^{-1}-P^{-1})+\{P-(D_L^o)^{1/2}/a$$
$$-(D_{ML})^{1/2}/a+(D_L^oD_{ML}^o)^{1/2}/Pa^2\}F(P^2t)$$
$$-\{Q-(D_L^o)^{1/2}/a-(D_{ML})^{1/2}/a$$
$$+(D_L^oD_{ML}^o)^{1/2}/Qa^2\}F(Q^2t)]$$

ただし，$2P=p+q$，$2Q=p-q$，

$$p=k_o\exp(\alpha\phi)(D_L^o)^{-1/2}+k_o\exp(\alpha\phi-\phi)(D_{ML}^o)^{-1/2}$$
$$+(D_L^o)^{1/2}/a+(D_{ML}^o)^{1/2}/a,$$
$$q=[p^2-4k_o\exp(\alpha\phi)(D_{ML}^o/D_L^o)^{1/2}/a$$
$$-4k_o\exp(\alpha\phi-\phi)(D_L^o/D_{ML}^o)^{1/2}/a$$
$$-4(D_{ML}^oD_L^o)^{1/2}/a^2]^{1/2}$$

（3）促進イオン移動の場合のノーマルパルスボルタモグラムについては次の対数プロットで解析できることが判った。

$$E=E^*+(RT/\alpha zF)\log[(i/i_d)^{a_1}\{1+\exp(-\phi)\}^{a_1-1}$$
$$\times[1-(i/i_d)\{1+\exp(-\phi)\}]^{a_2}]$$
$$E^*=(RT/\alpha zF)\ \log\{a_0D/ak_o\},$$
$$D=(D_{ML}^o)^{1-\alpha}(D_L^o)^\alpha,\quad y=\log(Dt_s/a^2)$$
$$a_0=\exp(-0.972-0.928y)$$
$$\times[0.4038+0.5962/\{1+2.2729(y+0.6423)^{-3}\}]$$
$$a_1=1-0.031\exp(-0.898y^2-0.883y-0.212)$$
$$a_2=0.6182+0.3818/[1+0.0869\exp(-2.055y)]$$

t_sは電流サンプリング時間である。

2J07

単一微小油滴界面でのフェロセンの電子移動・物質移動過程の検討

（新技団・極微変換プロジェクト）○中谷　清治、内田　達也、三澤　弘明、喜多村　昇、下　紳郎、増原　宏[†]

A Study on Electron and Mass Transfer across Micro Oil-droplet/Water Interface

K.Nakatani,T.Uchida,H.Misawa,N.Kitamura,N.Shimo,H.Masuhara(Microphotoconversion Project,JRDC)

1.目的　電気化学・レーザー光化学を利用して微小領域の電子移動・物質移動を制御する、新しい化学反応システムの開発をめざして研究を行なっている。本報告では単一油滴中のフェロセン（Fecp2）と電極間の直接電子移動、及び油滴/水界面での物質移動過程について検討した結果を示す。

2.実験　単一油滴の電気化学・蛍光測定はレーザー捕捉・分光電気化学システムを用いて行なった[1)]。油滴はFecp2（0.1M）、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート（0.01M）、9,10-ジフェニルアントラセン（DPA; 0.01M）を含むリン酸トリ-n-ブチル0.10gと塩化テトラブチルアンモニウム水溶液（0.01M）9.90gを混合・撹拌することにより調製した。

3.結果　直径～20μmの油滴をレーザー捕捉しながら電極に接触させてCVを測定すると、掃引速度が遅い場合には2回目の掃引で電流値が著しく減少した（図１）。1回目の掃引の総電気量が油滴中のFecp2量にほぼ対応する（～4x10^{-8}c）こと、及び２回目以降の掃引中はFecp2によるDPAの蛍光消光がほとんど起こらない（蛍光寿命；電解前～1ns、電解中～8ns）[1)] ことから、Fecp2は1回目の掃引でほとんど電解されているものと考えられる。定電位電解（650mV vs Ag/AgCl）によると油滴中のFecp2は～１秒でほとんど電解されることがわかった。掃引速度を速くするとFecp2が徐々に酸化される過程、およびフェリシニウムイオン（$Fecp2^+$）の還元に対応すると考えられるピークが観測された。$Fecp2^+$の油滴中の分配量は水相中よりもかなり多いと考えられるが、単一油滴のみを電解することによって生成した$Fecp2^+$は分配平衡により電解された油滴から放出され、電解されていない大量の油滴中に分配されるため、高速で掃引しないと還元過程が観測されないものと考えられる。

油滴中のFecp2をほとんど電解した後、同一油滴の総電気量の経時変化を測定した結果、総電気量の回復が観測された（図２）。電解後～600秒においてDPAの蛍光寿命が電解前と同程度に短くなることから、油滴中のFecp2濃度が回復したと考えられる。電解によりFecp2量の少ない油滴中に、他の油滴から水相を経由してFecp2が分配平衡で取り込まれるため、Fecp2の回復過程が観測されたと考えられる。

1）中谷ら、電気化学秋季大会講演要旨集（1992）2B23（本大会）．　†阪大工応物

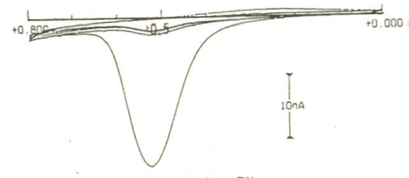


図１.単一油滴のCV　v=100mV/sec

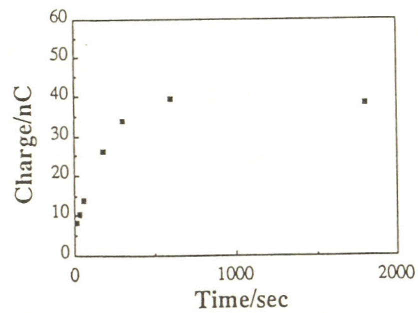


図２.電解後の総電気量の経時変化

2J08

酢酸水溶液中における白金電極の二重層容量

徳島大工　°松井　弘、 椚　章

Double-layer Capacity of a Platinum Electrode in Acetic Acid Solutions

H. Matsui and A. Kunugi, Faculty of Engineering, The University of Tokushima

目的　酢酸は、約 1.0 V vs RHE 以下の電位で白金電極に可逆的に吸着するが、その脱離が非常に速いために、水素析出法では吸着挙動を調べることができない。本研究では、高速応答の測定に適した交流法でその吸着挙動を調べる。

方法　ラフネスファクターが 1.4の白金線を作用極とし、0.5 mol dm^{-3}硫酸を支持電解質とした。電極インピーダンスは高速フーリエ変換法で測定し、交流信号には振幅が 2 mV のサイン波を用いた。電極インピーダンスの経時変化を抑えるために、電位設定の 300秒後から測定を行った。溶液抵抗は通常の高周波外挿法で求めた。測定温度は 23 ℃である。

結果　0.50 Vの電位における界面インピーダンスの複素平面プロットを図１に示す。酢酸を含まない時には、約 10 - 5000 Hzの周波数範囲で位相角がほぼ一定の（ＣＰＥ）挙動を示した。この挙動は、通常、電極表面の不均一性によって説明されているが、酢酸共存下では、酢酸濃度の増加とともに位相角が増加した。その原因を調べるために、界面容量（C_{int}）と界面インピーダンスの実部（Z_{int}'）の周波数変化を調らべた。

図２に示されているように、0.01 - 50 kHz の広い周波数範囲で、酢酸が共存することによってC_{int}が減少した。また高周波に吸着が追随できないことを示すC_{int}の変化が起こらないことから、観測されたC_{int}はいわゆる高周波容量（定被覆率における容量）であると考えられる。0.50 - 0.60 V の電位範囲では、低周波域でC_{int}が増加し、低電位ほどその増加が著しかった。酢酸の共存によるC_{int}の減少量は酢酸濃度の対数にほぼ比例し、酸素析出法で求めた表面被覆率も酢酸濃度の対数に比例した。したがって、酢酸の吸着量をC_{int}から求めることができる。酢酸の吸着によるC_{int}の減少は電極に吸着した水分子の分極性電子が酢酸との結合に消費され、内部ヘルムホルツ層の誘電率低下を引き起こしたためと推測される

一方、低周波域でのZ_{int}'は酢酸の共存によって増加しC_{int}がほぼ一定の条件下では、低周波ほどその増加が著しかった。

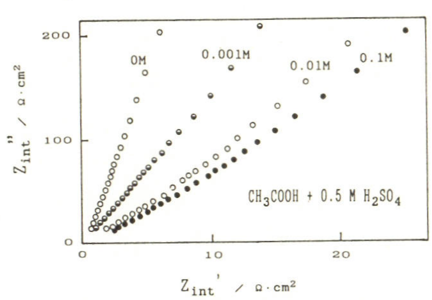


Fig. 1. Complex impedance plots at 0.50 V

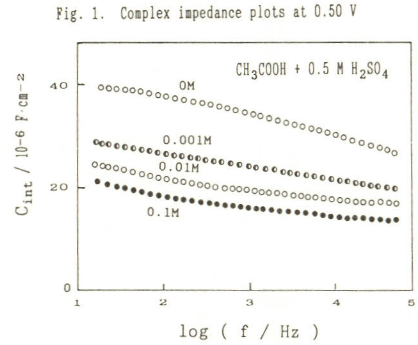


Fig. 2. Frequency dependence of C_{int} at 0.70 V

2J09

金属葉フラクタル成長におよぼす強磁場の影響 II

東北大金研　　茂木　巌、　大久保晋、　中川康昭

Effect of High Magnetic Fields on Fractal Growth of Metal Leaves II

I.Mogi, S.Okubo and Y.Nakagawa (IMR Tohoku Univ.)

１.目的　　２種の金属の酸化還元電位の違いにより成長する金属葉は、拡散律速凝集(DLA)によりフラクタルパターンを示すことが分かっている。このパターン形成におよぼす磁場の影響は、MHD摂動が加わったDLAのパターン形成という統計力学的興味に加え、樹枝状結晶成長の磁場による制御という観点からも興味深い。前回は一辺3mmの正方形の金属箔を核としてそこから成長する銀葉および鉛葉の形態変化について報告した。今回は磁場による形態変化を定量化するために種金属箔をバー状にして実験を行った。

２.実験　　強磁場下の実験は東北大金研・強磁場センターにある大口径超伝導マグネットSM-3を用いて行った。このマグネットはϕ220mmの室温空間に最高８Ｔまでの磁場を発生することができる。銀葉は、0.075mol･dm^{-3} 硝酸銀水溶液に銅片(500x3x0.025 mm^3)を入れ、これを２枚のガラス板の間に挟み込むことにより２次元的な金属樹を成長させる。これをマグネットの中に入れ、ガラス板に垂直に磁場をかけた。

３.結果および考察　　２時間成長させた銀樹の形態の磁場依存性を図１に示す。ゼロ磁場における成長パターン(a)はランダムなＤＬＡ的フラクタルパターンを示しており、短い枝の成長が長い枝により抑制されている遮蔽効果が見られる。磁場中で成長させたもの(b,c)では枝が傾き、磁場の増加に伴い主な枝と枝との間隔が狭まっていく様子が観察された。さらに８Ｔにおける銀樹(c)では成長端がきれいに揃っており、ＤＬＡパターンに見られた遮蔽効果がほぼ消失していることも特徴の一つである。主な枝の傾きと枝間隔の磁場依存性を見積もってみると、磁場の増加とともに枝の傾きは増加し、枝間隔は減少するが、両者とも８Ｔ付近で飽和する傾向がみられた。また、今回新たに溶液の対流を抑制する目的で寒天中で銀樹を成長させ、その磁場依存性を調べたところ、ほとんど磁場の影響は観察されなかった。このことから、ＭＨＤ効果により生じる溶液の対流が拡散層を薄くし、凝集過程における遮蔽効果を減少させることにより、磁場中での密なパターンが成長するものと考えられる。

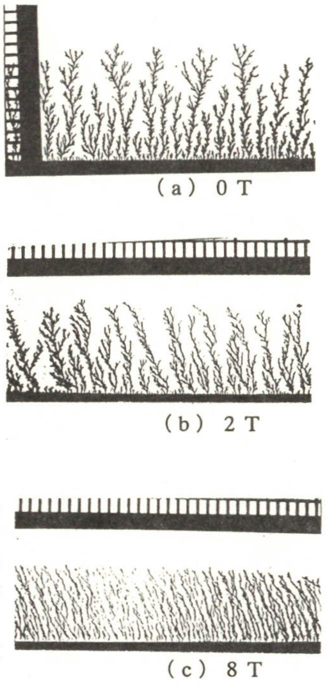


図１

2J10

電極反応における電子移行過程に対する磁場効果

職訓大、青柿良一、都立大　工、° 山中慎司、山登正文、伊藤栄子

Magnetic Field Effect on Electron Transfer Processes in Electrochemical Reaction

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

１．目的　化学反応に対する磁場効果、とりわけ電気化学反応に対する磁場効果は生体への磁場の作用とも関連して従来から強い関心が持たれてきた。電気化学反応においては反応にともなって流れる電解電流と磁場から生じるローレンツ力によって溶液が流動し、その結果反応種の物質移動が促進されるＭＨＤ効果が良く知られている。

しかしながら、反応の電子移行過程に対する磁場の効果は未だ明らかになっていない。これはＭＨＤ効果が強すぎて電子移行過程のみの測定が困難であったことに起因する。そこで、ここではＭＨＤ効果を積極的に利用した反応解析用電極（ＭＨＤＥ）を用いて強磁場下での銅の還元反応における電子移行速度の測定を行ったので報告する。

２．実験　電極は図１に示すように１×２ cm の銅板をダクト内壁に向かい合わせて取り付けた構造をしている。これら作用極と対極の間に電解電流が流れ、その結果としてダクト内の溶液が流動する。溶液は 1M 硫酸中に所定の量の硫酸銅を溶解後アルゴンガスを用いて溶存酸素を除去した上で用いた。液温は、ほぼ 10℃ 一定に保たれた。ＭＨＤＥにより求められた電位と反応電流の関係（ターフェル線）は、同一の電極にクロノポテンシオメトリーを適用して求まるゼロ磁場における結果と比較された。

３．結果　反応が物質移動と電子移行の混合律速にある場合、平均電解電流密度 $\bar{i}$ と磁束密度 B の間には

$$1/\bar{i} - 1/\bar{i}_k = 1/(H^{*3/4} C_0) \cdot 1/(B\bar{i})^{1/4} \quad (1)$$

なる関係が成り立つ。ここで C_0 は溶液バルク濃度、H^*は定数、$\bar{i}_k$が電子移行過程における反応電流密度である。図２に示すように一定過電圧下で $1/\bar{i}$ と $1/(B\bar{i})^{1/4}$ のプロットを行うと直線関係が求まる。Ｂ無限大への外挿により縦軸との切片が決まり、$\bar{i}_k$が求まる。各過電圧下で求まった$\bar{i}_k$を片対数プロットすると強磁場中でのターフェル線が求まる。この結果とゼロ磁場中で求めたターフェル線とを図３にプロットした。両者は傾きにおいて差はないが、電流密度そのものには明かな差がある。即ち、ゼロ磁場に比べて反応速度は３倍程度低下する。この結果から磁場中では反応機構に変化は生じないが結晶成長の活性点に大きな変化が生じると結論される。

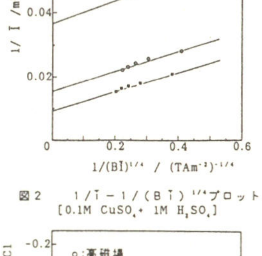


図２　$1/\bar{i} - 1/(B\bar{i})^{1/4}$プロット [0.1M $CuSO_4$ + 1M H_2SO_4]

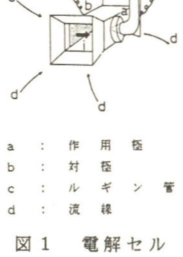


図１　電解セル

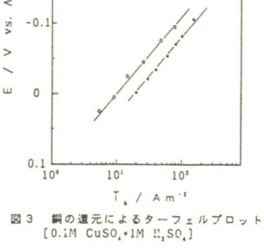


図３　銅の還元によるターフェルプロット [0.1M $CuSO_4$ + 1M H_2SO_4]

2J11 　**電極抵抗を考慮した二次電流分布の数値計算法(第3報)**

(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 in 2-D Electrochemical Cell with Resistive Electrode (No. 3)

Hiroyuki Kawamoto (*Manufacturing Engineering Research Laboratory, FUJI XEROX Co., Ltd.*)

目　的　半導電性の高抵抗電極に精密な電気化学的処理を施そうとする場合、電極抵抗を考慮した二次電流分布を精度よく予見することが重要である。このため、前報では薄膜電極の場合と電極抵抗が有限の場合[1),2)]、および電極抵抗が不均一な場合[3)]に適用できる、数値計算法を報告した。しかしながら、複合材料を用いた場合の半導電性電極の導電率は、一般に大きな異方性を有しているので、本報告では、前報の方法を拡張して、より一般的な、有限・非均一でかつ非等方な電極抵抗を有する任意の二次元形状についても、汎用的に二次電流分布を計算でき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におけるイオン伝導(添字y)と異方性のある有限抵抗でかつ非均質な電極内における電子伝導(添字e)は、それぞれ次式で表される。

電解質内部: $\nabla^2\phi_y=0$ (1) 　電極内部: $\nabla\cdot(-\sigma_e\nabla\phi_e)=0$ 　(2)

ここに、電極の導電率σ_eはテンソルである。電解質と電極の界面では、電流は保存しているが、電圧に関しては分極によって表面過電圧($\eta=\phi_e-\phi_y$)が存在しているので、電極界面における境界条件は、

電極表面: 　$n\cdot\sigma_y\nabla\phi_y=n\cdot\sigma_e\nabla\phi_e$ 　(電荷保存則) (3)

$-\sigma_y n\cdot\nabla\phi_y=i_o[\exp(\alpha_a F\eta/RT)-\exp(-\alpha_c F\eta/RT)]$ (Butler-Volmerの式) (4)

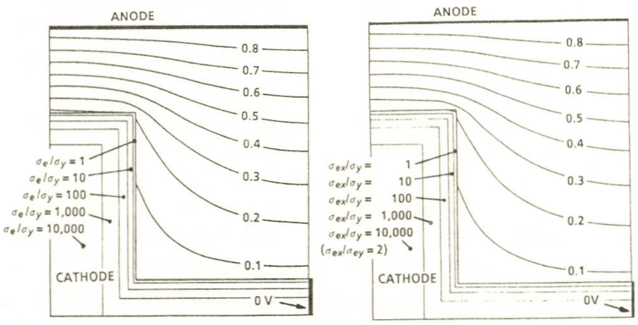
である。絶縁境界(対象面を含む)、および電極ターミナル部における境界条件は周知の通りである。

絶縁境界: $n\cdot\nabla\phi_{y,e}=0$ (5) 電極ターミナル部: $\phi_e{}^a=\phi_o$, $\phi_e{}^c=0$ 　(6)

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;導電率, α_a, α_c;アノード,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。基本的な計算アルゴリズムは、電子電位分布の計算を、導電率の異方性が考慮できるように拡張したこと以外は、前報[3)]と同じである。すなわち、電極表面における境界条件が非線形であるため、まず境界要素法のSOR法によってイオン電位分布を求め、次に式(3)から暫定境界条件値を定めて、有限要素法によって、電子電位分布を求め、これから再度イオン電位の新たな固定境界値を定める計算をϕ_yとϕ_eの両方が収束するまで繰り返した。

計　算　図1に矩形のカソードと平板状のアノードの場合の電位分布の計算例を示す。分極によって表面過電圧が生じるだけでなく、電極内にも電極抵抗分布とその異方性に依存するIRドロップが生じる様子がシュミレートされている。

1) 川本、'91年電気化学秋季大会、1A07 (1991).
2) 川本、第18回電気化学協会北海道支部研究発表会、No.11 (1992).
3) 川本、電気化学協会第56回大会、1A06 (1992).



(a) 等方性電極の場合 　(b) 異方性電極の場合

図1 　二次電流分布の計算例($\alpha_a/\alpha_c=1$, Wagner数 = 0.5)
ϕ_oを10等分した等電位面を示す。

2J12 　**ホルムアルデヒドの電位振動とそのカオス性**

(日立基礎研) ○岡本博司・田中尚樹

Potential Oscillation and Chaos of Formaldehyde Oxidation

H. Okamoto and N. Tanaka (Adv.Res.Lab.Hitachi,Ltd.)

1. 目的

酸性溶液中、ホルムアルデヒドを白金電極上で定電流酸化すると、電位に振動が見られる。しかし、振動が出現する下限界付近の電流値では、振動にカオス性が生じてくることを見出した。この性質から、電位振動に関与する反応種の数を推定することができたので以下に報告する。

2. 方法

試料は白金メッシュ(2.4cm^2)、電解液は0.1mol/lのホルムアルデヒドを含む0.5mol/lの希硫酸を用いた。

3. 結果

1 mAのような低い電流でホルムアルデヒドを定電流酸化する(43 ℃)と、数十分の誘導期間ののち規則的な振動が見られ、その周期の2倍化(周期の倍分岐)に続いて、図1に示すような乱れのある振動を示すようになった。このような経過をたどることから、この乱れはカオスであることが結論できる。

そこで、図1のデータを解析するために、まず、図1の各データ点について、そのデータ点から一定時間ずつずらした点より作られるn次元ベクトル空間を考える(n = 1, 2, …)。横軸をベクトル間の距離、縦軸をベクトルの数の積算量として、各次元について調べたものが図2の左で、その傾きのプロットを右に示した。このプロットから独立変数の数は、ほぼ4と求まった。このことは、電位、被毒吸着種(CO)、反応活性種(COOH?)、およびCOに隣接するH_2Oの四者によって電位振動が生ずるという我々が提出したメカニズムを支持しているものと言える。

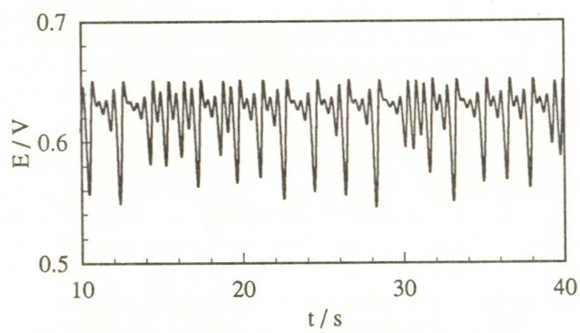


図1.定電流条件下における電位のカオス的変化

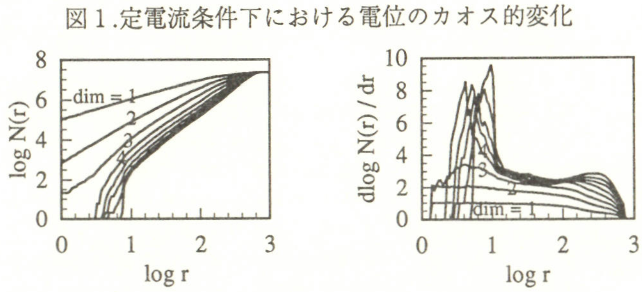


図2.n次元ベクトル分布 (Grassberger-Procaccia Plot)

【参考文献】H. Okamoto, Electrochim. Acta 37, 37 (1992).

2J17

Ｐｔ単結晶回転電極を用いた水素イオン化反応の研究

（北大理）　○高　云智、喜多　英明

Hydrogen Ionization Reaction on Pt Single Crystal Rotating Electrodes

Y.Gao and H.Kita　(Faculty of Science,Hokkaido University)

【目的】前回の水素発生反応に続いて、Pt(111),Pt(110),Pt(100)単結晶回転電極(HMRE:Hanging Meniscus Rotating Electrode)を用い、H_2SO_4水溶液のpHを変えながら、水素のイオン化反応を調べた。水素発生反応とイオン化反応が微視的に異なった経路を経て進行することが判明したので、これについて報告する。

【実験】白金単結晶電極は、Clavilierの方法により作製し（直径約5mm）、回転電極装置にセットした。電解液はH_2SO_4+Na_2SO_2（イオン強度0.5M）で調製された。対極に白金板を、参照電極にRHEを用いた。溶液中に水素を10分間通気してから、水素気流を液面上に切り替え、0～2500回転／分の範囲で定電位もしくは電位走査(0～0.2V,5mV/s)で測定した。

【結果】0.5M H_2SO_4の水素飽和溶液中で電極電位を105mVに保持し、回転速度を0～5000rpmの範囲内で走査した結果、Levichの関係が成立し（図1）、HMREはRDEと同様に取り扱われることが分かった。各結晶面で測定された結果を式(1)で再プロットしたものを図2に示す。(110)面のTafel slopeは(100),(111)面より少し小さく、それらの値は35,45,45mVとなった。次に、溶液のpHを変えて測定した(110)面の結果を図3に示す。この結果から、H^+に関する反応次数が求められる。図2､3の結果は回転速度に依存しなかった。

以上の結果から、Pt低指数単結晶面における水素イオン化反応の移動係数$\overleftarrow{\alpha}$は1.3～1.7であることが分かり、反応速度は結晶面によって僅かに違うが、水素発生反応の$\overrightarrow{\alpha}$との和は約3.5となり、理論値2を満足しない。このことから、水素の発生反応とイオン化反応の経路は違うと結論され、H^+に関する反応次数の結果もこれを支持する。

$$\frac{\overleftarrow{\alpha}F}{RT}\eta = \log\left[\frac{i/i_o + \exp(-\frac{\overrightarrow{\alpha}F}{RT}\eta)}{1 - i/i_D^L}\right] \qquad (1)$$

Fig.1 Levich plot Pt(110), 0.5M H_2SO_4.

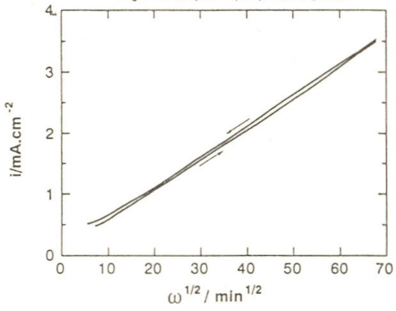


Fig.2 Tafel plot,0.1M,1000rpm.

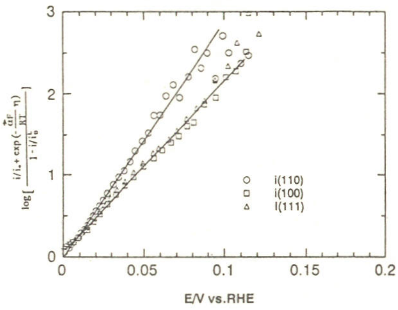
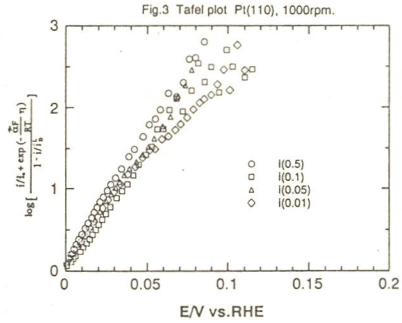


Fig.3 Tafel plot Pt(110), 1000rpm.



2J18

種々の白金触媒表面でのメタノール電解酸化挙動

（横浜国大・工）　○西田伸道、加藤友宏、吉武英昭、太田健一郎、神谷信行

Electro-oxidation of Methanol on various Pt surface

○N.Nishida,T.Kato,H.Yoshitake,K.Ota,N.Kamiya(Yokahama Nat.Univ.)

【目的】メタノールのアノード酸化反応は触媒被毒種生成を伴うことで抑制され、反応機構を複雑なものとしている。本研究では、種々の白金電極上での触媒被毒種となる中間体を検討し、被毒及び酸化反応機構を明らかにすることを目的とする。

【実験】電極には 0.3mmφ smooth Pt rod,pt-Pt rod,Pt-SPEを用いた。Pt-SPEはNafion117カチオン交換膜に還元剤透過法で白金を析出させ作成した。電解液は 基礎液として1MH_2SO_4を用い、メタノールを0.1Mになるように溶解し、テフロン製のフローセルにより吸着種を検討した。液温は全て30℃で行った。以下の電位は全てRHE基準で示す。

【結果及び考察】0.1M CH_3OHをE_{ad}(V),t_{ad}=60s電解し、電位を保ったまま基礎液に取り換え、正方向に電位走査すると吸着種の酸化ピークが得られる。smooth Pt rodでは 吸着種の酸化ピークは約820mVに現れると報告した[1]が、pt-Pt rod(R.F.627),Pt-SPE(R.F.495)では低電位側(700～750mV)に別のピークが生じた。 各吸着電位における吸着種の電極表面被覆率θをFig.1に示す。Pt-SPEの場合、 smooth Pt rod,pt-Pt rodに比べてE_{ad}～0.5Vまでは被覆率は著しく小さく、かなりの活性サイトが残存していることがわかる。1サイト当たりの酸化電子数を求めるとsmooth Pt rodはE_{ad}=0.1～0.6Vで約2、pt-Pt rodは約1.3でほぼ一定値となった。これに対してPt-SPEは 0.6Vでは約1.6になったが、低電位側に行くに従い増加した。(Fig.2) この要因としては低電位側で電解した場合にはメタノールが吸着種としてではなく何等かの形で膜内に残留している可能性が挙げられる。

次に吸着種生成が比較的速いE_{ad}=0.5Vでの被覆率の時間依存を調べた。吸着種生成速度は、pt-Pt rod,smooth Pt rod,Pt-SPEの順で小さくなり、またt_{ad}=200sでのそれぞれの被覆率は0.82,0.68,0.35となりPt-SPEでの被覆率はrodのものの1/2程度に留まった。

これらの結果から、pt-Pt rod,Pt-SPEに生成するメタノール吸着種はsmooth Pt rodのものとは異なり、さらに Pt-SPEでは吸着種自体の生成が大幅に抑制され高い触媒活性を維持するものと思われる。

参考文献

1)西田,吉武,太田,神谷,電化第59回大会講演要旨集p.100(1992)

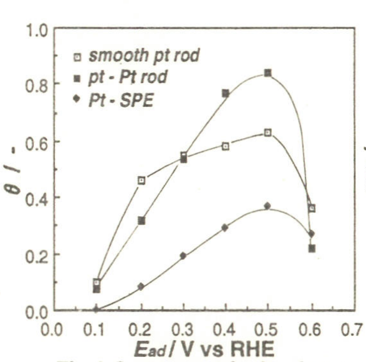


Fig.1 Coverage of adsorbates on various Ead

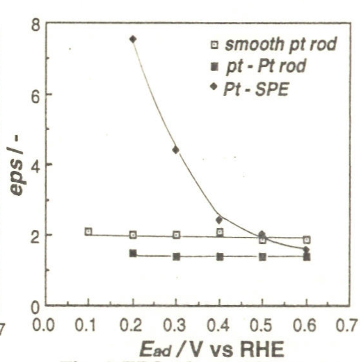


Fig. 2 EPS of adsorbates on various Ead

2J19　　キノン類修飾界面活性剤の物性と電気化学的挙動

（東工大工）○山田幸枝・鈴木雅三・佐治哲夫

Properties and Electrochemical Behavior of Nonionic Surfactant with Quinonyl Moiety

Y. Yamada, M. Suzuki, and T. Saji(Tokyo Institute of Technology)

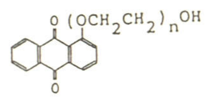
1．最近、我々は酸化還元基であるフェロセンを疎水部に導入した非イオン性界面活性剤（ＦＰＥＧ）を合成した。[1] このＦＰＥＧは水溶液中で電気化学的酸化により界面活性剤としての機能を失う性質を有し、これを利用して有機薄膜作成に応用できることを報告した。[2) 3)] 本研究では、フェロセンに較べて酸化還元電位の低いキノン類を疎水部に導入した界面活性剤を新規に合成し、低い電位でのミセルの集合・離散の制御を目的とした。

2．アントラキノンを疎水部に導入した界面活性剤（ＡＰＥＧ,図1）は、1-クロロアントラキノンとポリエチレングリコールのWilliamson 合成により合成した。ポリエチレングリコールは、分子量が300、400の２種類を用いた。ＡＰＥＧの臨界ミセル濃度測定は、0.5～10mM ＡＰＥＧの0.1M ＬｉＢｒ水溶液各５ｍｌに色素(ＴＡＮ)を1.3 ｍｇ(5μｍｏｌ)加え、20分間超音波処理後、3000 rpmで30分間遠心分離したものを吸光度測定して行った(色素可溶化法)。また、８ｍＭ ＡＰＥＧ(300)の 0.1Ｍ ＮａＯＨ水溶液のサイクリックボルタンメトリーを測定した。参照電極には飽和カロメル電極を用いた。

3．色素可溶化法により、ＡＰＥＧ(300),ＡＰＥＧ(400)のＣＭＣは各々２.５ｍM､３.０ｍMと決定した。また、ＣＭＣより濃い８ｍMのＡＰＥＧのサイクリックボルタモグラムにおける還元ピーク電流値は､ハイドロサルファイトナトリウムを用い化学的還元した後の酸化ピーク電流値より小さかった（図２）。ピーク電流値が拡散係数の平方根に比例することを考慮すると、酸化体のほうが還元体より拡散係数が小さく、つまり粒子サイズが大きくなっていることがわかった。このことから、ＡＰＥＧ（酸化体）はミセルを形成しているが、その還元体ではミセルを形成しないことが明らかとなった。したがって、ＡＰＥＧは還元により界面活性剤としての機能を失い、ミセルの集合・離散を制御できることがわかった。

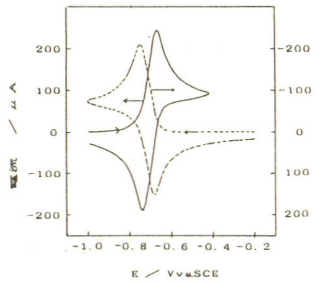
1)T. Saji, K. Hoshino, and S. Aoyagui, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 865 (1985), J. Chem. Soc., 107, 6866(1985)
2)K. Hoshino and T. Saji, J. Am. Chem. Soc., 109, 5881(1987).
3)T. Saji, K. Hoshino, Y. Ishii, and M. Goto, J. Am. Chem. Soc., 113, 450 (1991).

アントラキノン修飾界面活性剤の構造



ｎ＝５．７　（ＡＰＥＧ３００）
ｎ＝８．９　（ＡＰＥＧ４００）

図1



８ｍＭ ＡＰＥＧ(３００)の
０．１ＭＮａＯＨ水溶液における
サイクリックボルタモグラム
還元前(………), 還元後(———)
掃引速度 100mV/s

図2

2J20　　アゾベンゼン修飾界面活性剤の物性と電気化学的挙動

（東工大工）○江畑研一・佐治哲夫

Properties and Electrochemical Behavior of Nonionic Surfactant with Azobenzyl Moiety

K. Ebata and T. Saji(Tokyo Institute of Technology)

1．我々は、フェロセン修飾非イオン性界面活性剤（ＦＰＥＧ）の水溶液中でのミセルの集合・離散を電気化学的に制御できることを示し、有機顔料薄膜作成への応用を考案した（ミセル電解法）。本研究では、光によるミセルの機能の制御を目的として、光異性化を示すアゾベンゼンを導入した非イオン性界面活性剤を合成し、その水溶液の分光光学的・電気化学的測定をおこなった。

2．アゾベンゼンを疎水部に導入した非イオン性界面活性剤（ＡｚＰＥＧ，図１）は、p-n-ヘキシルアニリンを原料とし、カップリング反応とWilliamson合成により合成した。ＡｚＰＥＧの臨界ミセル濃度（ｃｍｃ）は、5～200μＭ活性剤水溶液各５mlにアニリンブルー1mg（２μmol)を加え、20分間超音波処理後3000rpmで20分間遠心分離し、上澄みの吸光度測定（550～650nm）により求めた（色素可溶化法）。また、5～100μＭ ＡｚＰＥＧ水溶液の吸光度測定（300～500nm）を行った。さらに、紫外光（366nm）を50μＭ ＡｚＰＥＧ水溶液に照射しトランス体からシス体に光異性化したものについて、吸光度測定，色素の可溶化能を同様に調べた。

3．色素可溶化法により、ＡｚＰＥＧのｃｍｃは10μＭと求まった。またＡｚＰＥＧ水溶液の吸光度測定より、10μＭ付近からモル吸光係数が増加していくことがわかった。界面活性剤のモノマー状態とミセル状態でのモル吸光係数が異なるとして求めたｃｍｃは11μＭとなり、色素可溶化法のものと一致した。次に、界面活性剤のトランス体・シス体の吸光度測定からトランス体では345nm、シス体では315,435nmに吸収極大を示した（図２）。色素の可溶化能はトランス体のほうがシス体よりも大きく、紫外光と可視光により可逆的に制御できることがわかった。

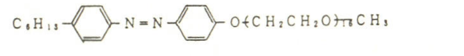


図１　アゾベンゼン修飾界面活性剤の構造

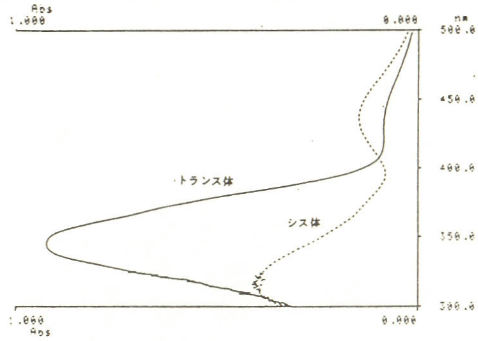


図２　活性剤水溶液(50μＭ)の吸光度曲線

2J21　非平衡熱力学を用いたUO_2ペレット内における酸素の輸送プロセスの記述

鳥取大学工学部　○鎌田　正裕，　江坂　享男

Thermodynamic description of the irreversible transport process of oxygen in UO_2 pellet

M. Kamata and T. Esaka (Tottori Univ.)

1.目的

原子炉では、燃焼中にUO_2燃料ペレット内でO／U比（またはO／(U＋Pu)比）に勾配の生じる現象が以前から報告されている。この現象の原因としては、固相中の熱拡散、気相中の化学輸送の他、熱起電力による輸送等が考えられるが、酸化物燃料を対象に熱起電力を測定したSariらは、熱起電力の影響はむしろ小さいと報告している[1]。本研究では初めに非平衡熱力学を用いてUO_2燃料ペレット内の酸素の輸送ﾌﾟﾛｾｽを記述し、次に原子炉内で想定される温度勾配下で熱起電力を駆動力にどの程度の酸素の移動が可能であるかを計算によって評価した。

2.方法

ペレット内の熱力学的な成分をUO_2＋UO_3の２つと考える。（熱力学的成分とは系を記述するのに必要な成分という意味であって、UO_3と云う化学形が実在する必要はない。）

この時、熱、物質（UO_3）、電荷の流束方程式はFϕrlandらによれば次のように書ける。

$$J_{q'} = -Y_{q'q'}\nabla \ln T - Y_{q'i}\nabla \mu_{iT} - Y_{q'e}\nabla \phi^{obs} \quad (1)$$

$$J_{i} = -Y_{iq'}\nabla \ln T - Y_{ii}\nabla \mu_{iT} - Y_{ie}\nabla \phi^{obs} \quad (2)$$

$$I = -Y_{eq'}\nabla \ln T - Y_{ei}\nabla \mu_{iT} - Y_{ee}\nabla \phi^{obs} \quad (3)$$

ここでϕ^{obs}は、燃料ペレットを複数のサブシステム（微小領域）に分割しその各々に挿入された参照電極の電位である。この電極の電位は例えば$U^{4+}=U^{6+}+2e^-$なる反応で定まるものとする。

UO_2のように電子導電性を有する試料（混合導電体）では電子によっても系内を電荷が移動する。この電子による電流I_eをここでは外部回路を流れる電流として取り扱う事にする。即ち、実際の外部回路（サブシステムに挿入された参照電極間）がopenの時でも電流；

$$I_e = -\sigma_e \nabla \phi^{obs} \quad (4)$$

が外部回路を流れていると考える。

式(1)-(4)を用いることで、非等温場における熱拡散や熱起電力によるUO_3の物質流速を求める事が出来る。

3.結果

非等温場における物質流束は、試料に電子導電性がある場合の方が無い場合よりΔJ_iだけ大きい事が導ける。

$$\Delta J_i = Y_{ie}Y_{eq'}\cdot\{1/(\sigma_e + Y_{ee}) - 1/Y_{ee}\}\nabla \ln T$$
$$= Y_{ie}\varepsilon_\theta t_e \nabla T \quad (5)$$

ただし、t_eは電子輸率を、ε_θは試料に電子導電性の無い場合の熱起電力を示す。

したがって、上述のΔJ_iが電気化学的機構による物質流束を表す。Y_{ie}は、固体試料の導電率がわかれば計算できるので、式(5)を用いてUO_3の物質流速を計算することができる。

例えば、500K/cmの温度勾配(燃料燃焼時に相当)が存在するUO_2無限平板内における酸素流束の評価を適当な仮定のもとで試みると、10^{-7}mol/cm²sのオーダーに達する。これは、従来の実験で観察されてきた酸素の移動速度を十分説明できる大きさである。各式の詳細な説明は、Sariらの熱起電力の評価法の問題点の説明と共に、当日会場で行う。

1]C.Sari and G.Schumacher, IAEA-SM-236/25, P439 (1982)

2J22　非平衡プラズマを媒体とした気相電解による銀の電解析出

（京都大学工学部）小久見善八・内本喜晴○岡田拓也・竹原善一郎

Electordeposition of Ag by Vapor-Phase Electrolysis Utilizing Glow-Discharge Plasma

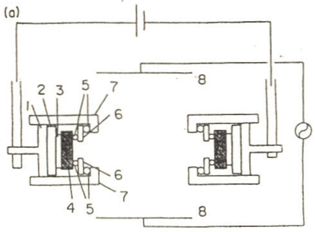
(Faculty of Engineering, Kyoto University) Z. Ogumi, Y. Uchimoto, T. Okada, and Z. Takehara

1.　低温プラズマ中は、その中に電子やイオン種など陰陽荷電粒子が存在し、導電性流体とみなすことができる。従って、プラズマを構成要素とした気相電気化学系を構成することができる。本研究では、非平衡プラズマを電子導電性の媒体として捉え、銀の気相電解析出を試みた。

2.　Fig. 1 に実験系の略図を示す。まず、平衡平板電極 (8) 間にアルゴンを導入し、高周波電力を印加して低温プラズマを誘起した。その中に、Ag^+ 導電性ガラスを積層した銀電極 (2) とその対極となる電極を設置した。銀電極が正となるように直流バイアスを印加すると、プラズマ中を通って電流が流れる。Ag^+ 導電性ガラスは AgI と Ag_2MoO_4 を 7 : 3 の比で混合し、400 ℃で溶融させた後放冷して作製した。プラズマ条件は、周波数 10 kHz、印加電力 12 W、圧力 0.8 Torr 、Ar 流量 5 ml / min とし、電極間には 100 V の直流電圧を印加した。反応前後のガラスの表面の変化をX線回折、ESCA、SEM、EPMAで検討し、また、電析によるガラス表面の析出物の成長速度を重量法によって測定した。

3.　反応後のガラスのX線回折パターンには、反応前には存在していなかった Ag の結晶ピークがはっきり現れた。また、ESCA、EPMAによって分析したところ、反応前には存在していた I および Mo のピークが反応後には消失し、Ag のピークのみが観測された。これらのことから、電解によって Ag^+ 導電性ガラス表面に Ag が析出したことがわかった。銀電極／ガラス界面で Ag の酸化が起こり、生成した Ag^+ イオンがガラス中を泳動して、ガラス／プラズマ界面でプラズマ中の電子によって還元される機構が推定される。Ag の電析量と通電量の関係を Fig. 2 に示す。Ag の電析量は流れた電気量に比例し、ファラデーの法則が成立していることがわかる。電流効率は約 94 % であった。

(a)



1: current feeder, 2: Ag plate, 3: Ag paste, 4: 70% AgI-30% Ag_2MoO_4 glass, 5: O-ring, 6: PTFE plate, 7: PTFE holder, 8: parallel electrodes

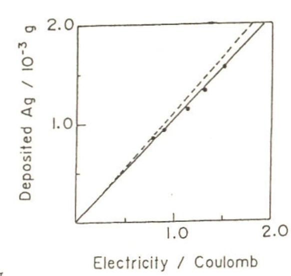


Fig. 2 The change of the amount of the deposited Ag with electricity. (dashed line: current efficiency 100%, solid line: experimental value.)

(b)

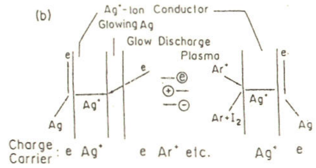


Fig. 1 (a) Schematic diagram of apparatus for vapor-phase electrolysis.
(b) Possible reaction scheme of the vaper-phase electrolysis using a glow-discharge plasma of Ar as a conductive medium.

2J23 マイクロボアＨＰＬＣ中でのＩＤＡ電極の特性

（ＮＴＴ基礎研究所） ○高橋 雅也、丹羽 修、森田 雅夫、田部井 久男

Characteristics of IDA Microelectrodes Incorporated into Microbore High Performance Liquid Chromatography

M. Takahashi, O. Niwa, M. Morita and H. Tabei, (NTT Basic Research Laboratories)

1．目的　かみ合った微小くし形電極（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ことをこれまでに報告した[1]。近年、マイクロボアカラムと呼ばれる内径の小さな分離用カラムが高感度でかつ少量の試料での測定が可能なことから注目を集めている。マイクロボアカラムを用いたシステムはキャリア溶媒の流速が遅いため、レッドクスサイクルによる応答電流の増幅効果がより顕著になると予測される。そこでマイクロボアカラムを用いたＨＰＬＣにＩＤＡ電極を組み込み、電極形状やキャリア溶媒の流速に対する、応答電流や捕捉率の依存性を検討した結果について報告する。

2．方法　マイクロボアカラムとして BAS社製セップスティックカラム（1mmφX100mm、3μmC18）を用いた。ＩＤＡ電極は一本のバンド電極の幅 2及び10μm、長さ2mm、隣接した電極間距離が2,5,10μmのものを用いた。これらの電極を厚さ12μm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の緩衝液をキャリア溶媒として測定を行なった。

3．結果　図１は電極幅10μm、電極間のギャップ幅2及び10μmのＩＤＡ及びＧＣ円盤電極を用い、100 nMのドーパミンを5μl 注入したときのピーク電流の流速依存性を示す。ギャップ幅が2μmの電極では流速にかかわらず10 μmのものより大きなピーク電流が観測され、フロー系においてもギャップ幅の狭い電極の方がレドックスサイクルによる電流増幅効果が高いことを示している。またＧＣ電極では流速が遅くなるにつれてピーク電流が減少しているのに対して、ＩＤＡ電極では逆にピーク電流が増加する傾向が見られ、流速が低下することで流れにより運び去られる反応生成物の量が減り、レドックスサイクルがより効果的に起こっていることを示している。

図２は、通常のカラムとマイクロボアカラムをそれぞれ用いたＨＰＬＣにおけるドーパミンの検量線を示す。電極には電極幅、ギャップ幅共に2μmのものを用い、流速は0.06ml/minとした。また試料の注入量はマイクロボアカラムが5μl、通常のカラムが 20μlとした。測定した流速域においてマイクロボアカラムを用いることで通常のカラムを用いた場合に比べて約４倍のピーク電流が観測された。

1)M. Takahashi, M. Morita, O. Niwa, H. Tabei, J. Electroanal. Chem., to be published.

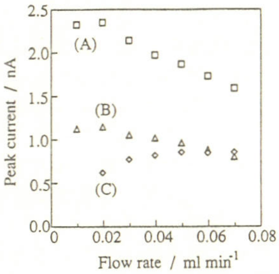


図１ ピーク電流の流速依存性
(A)ギャップ幅2μm、(B)10μm、(C)ＧＣ

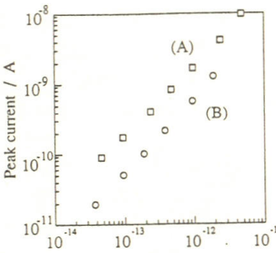


図２ ドーパミンの検量線
(A)マイクロボアカラム
(B)通常のカラム

2J24 3-ブチルシドノン－テトラヒドロフランおよび1,2-ジメトキシエタン混合溶媒の物性

東京工芸大学工学部 ○海藤英樹・鈴木信敬・佐々木幸夫

Physical Properties of 3-Butylsydnone－Tetrahydrofuran and －1,2-Dimethoxyethane Mixtures

H. Kaito, N. Suzuki, Y. Sasaki (Tokyo Institute of Polytechnics)

1.目的　3-ブチルシドノン(3-BSD)は極性が大きく、常温において液体の水に近い高誘電率の溶媒である。しかしながら、非常に高い粘性を示すことから、電解質に対する良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用いる必要がある。我々は既に3-BSDと同様に3-アルキルシドノンの一つである3-プロピルシドノン(3-PSD)と1,2-ジメトキシエタン(DME)やテトラヒドロフラン(THF) との混合溶媒の物性について報告したが[1]、今回3-BSDとDMEおよびTHFとの混合溶媒の誘電率、屈折率、密度および粘性率を測定し、それらの値を3-PSD系と比較検討したので報告する。

2.方法　THF､DMEの精製および3-BSDの合成は文献[2][3]によった。いずれの溶媒も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、それらの水分含有量は50ppm以下であった。また、誘電率、屈折率、密度および粘性率の測定はすべて既報[4][5]によった。

3.結果　図１に25℃における3-BSD－THF系、3-BSD－DME系のモル分率(X_{THF}, X_{DME})増加にともなう誘電率(ε)の変化を示す。3-BSD－THF系ではεはTHFの濃度増加につれて曲線を描きながら減少するのに対し、3-BSD－DME系ではDMEの濃度増加とともにほぼ直線的に減少する。これら両者のεの変化は3-PSD－THF系､3-PSD－DME系と同様な結果となった。このことから3-BSD系においてもDMEの方がTHFよりも3-BSDとの相互作用は小さいと考えられる。屈折率は10～60℃のいずれの温度においてもTHF,DMEの濃度増加につれて緩やかに減少する曲線となったが、温度変化による屈折率は混合溶媒の組成の違いによらず直線的に減少した。次に、3-BSD－THF系についての各温度における種々混合溶媒の粘性率(η)の変化を図２に示す。いずれのX_{THF}の混合溶媒においても温度増加につれてηは曲線を描きながら減少した。上記のような屈折率､粘性率の変化は3-BSD－DME系についても3-BSD－THF系と同様な結果となった。さらに､Eyringの式を用いて混合溶媒の粘性の活性化パラメータ(ΔG_{η}^{*}, ΔH_{η}^{*}, ΔS_{η}^{*})を求めた。活性化エンタルピ-(ΔH_{η}^{*})は活性化エネルギーに対応するものであるが、3-BSD－THF､3-BSD－DME系いずれにおいても混合溶媒の粘性が大きくなるとともに徐々に増大し､強い会合体を生成する系でみられるような極大値を示す結果は得られなかった。また､3-BSD系のΔH_{η}^{*}が3-PSD系のΔH_{η}^{*}よりも大きくなったが、これは3-BSD系の方が3-PSD系よりも粘性率が大きいことによるものと考えられる。ΔS_{η}^{*}の値は3-PSD系と同様に、あるX_{THF}､X_{DME}以上で負になったが､これはX_{THF}､X_{DME}の濃度増加による弱い会合体の生成によって系がより安定化されるためと推定される。

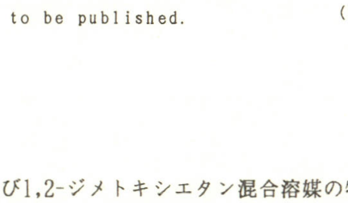


Fig.1 Relationships between the dielectric constant(ε) at frequency by 1MHz and the mole fraction of THF and DME.

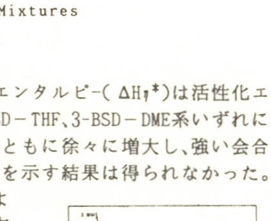


Fig.2 Temperature dependence of viscosity(η) of 3-BSD－THF mixtures. The numerical value on each curve indicates X_{THF}.

1)佐々木幸夫,宮川健一,亘信幸,海藤英樹,第14回溶液化学シンポジウム,講演要旨集,34(1991).
2)J. A. Riddick,W. B. Bunger,T. K. sakano,"Organic Solvents", 4th ed.,John Wiley and Sons,Inc.,New York(1986).
3)L. B. Kier,D. Dhawan,J. Pharm.Sci.,51,1058(1962).
4)Y. Sasaki,Y. Ishibashi,Bull.Chem.Soc.Jpn.,63,1422(1990).
5)佐々木幸夫,小栗智剛,谷口博史,竹矢泰之,日化,1992,140.

2J25 イオンプレーティング金薄膜によるCO酸化反応に対するpH効果

（理研計器）○打越　祥一、石地　徹　　（東京理科大学　理学部）　橘　孝二、福田　秀二

Electrode Oxidation of CO on Au Formed by Ion Plating and Its pH Effect

(Riken Keiki)　S. Uchikoshi, T. Ishiji　(Sci. Univ. of Tokyo)　K. Tachibana, S. Fukuda

〔目的〕　従来の定電位電解方式によるCOガスセンサは、白金黒を作用極、硫酸を電解液とした系で構成されている。しかし、電極の酸化皮膜の生成や、使用上の安全性を考えると好ましくない。金電極上でのCO酸化反応の研究[1]をガスセンサに応用することを目的として、センサの電極と電解液を金の薄膜電極と中性緩衝液で置き換えた。CO酸化反応のpHと電極電位依存性を調べることでCOガスセンサの可能性を検討した。

〔方法〕　作用極はイオンプレーティング法により金を多孔質テフロン膜(PTFE)上にコーティングしたものを用いた。対極は白金黒を、参照極はAg/AgCl（Sat. KCl）を用いた。電解液はリン酸緩衝液(pH3～11)を用いた。試料ガスとしてCO 260ppm（N_2バランス）を使用した。試験したセンサを図1に示す。

〔結果〕　COの酸化反応をサイクリックボルタンメトリー（CV）により調べたが、電位掃引5mV/secでは充電電流が大きく、CO酸化反応の詳細な情報を得ることができなかった。CVから得られた結果をもとに金電極の分極領域で、定電位法を用いてガス応答を調べた。pH7の電解液を用いた場合、図2で示すようなN_2ガスとCOガスの出力変化が明確に得られた。各電位においてCOガス酸化の電流値を読み取り、図３に示す電流－電位特性を得た。同様の測定をpH3とpH11でもおこない比較をした。金の薄膜電極を用いたセンサに中性電解液を使用した場合、+0.1V～+0.4Vの電位設定によりCOを良好に検出できることがわかった。

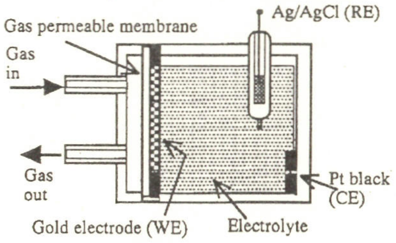


図１　COセンサの構造

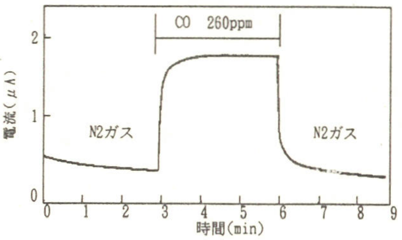


図２　pH7におけるCOセンサの出力変化
電位設定+300mV

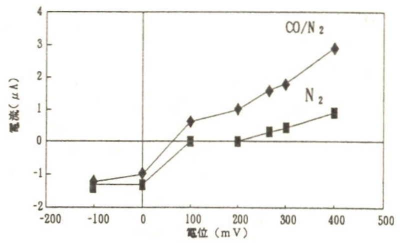


図３　pH7におけるCOセンサの電流-電位特性
（CO 260ppm/N_2バランス，N_2ガス）

1) H. Kita, H. Nakajima and K. Hayashi, J. Electroanal. Chem., 190, 141(1985).

2J26 電気化学クロマトグラフィー　：　カーボン電極を固定相に用いるイオン分離

北海道大学理学部、北海道大学環境科学研*、東京大学理学部**　○嶋津克明、小野塚弘昭*、梅澤喜夫**

Electrochemical Chromatography : Ion Separation at a Carbon-Packed Column Electrode.

Katsuaki Shimazu and Hiroaki Onozuka and Yoshio Umezawa* (Hokkaido University, The University of Tokyo*)

１．通常、クロマトグラフィーの固定相の性質はカラムを選択することで決定してしまい変えることはできない。私達はカラムに導電性粒子を充填することで、固定相の電荷を分析物質の溶出中に電気化学制御できる新しい分離法を提案している[1,2]。これまで、ポリピロールで修飾したカーボン粒子カラムによりヌクレオチドや芳香族スルフォン酸イオンなどアニオンの分離を達成し、さらに四級アンモニウムイオンなどカチオンの分離も検討してきた。本研究では未修飾のカーボンカラムを用い電気化学クロマトグラフィーの有用性を評価することを目的に検討を行った。

２．グラッシーカーボン板を粉砕し粒径を70-230μmにそろえたカーボン粒子をプラズマ処理した後、内径 2mmのナフィオンチューブに充填しカラム（試験電極として使用）とした。このカラムを取り巻く様に白金黒付き白金網を配置し対極とした。電気化学制御は Ag/AgClを参照電極として行った。$Fe(CN)_6^{3-/4-}$の酸化還元のサイクリックボルタムグラムでは典型的なThin-Layerの挙動を示し、カラム電極の電気化学応答が良好であることがわかった。イオン分離の実験は$LiClO_4$を移動相として流速1ml/minでＵＶ検出器を用いて行った。

３．ハロゲンイオンの分離を検討した。はじめにカラム電極の電位を一定に保ったままで単一の分析物質（Cl^-またはBr^-）を注入しクロマトグラムを測定した。負電位（-0.5 V）ではピーク強度は大きく、より正電位になるにしたがって小さくなった。0.2 V 以上の電位でCl^-とBr^-でピーク強度に違いが見られ、Cl^-は0.4 VでBr^-は 0.9 Vで溶出しなくなった。保持時間の電位依存性はなく分析物質がカラムに保持されたことを示している。定電位での分離は不可能であるが、矩形波の連続パルスを与え、溶離と保持（吸着）を繰り返すことで分離を達成できた（図）。分離度はパルス時間を変える事で変化させることが出来、分析条件のチューニングが電位制御により容易に行えることを示している。矩形波パルスの正電位側でのみ吸着すると考えられることから、理論段数の外部制御を行ったことになり、本法の有用性が確かめられた。

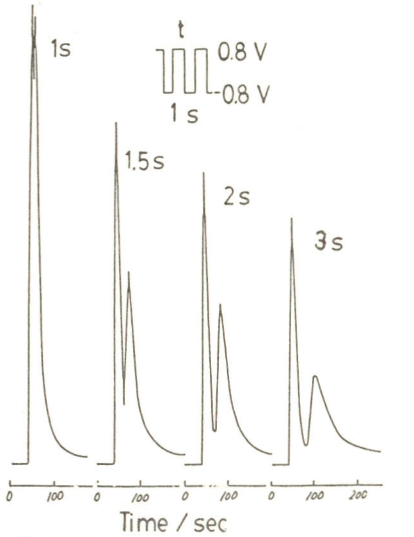


図　矩形波パルスによるCl^-とBr^-の分離

1)Anal.Chem.,63,1890(1991)、2)電化秋季大会、名古屋、2C25(1991)。

2J27

デバルダ合金によるNO_3^-、NO_2^-の還元機構

（横浜国大工）　朝倉祝治、　°岡崎慎司　（芝浦工大）　浅見雄作

Mechanism of Reduction of nitrates and nitrites by Devarda's Alloy

S.Asakura,° S.Okazaki (Yokohama Nat.Univ.) Y.Asami (Shibaura Institute of Technology)

【緒言】　NO_3^-、NO_2^-はデバルダ合金(Al-Cu-Zn)の粉末を用いることで強アルカリ性溶液において速やかにNH_4^+まで還元される。しかし、その機構は未だ十分な解明がなされていない。

本研究では、デバルダ合金によるNO_3^-、NO_2^-の還元反応の速度論的な検討を行うことを目的とした。

【方法】　デバルダ合金の粉末 2gをNO_3^-溶液 500ml に添加し、NO_3^-、NO_2^-濃度の経時変化を測定した。溶液は NaOH によって pH=12.5に調整した。系は25℃に保ち、溶液は常にｽﾀｰﾗｰで撹拌した。　NO_3^-、NO_2^-の分析にはｲｵﾝｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌｨｰを用いた。

【結果及び考察】　図１にデバルダ合金添加後のNO_3^-、NO_2^-濃度の経時変化を示す。図よりNO_3^-は約10minまでは全く減少しないが、それ以降急激に減少することが分かる。一方、NO_2^-濃度はNO_3^-の反応が起きると同時に急激に増加し、ピークに達した後、減少していることが分かる。これよりNO_2^-はNO_3^-からNH_4^+への還元過程における中間生成物であると考えられる。

濃度変化の様子からNO_3^-の還元速度は反応の進行に伴って増加し、反応率が50%付近で最大値となり、再び減少していると推測できる。このように反応速度が、反応物の濃度の低下にともなって減少せず、特定の反応率で極大値を持つことは、反応がその生成物によって触媒作用を受けていることを示す。従ってNO_3^-の還元反応は自己触媒反応であり、NO_3^-の還元反応に対して触媒作用を及ぼすのは中間生成物であるNO_2^-と考えることができる。このときNO_3^-の還元反応速度は次式で表される。

$$v = k\,[NO_3^-]^m\,[NO_2^-]^n \qquad -(1)$$

この自己触媒反応において、反応速度の極大値と反応物の初濃度との間には、次のような関係がある。

$$v_{max} = k\,(m^m \cdot n^n/(m+n)^{m+n}) \cdot [NO_3^-]_0^{\,m+n} \qquad -(2)$$

そこで、v_{max}と$[NO_3^-]_0$の関係を調べた。 結果を図２に示す。図のように$\log v_{max}$と$\log [NO_3^-]_0$の間には直線関係が成り立っており、その傾きは１であった。よって(2)式より $m+n=1$ が得られた。 そこで $m=n=0.5$ ($k = 0.15\ min^{-1}$)としてNO_3^-濃度の経時変化を求め、これを図１に破線で示した。理論線と実測値がよく一致していることが分かる。よってアルカリ性溶液においてNO_3^-の還元反応はVetter[1]らの示した自己触媒反応でよく表現できることが明かとなった。

$$(NO_3^-)_{ad} + (NO_2^-)_{ad} + H_2O \rightarrow (N_2O_4)_{ad} + 2OH^-$$

$$(N_2O_4)_{ad} \rightarrow 2(NO_2)_{ad}$$

$$(NO_2)_{ad} + e \rightarrow (NO_2^-)_{ad} \qquad \times 2$$

1)K.J.Vetter,Z.Phys.Chem.,194,199(1950)

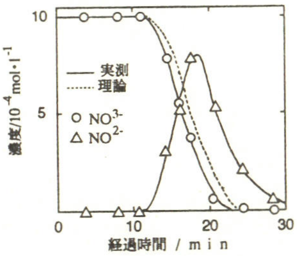


図1 NO^{3-}, NO^{2-}濃度の経時変化

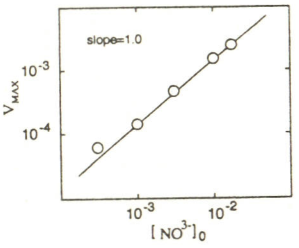


図2 $\log V_{MAX}$ と $\log [NO^{3-}]_0$の関係

K 会場

「受 賞 講 演」

1〜4

受1K01 # ガス分子認識のためのセラミックスの機能界面の設計と制御に関する研究

長崎大学工学部　清水康博

CONTROL AND DESIGN OF INTERFACIAL PROPERTIES OF CERAMICS TO PROMOTE GAS-SENSING FUNCTIONS

Yasuhiro SHIMIZU (Nagasaki University)

1．緒言　ますます高度化，多様化しつつあるガスセンサに対する要望に応えるためには，より優れたガス分子認識能を個々のセンサに賦与するための機能界面の設計と制御方法を確立することが重要と考えられる。ここでは，水蒸気，酸素およびトリメチルアミン（ＴＭＡ）のそれぞれの被検ガスに適した機能界面の設計と制御方法について，これまでに得られた知見をまとめて報告する。

2．セラミック湿度センサの機能界面の設計と制御

2．1　イオン伝導型セラミック湿度センサの微細構造の制御方法の確立

センサ材料のインピーダンスや微細構造と感湿特性との関係について詳細に検討した。センサ材料のインピーダンスが1.0×10^7 Ωcm程度と純水の値に近い場合には，微細構造の制御だけでは高い水蒸気感度は得られない。一方，絶縁体材料を用いた場合には，物理吸着水量だけでなく毛管凝縮水量を決定する細孔の容積とその分布が，水蒸気感度に著しい影響を及ぼすことを明かにした。これらの知見に基づき，Kelvin式を用いた感湿特性のシミュレーション法を提案し，その妥当性を実証した[1)]。また，ガラスの分相現象を利用した微細構造の制御法で，優れた感湿特性を示す湿度センサが作製できることを見いだした。

2．2　半導体型セラミック湿度センサの機能界面の制御

水分子の電子供与的な化学吸着現象を利用し，300～500℃で作動可能な半導体型湿度センサを開発した。$SrSnO_3$のSr^{2+}をLa^{3+}で置換固溶すると，センサ材料の導電率は増加し表面積は低下するにもかかわらず，水蒸気感度が著しく増加することを見いだした[2)]。また，貴金属の担持によって水蒸気感度の向上が図れることを見いだした。

3．燃焼制御用酸素センサの機能界面の設計と制御

理論空燃比検出特性に及ぼすセンサ材料の半導性，ｐ型からｎ型へ転移する酸素分圧および酸化物イオン伝導の影響を詳細に検討した。その結果に基づき，10^3～10^{-15} Paの酸素分圧範囲で外因性のｎまたはｐ型半導性を示すように，センサ材料の欠陥構造を制御することの重要性を明かにした。また，ｐ型半導体である$ZnCr_2O_4$系素子の微細構造と欠陥構造を制御することにより，優れた燃焼制御用酸素センサが作製できることを見いだした[3)]。さらに，ｐ型半導体である$SrTiO_3$の欠陥構造を制御することで，リーン空燃比検出感度の改善が図れることを見いだした。

4．トリメチルアミンセンサの機能界面の設計と制御

原子価制御法で酸化物半導体の伝導キャリアーの濃度を低下させることにより，ＴＭＡガス感度を向上できることを見いだした。また，素子内部に電極を有する厚膜型TiO_2系センサのＴＭＡガス検出特性に及ぼす各種金属の添加効果を調べた結果，最大ガス感度（k_M）を示す作動温度（T_M）とセンサ材料のＴＭＡ酸化活性（$T_{80\%}$の値が低いほど活性は高い）との間には良い相関関係が成立するものの，k_Mは酸化活性の増加とともに必ずしも増加しないことを見いだした（図１参照）[4)]。さらに，酸化活性が高過ぎるセンサ材料でも，センサの膜厚を薄くすることにより，ガス感度は増加することがわかった。これらの結果は，センサ材料の酸化活性が高過ぎる場合には，ＴＭＡの大部分がセンサ素子表面での燃焼反応で消費され，感応部であるセンサ素子内部へほとんど拡散しないことを意味する。したがって，厚膜型センサでガス感度の向上を図る際には，被検ガスの反応性だけでなく，拡散性をも考慮したセンサ材料とセンサ素子構造の設計が重要であることを見いだした。

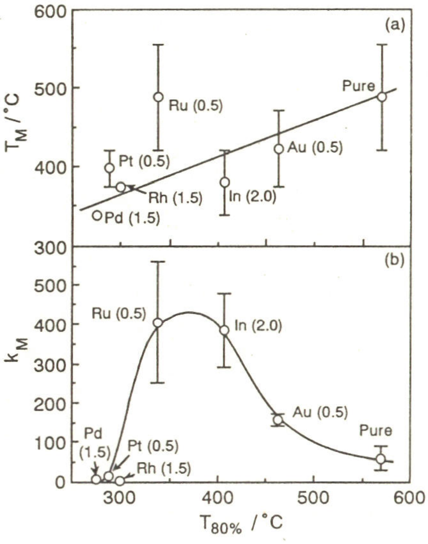


Fig. 1. Variations in (a) T_M and (b) k_M with $T_{80\%}$ for TiO_2-based specimens. The number in parenthesis represents the amount of metals loaded in wt%.

5．今後の展開　被検ガスの拡散性に加えて，被検ガスと酸素ガスの拡散性の相違も厚膜型センサのガス検出特性に著しい影響を及ぼすことが，最近の研究でわかってきた。したがって，被検ガスの反応性，被検ガスと酸素ガスの拡散性を厳密に制御することにより，今後，半導体ガスセンサのガス分子認識能の更成る向上が図れると期待される。

参考文献

1) Y. Shimizu, H. Arai, T. Seiyama, Sensors and Actuators, 7, 11 (1985).
2) Y. Shimizu, M. Shimabukuro, H. Arai, T. Seiyama, J. Electrochem. Soc., 136, 1206 (1989).
3) Y. Shimizu, S. Kusano, H. Kuwayama, K. Tanaka, M. Egashira, J. Am. Ceram., Soc., 73, 818 (1990).
4) M. Egashira, Y. Shimizu, Y. Takao, in "Chemical Sensor Technology", Kodansha, Vol. 5, in press.

受1K02

長寿命ガルバニ電池式酸素センサの開発と実用化

日本電池(株)　藤田雄耕、工藤寿士、北村直也

Development of Long-Life Galvanic Oxygen Sensor and Its Commercialization

Y. Fujita, H. Kudo and N. Kitamura (Japan Storage Battery Co., Ltd.)

1．目的

ガルバニ電池式酸素センサは、酸素－鉛電池を酸素拡散律速領域で放電させたときの電流値と酸素濃度との間に直線性があるという原理を利用するものであり、取扱いが簡単なこと、室温で作動すること、センサの駆動電源が不要なこと、安価なことなどの理由から、酸欠防止モニタ用、医療用、計装用をはじめとする各方面で実用に供されてきている。しかし、従来のガルバニ電池式酸素センサは寿命が 6~10ケ月と短かいうえに、出力の安定性及び信頼性に乏しいという問題を有していた。そこで、これらの問題を解決することを目的として、電解液組成、センサ構成材料、センサ構造について、さまざまな角度から検討を加えた。

2．方法

(1) センサの長寿命化

酸素－鉛電池から構成されるガルバニ電池式酸素センサの電極反応は、アルカリ電解液を用いた場合には次のようになる。

正　極：　$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$　(1)

負　極：　$2Pb + 4OH^- \rightarrow 2PbO + 2H_2O + 4e$　(2)

全反応：　$O_2 + 2Pb \rightarrow 2PbO$　(3)

また、酸性及び中性の電解液を用いた場合には、電極反応は次のように進行すると考えられる。

正　極：　$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$　(4)

負　極：　$2Pb + 2H_2O \rightarrow 2PbO$　(5)

全反応：　$O_2 + 2Pb \rightarrow 2PbO$　(6)

(2) 式あるいは(5) 式の反応により負極で生成するPbO は電解液中に溶解していき、負極表面は絶えず更新され、その電位は安定する。したがってセンサ出力は、(1) 式あるいは(4) 式に対応する電位にのみ依存することになる。逆にいえば、センサの寿命は、PbO の電解液に対する溶解度によって決まってくる。従来のセンサでは電解液としてKOH が用いられてきたが、PbO のKOH 水溶液に対する溶解度は、0.1Mである。これに対し、酢酸中のPbO の溶解度は1 ～2MとKOH の場合より1 桁大きく、酢酸をこのセンサの電解液に用いれば、センサ寿命は大幅に伸びることが期待される。このような観点に立ち、電極作用面積が$10cm^2$ の空気－鉛電池に 5MAcOH － 4MAcOK － 0.1M$(AcO)_2$Pb なる組成（M ≡ mol/dm^3、Ac: アセチル基、CH_3CO、pH : 6.2）の酢酸を主成分とする電解液10 mℓを入れ、3 mAの定電流で放電し、この電池の寿命をKOH を電解液とした場合のそれと比較した。

(2) センサ出力の安定化

ガルバニ電池式酸素センサの正極は通常、隔膜とよばれる実質的に無孔の有機高分子膜に密着されている。このセンサは酸素が隔膜を透過・拡散する速度と正極上で電解還元される速度とがほぼ見合うような条件、換言すると酸素拡散律速になる条件が成立するように、一定の抵抗と温度補償サーミスタとを接続して放電される。このセンサの出力（放電したときの電流、実際には接続抵抗端電圧）の安定性に及ぼす因子としては、隔膜材料、隔膜と正極との間隙に形成される電解液膜の厚さの変動、水蒸気の出入による電解液量変化とそれに伴なうセンサ内圧の変動等が考えられる。これらの諸点を種々実験に基づいて検討するとともに、これらの検討結果を反映させて、実用的センサ構造を決定し、その諸特性を試験した。

3．結果

(1) センサの長寿命化

電解液として酢酸を主成分とする水溶液を用いた場合とKOH を用いた場合との空気－鉛電池の放電寿命試験を行なったところ、前者は約400 時間保ったのに対し、後者はわずか20時間の放電しかできなかった。この寿命試験の結果から、電解液中へのPbO の溶解度を求めると前述の文献値とよく一致した。逆にいえば、このセンサの寿命が電解液中へのPbO の溶解度によって決定されることが確かめられた。いずれにしても、酢酸系の電解液を用いれば、従来のKOH を用いた場合よりもはるかに長寿命のセンサが得られることがわかった。

(2) センサ出力の安定化

隔膜材料としては、酸素の透過係数が酸素の拡散律速領域を安定に保持し得るものでかつ水蒸気の透過係数が小さいものという観点から４フッ化エチレン－６フッ化プロピレンコポリマー膜が最適であると判断した。また、従来、隔膜と正極（金板電極）とは単に密接されていたのに対し、今回、隔膜に金をスパッタリングするという方法を採用することにより、出力をより長期にわたって安定化できることがわかった。さらに、センサホルダとしてABS 樹脂にさらにアルミニウムーポリプロピレンラミネート膜を被覆したものを用いることにより、水蒸気の出入を極端に抑止できるようにするとともに、内圧の変動を電解液内に気泡を設けることによって小さく抑えることにした。これらの各種基本的な検討を加えることによって得られたセンサは、すぐれた直線性、安定性及び長寿命を示した。

受1K03

限界電流式ジルコニア酸素センサの開発

(株)豊田中央研究所　佐治啓市、近藤春義、高橋英昭

Development of Limiting Current-Type Zirconia Oxygen Sensor

Keiichi Saji, Haruyoshi Kondo, Hideaki Takahashi (Toyota Central R & D Labs.,Inc.)

1. 緒言

エネルギおよび環境問題から、この二十年来自動車における燃費効率の向上は、排出ガス浄化とともに重要性を増している。こうした中で、我々は、燃費効率向上を目指した希薄燃焼ガソリンエンジンに用いる限界電流式酸素センサの開発に1973年頃より着手した。

希薄燃焼エンジンに用いる排気ガスセンサでは、出力が酸素濃度に直線的であるとともにその温度依存性の小さなものが好ましい。さらに、数百msec以下の高速応答性が必要である。そこで、我々はジルコニア固体電解質を用いた酸素ポンプセルとガス拡散律速機構を組み合わせたセンサ（限界電流式酸素センサ）を開発し、この方式のセンサが希薄燃焼制御用に適することを明らかにした[1-3]。

2. 検出原理の検討

ジルコニア固体電解質セルに電流を流したとき、陰極では外界から酸素ガスの吸入が、陽極では外界への酸素ガスの放出が生ずる[4]。このセルにおいて、陰極に供給される酸素をFig.1に示すように小さな開口（ピンホール）のある覆いによって制限すれば、酸素濃度に直線的な限界電流が得られると考えられる[1]。Fig.1のような構造のセンサでは、ほぼ設計通りの出力特性が得られる特徴がある。しかし、自動車用としては応答性および構造で不利な面がある。

3. 多孔質型センサの開発

ピンホール型センサの課題解決のため、陰極への酸素の供給を多孔質層で制限する多孔質層型の限界電流式酸素センサを開発した[2]。Fig.2に示すような、直径3 mmのジルコニア固体電解質素子の陰極側に厚さ600 μmの多孔質スピネル(MgO · Al2O3)層をコーティングしたセンサの例では、Fig.3(a), (b)に示すように、良好な限界電流特性と燃焼系の空気過剰率(λ)に対する直線的なセンサ出力が得られた。また、センサ出力は、200msec以内の高速応答性と極めて小さな温度依存性を示すことが分かった[2,3]。

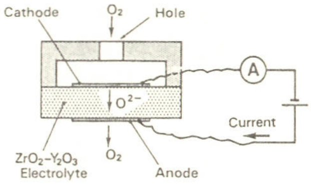


Fig.1 Principle of limiting current-type zirconia oxygen sensor.

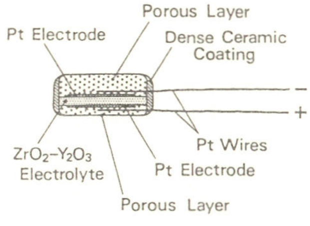


Fig.2 Structure of limiting current-type zirconia oxygen sensor with porous layer.

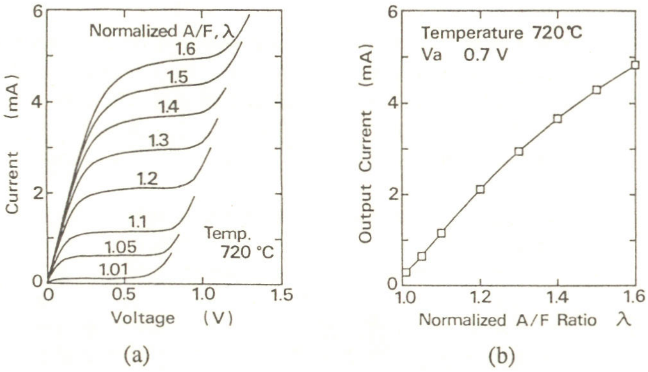


Fig.3 (a)Current-voltage and (b)output characteristics of limiting current-type zirconia oxygen sensor with porous layer in combustion exhaust gas.

4. 結論

開発した多孔質層拡散律速型の限界電流式酸素センサは、i)出力が酸素濃度に比例、ii)高速応答、iii)出力の温度依存性が小さい、iv)素子構造が単純などの優れた特徴を持つことから、希薄燃焼センサとして適していることが明らかになった。これによって、Fig.4に示す形態のセンサが実用化された[5,6]。このセンサは、固体電解質が一端封じの管になっており、その外側の電極が多孔質拡散律速層でコーティングされている。このセンサは、希薄燃焼エンジンに搭載されており、省エネルギに大きく貢献している。

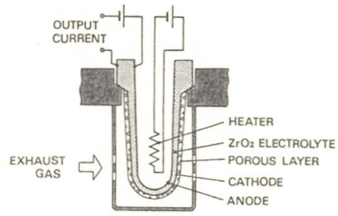


Fig.4 Structure of limiting current-type zirconia oxygen sensor (production type for lean-burn engines).

参考文献

1) 佐治、武内、五十嵐、第8回中部化学関係学協会支部連合秋季大会予稿集 (1977) p.243
2) K.Saji, H.Takahashi, H.Kondo, T.Takeuchi, I.Igarashi, Proc. 4th Sensor Symposium, 1984, p.147.
3) K.Saji, J. Electrochem. Soc., 134, 2430 (1987).
4) D.Yuan and F.A.Kroger, J. Electrochem. Soc.,116, 594 (1969).
5) S.Matsushita, T.Inoue, K.Nakanishi, K.Kato and N.Kobayashi, SAE Paper 850044, 1985.
6) T.Kamo, Y.Chujo, T.Akatsuka, and J.Nakano, M. Suzuki, SAE Paper 850380, 1985.

受1K04

限界電流式ジルコニア酸素センサの開発

藤倉電線（株）　○中沢光博，浅田昭良

Development of limiting current-type oxygen sensor

Mitsuhiro Nakazawa and Akiyoshi Asada (Fujikura Ltd.)

1．まえがき

通常の大気中には約２１％の酸素が存在するが、ふだん我々はこれを意識せずに生活をしている．しかし，この酸素はあらゆる生命現象・化学現象に深い関わりを持っている．このため，さまざまな分野において，酸素濃度の測定技術は極めて重要なポイントであり，より正確で迅速な測定が要求される．

これまでに実用化されている酸素センサとしては，ガルバニ電池式，磁気式，ジルコニア濃淡電池式などがある．ガルバニ電池式酸素センサは比較的小型で簡便に使え，最近では長寿命のタイプも開発されている[1]が，液体電解質を用いているため結露，高低温に弱い．磁気式酸素センサは，大型で形状も複雑であり，ウォームアップ時間が長く，測定する雰囲気ガス温度の影響を受け易い．ジルコニア濃淡電池式酸素センサは，形状が大きく作動温度が高いため消費電力が大きい，参照ガスが必要であるなど使用上の煩雑さを有している．

このような従来の酸素センサの欠点を解決するため，素材的に安定な材料であるジルコニア固体電解質を使用した新型の酸素センサの開発に着手し，1984年に小型，低温作動，長寿命化を実現した限界電流式酸素センサの開発に成功した．[2,3]

以下，本酸素センサの構造，原理，特性などについて紹介する．

2．限界電流式酸素センサの測定原理

Fig.1に限界電流式酸素センサの基本構成を示す．安定化ジルコニアディスクの両側に白金電極を形成し，カソード側に気体拡散孔を有したキャップを接合した形で構成される．

所定温度のもと，このセンサに電圧を印加すると，センサキャビティ内の酸素分圧が低下し，センサ外部との酸素濃度差により，Fickの法則に従って酸素分子がキャップの気体拡散孔よりセンサ内部に拡散流入してくる．このとき，酸素分子の流入量に比べ電極の酸素ポンプ作用による酸素排出能力が十分に大きいと，酸素流入の拡散律速が起こり，出力電流に限界電流特性が観測される．

3．フジクラ型限界電流式酸素センサ

3．1センサ構造

実用化した限界電流式酸素センサの素子構造をFig.2に，また，センサユニットの構造をFig.3に示す．センサエレメントは，製造性，加熱効率を考慮し，気体拡散孔を固体電解質側に付与し，さらに加熱用ヒータをキャップ上面に一体形成させている．センサユニットは，二重のメッシュカバーの間に多孔質のテフロン膜をはさみこみ、防滴構造を実現している．

3．2その他の特性

本センサの最も注目すべき特長の一つが長寿命である．５年以上にわたって非常に安定した出力が得られている．出力ドリフトは初期値の2%以内(0.4% O_2以内)である．

オイルファンヒータの排ガス中の酸素濃度を本センサで測定し，ベックマン社の高級磁気式酸素濃度計の値と比較した結果CO_2，CO，NO_2が存在するにもかかわらず，両者の値は非常に良く一致した．これは，本センサが低温で作動することによるものと考えられる．

3．3特長

フジクラ酸素センサは次のような特長を持っている．

1)小型・軽量：センサ重量3g，寸法19φ × 24H(mm)．

2)長寿命：実績で５年以上（大気中）．

3)低消費電力：小型化と低温作動化(400°C)により1Wで作動．

4．むすび

以上，我々が開発・実用化した限界電流式ジルコニア酸素センサについて，原理・特性を中心に述べた．本センサは，他に例を見ないような優れた特長を有している．現在，本センサは酸欠監視、食品分野、医療、燃焼管理など種々の分野で実用に供されており，今後は，さらに適用分野の拡大を図っていきたい．

文献

1)工藤，藤田，第７回化学センサ研究発表会予稿集，pp.129-132 (1988).

2) A. Asada, Y. Isono and M. Nakazawa, Proc. 4th Sensor Symposium, pp.285-286 (1984).

3)山口他，藤倉電線技報，６８号，pp.37-43 (1984).

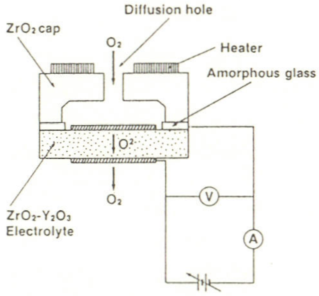


Fig.1 Schematic diagram of limiting current-type oxygen sensor.

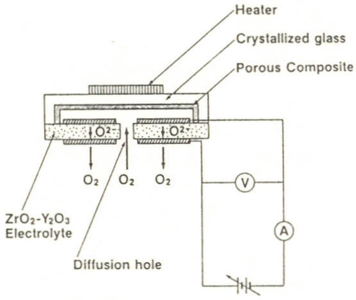


Fig.2 Schematic structure of the sensor element.

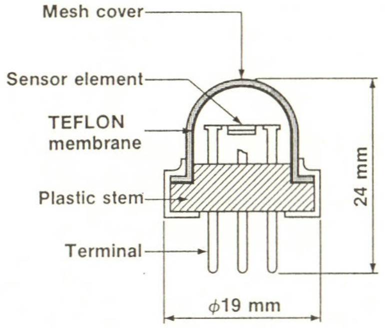


Fig.3 Schematic structure of the sensor with porous TEFLON membrane.

L 会場

シンポジウム「明日をひらく技術教育シンポジウム」

1L01～1L31

シンポジウム「IV族半導体の原子層制御成長」

2L01～2L07

シンポジウム「薄膜機能性材料」

2L09～2L19

「電子デバイス・材料」

2L20～2L33

特1L01

金属材料の腐食と電気化学

北海道大学 名誉教授 佐藤教男

Corrosion and Electrochemistry

Norio SATO, Hokkaido University, Professor Emeritus

1．金属材料の腐食

地球上で、金属元素のエネルギー的に安定な形態は、酸素と化学的に結合した金属酸化物である。金属酸化物から固体金属材料を製造するためには、金属原子と酸素原子との結合を切断するのに必要なエネルギーを加えてやらなければならない。したがって、金属材料は地球上ではエネルギー（エクセルギー）の高い状態にある。

エネルギーの高い状態にある金属材料は常に、エネルギーの低い状態である金属酸化物の状態へ移行しようとする。このように、金属材料が生まれた故郷である酸化物へもどる過程が、腐食反応である。これは化学の言葉でいうと、金属の酸化反応に相当する。

金属の酸化反応には、酸素ガス分子と直接反応して酸化物になる酸化反応と、水溶液中へ金属イオンとして溶解する電気化学的酸化反応とがある。後者は、水溶液中あるいは湿った大気中の金属材料の腐食に関連する反応である。原子分子の立場から見ると、酸化反応とは、原子が電子を放出し、イオンになる反応である。従って、固体金属の酸化反応は、固体金属内の電子のエネルギーレベルが問題になる。

2．電子のエネルギーレベル

金属原子が集合して固体を形成すると、電子の存在可能なエネルギーレベルは ある幅をもったエネルギーバンドとなり、金属内の自由電子はこのバンドレベルの一部分を占有している。このバンド占有電子の最高エネルギーレベルは、フェルミレベルと呼ばれており、このレベルが金属内電子のエネルギーレベルを表す。水溶液中の固体金属のフェルミレベルは、この固体金属の電極電位に相当する。

水溶液の電子エネルギーレベル構造は、半導体の場合と同じく、価電子バンド（水分子の酸素イオン関連電子軌道）と伝導バンド（水素イオン関連電子軌道）とからなり、その間に極めて大きなエネルギー幅（約8 eV）のバンドギャップがある。水溶液中の水分子や溶質分子およびイオンなどは、バンドギャップ内に局在電子レベルを形成する。これら水溶液中粒子の局在電子レベルは、たとえば次の酸化還元反応の平衡電子レベルである。$Fe \Leftrightarrow Fe^{+2} + 2e$ …(1)、 $(1/2)O_2 + H_2O + 2e \Leftrightarrow 2OH^-$… (2) これら粒子の酸化還元電子レベルは、電気化学における酸化還元反応の平衡電極電位に相当する。

鉄溶解析出酸化還元反応(1)の平衡電子レベルが鉄電極のフェルミレベルより高ければ、反応電子は固体金属電極の方へ移り、固体鉄の酸化溶解反応(1)が進行し、低ければその逆反応（鉄析出）が進行する。 これを電極電位スケールで云うと、鉄電極の電極電位が酸化還元反応(1)の平衡電極電位より高ければ、鉄の酸化溶解反応が進行する。 酸素の酸化還元反応(2)についても同様に、酸化還元反応(2)の電子エネルギーレベル（平衡電極電極が）鉄電極のフェルミレベルより（電極電位より）高ければ（低ければ）、酸素の還元イオン化反応が進行する。このように、金属材料の電気化学的酸化反応の進行は、金属電極のフェルミレベルすなわち、電極電位によって支配される。

3．腐食反応の速度

金属の電気化学的酸化反応(1)が進行すると、金属内に電子が注入されるので、注入された電子を連続的に金属電極から取り出さないと、この電気化学的金属酸化溶解反応の進行は止まる。このような電子取出しの役割を受け持つのが、酸化剤たとえば酸素の還元反応(2)である。金属の腐食反応は、金属の電気化学酸化反応の単独反応で進行するのではなく、酸化剤の電気化学的還元反応と組み合わされた連結反応として進行する。

したがって、金属溶解反応と組み合わされる酸化剤の還元反応が起こらなければ、すなわち酸化剤が共存しなければ、金属の腐食反応は進行しない。金属材料の腐食で酸化剤として働く粒子は、酸素および水素イオン等である。従って、水素イオンの少ない中性水溶液中の鉄鋼材料の腐食は、水溶液中の溶解酸素を除去すると、進行しない。

4．腐食状態と耐食状態

金属材料の溶解酸化反応速度は、電極電位の上昇と共に増加するが、或る電極電位を越えると、金属材料の表面に極めて薄い（数分子層厚さの）酸化物皮膜が生成して、金属の溶解酸化反応の進行は殆ど停止する。このような表面の耐食状態を、不働態化状態あるいは単に不働態と呼び、これに対して腐食の進行している裸表面を活性態と云う。また、活性状態から不働態へ移る境界電位を不働態化電位と呼ぶ。

金属材料の腐食を取り扱う場合、金属の表面が不働態（耐食状態）にあるか、活性態（腐食状態）にあるかを判別することは極めて重要である。金属材料を活性表面状態で使用するのは適切ではなく、金属材料は表面不働態の耐食状態で使用することが必要である。 与えられた環境条件のもとでの金属材料の腐食の診断は、その環境下で金属材料の表面が不働態化状態になり得るか否か、また不働態化状態を保持出来るか否かを、明らかにすることである。

特1L04 # 高校教育における電池の説明について

北海道大学触媒化学研究センター ・ 延与 三知夫

On the Description of Cells in High School Science Course

Catalysis Research Center, Hokkaido Univ., Michio ENYO

現代社会には多種類の電池が大量に使われており、また最近は燃料電池などもよく話題に上がる。ところで高校教科書での電池の説明には看過できない難点があるので[1,2]、その要点を再度整理したい。

殆どの教科書に共通して、電池の原理は２種の金属のイオン化傾向の違いに基づく（それは正しい）としながら、例としてボルタ"電池"を取り上げている。しかしボルタ"電池"は正しい意味での電池ではない[1]。

種々の金属のイオン化傾向の序列は多くの高校の教科書で説明されている。いまイオン化傾向の異なる任意の金属の一対を選びそれぞれの金属のイオンを含む溶液に浸したものを組み合わせると電池になる。その起電力（負荷をかけないときの端子電圧）は両者の標準電極電位の差およびイオン濃度から直ちに与えられる。それらの２つの電極系のうち、イオン化傾向の高い方の系はより強くイオンになり、従ってより強く電子をその電極に残そうとするので、その電極の電位は他方より負になる。即ちそれが負極に、他方が正極になる。従って外部回路によって両者を組み合わせると、負極から正極の方に電子が送り込まれることになる（例えばＺｎ／Ｚｎ⁺⁺とＣｕ／Ｃｕ⁺⁺［ダニエル電池］を選ぶとＺｎが負極、Ｃｕ極が正極になる）。この電池から外部回路に電力を取り出すと、金属Ｚｎ極は外部回路に電子を流し出しつつ自らは溶液中に溶けてＺｎ⁺⁺イオンとなり、それが無くなるまで負極として働く。一方、Ｃｕ電極の方は電子をＺｎ極から外部回路を通して受け取って反応は逆に進む。そのためＣｕ⁺⁺イオンが還元されてＣｕ電極の上に析出し、溶液中のＣｕ⁺⁺イオンが無くなるまで正極として働く。電力を取り出さなければ（電子がＺｎ極からＣｕ極に渡されなければ）これらの反応は進まず、従ってこの電池は原理的にはいつまでも保存することができる。

しかしボルタ"電池"はこれとは似て非なるものである。その構造上の違いは、ともにＺｎとＣｕとを用いていながら、いずれもがそれぞれのイオンを含む溶液中にではなく、希硫酸中に浸してあることにある。Ｚｎは希硫酸中に溶けてＺｎ⁺⁺イオンを生成するから、やがてＺｎ／Ｚｎ⁺⁺の系が実現することになるであろう。しかし外部回路に電子を取り出さなくてもＺｎは溶け続けるのでＺｎ⁺⁺の濃度は規定されない。またその腐食反応のためそのＺｎ電極の電位は上の標準電極電位およびＺｎ⁺⁺イオン濃度から計算される値とは一致せず、その値は確定しない。一方、Ｃｕ電極の方ではＣｕ⁺⁺イオンがないので、その電極の電位は確定しない。即ちボルタ"電池"の端子電圧は確定できないのである。このようなものは電池ではない。

ではなぜ"電池"らしく見えるのか？それはＺｎと水素（Ｃｕではない）とのイオン化傾向の違い、水素発生反応に対するＺｎとＣｕとの触媒としての性能の違い、などのためにＺｎとＣｕとが違う電位を持つこととなり、両極をつなぐと多少の電流が流れる、という意味で電池らしく振舞うだけのことなのである。

その他の問題点として"減極剤"というのは用いるべきではない。それは単にその語が現在死語であるというだけではなく、その意味するところが正しくないからである[1,2]。『ボルタ"電池"を働かせると、電子がＺｎ極からＣｕ極に移動して、そこで水素を発生し、それが電流を妨げる。これを除くために"減極剤"が必要である』、というのが広く用いられている説明であるが、そうならば適当な能力以上の"減極剤"を用いれば何を用いてもよく、どの場合にも同程度の端子電圧が期待されることになる。しかし実際には、用いる物質によって端子電圧は大きく異なるのである。

"減極剤"の代わりに、電池において大切な概念である電池活物質という用語を教える必要がある。それは字義通り、電池を構成するのに適した電気化学的活性を持つ物質という意味を持っていて、それらの組合せにより多種類の電池を組むことができる。また電池活物質が説明されていれば、電池を作動させてそれらの物質が消費されたとき、充電によってそれを回復することが多くの場合原理的に可能であること、あるいは外部から補充するタイプにして、燃料電池を組むことができることを容易に説明できるのである。

上に述べた理由から電池の説明にはダニエル電池を例として用いるのが適当である。そうすれば、現在見られるような無理な（誤った）説明を必要としない。この電池は正当な意味での電池であって、銅と亜鉛のイオン化傾向の違いによってその原理、作動などが明快に説明できるし、他の多種類の電池にも同じ考えを適用できる。またその説明は量的にも現在のものより短く、簡潔なものになるであろう。要点を整理すると次のようになろう。

（Ａ）電池の原理として「イオン化傾向」との関連を述べ、例として「ダニエル」電池を挙げる。

（Ｂ）次に同じ原理で多種類の電池が可能であることを述べる（例えば、乾電池[ルクランシェ電池]、リチウム電池など）。

（Ｃ）『電池活物質』を説明し、それに関連して『蓄電池』ならびに『燃料電池』を説明する。

現在の教科書にある電池の記述はここ数１０年、本質的には何も変わっていない。新しい教科書の著者は古い教科書の記述をそのまま踏襲しているのであろうか。教科書での記述に専門家が目を通す機会はないのであろうか。上記のことは、例えて云えば誤ったモデルの上に無理に（それ自体正しくない）漆喰を塗って、何とか正しい形に見せようとしているようなものである。しかし基本が正しくないため、その塗り方を更に多少工夫してみても正しい形にはなるわけでもなく、また仮に多少繕ってみても誤ったものに誤った説明をつけているに過ぎない。今こそ初めから正しいモデルを立て、簡潔できれいな仕上げをし、生徒に簡明に説明することが必要であろう。

引用文献

１）横山隆允、延与三知夫、「化学教育」、28, 298-300 (1980)
２）平沢　冷、東書「化学」、No.159, 1-3 (1981)

1L07

ネットワーク環境を有効利用したマイコン実験支援ソフトウエア

松本　勉、　山本　芳一、　　上妻　健一郎、[*]　　井上　尊裕[**]
（熊本電波工業高専）　　（熊本ﾃｸﾉﾎﾟﾘｽ財団）（オムロンソフトウエア（株））

The support software by using network environment for experiment of microcomputer

Matsumto Tsutomu,　Yamamoto Houichi,　　Kozuma Kenichiro[*]　　Inoue Takahiro[**]
(Kumamoto National College of Technology)　(Kumamoto Technopolis Foundation)　(OMRON SOFTWARE Co., Ltd)

1.はじめに

マイクロコンピュータのトレーニングにおいてアセンブリ言語でのプログラミングは重要な役割を果たす。このとき演習に多くの時間を割いて実施出来れば幸いである。一般にプログラミング演習では使用するコンピュータの使い方について学習する必要がある。これにはかなりの時間を要する。従って、プログラミングに集中出来るように使い方が簡単なコンピュータがあると良い。また演習など使用するためにはコンピュータとソフトウエアが学生の人数分必要となる。

これらの問題を解決する為に①マルチユーザのコンピュータの使用、②フレンドリなユーザインタフェイスを持つコンピュータの利用ということで解決出来る。

この研究報告では我々が持つ教育用コンピュータシステムの上で動作し、マイコンのプログラミング演習のサポートを目的とするユーザインタフェイスの設計について述べる。

2．コンピュータシステム

本システムで使用するコンピュータはUNIXをOSとする1台以上のEWS（Engineering WorkStation）と複数台のMacintosh（以後Macと記す）がネットワーク接続されたシステムとする。MacはEWSの端末として使用できEWS上に用意された単数のソフトウエアを同時に複数のユーザで利用できる。

3．ユーザインタフェイス

Macはアイコン（絵文字）やマウス操作でコンピュータを操作できそのユーザインタフェイスは優れたものと定評を持つ。本システムはこのような操作環境をUNIXシステムを使う為に実現するものである。このとき、Macはユーザインタフェイスのフロントエンドとして働き、EWSはマイコン開発ソフトを提供する。

このシステムを通したUNIXの操作は図1．でその特徴を見ることが出来る。ファイルの操作、編集、コンパイル、ROMプログラマへの転送などがマウス操作で実行できる。

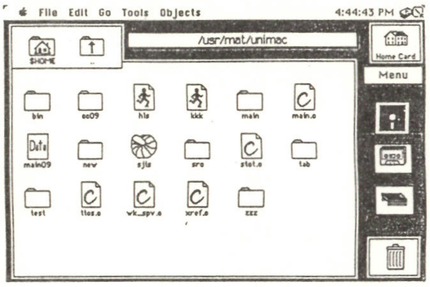


Fig 1
Home Directory

4．まとめ

マイコンプログラミングを支援するグラフィカルユーザインタフェイスを有するソフトウエアツールの一手おこ法を提案した。

1L08

マイクロコンピュータシステムの実践的技術教育

東京工業高等専門学校電子工学科　　青木　宏之

Practical Technology Education for Microcomputer System

Hiroyuki Aoki, Tokyo National College of Technology, 1220–2 Kunugida, Hachiouji, Tokyo 193

1．目　的

情報系専門教育に、マイクロコンピュータシステム（以下マイコンシステムと略す）が積極的に活用されている。ここでは、マイコンシステムを用いた実験・演習等において、より実践的で学生の学習意欲を喚起するような実験・演習テーマの検討を試みる。

2．方　法

マイコンシステムを基本的な機能を有する部分と、機能拡張部分とに分けて考え、何種類かの機能拡張ボードを用意することにより、多種多様な実験・演習テーマの設定が行えるようにする。実験・演習テーマの検討にあたり、以下の点を考慮した。

(1) マイコンシステムで処理した結果が目で確かめられること
(2) 何か機械的なものを実際に動かして制御するもの
(3) 学生自らが工夫し創造できる部分があること
(4) ソフトウェアとハードウェアの統合的な理解力が深められるもの

3．結　果

次のような新しい実験・演習テーマを設けることができた。

(1) ＬＥＤを表示させる機能拡張ボードにより、メモリの内容をＬＥＤに表示させるようなテーマ
(2) 液晶表示装置の制御機能と漢字キャラクタジェネレータを

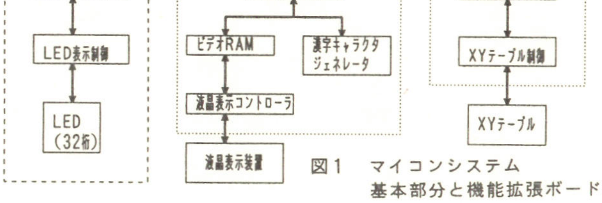


図1　マイコンシステム
基本部分と機能拡張ボード

搭載した機能拡張ボードにより、文字を表示したり、それらをプリンタに打ち出させたりするテーマ
(3) ＸＹテーブルの制御に関するテーマ　などである。

このように、いろいろな種類の機能拡張ボードを順次用意していくことで、実験・演習テーマの設定が柔軟に行えるようになり、学生の興味を刺激するような意欲的なテーマの設定が可能となってきた。

1L09　　液晶表示デバイスの高専卒業研究への導入――ＳＴＮ－ＬＣＤの実験とシミュレーション――

東京工業高等専門学校　　西田　進

An Introduction of Liquid Crystal Display Devices to Graduation Thesis in College of Technology

S. Nishida (Tokyo National College of Technology)

１．目的

電子デバイス、すなわち真空中や物質中の電子・原子・分子の振舞いを利用した能動電子部品、は電子工学の重要な分野の１つである。しかしながら、電子デバイスを高専の卒業研究として実施するには、次のような問題があるように思われる。

（１）半導体プロセスなどの設備が高専には不十分である。

（２）デバイス設計の知識が学生にとって高度すぎる。

（３）研究の成果が地味で学生の興味を引きにくい。

本論文の目的は、液晶表示デバイスを高専の卒業研究にとりあげ、上記の問題をどのように克服するかを論じるとともに、実施した卒業研究の一例を紹介する。

２．方法

近年ＣＲＴに代る電子ディスプレイとして注目を浴びている液晶表示デバイスは、高専卒業研究として次の特徴がある。

（１）液晶テレビを作るのは無理としても、デバイスの動作原理を確認したり、新しい原理のデバイスを研究する程度ならば、高価な製造設備がなくてもなんとかやれる。

（２）デバイス設計には高度な理論が必要であるとはいうものの、古典物理学の範囲であり、高専生に理解できるはずである。

（３）研究対象が眼に見える表示デバイスであるので、電気信号のみを扱うデバイスに比べて学生の興味を引きやすい。

したがって、前に述べた電子デバイスの研究の問題点はいくらか解消されると思われる。

考えられる卒業研究の項目として、たとえば次のものがある。

（１）液晶に電界を印加したときの液晶分子の配向の空間的分布を変分原理から計算により求めること。

（２）与えられた液晶分子の配向の空間的分布の中での光（電磁波）の伝搬を計算し、デバイスの光学特性を求めること。

（３）液晶分子の基板上での配向状態をＡＦＭ（原子間力顕微鏡）用いて観察し、分子配向のメカニズムを解明すること。

（４）１画素分の液晶セルを製作し、理論通りの光学特性になるかどうかを測定により確認すること。

（５）上の測定に使用するための光学特性自動測定システムを光学機器、パソコン、ＧＰ－ＩＢを用いて製作すること。

３．結果

平成３年度に実施した卒業研究の１つとして、ＳＴＮ(super twisted nematic)モード液晶セルの光学特性の測定とシミュレーションを紹介する。液晶表示デバイスの評価項目として、①表示のコントラスト、②表示の明るさ、③表示の無彩色性、をとりあげた。実際に液晶セルを製作し、上の３項目を測定した。次にセルの光学特性を説明できる最も簡単なモデルを提案し、ON/OFFモデルと命名した。このモデルに基づくコンピュータ・シミュレーションを行った結果、計算値と測定値はパラメータの広い範囲でよい対応を示し、モデルの妥当性が確認された。以上のことから、液晶表示デバイスは高専卒業研究として適切なテーマの１つであることが確かめられた。

1L10　　環境測定システムの開発

（東京工業高等専門学校）○西宮　辰明、（三菱化成）荻田　尚秀、（森井電業）飯塚　祥太郎

Developement of a Measurment System for Envilonment

T.Nisimiya(Tokyo National Colleg of Technology),N.Ogita(Mitubisi Kasei)and S.Iizuka(Morii Electrical Ind)

1. 目的　環境を阻害するものとして、粉塵、臭気、紫外線等について環境値として測定することが必要となってきている。

粉塵は、建設省のビル環境基準でも0.15mg/m3と具体的に数値が設けられており、居住空間の健康面への影響が多い物質として認識されている。

今後の問題として紫外線、臭気等も環境値として測定することになってくると考えられる。

本研究では、ラップトップ型、またはブック型コンピュータと測定機を接続し、連続測定を行ない、データ解析までできるシステムの開発を行った。

2. システム開発　開発手順として、始めにガスセンサーによる臭気の測定とソフトウエア開発を行ない、次にその応用として粉塵測定、さらに紫外線測定のシステムを行ない、最後に各々の測定のネットワーク化を検討した。

ソフトウエア開発については、コンピュータに関して詳しくない人達でも簡単に操作できるように、操作性に特に気を配り各コマンドはマルチウインドウからの選択方式を採用した。

開発環境としては、NEC PC-9801シリーズ、EPSON PC-286/386シリーズ（内蔵メモリ：640 K以上）

N88-日本語BASIC(MS-DOS)を使用した。

2.1 臭気測定システム　ガスセンサーユニットにデジタルマルチメータおよびGP-IBを介し、コンピュータと接続した。

2.2 粉塵測定システム　粉塵測定機とA/D変換器、RS-232Cを介しコンピュータと接続した。

2.3 紫外線測定システム　紫外線強度計に3種の受光部およびインターフェイスユニットをRS-232Cを介し接続した。

3. 実行結果　臭気測定の場合、数種のサンプルを測定し、ソフトの有用性およびガスセンサーの特性を調べた。また、粉塵測定では、実際の作業環境の中で測定をし、その有用性を調べた。Fig.1 には2時間の測定を禁煙時間と喫煙時間の境界のある時間帯で行った。

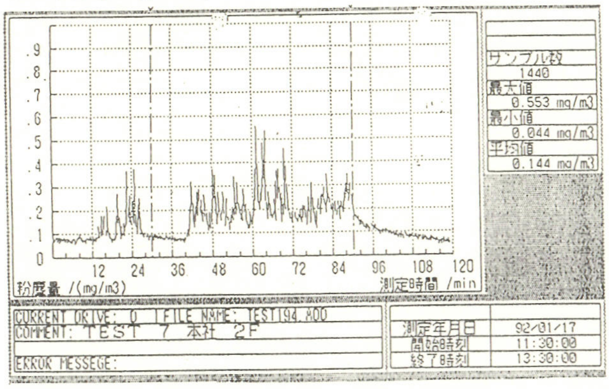


Fig.1　Result of a measurment for dust in an office room.

4. まとめ　環境測定システムの開発を行った結果、ソフトウエアの基本部と応用部に分割したことで次のメリットがでた。

大型プログラムの組み込みが可能となり、操作、表示、計算、ファイル等が共通使用になるので誰でも利用できる。

測定項目により、一部分のプログラム修正ですむので作成効率が上がる。

1L11 レース向けソーラーカー製作研究の指導（I）異専門学科学生による製作研究とその指導

久保田郁夫、○田中右治、打田元美、伊藤八十四、小倉弘幸、城上　保。（鈴鹿工業高等専門学校）

Education of Engineering on a handomade racing car propelled by solar power at SUZUKA COLLEDE of TECHNOLOGY（ I ）

I. Kubota, Y. Tanaka, M. Uchida, Y. Ito, H. Ogura and T. Shirogami. (SUZUKA COLLEDGE of TECHNOLOGY)

1　目的

太陽エネルギーの有効利用の未来技術の一つとして、ソーラーパネルを経由して太陽光を電力に変換し、それを駆動エネルギー源とする車、ソーラーカーの開発研究が広く行われている。本年8 月鈴鹿において、ソーラーカーの速さと耐久力を競うレースが行われた。このレースに参加するため、鈴鹿商工会議所ならびに鈴鹿市民の支援を受け、工業教育の一環として、手作りのソーラーカーの製作研究を行った。車を作るのは初めてという高専学生に、実際にレース場を走る車の製作を行わせて、ものを製作するということはどのようなことか実体験させ、工学教育がどの様に展開できるか観察した。

2　方法

車を作った経験の無い学生を集めて、過去の平地走行レースの報道映像や報告書を参照しながら、レース出走車のレギュレイションを踏まえて車の構造や駆動方法、製作工程等につき討論させた後、自動車整備の経験のある技官ならびに機械科の教官が指導して基本設計を行わせた。

次いで、基本的な勉強を行うため、バラックセットの１号車を製作した。１号車をサーキトで走行させ、予備設計で採用した車輪や車体周りの機構、ならびに駆動系が実走行に耐えるかどうか検証した後、外観概要を図１に示すレース出場車（２号車）の製作に着手した。

3　結果

ホンダ、ニッサン、関西電力、中部電力、京セラ等の経験豊富なチームが大半を占めた鈴鹿ソーラーカーレース´92で手作りのソーラーカーは決勝に進み、全出走車45台中23位で完走した。

この製作研究を遂行した学生の間に、下記の教育効果が認められた。

即ち、最近の学生は横の繋がりがあっても、縦の繋がりが殆ど無い傾向にあるなかで、学年も学科も異なるメンバーがものを作るという目的に向かって、先輩、後輩の関係が互いによく認識され、一致協力する関係が成立した。

専門分野の異なった学生がソーラーカーのフレーム構造に関して何日も議論を行い、自分の意見をまとめて主張するのみでなく、他人の意見をも受け入れるなど、エンジニアマインドの育成が見られたもみならず、実際に、工作機械を操作して部品を製作したり、車体組み立てでは指導者に自分からものを尋ねる習慣もできた。また、専門性を生かして、より完成度の高いものを作ろうという努力も行われた。

一方、製作の途中では古い自転車や、ゴーカートなどの部品を活用していろいろ面白い乗り物を製作して楽しむこともやっていた。ソーラーカーの製作とは関係ないが、学生達の創造性が無限であることを垣間見た感じもした。

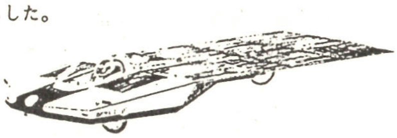


Fig. 1　Artificial drawing ofthe racing solar car DEVel-1

1L12 Cu^{2+}/Cu 系標準電極電位の測定とその錯形成反応への応用

（昭和薬大薬）　○神崎　愷

Determination of the Standard Electrode Potenital of Cu^{2+}/Cu System and its Application to the Formation of Coordination Complex

○ Yasushi KANZAKI　(Showa College of Phamaceutical Sciences)

1.　目　的　電池と電気分解に代表される電気化学は中学校、高等学校などの化学のカリキュラムに取り入れられている重要な分野の一つである。高等学校においては、酸化・還元反応を一対の電子授受反応に分解することから始まり、イオン化傾向およびそれらの差と電池エネルギーとの関係、分極現象、さらにファラデーの電気分解の法則を基本とした種々の電気分解についての解説が含まれている。

しかしながら電気化学を学ぶとき最も重要な自由エネルギーの概念およびこれに寄与する濃度の概念が必ずしも満足のいく形で取り上げられていないように見受けられる。本実験はは単純な金属電極系の Nernst の式の検証およびその錯イオン形成への応用を通して、濃度の電極電位への寄与を正しく理解するために企画したものである。

2.　実　験　Nernst の式を比較的簡単な実験で検証出来る最も簡単な系は Fe^{3+}/Fe^{2+} のような Redox 系であるが、イオン化傾向との関係、濃度変化を１種の化学種で扱うためには（金属イオン）/（金属）の系のほうが優れている。しかし水溶液中で酸素の影響を受ず、可逆性の良い金属電極は銀、水銀電極を以外はない。しかし硝酸銀は高価で、手につくと皮膚が黒変するので初心者にはあまり好ましい系とは言えない。水銀は液体であるので対象から除外した。したがって本実験ではあるていどの酸素の影響を覚悟して、銅(II) / 銅系電極を選び、上記の目的を達成する系の実現をめざした。このため、硫酸酸性溶液中での銅電極、およびその銅-エチレンジアミン錯形成反応への応用の可能性を検討した。

3.　結　果

3.1 Cu^{2+}/Cu 系の標準電極電位の測定：　支持電解質に硫酸酸性 0.4 M 硫酸ナトリウムを用い、銅イオン(II) 濃度を 0.005 ～ 0.1M まで20倍変化させて測定を行なった。溶存酸素の影響で測定電位にドリフトが見られた。片対数グラフを用い Nernst プロットを取ることによりデータ整理をおこなった結果、傾きは 30～31mV と２電子反応の傾きよりやや大きい値が得られた。また濃度 1M への外挿値は +115 mV *vs.* AgCl/Ag で、水素電極基準で約 +315 mV であった（図-1）。文献値との差は溶液の高いイオン強度のためと考えられる。

3.2 銅-エチレンジアミン（en）錯体形成への応用：

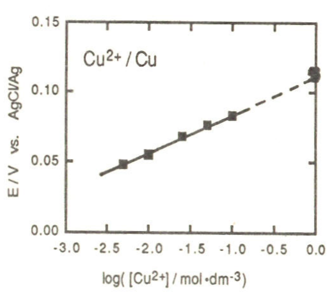


図 1 Cu^{2+}/Cu 系の Nernst Plot

en が２座配位子として働くためには pH の高い必要があるので、水酸化ナトリウムを共存させて実験を行なった。en の濃度は0.1 ～ 1Mで行なった。測定電位は片対数グラフの対数軸に en の濃度のをとって整理した。得られた傾きは理論値とほぼ同じ値が得られ、en が２座配位子として寄与していることが分かった。また得られた電位を標準状態に内挿することにより錯イオンの安定度定数として 10^{-19} が得られ、文献値 $10^{-17.89}$ に近い値が得られた。この実験は $Cu^{2+}(en)_2$ 錯体から遊離しているフリーな銅イオンの濃度が極めて低いことを表すことに利用できる。

特1L17　色々のメディア・メディア機器を用いた教材提示と化学教育への有効利用

苫小牧工業高等専門学校・笹村泰昭（共同研者：中津正志・藤井清志・山口和美・小鹿正夫・宇野克志）

A Construction of Integrated Audio-Visual System and its effective Use for Chemical Education

Y. SASAMURA(Coworkers : M. NAKATSU, K. FUJII, K. YAMAGUCHI, M. KOSHIKA and K. UNO)

要旨　パソコンを中心に"普通の教室"において、色々のメディアおよび周辺機器を利用する場合の問題点について検討した。ハード面では、機器の小型化によって、それまでのおおがかりな部屋でなくとも充分実用に耐えることがわかった。ソフト面では従来からの教材がそのまま役立ち色々なメディア・メディア機器を用いた教材提示は学生の興味を引き出す契機になり、それが学習意欲の向上につながると受けとめた。

1　演者らはパソコンを中心に、色々のメディアとそれに付随するメディア機器を教育の場に積極的に取入れその有効利用を模索している。伝統的な黒板とチョークによる授業を視（聴）覚機器を用いた教材提示で補う工夫をしている。特に注目したのはパソコンの一斉授業での使用である。パソコンの使用は個別学習を中心に進められ、ＣＡＩ(Computer Assisted Instruction)と言えば、生徒・学生一人一人がパソコンにむかって勉強している様子を連想させる。本校では通常の授業形態をくずさない一斉授業におけるパソコンの活用が取り上げられ、１９８５年には中津[1]を中心にパソコンの情報処理機能とプロジェクターの拡大機能を有するＭＩＰＰ（Ｍass Ｉnstruction system by Ｐersonal computer connecting with Ｐrojector)を構築した。パソコンの画面を大型スクリーンに映し出す方式である。さらには１９８９年には藤井ら[2]による手作りの安価な簡易放送型教材提示システム（A Small Scale Broadcasting System) を考案し実用化に至っている。パソコンのディスプレイを端末モニターとしてだけでなくＶＨＦ、ＵＨＦ帯のビデオ信号の受信機として利用している。演者らは、この２つの特徴的な教材提示システムを基本とし色々な教育機器を化学の分野でどのような教科目に役立つか、授業での実践に基づいて検討してきた[3][4]。現在この数年間に培われたノーハウを"普通の教室"での提示に適用することを試みている。

2　おおがかりな設備・装置が無くともパソコンの情報処理機能とプロジェクターの拡大機能を生かせるシステムとしてノート型パソコン、小型信号変換器、ＴＶモニターもしくは液晶プロジェクターを連結する方式を試みた。試用の結果、充分実用に耐え授業に使えることが分かった。この提示形態はパソコン教材だけでなく、ＶＴ（ＶIDEO ＴAPE) やＶＦ（ＶideoＦLOPPY) にも適用される。ＯＨＰ液晶パネルはカラー表示出来ないが文字や線は明瞭で、パソコンの情報処理機能とＯＨＰの拡大機能を合わ持っている。２７インチモニターでは１０数人に見せるのが限界であった。液晶プロジェクターとスクリーンを使用すると大きく写し出せるが暗幕が必要であった。一般のＣＡＩ教材の作成ではコースウエアに時間と神経を使うが、教師が説明することを前提にしているので教材作りも比較的簡単である。パソコンが小型になり、さらに安価な信号変換器、持ち運びの出来るプロジェクターが登場したので"普通の教室"でのＭＩＰＰ様教材提示が可能になった。しかし信号変換とプロジェクターを介することによる画像の劣下は避けられず、文字、行間隔をあけた全角文字を使う必要があった。ＶＴＲ教材は情報を伝達するメディアとして非常に完成度が高く情報は量、質ともにＯＨＰ、スライドなどに比べはるかに優れている。ＶＦは１枚に５０コマの静止画像を取り込むことの出来る２インチ四方のディスクで、スライドに比べ鮮明さが劣るがアクセスタイムが短く画面の選択が容易で手軽であった[5]。

学習項目は(1)～(4)に大別出来る。

(1) 理解を深める目的のパラメータを変えた数値計算と結果のグラフ表示で化学工学の単位操作、段理論式、状態方程式の学習に適していた。

(2) 興味を引き出すためのアニメーション表示は有機化学反応機構、赤外の吸収振動などに適用される。

(3) スペクトルや物性値などを保存、教室に持ち込めない器具などの映像化によるデータベースまがいの利用。

(4) その他、一般には見えない現象を疑似体験させたり、演示実験を映像で見せたりする。

3　"普通の教室"での実践を踏まえた教材提示を検討し、おおがかりな設備・機器でなくとも充分実用に耐えうることを確認した。むしろ学生の移動に要する時間の節約、大きい部屋での学生の注意力の分散を避けることが出来た。このような教材提示は教育機器を使用した場合とそうでない場合との比較が難しい。演者らは、工学の基礎の部分で理解のために少しでもプラスになる手だてになれば利用の価値があると考えている。

参考文献

1)中津正志・高橋達男，精密機械，５１，p1870(1985)
2)藤井清志・佐藤義則・笹村泰昭・中津正志・前川静男　苫小牧高専紀要，第２５号，p57(1990)
3)笹村泰昭・中津正志，月刊化学工業，４０，p495(1989)
4)笹村泰昭・山口和美・藤井清志・B. T. NEWBOLD, Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｆｔｗａｒｅ，投稿中
5)笹村泰昭・谷野　修・山口和美，日本化学会北海道支部　１９９２夏季研究発表会要旨集，p19，(於苫小牧)

特1L20

学生実験における半導体基本素子の作製と評価

東京工業高等専門学校　電子工学科　正木　進

Manufacture of Fundamental Semiconductor Devices in the Laboratory for Students.

Susumu MASAKI　Tokyo National College of Technology.

1．はじめに

各種の集積回路の出現とその生産技術の発展が進むなかで、これらの技術に対応した技術教育としての学生実験は、従来の電子素子、電子回路特性測定といった単独の実験のみでは処理出来ないものと思われる。これらはアナログ、デジタルといった区別なく、応用電子回路、電子応用装置の全てにあてはまる。特にコンピュータ技術を利用した設計、シミュレーションの普及から、半導体材料、物性に関係した実験でも、従来の材料物性の特性測定から組合せ機能素子としてのプロセス実験の導入や、電子素子の製作プロセスと回路設計、評価が複合された実験体系の導入も必要となってきていると言えよう。

ここでは、一般的な学生実験として、ＡＶ機器をも利用しその学習効果の向上を計った半導体基本素子の製作実験について、各種の半導体素子の製作工程と半導体材料の特性をも理解させることを目的とした学生実験の実施例について紹介する。

2．半導体素子製作技術

半導体素子の製作過程には、多くの複雑な工程が必要である。これらの工程数は、おおよそ主要な工程数として約２０程度あり、さらに希望する素子及び回路機能の複雑さによっても異なる。このように半導体素子製作の工程としては非常に複雑であるが、加工処理及びそれらの代表的な技術は、次のように大別される。［Ｉ］膜形成　［Ⅱ］パターン形成　［Ⅲ］不純物添加　さらにこれらの技術は、超高密度、高速化素子の実現にむけて開発が行われ、逐次生産技術として実用化されているのが現状である。

ここで、先に述べたように半導体素子製作に用いられる工程は、膜形成、パターン形成、不純物の添加の３工程に大別され、素子の機能、規模に応じてこれらの工程が繰り返し行われるものと考えるならば、いくつかの基本素子を製作し、その特性を評価することで素子プロセスの全貌を学生実験の場で理解させることも可能であると考えられる。

3.半導体基本素子製作実験

東京高専電子工学科における第５学年の実験題目は、電子回路、超高周波回路、自動制御、情報処理及び半導体基本素子製作について行われている。これらの題目間は、ローテーションが組まれ行われている。時間割では、週に１回、７時限の時間を用いている。基本的な班編成は、学生３名を１班としている。カリキュラムに組まれた関連教科としては、３学年［基礎電子工学Ｉ］、３・４年［電子材料］、４・５学年［固体電子工学］［真空電子工学］［集積回路工学Ｉ、Ⅱ］等があり実験内容の基礎、応用面をサポートしている。

半導体基本素子製作実験は、３回（合計２１時間）の実験時間内で製作および特性測定を行っている。特性測定に要する時間を有効に利用するために、電気的例えば容量／電圧特性や電流／電圧等の特性測定には、ＧＰ－ＩＢシステムを採用したコンピュータによる自動計測、データ処理を行っている。データ処理の時間が不足した学生は、放課後、学科内のコンピュータを用いて報告書の作成が出来る。

実験テキストには、特定の実験指導書を用いず市販の半導体材料、素子に関係した書籍を実験室に用意し、実験期間中に貸出、実験中に製作実験に関連した他の手法や評価法、及び製作される素子の理論や背景について学習させる。これらの書籍は、実験期間中に貸出をも行っている。学生に配布されるものは、実験目的を示した指針と、工程の流れ図のみである。各工程の注意事項、装置条件等は、実験室にファイリングされたものを参考にさせている。さらに実験で使用する処理工程は、各工程ごとに８ｍｍビデオに収録されており、一つ一つの処理工程を行う前に実験室内で工程の全貌を繰り返し見ることが出来る。　半導体材料としては、市販のＳｉ基板を使用している。一部エピタキシャル加工が行われているＳｉウエハーも使用する。加工処理、例えば前処理、ホトレジスト処理に利用する化学薬品は、廃液処理の点から極力減らしている。さらに、経験が充分でない対象学生を考慮し安全性を考慮した処理法の開発を心がけている。

基本素子の製作実験の内容は、［Ｉ］ＭＯＳ構造とＭＯＳダイオード特性について、［Ⅱ］金属／半導体接触とＳＢＤダイオード特性について、［Ⅲ］ＢＮ固体拡散とＰＮ接合特性についてである。

実験［Ｉ］、［Ⅱ］では、酸化前処理、高温酸化現象、および電極形成時のメタライゼーションとホトレジスト工程によるパターン形成。また一部はメタルマスク法によるパターン形成をも習得させる。基本素子としての電気的特性（I-V,C-V）を測定することによりＭＯＳ構造では、SiO_2／Ｓｉの界面準位と反転、空乏、蓄積状態を理解させる。金属／半導体接触からは、各種金属による障壁電位とＳＢＤ特性および基板半導体の不純物濃度による特性の違いについて理解させる。

実験［Ⅲ］では、拡散条件による拡散層の厚さ、面抵抗の変化について測定し、ＰＮ接合特性について理解させることを目的としている。

4.あとがき

製作実験を通じて、半導体素子製作プロセスを理解させるための学生実験の実施例について紹介した。ここでは、選択科目的な特定の学生を対象としたものではなく、複数の実験テーマをローテーション化された中での実施例である。今後は、実験時間（回数）の増加が可能ならば、基本素子組合せ回路の製作実験や、または基本素子製作実験の修了者を対象とした題目を設定し、コンピュータによるシミュレーション、設計をも加えた複合的な製作実験や製作された素子の信頼性実験をも加えることを検討している。

1L23 水溶液化成酸化ニッケルの溶融炭酸塩中での挙動

○小倉　弘幸、伊藤　八十四、田中　右治、城上　保（鈴鹿工業高等専門学校）

Stability of Electrochemically Treated Nickel Oxide in Aqueous Solution in Molten Carbonates

Hiroyuki OGURA, Yasoshi ITO*, Yuji TANAKA, and Tamotsu SHIROGAMI (Suzuka College of Technology)

目　的

カソード極に多孔質ニッケル焼結体を、電解質に Li_2CO_3-K_2CO_3-$LiAlO_2$ 系の電解質を用いる溶融炭酸塩燃料電池では、電池動作時、カソードニッケル表面は NiO となり、これにLiがドープし $Li_xNi_{(1-x)}O$ ($x \fallingdotseq 0.02$) 皮膜が生成する。この皮膜は徐々に Ni^{2+}として電解質中に溶出し、セル劣化の原因となる。したがって、この電池の開発にあたり、カソード用ニッケル溶出の低減化をはかることは重要な課題である。ここでは、その一つの対策として、ニッケルをKOH-LiOH水溶液中で電気化学的に処理し、熱処理を施してその表面に安定な皮膜を形成させて表面改質を試みた。この表面改質した試料が溶融炭酸塩中での安定性の良いことが確認されたので報告する。

実験方法

ニッケル板を1N-KOH＋3N-LiOH 水溶液中で水素発生および酸素発生直前の電位との間でパルス電解することによりニッケルの表面改質を行った。この電圧パルスのデューティ比は1:1 、パルス幅は1secとした。実験には、対極には白金板を、参照電極には 1N-KOH 中での $Hg,OH^-/HgO$ の平衡系を用いた。また、電解温度は室温とした。このようにして化成処理を行ったニッケル板を200 ℃に30分、600 ℃に 2時間保持し、その後炉冷した。ニッケル表面分析はESCAおよびSIMSにより行った。リチウムについてはSIMSスペクトルの Li^+ のピークから同定した。また、ニッケルは Ni_{3p} のESCAスペクトルを測定しこれよりニッケルの表面層の酸化状態を検討した。溶融塩中（650 ℃、$CO_2:O_2=0.67:0.33$ atm 雰囲気）にニッケル試料を浸漬し、これより溶出した Ni^{2+}を金電極を用いアノーディックストリッピング法によりin-situ に Ni^{2+}量を測定した。

実験結果および考察

ニッケル板を KOH-LiOH 水溶液中でパルス電解処理し、さらに熱処理化成した酸化皮膜層は約0.3 μm 程度となり、しかも酸化層全域に渡りリチウムドープが行われている。この試料を溶融炭酸塩中に浸漬し、溶出した Ni^{2+}をアノーディックストリッピング法によりin-situ 測定したところ、未処理のものに比べ溶出を抑制していることがわかった。試料表面をSEM 観察したところ、未処理の試料には酸化皮膜が成長し、成長に伴い生じた応力に起因する亀裂の発生、ついで皮膜の剥離が起こり、溶出が生じるものと思われる。
一方、処理試料には亀裂発生、およびこれに引き続いて起こる皮膜層の剥離が認められず、10μm 級の結晶粒が成長し酸化皮膜層剥離を抑制し、ひいてはニッケル溶出を低減化しているものと思われる。

1L24 アルミニウムに対する孔食抑制剤の検討

（小山高専、帝京大理工*）高正禎雄、池田和紀、糸井康彦、奥山　優、神戸　哲*

Study on Pitting Corrosion Inhibitor for Aluminum

S.Takasyo,K.Ikeda,Y.Itoi,M.Okuyama, S.Kambe*
(Oyama National College of Technology, Fac.of Sci.and Eng.,Teikyo Univ.*)

１．目的

循環冷却水系、貯水槽、ボイラー等熱交換器の防食において省資源、安全性、設備寿命の観点から、腐食抑制剤が使われている。鉄、銅、アルミニウム等の各種金属に対して、ｸﾛﾑ酸塩、亜硝酸塩、ﾘﾝ酸塩、ｹｲ酸塩、安息香酸塩等ｶﾙﾎﾞｷｼﾙ基を含むもの、重炭酸ｶﾙｼｳﾑ、硫酸亜鉛、ﾋ素、ｱﾝﾁﾓﾝ、亜硫酸塩、ﾋﾄﾞﾗｼﾞﾝ、ｱﾐﾝ類、ｷﾉﾘﾝ誘導体､ｲﾐﾀﾞｿﾞｰﾙ誘導体、ｱﾆﾘﾝ、ﾁｱｿﾞｰﾙ化合物、ﾒﾙｶﾌﾞﾀﾝ、ﾁｵｰﾙ化合物、ﾁｵ尿素、ｻﾙﾌｧﾉｰﾙ、ﾌﾟﾛﾊﾟｷﾞﾙｱﾙｺｰﾙ、、ｱﾙﾐﾉﾌｪﾉｰﾙ、等構成元素として酸素、窒素やイオウ、或いは不飽和結合を含むものなど有機、無機化合物が利用されている。公害対策、環境保全、廃水規制の立場から脱クロム、脱亜硫酸、脱亜硝酸、脱リン酸、脱ヒドラジンなどとその利用制限は益々厳しくなりつつある。著者らはこれらのことを考慮して、アミノ酸等の食品添加物をもその調査対象としてとらえ、アルミニウムに対する孔食抑制剤としての可能性を検討した。

２．方法

試料試片として、99.99%のアルミニウムの板材を用いた。
ピット内の溶液条件に近い酸性塩化物水溶液中(pH2,0.05N NaCl)でポテンショスタットを用いて分極曲線を測定した。そこから得られる腐食電位と腐食電流から、抑制効果を評価した。更に、中性の塩化物水溶液中(pH6.2 0.05N NaCl)で、浸漬試験を行ない発生したピットのサイズ（孔径、深さ、）と数を精度10μm以上の測定顕微鏡(倍率X200)で単位面積に対して計測し基本的には孔食の深さ方向への浸食を抑制するような化合物を良好な抑制剤と判断した。抑制剤の濃度は 10^{-3}mol/lとした。

３．結果

Fig.1に分子量と腐食電流、最大孔食深さ、孔食総体積の関係を示した。直鎖構造の化合物においては分子量と酸性水溶液中腐食電流の間には顕著な関連は見い出せなっかった。一方、環状構造の化合物においては分子量の増加と共に腐食電流は小さくなる。このことから腐食抑制に対して立体障害による表面遮蔽の効果が現れていることがわかる。最大孔食深さおよび孔食総体積は直鎖構造の場合には分子量に対する依存性はなかった。一方、環状構造の場合、分子量160以上の大きい化合物では分子量が大きくなるにつれて孔食抑制効果対しても立体障害の効果があるが、分子量160以下が小さいとむしろ化合物構成元素としてのO，N，Sの数に強く依存している。化合物の構造の中にO，N，Sの元素を含むと、酸性溶液中でこれらの元素を中心とした構造変化や、孤立電子対による電子密度の片寄りを生ずることに起因して孔食抑制効果が現れると思われる。

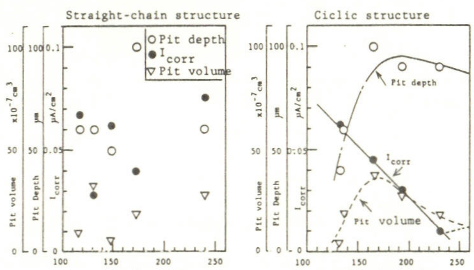


Fig.　Relationships between molecular weight and (●)corrosion current density(I_{corr}),(○)maximam pit depth and (▽)pit volume per a square centimeter.

1L25　Ｎｉ系複合分散合金メッキに関する研究

鶴岡工業高等専門学校　°武田恭匡，戸嶋茂郎　　イズミ工業(株)テクニカルセンター　山口博志

Electrodeposition of Nickel Based Composit Coating

Y.Takeda*, S.Toshima* and H.Yamaguchi** (*Tsuruoka National College of Technology, **Izumi Industries,Ltd.)

１．目　的

複合分散メッキは耐摩耗性，自己潤滑性など多くのすぐれた特性を持つことから新しい機能メッキとして多くの研究が行われている．現在，すでにNi-SiCあるいはNi-P-SiCメッキ等が実用化されている．本研究では，これまで報告の少ないNi-Mn合金メッキに着目し，Ni-P-SiCに代わる分散メッキとして，Ni-Mn-SiCメッキについてメッキ条件，膜組成および硬度等を検討した．

２．実験方法

スルファミン酸ニッケル(0.1～1.0mol/ℓ)，塩化マンガン(0.1～1.0mol/ℓ)およびホウ酸(0.5mol/ℓ)を含むメッキ浴を用いた．分散剤としてＳｉＣを50g/ℓ加え，必要に応じてサッカリンナトリウム　0.5g/ℓを添加した．陽極にはＮｉ板を用い，電流密度50～150mA/cm^{2}でメッキを行った．得られたメッキ膜について微小硬度計を用いて硬さの測定を行うとともに，原子吸光分析によりメッキ膜組成の決定を行った．またＳｉＣの分散状態はメッキ膜の断面観察により評価した．

３．実験結果

メッキ浴とメッキ膜組成の関係の一例として，メッキ浴中の[Ni^{2+}]と[Mn^{2+}]の和を一定(1mol/ℓ)とした浴(a)と，[Ni^{2+}]を1mol/ℓ一定とし[Mn^{2+}]を変化させた浴(b)からそれぞれ電流密度100mA/cm^{2}でメッキしたときの結果を示す．いずれも電流効率は95%前後であった．図のように[Ni^{2+}]が大きい場合には，浴中の[Mn^{2+}]を1.0mol/ℓまで添加してもメッキ膜中のＭｎは１mass%前後であるが，[Mn^{2+}]を大きくするとともに[Ni^{2+}]を小さくした場合にはＭｎ含有量が３mass%以上のメッキ膜が得られた．メッキ電流密度が高いほど膜中のＭｎ含有量が大きくなる傾向がみられた．また，ＳｉＣを含まないＮｉ－Ｍｎメッキ膜の硬度はメッキ膜組成にほとんど依存せず，およそ500(Hv)程度であった．

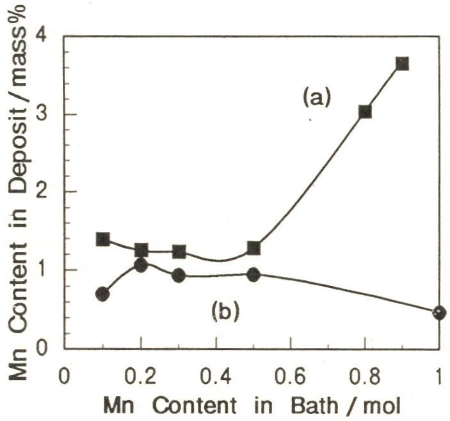


Fig.　Composition of Ni - Mn deposit.
(a)　[Ni]+[Mn]=1mol/L,　(b)　[Ni]=1mol/L

1L26　バイオセンサー用白金微小電極の作成

(職業訓練大学校、東洋大・工*、国立リハビリ研**)　○青柿良一、片山明秀*、吉田康彦*、矢尾板仁**、山内繁**

Fabrication of Platinum Microelectrode For Enzyme-Embodied Electrode Sensor

R.Aogaki, A.Katayama*, Y.Yoshida*, M.Yaoita**, S.Yamauchi** (The Inst. of Voct. Train., Toyo University*, Natl. Rehab. Center**)

【目的】　近年、白金黒を析出形成させた電極上に酵素を担持させることにより、検出感度と応答性に極めて優れた性能を有する新しい型のバイオセンサー(enzyme-embodied electrode (EEE) sensor)が開発された。この型のセンサーの主要部をなす電極の特徴は表面に形成させた白金黒の持つ大きな表面積と高い触媒活性を利用する点にある。しかしながら、このことは同時に粉末状形態を有する白金黒の性質であるバルキーになり易く、剥落し易いという欠点も合わせもつこととなった。

この欠点はセンサーの微小化を計る際に著しい困難性をもたらす。Fig.1に示すのは直径１００μｍの白金電極上に通常の直流を用いた方法で形成させた白金黒のＳＥＭ写真である。

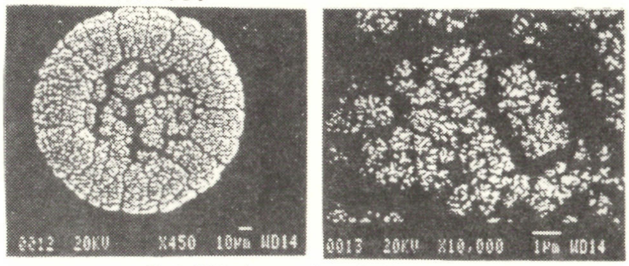


Fig.1 SEM photos of a platinized platinum electrode by the application of a direct current. The diameter of the electrode is 100μm.　-0.08V, 5min

全体的にエッジ部分が大きく張りだしたカリフラワー状の形態となっており、この傾向は電極の直径が小さくなるほど著しくなる。従って、この型のセンサーの微小化を行う為には白金黒の微粒子性を保ちながらエッジ部分の増大を抑え込むことが必要となる。

そこで従来のパルス電析に新たに余分な析出部分を溶解させる目的でアノード電流パルスを重畳させる方法、即ちパルス溶解析出法を開発することで、電極の微小化に適した白金黒層形成に成功したので報告する。

【方法】　作動極として２０μｍまたは５０μｍの直径をもつ白金線をガラス毛細管に封入し、先端をとぎ出して用いた。対極は白金を用い、２つの電極間に定電流パルスを加えた。照合極（銀塩化銀電極）に対する作動極の電位応答がメモリースコープにより記録された。Fig.2にその配置を示す。電解液には塩化白金酸３ｇを純水１００ｍｌに溶かしたものを用いた。

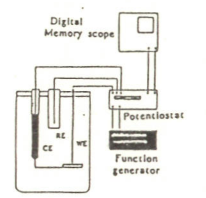


Fig.2 Schematic configuration of the electrolytic system.

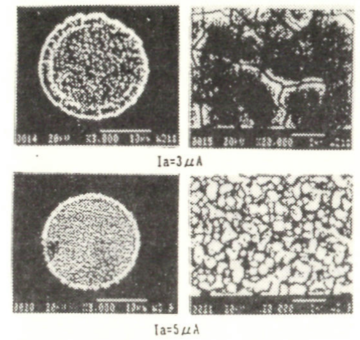


Fig.3 SEM photos of the electrode surface platinized by the deposition-dissolution pulses.　20 μm φ　Ic=-0.5μA duty ratio 0.9

【結果】　まず始めにカソード電流パルス高さは理論的検討により定常状態での限界拡散電流値に等しくとった。次に実験結果からカソード電流パルスとアノード電流パルスの比率は９：１になるように決定した。パルス周期の依存性は少ないので５００ｍｓとした。最後にアノード電流パルス高さを変えて析出形態をＳＥＭによって調べた。Fig.3に示すように直径２０μｍの電極ではアノードパルス高さ５μＡの時に最適な析出が得られることがわかった。

1L27 味蕾センサシステムの試作

吉村 忠与志，三好 正明，杉谷 強志　（福井工業高等専門学校工業化学科）

Development of Taste-Sensing System by the Use of Microcomputer

Tadayosi YOSHIMURA, Masaaki MIYOSHI, and Tsuyoshi SUGITANI (Fukui National College of Technology)

複数種のイオン選択性電極を集合させたシステムを作り、その電極応答を計測しそれらのデータをパターン認識法を用いて解析することにより、水溶液中の化学物質の識別を試みる研究を進めている。本研究において、化学物質の混合した水溶液（混合系イオン種群）に対する識別システム「味蕾センサシステム」を開発した。本システムの概要図をFigure 1 に示す。その実用化への検討を行ない、ＮａＣｌ基質とした味の異なる３種類の電解質溶液の識別を試みた結果、良好な成果が得られたので報告する。

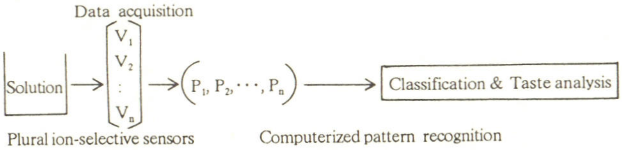


Figure 1 General idea of the automated taste- sensing system.

電極にはナトリウム，カリウム、カルシウム、水素、塩素の５種類のイオン選択性電極（オリオン製、86-11, 93-19, 93-20, 81-04, 96-17型）を用いた。クールニクス恒温槽により２５±１℃に保った。各電極からの出力信号は、スイッチボックス（オリオン製，ＥＡ６０７）を経て、pH／イオンアナライザー（オリオン製，ＥＡ９２０）で計測してＲＳ-２３２Ｃ端子を経てパソコン（ＮＥＣ製PC-9801LV）に各測定値を送るようにシステム化した。試料溶液は二つに分けて、一方にはアニオン系のイオン電極（Cl^-）を、他方にはカチオン系のイオン電極（Na^+，K^+，Ca^{2+}，H^+）を浸し、同時に出力データを計測した。サンプルとして使用した電解質試料は、Na^+，Cl^-を基質イオンとするものについて検討した。そのために、ＮａＣｌ水溶液，乳酸リンゲル液（ラクテック液・大塚製薬製），５％ブドウ糖合乳酸リンゲル液（ラクテック-D液・大塚製薬製）の３種を試料として用いた。

３種のサンプル溶液をパターン認識法(マハラノビスの距離)により識別させた結果をTable1に示す。これから、未知試料と仮定したものが既知のサンプルとの距離を最も小さく計算されているので、正しく３種のサンプルが識別されることが分かった。これらの電解質溶液に関する識別に適用した場合の各イオン選択性電極の寄与の度合は　$pH > K^+ = Ca^{2+} > Na^+ = Cl^-$　となった。この結果は前節の混合イオン系でのイオン選択性電極の同時使用が可能であることを示しており、イオン選択性電極の複合化に目処を付けたといえる。また、本法による識別方法は、人の官能試験によるものより低濃度領域（閾値を越える領域）においてはるかに優れていることが分かった。ここで用いた３つの電解質溶液の味は、５％のブドウ糖を含有しているラクテック－Ｄ液は甘く、ラクテック液とＮａＣｌ溶液は塩辛いもので、本法でもラクテック－Ｄ液だけ他の２つと比べて遠い距離で表現されており、異なる味覚の識別において正しい判定が行なわれていたようである。

Table 1 Discrimination among NaCl, Lactec, and Lactec-D solutions by Maharanobis' distance

Known solution / Unknown soln*	NaCl	Lactec	Lactec-D
Sample 1	2.3	3.0	7.3
Sample 2	4.0	1.2	7.2
Sample 3	5.6	8.0	1.0

*)Sample 1: NaCl, Sample 2: Lactec, Sample 3: Lactec-D solutions.

以上まとめると、電解質溶液を複数種のイオン選択性電極により識別するシステムの実用化への可能性を得ることができた。本報はまだ開発の初期段階にあり、味覚のセンシングといえるものではなく、多くの解決すべき課題を抱えている。今後、本研究に期待されるところを押さえながら、夢多い味覚センシング·エキスパートシステムの構築を進めていきたい。

1L28 亜鉛イオンの電極反応におよぼすアニオンの影響

（長岡高専*、長岡技科大**）○畑　勝次*、　中沢　章*、　小林　武郎*、　山田　明文**

Effect of Anions on the Electrode Reaction of Zinc Ion

K. Hata*, A. Nakazawa*, T. Kobayashi*, A. Yamada** (*Nagaoka College of Tech., Nagaoka Univ. of Tech.**)

１．目的　　Zn(Ⅱ)イオンの電極反応の研究は多いが、溶存イオン（支持電解質）の影響を系統的に研究した例は少ない。本研究では、支持電解質として、$NaNO_3$、$NaClO_4$、NaCl、NaBr および NaI の各１モル溶液を用い、温度を 3 ℃、15 ℃、25 ℃と変え、ノーマルパルスポーラログラフィー（ＮＰＰ）法により電極反応の速度論的パラメーター（k_s、α）を決定した。

２．方法　　電流－電位曲線の測定は、ボルタンメトリックアナライザーを、電位および電流の読み取りは、デジタルマルチメーターおよびポータブルプリンタを使用した。電解セルは、飽和カロメル参照電極、ラセン状白金電極および滴下水銀電極の三電極セルを用い、セルの外側はクールニックスで恒温水を循環させ所定の温度とした。溶液中の酸素は高純度 N_2 ガスを通じ脱気した。試薬は全て特級試薬を使用し、溶液の調製には再蒸留水を使用した。極大抑制剤として 0.001% PAA を用いた。

３．結果　　ＮＰＰを用いた Zn(Ⅱ)イオンの還元反応の電流と電極反応の速度論的パラメーターの間には、

$$I = nFAk_cC^{\circ} \exp(\lambda^2 t)\mathrm{erfc}(\lambda t^{1/2}) \quad \cdots\cdots (1)$$

$$\lambda = k_c/D_O^{1/2} + k_a/D_R^{1/2} \quad \cdots\cdots (2)$$

$$k_a = k_s \exp[\{(1-\alpha)nF/RT\}(E-E^{\circ})] \quad \cdots\cdots (3)$$

$$k_c = k_s \exp[(-\alpha nF/RT)(E-E^{\circ})] \quad \cdots\cdots (4)$$

のような関係がある。各電位 E における電流値 I、拡散の限界電流値 I_d、Zn(Ⅱ)イオン及びアマルガム中での Zn の拡散係数、さらに標準電位 E° の各値が必要である。E° と可逆半波電位 $E_{1/2}^{r}$ および拡散係数の間には、つぎの関係がある。

$$E_{1/2}^{r} = E^{\circ} + (RT/nF)\ln(D_R/D_O)^{1/2} \quad \cdots\cdots (5)$$

各温度で $D_R = D_O$ と仮定すると、$E_{1/2}^{r} = E^{\circ}$ となる。$E_{1/2}^{r}$ を求め E° の推定値とした。さらに、測定した電流－電位曲線に最も良く合うように E° をシミュレーションし、速度論的パラメーターを求めた。

速度論的パラメーターの解析結果を Table 1 に $E_{1/2}^{r}$ の値と併せて示す。Zn(Ⅱ)イオンのポーラログラフ還元は溶液中に存在するアニオンによって大きく影響を受ける、と従来いわれていたが、速度論的パラメーターの結果からもこの事実が確認された。各温度において見かけの速度定数におよぼすアニオンの影響は、ほぼ $I^- > Br^- > Cl^- > ClO_4^- \geqq NO_3^-$ の順に大きくなり、この順序はアニオンの水銀への特異吸着の順[1]に一致している。

Table 1 Kinetic parameters of electrode reaction of Zn(Ⅱ) in various solutions containing 0.001% PAA

Medium	Temp. ℃	E°/V vs SCE	α	$k_s \cdot 10^3$ cm/s	$E_{1/2}^{r}$/V vs SCE
1M $NaNO_3$	3	-1.016	0.28	1.22	-1.009
	15	-0.998	0.39	3.60	-0.999
	25	-0.989	0.36	4.31	-0.989
1M $NaClO_4$	3	-1.010	0.37	1.84	-1.008
	15	-0.994	0.44	2.87	-0.997
	25	-0.989	0.45	5.81	-0.989
1M NaCl	3	-1.018	0.22	1.35	-1.013
	15	-1.004	0.26	4.01	-1.004
	25	-0.997	0.24	6.22	-0.995
1M NaBr	3	-1.010	0.28	2.14	-1.009
	15	-0.998	0.20	6.28	-0.997
	25	-0.983	0.22	9.58	-0.990
1M NaI	3	-1.007	0.20	12.2	-1.008
	15	-0.995	0.56	19.8	-0.999
	25	-0.987	0.51	25.8	-0.988

1) P.Delahay,"Double Layer and Electrode Kinetics", Interscience,p.205-207(1966).

1L29 モディファイド・パルスポーラログラフのオンライン化

長岡工業高等専門学校、長岡技術科学大学* ○中沢章、畑勝次、小林武郎、山田明文*
On-line Modified Pulse Polarogram Measurement and its Data Processing
A. Nakazawa, K. Hata, T. Kobayashi, A. Yamada*(Nagaoka Collage of Thechnology, *Nagaoka University of Technology)

モディファイド・パルスポーラログラフ法（ＭＰＰ法）は、ノーマルパルスポーラログラフ法（ＮＰＰ法）の変形で、後者が「電位と電流」との関係を測定するのに対して、「電位と時間」との関係を測定する方法で、主として拡散の活性化エネルギーや移動係数、速度定数などの速度論的パラメータの研究手段として発達してきた。

我々は、ＮＰＰ法では限界電流i_dが拡散係数の平方根$\sqrt{D}$並びに濃度Ｃに比例しているのに対し、ＭＰＰ法は前者の限界電流に相当する限界時間t_dがＤ並びにC^2に比例するという点に注目して、これらの特徴を生かした電気分析法の開発を検討中である。本報ではパソコンによるオンライン測定とそのデータ処理システムの構築による測定およびデータ処理の迅速化とモデル試料溶液によるt_dと諸因子との関係についての実験結果を報告する。

ＭＰＰデータ処理システムは、データ収集部とデータ処理部からなる。前者は（株）扶桑製作所製の測定本体にＡ／Ｄ基板を介してパソコンを組み込み、ＢＡＳＩＣ言語で作成した測定収集プログラムで電極電位と限界時間データの取り込みを行っている。データ処理部はＭＰＰ曲線および限界時間検出、限界時間特性表示の３部からなり、限界時間に関連したデータ処理が中心であるが、速度論的パラメータの計算、微分処理等の機能の追加も開発中である。

t_dは理論的に次のような５因子から構成されている[1)]。

$$t_d = \{nFA/(\sqrt{\pi}\cdot I_s)\}^2 D_o C^2 \qquad (1)$$

ｎ：電子数、Ｆ：ファラデー定数、Ａ：電極表面積
D_o：拡散係数、Ｃ：濃度、I_s：サンプリングカレント

本システムを用いて、上式のt_dと諸因子との関係を実験的に検証するため、モデル試薬溶液としてTl^{+1}とCd^{+2}を用い、0．5$MKNO_3$支持電解質溶液中で、0.001％ＰＡＡを極大波抑制剤として実験し、下記のような結果を得た。

（１）拡散係数（D_o）依存性：t_dとD_oとの間には、他の因子を一定にした場合、式（１）から予想されるように良好な直線関係が成立していた。ｎの影響を考慮してt_d/n^2とC^2とを変数にし、ＴｌとＣｄについてその直線関係を求めると、それらの勾配の比は両イオンのD_oの比にほぼ一致した。

（２）濃度（Ｃ）依存性：$\sqrt{t_d}$とＣの間にも、（１）式から予想されるように良好な直線関係が成立しており、定量分析への応用の可能性を得た。下記に相関・回帰分析の結果を示す。

相関係数：$r_{Tl} = 0.9979$
$r_{Cd} = 0.9998$

回帰式

$$Tl : \sqrt{t_d} = -0.0056 + 0.2033\cdot C$$
$$Cd : \sqrt{t_d} = -0.0017 + 0.2586\cdot C$$

（３）t_dと電極表面積（Ａ）およびサンプリング・カレントの逆数（$1/I_s$）の間にも、理論どうりに良好な比例関係が得られた。

1) Y. Kato, Y. Anzai, A. Yamada, N. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 2482(1981)

1L30 プラズマ溶射によるプラスチック表面へのアルミナ薄膜コーティング

Coating of Alumina Thin Film on Plastic Surface by Using Plasma Spraying

小山工業高等専門学校° 奥山 優、糸井康彦*、大日精化工業 石田安希彦、レグルス 鳥居秀康
M. Okuyama, Y. Itoi (Oyama Nation. Col. Tech), A. Yasuda (Dainichi-seika), H. Torii (Reglus)

１．目 的

プラスチック、セラミック複合材料の一つとして、フレキシブルな耐熱性プラスチックの表面にプラズマ溶射によりアルミナ粉末の溶射を試みた。溶射条件を制御するとフレキシブルなアルミナコーティング膜が得られた。良好な密着性や耐熱性を得るために最適な溶射条件の設定、アルミナ溶射層の厚さの効果を各種試験を通じて検討した。特に、アルミナープラスチック界面の接合性を改善するために、プラスチック表面をシリコーン処理することを検討した。

２．方 法

溶射用プラスチック基板には厚さ１㎜のガラス繊維に含浸させたポリアミド・イミド樹脂（耐熱温度～250℃）を用いた。溶射は径5～20μmの溶射用アルミナ粉末で、溶射装置はプラズマダイン社製（40kW）で、大気中で溶射した。溶射基板をサンドブラストし、その上に５つの 10 ㎜角の窓を持つ銅製のマスク板を重ね、10㎜角の溶射試料を作製した（Photo.1）。作製した試料について静的な曲げ、繰返し曲げによる剥離テストによる接合性評価、グラインダーによる表面磨耗試験、伝熱試験を行なった。セラミックープラスチック界面の接合性向上のためにシリコーンモノマーであるポリオーズ変性シラノール系のSIBMおよびSIHAS-1の２種類をプラスチック基板上に塗布した。前者は乾燥するのみで、後者は水またはポリイソシアナートで架橋してシリコーン薄膜を形成させ、その効果を調べた。

３．結 果

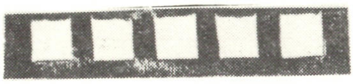


Photo.1 Alumina-sprayed plastic samples

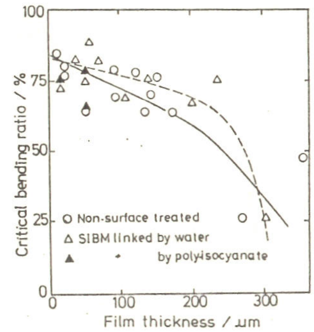


Fig. 1 The effect of alumina film thickness on critical bending ratio(R_O) for sprayed plastic substrate with and without surface treatment

適正な溶射条件の下では溶射温度が2,000℃を越えるにも拘らず比較的柔軟性、接合性に優れたアルミナ被覆プラスチック材を形成できた。２層の接合性はプラスチック表面が適度に無機質化する必要があり、ポリオーズ変性シラノールを用いたシリコーン被覆は有効であることが分った。曲げ試験による接合性の評価ではアルミナ層の膜厚に依存する。200μm以下であれば、かなり柔軟性、接合性に優れた被覆材が得られることが分った（Fig.1）。熱伝導測定結果から、アルミナ層はプラスチック基板の約４倍の熱伝導率を示した。耐熱性についてはそれほど期待できないが、放熱性については充分向上できるものと考えられる。

1L31

パラジウム中の水素の理論的研究

東京工業高等専門学校　電子工学科　　土屋 賢一

Theoretical Study of Hydrogen in Palladium

Ken-ichi Tsuchiya　(Tokyo National College of Technology)

1. 目的

Pd 中に多くの水素が吸蔵されることはよく知られているが、これに加え、近年、固体中の低温核融合の可能性が取りざたされるようになった[1,2]。

本研究は、Pd 中において重水素がクーロン障壁をトンネル効果によって克服し核融合起こす確率及びその際の出力を理論的に推定することを目的とする。

2. 方法

次の二点が原因となってトンネル効果が促進される事に着目して、この問題を取り扱った。

i) 金属中において、水素や重水素は、1価の正イオンとなるため、その回りに多くの伝導電子が集まって、遮蔽電子雲を形成し、これが正イオン間のクーロン反発力を減ずる[3]。

ii) Pd 中の重水素イオンは、ボゾンであるため、パウリの排他率に従わず、このことが原因となって大きなクラスターを作ることが可能となる[4]。

3. 結果

電子によるスクリーニングの効果によってクーロン障壁が緩和されて、クラスターができやすくなり、また、トンネル効果も起きやすくなる事がわかった。これより、もしも、Pd 中の格子欠陥内に 20 個程度の重水素イオンのクラスターができれば、その出力は十分に測定可能であると推定できる結果が得られた。

References

1. M.Fleishman, S.Pons and M.J.Hawkins, J.Electroanal.Chem 261,301(1989)
2. S.E.Jones, E.P.Palmer,J.B.Czirr, D.L.Decker, G.L.Jensen, J.M.Throne,S.F.Taylor and J.Rafelski, Nature (London), 338,737(1989)
3. K.Tsuchiya, Y.H.Ohashi, K.Ohashi and M.Fukuchi, J.Less-Common Metals,172-174,1371(1991)
4. R.T.Bush and R.D.Eagleton,J.Fusion Energy, 9,397(1990)
5. E.Segre, Nuclei and Particles,W.A.Benjamin, N.Y., p324-325(1977)

特2L01

Siのエピタキシャル成長の初期過程

東京農工大学　工学部　須田良幸　白濱正尋

Initial Growth Mode of Si Epitaxy

Y.Suda, M.Shirahama (Tokyo Univ. of Agri. and Tech.)

1.はじめに

Siの原子層エピタキシー（ALE）は、$SiCl_2H_2/H_2$分子を用いた西澤ら[1]の研究に始まる。筆者らは近年、エネルギー損失分光法（EELS）と反射型高速電子線回折（RHHD）を用いて、Si(100)面上のSi_2H_6の表面反応機構について調べ[2-5]、(1)Si_2H_6が解離的に吸着し単分子層以下で飽和すること、(2)この吸着層からArFエキシマレーザーのパルス照射で水素が脱離できることを明らかにし、この２つのステップを繰り返して表面水素を制御することで、ハイドライド分子を用いたALE成長が実現できることを予測した。ここでは、これらの解析結果について述べると共に、Si_2H_6/Si(100)系の水素の挙動とSiの初期成長様式との関係について検討し、ALE成長機構を考察する。

2.実験方法

比抵抗2~8Ωcmの Si(100)基板を用いた。Si_2H_6の照射実験、レーザー照射実験、熱成長の実験を背圧<$3x10^{-10}$ Torrの超高真空チャンバーを用いて行った。表面構造、表面状態の変化を、RHEED、EELS、AES（オージェ電子分光法）を用いて解析した。清浄表面は基板自身の抵抗加熱によって得た。清浄表面は全てダブルドメインの2x1構造であった。

3.実験結果と考察

3-1.Si(100)面上の室温におけるSi_2H_6の吸着反応

室温で露出量を$0.4\sim240x10^{15}$ Si_2H_6/cm^2と変化させ、100 eVの入射電子線で測定したEELSの測定結果を図１に示す。$1.7x10^{15}$ Si_2H_6/cm^2でダングリングボンド信号(S_1)が消失する。その後、露出量を増やすと、ダイマーボンドの切断に対応すると解釈できる信号(S_1')が現われ、この信号は再び減少する。$240x10^{15}$ Si_2H_6/cm^2以上の露出量ではスペクトル形状の変化は少なく、吸着量が飽和すると考えられる。また、この飽和吸着面を昇温していったときのEELSスペクトルの変化の解析[4]から、表面吸着層は　=SiH_2 $\xrightarrow{\sim650K}$ -HSi-SiH- $\xrightarrow{\sim900K}$ 清浄面　と変化していくものと考えられる。したがって、これらの結果から、Si_2H_6は解離的にダングリングボンドに吸着して次第にダイマーの切断を伴い、また、吸着種は主に-SiH_3、=SiH_2、-H であると考えられる。飽和吸着面のRHEEDパターンには強度が減少した超格子スポットが観測される。この減少は、吸着種から考えて室温では吸着Siのダイマー化が進んでいないため、吸着がおおよそランダムな位置に起きたためと考えられる。しかも、飽和吸着量が単分子層以下と推測できる。吸着量が飽和するのは終端した水素が不活性化の働きをするためと考えられる。

3-2.Si_2H_6を用いたときのSi(100)面上のSiの成長様式

基板温度を一定に保ちながら一定量のSi_2H_6を照射し、その後RHEEDパターンを観測した（図２）。525K以下では超格子スポット強度が減少し、525~575Kでは、三次元スポット(3D)が現われ、575K以上で次第にストリークが強くなる。575K以下の温度は水素が十分脱離する温度以下に相応するので、この3D構造はSi_2H_6による水素の引き抜き反応が一部に生じて形成されたと考えられる。575K以上では次第に水素の脱離が十分進むようになりダイマーを形成しながら面方向のテラス成長が進むと思われる。

3-3.レーザー照射による水素脱離とALE成長[3]

Si(100)Si_2H_6照射面にArFレーザーパルス照射を行った。Si-Hボンドからの信号(SH)強度が照射回数ではなく照射強度に依存して減少すること、および、シミュレーションから求められる照射時の表面温度が水素脱離温度によく対応することから、水素は熱励起により脱離したと考えられる。しかしながら、多光子吸収による脱離を考慮すべきかについては不明である。レーザー照射によって再び清浄表面の再配列構造が得られること、実際に膜成長が起きることから、Si_2H_6の照射と水素の脱離を繰り返して表面水素の着脱を利用することで、原子層スケールの成長が可能であることがわかる。

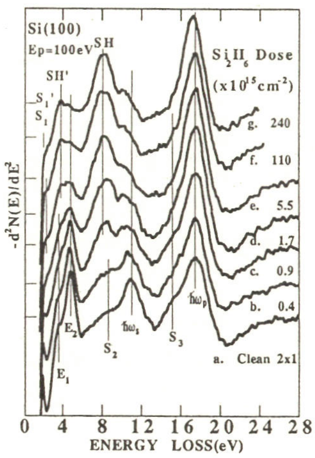


図１　Si(100)面をSi_2H_6に露出したときの EELS スペクトルの変化

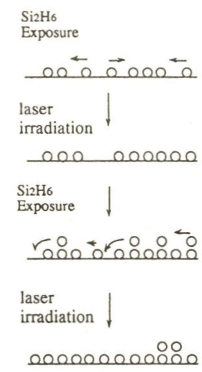


図３　熱励起による平坦化反応

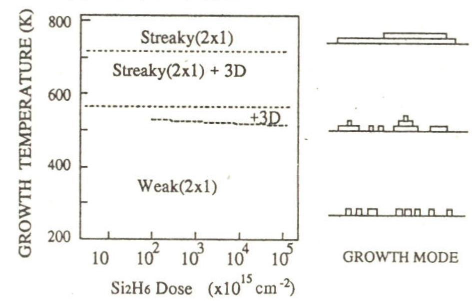


図２　Siを成長したときのRHEEDパターンの変化

4.まとめ

Siの原子層成長を念頭に置きながら、Si(100)面上のSi_2H_6の吸着・熱脱離反応および成長の初期過程について検討した。この系における最近のSTM観察[6]では飽和吸着層が~0.5層と見積られ、さらに、ALE成長を行った結果も報告されている[7]。およそ0.5層を成長単位としてしかもエピタキシャルであるということは、本研究の実験結果から見ても基板の平坦化反応（図３）が起こっているためと考えられ、単原子層以下を成長単位とするエピタキシー機構も考えていく必要がある。

(1)創造科学推進事業、西澤完全結晶プロジェクト研究概要集(1986), (2)Y.Suda et al.:Proc. Topical Meeting on Microphysics, Surfaces and Adsorbates, Utah, 1989, p.23, (3)Y.Suda et al.:J. Vac. Sci. Technol. B7, 1171 (1989), (4)Y.Suda et al.: J. Vac. Sci. Technol. A8, 61(1990), (5)須田良幸　表面科学 12, 92(1991), (6)D.-S. Lin et al.:Phys. Rev. B45, 3494(1992), (7)D.Lubben et al.: J. Vac. Sci. Technol. A9, 3003(1991)

特2L03 # フラッシュランプ光照射によるSi-Ge系の原子層成長制御

東北大学 電気通信研究所 超微細電子回路実験施設　　室田 淳一，櫻庭 政夫，小野 昭一

Atomic Layer Control in Si and Ge CVD Using Flash Lamp Light Irradiation

J. Murota, M. Sakuraba and S. Ono (Tohoku Univ.)

1. 目的

通常の熱CVDでは，原料ガスの表面への吸着と反応が同時進行する。一原子層ずつ成長制御するためには，これら二つの過程を分離することが必要である。これまでの研究では，基板表面と強く吸着する有機金属や塩化物を原料ガスとして用い，原料ガスの表面吸着が自動的に一分子層で停止する機構を利用して，吸着と反応の分離による原子層成長がなされている[1),2)]。これらのガスは取扱いが難しいだけでなく炭素や塩素等の不要不純物原子を含んでおり，それらの影響も避け難い。本研究では，最も単純な分子構造で，しかも取扱いが容易なSiH_4やGeH_4を用いて，Si及びGeの原子層成長制御を行うことを目的としている。

2. 実験方法

不純物吸着の影響を除くために高清浄な基板加熱型減圧CVD装置を用い，吸着と反応が同時進行しない程度の低温にSiウェハを加熱して，原料ガスを反応炉内に導入し，ウェハ表面に吸着した原料ガスを，Xeフラッシュランプ光（パルス幅約1msec，光強度20J/cm^2）照射により瞬時に分解反応させる瞬時加熱CVD法でSi及びGeの原子層成長を試みた。これらの結果から，SiH_4及びGeH_4の吸着過程について考察を行った。

3. GeH_4を用いた瞬時加熱CVD[3-5)]

GeH_4分圧13Pa，光照射繰り返し時間間隔20秒において，フラッシュ光一回の照射当りのGeの堆積膜厚の基板温度依存性を調べた結果，前処理として400℃の熱処理を行った試料では，260～275℃の基板温度範囲での一回照射当りの堆積膜厚は(100)Si上で1.4Å，(111)Si上で1.6Åで一定であり，それぞれGeの(100)面，(111)面の一原子層厚さにほぼ等しいことがわかった。このことは，フラッシュ光照射直前に表面原子密度に相当するGeの水素化物が表面に吸着していることを意味する。

さらに，268℃における(100)Si上，(111)Si上でのフラッシュランプ光一回の照射当りのGe堆積膜厚の光照射繰り返し時間間隔依存性を調べた結果，光照射繰り返し時間間隔が十分長ければ，フラッシュランプ光一回の照射当りのGeの堆積膜厚はGeの一原子層厚さに飽和し，GeH_4分圧が高い程一原子層厚さに飽和する光照射繰り返し時間間隔は短い。この飽和特性は，吸着平衡状態において，表面原子密度に等しい数のGe水素化物が吸着すること，また，Ge水素化物の表面被覆速度がGeH_4分圧が高い程大きくなることを示している。このことから，GeH_4に対する表面吸着点密度は，表面原子密度にほぼ等しく，Ge水素化物が一分子層吸着している表面には，GeH_4の吸着は起こらないことを示唆している。得られたGe薄膜は(100)Si上で単結晶であるが，(111)Si上では非晶質である。また，走査トンネル顕微鏡での観察の結果，表面はもとのSi基板と同程度の平坦性を有しており，凹凸の発生は認められなかった。

4. SiH_4を用いた瞬時加熱CVD

基板温度390℃，SiH_4分圧300Paでフラッシュ光一回の照射当りのSi堆積膜厚は(100)Si上で約0.5Å，(111)上で約0.4Åであり，それぞれSiの約0.4原子層，約0.3原子層に相当する。希HF処理した後，形成したSi薄膜は非晶質であった[5)]。これは，大気中での表面再酸化などにより，高清浄表面が得られなかったことが原因と考えられる。そこで，反応炉内において，あらかじめ，SiH_4-H_2系の580℃での熱CVDにより，(100)Si上に400ÅのSi薄膜をエピタキシャル成長させ，(2×1)+(1×2)のダブルドメインの高清浄再配列表面を得た後，上記の瞬時加熱CVDを行った。その結果，その表面は二倍周期構造を示すRHEEDストリークが弱くなり，再配列がほとんど起こっていない1×1構造であることがわかった。このことから，低温高分圧条件では，フラッシュ光照射により現れた表面ダングリングボンドが速やかにSi水素化物で被覆されるために，再配列しない表面となることが考えられる。また，Si堆積膜厚が一原子層に達しない原因は，フラッシュ光照射を行っても，一部の表面H原子が脱離せずに残っているために，SiH_4が一分子層吸着できないものと考えられる。

5. 参考文献

1) J. Nishizawa et al., *J. Cryst. Growth*, **99**(1990)502.
2) Y. Takahashi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1989) 1826.
3) M. Sakuraba et al., *J. Cryst. Growth*, **115**(1991)79.
4) J. Murota et al., *J. Physique IV*, vol.1, Colloque C2 (1991)C2-803.
5) M. Sakuraba et al., *Extended Abstracts of the 1991 SSDM*, Yokohama, (1991)147.

特 2L05 # 放射光刺激脱離によるＳｉの原子層成長

ＮＴＴ　ＬＳＩ研究所　　赤沢方省，永瀬雅夫，宇理須恒雄*），内海裕一

Si atomic-layer epitaxial growth mediated by synchrotron radiation-stimulated hydrogen desorption

NTT LSI Laboratories　Housei Akazawa, Masao Nagase, Tsuneo Urisu, and Yuichi Utsumi

原子層成長（ＡＬＥ）はエピタキシャル成長を正確に制御する究極の結晶成長技術である．現実的な堆積速度を実現するには，反応ガスの急速なセルフリミット吸着と，表面の保護基を取り除く適当な反応の両方の条件が満足されていなければならない．レーザー照射や基板の通電加熱によるSi-ＡＬＥでは，表面保護基は熱脱離によって除去される．我々はジシラン吸着の後，表面水素原子を放射光刺激脱離させ，熱堆積が生じる温度以下での光ＡＬＥを実現した．この純粋な電子励起過程によって，放射光照射領域だけに選択的にSi結晶を成長させることが可能である．

実験は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のＢＬ１Ｃで行った．1-1000eVのエネルギー分布で100eVにピークを持つ白色光を，超高真空チャンバー中の試料表面に垂直方向から照射した．フォトン数とパワー密度は各々2.3×10^{16}photon/sec，5W/cm^{2}である．照射に伴う基板温度の上昇は照射部で30℃，周辺部で10℃であった．99.99%のジシランガスの暴露は，10^{-3}Torr台でパルスノズルにより行った．光ＡＬＥモードでのガス暴露と放射光照射のタイミングを図１に示す．放射光照射時の真空度は7×10^{-8}Torrで，この程度のジシラン背圧に対する光励起の影響は無視できる．試料基板にはGe(100)を用いた．成長したSiの膜厚測定は光学的手法によった．400-800nmの領域の反射率を測定して平均的なＳｉ膜厚を得た．１回の光ＡＬＥ成長はリング電流350mAから始めて250mAに終わり，約10時間を要した．

図２に290℃で光ＡＬＥ成長を行った時の放射光照射領域（ａ）と非照射領域（ｂ）からのRHEED像を示す．照射部においては，SiとGeの格子定数の違いによりSiが島状成長している．より低温になるとhaloのバックグラウンドは増大する傾向にあるが，200℃までスポットは観測された．非照射部においてはRHEED像はGe(100)の特徴を保存していて，dihydrideとmonohydrideが混在した表面に対応している．この試料を500℃に加熱すると，RHEED像はGe(100)-2×1表面と同一になったが，オージェ電子分光で表面の残存Si原子が検出され，1cycleの熱ＡＬＥが完了したことが確かめられた．

図３（ａ）は光ＡＬＥ成長速度の基板温度依存性である．350℃以下では非照射部には全く成長していない．これは表面を覆う水素の熱脱離速度がほぼゼロだからである．よって照射部における定原子層成長速度は，まさにセルフリミット吸着と，吸着水素の光刺激脱離による表面の再活性化によりもたらされている．350℃以上では，成長速度は照射部と非照射部両方において急速に増加している．この熱成長の開始はdihydrideからの水素分子の熱脱離に対応している．実際350-380℃でmonohydrideのみの吸着相へと変化した．図３（ｂ）のT_2=82secでは照射不足で，定原子層成長速度は図３（ａ）のときよりも小さいが，温度依存性の傾向は似ている．

図４（ａ）は光ＡＬＥ成長速度のガス暴露時間依存性である．成長速度は暴露時間に依らず0.24Å/cycleで一定であり，セルフリミット吸着が再確認された．５秒のジシラン暴露で水素の抜けた活性点を飽和させるのに十分である．図４（ｂ）は光ＡＬＥ成長速度の放射光照射時間依存性である．350℃においては，180secまで成長速度は一直線に増加し飽和している．180secまでの間で反応の量子収率は，１光子当り10^{-6}個のSi原子成長程度である．430℃では熱堆積が乗ってくるため，飽和傾向はあまり明瞭でない．以上の結果(図３，４)は，成長速度が基板温度，ガス暴露時間，放射光照射時間の３種類のパラメータ全てについて，一定になる領域が存在すること（但し，純粋な原子層成長では1.36Å/cycle）を示している．

次式に示す中低温部におけるSiの熱堆積の機構をもとに，光励起過程を議論すると便利である．

$$Si_2H_6(g) \rightarrow Si_2H_6(a) \rightarrow 2SiH_3(a) \rightarrow 2SiH_2(a)+2H(a) \rightarrow 2Si(a)$$

ここで(g)と(a)はそれぞれ気相，吸着相を表す．最後のステップ（水素の脱離）が律速段階である．光ＡＬＥの成長モードでは，ガスの排気時間内にSi_2H_6(g)とSi_2H_6(a)は消失する．真空紫外光による励起はSiH_x(a)(x=1-3)に対してのみ起こる．Siの内殻励起によるKnotek-Feibelman機構が働けば，H^+イオンの脱離が起こる．また２次電子による価電子励起によっても水素原子の脱離は起こり得る．

光反応の機構を正確に知るために，光ＣＶＤモード（光とガスの同時照射）による成長を試みた．図５（ａ）は光ＣＶＤ成長速度と熱成長速度の基板温度依存性である．熱成長のデータから得られる反応の活性化エネルギーはE_a=43kcal/molで，これは水素脱離に対応している．光ＣＶＤでの熱成長の開始はやはり350℃であり，成長速度の最小値は光ＡＬＥのときの定原子層成長速度よりも１桁以上大きい．明らかに単純な光刺激脱離以外の機構が働いている．ガスの存在下で放射光照射すると，SiH_x(a)だけでなくSi_2H_6(g)とSi_2H_6(a)もイオン化され分解する．$Si_2H_5^+$,SiH_3^+,SiH_2^+,SiH^+等の反応性に富むイオン種が生成して，これらによるSi網目構造の形成と，SiH_xからの水素引き抜き反応によって高い反応速度が得られていると考えられる．一方，純粋な光刺激脱離による成長速度の寄与分は，図５（ｂ）に示す光ＣＶＤの圧力依存性から求めることができる．圧力をゼロにする極限で，成長速度は漸近的に0.08Å/minに近づく．この値は図４（ｂ）に見られる基板温度350℃での成長率(0.24Å/180sec)に一致している．故に，10^{-5}Torr台以下の圧力下での光ＣＶＤは光ＡＬＥ類似である．すなわち表面は常にSiH_x(a)で飽和吸着されていて，SiH_x(a)の光励起だけが有効である．

最後に，定原子層成長速度(0.24Å/cycle)が1ML/cycleからかけ離れている理由を考察する．吸着するジシラン分子自身が持ち込む水素原子により，実効的な吸着サイト数が減少することはよく認識されている．実際，ジシランの暴露とAr^+レーザーの照射による熱ＡＬＥでは，0.4ML/cycleが報告されている．レーザー加熱によって水素は完全に脱離することを考慮すると，この0.4ML/cycleがジシランを用いるＡＬＥの成長速度の上限を与えると考えられる．我々の得た成長速度(0.2ML/cycle)は熱ＡＬＥの約半分であり，放射光刺激水素脱離は部分的にしかも吸着種選択的に起きていることが推測される．図４（ｂ）の430℃の結果から，ジシランが飽和吸着した表面には少なくとも0.6Åの膜厚相当のSiH_x(a)が存在することが分かるが，350℃ではそのうちの一部分しかSi膜の形成に寄与しないことは明らかである．この点をさらに確認するために，10^6Ｌの暴露でGe(100)表面を飽和吸着させ，これに放射光を照射して表面の変化をRHEEDでモニターした．1/2次のstreakは照射に伴い徐々に出現したが，500℃に加熱して得られるシャープなパターンは観測されなかった．このことは放射光刺激脱離はdihydrideには有効であるが，monohydrideは依然として表面に居座り，完全に水素の抜けた2×1清浄表面になるのを妨げていることを示唆している．以上の議論では水素原子だけが光刺激脱離すると仮定したが，SiH_x(a)それ自身が脱離する可能性もある．この場合はもちろんSi膜の堆積には寄与しない．

熱堆積の生じる温度以下で定原子層成長になる特徴は，ガスソースから超格子を作製するのに有用であり，同時に新しい結晶成長分野を切り開くものであると考えている．尚，本研究を進めるに当たり，高エネ研放射光のスタッフの方々のご協力が特に重要であったことを明記し，ここに感謝したいと思います．

＊）現分子科学研究所

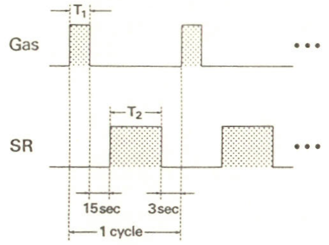


図１

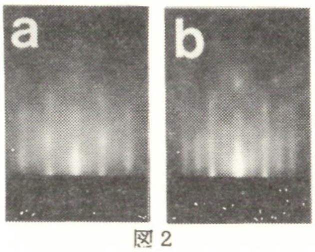


図２

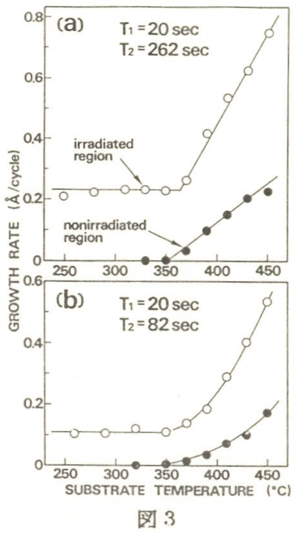


図３

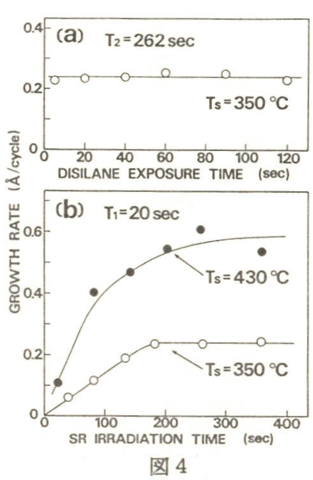


図４

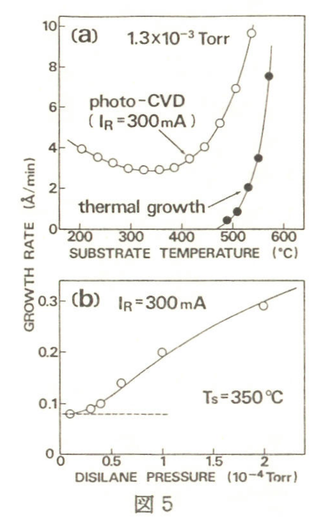


図５

特 2L07

ＳｉおよびＧｅの原子層エピタキシー

東京工業大学　工学部　今井　茂、山﨑　信也、飯塚　俊夫、杉浦　修、松村　正清

Atomic Layer Epitaxy of Si and Ge

S. Imai, S. Yamazaki, T. Iizuka, O. Sugiura, M. Matsumura (Tokyo Institute of Technology)

１．はじめに

Ⅳ族半導体の原子層エピタキシー（ＡＬＥ）は、清浄表面への単分子層吸着と清浄表面の回復の２つの過程からなる。清浄表面回復の手段としてH_2還元を利用する方法が東北大学の西澤等[1)]により報告されているが、Ｓｉ（１００）基板で８１５℃以上、Ｓｉ（１１１）基板で８９０℃以上とかなりの高温を必要とする。我々は、低温化のためH_2より活性な還元剤である原子状水素（Ｈ）を用いて、ＳｉおよびＧｅのＡＬＥを試み、その有効性を確認した。

２．ＳｉのＡＬＥ

原子状Ｈは白熱したタングステンフィラメントにH_2を照射することにより、容易に生成される。SiH_2Cl_2と原子状Ｈの交互供給によりＳｉ（１１１）基板に成膜を試みた。

基板温度６５０℃におけるH_2供給量、SiH_2Cl_2供給量に対する成長速度の依存性を調べた。低温にかかわらずいずれも１原子層／サイクル一定の領域が得られた。

次に、基板温度依存性を図１に示す。SiH_2Cl_2供給量が０．４５ｃｃ／サイクルの時、基板温度５４０℃から６５０℃の間で１原子層／サイクルとなり、ＡＬＥが実現した。低温領域では、ＨがＣｌを除去した後、Ｈ自身が基板表面を終端し成長速度を下げている[2)]と考えられる。高温領域では、自己停止機構が働かず成長速度は大きくなる。

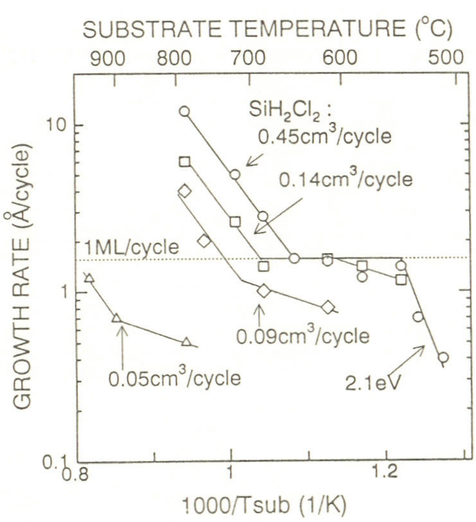


図１　Ｓｉ　ＡＬＥの基板温度依存性

SiH_2Cl_2ガス供給量が小さい時、高温領域の成長速度は小さくなりＡＬＥ上限温度は高くなる。しかし、$SiCl_x$単分子吸着が不十分なため、ＡＬＥ領域の成長速度も小さくなる。

ＲＨＥＥＤによる結晶性の評価の結果、いったん大気に晒した後ではあるが、スポットが観察され単結晶成長であることがわかった。

３．ＧｅのＡＬＥ

$GeH_2(CH_3)_2$と原子状Ｈの交互供給により、Ｇｅ（１００）基板上にＧｅのＡＬＥを試みた。基板温度３５０℃、４００℃で１原子層／サイクルの成長速度が得られた（図２）。

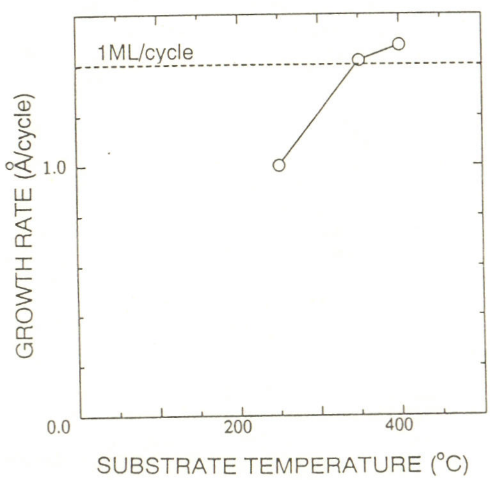


図２　Ｇｅ　ＡＬＥの基板温度依存性

５．まとめ

原子状Ｈを用いてＳｉのＡＬＥを行い、H_2を用いた場合より３００℃も低い５４０℃で１原子層／サイクルの成長速度を実現した。また、ＧｅのＡＬＥも行い、３５０℃で１原子層／サイクルの成長速度を得た。

原子状Ｈは、ＣｌやCH_3基だけでなく、ＦやC_2H_5基等半導体表面を終端する原子（または基）一般に対する低温還元除去に有効であろうと期待される。

参考文献

１）J. Nishizawa, K. Aoki, S. Suzuki and K. Kikuchi: J. Cryst. Growth 99(1990)502
２）S. Imai, S. Takagi, O. Sugiura and M. Matsumura: JJAP 30(1991)3646

2L09

希土類-鉄系窒化物超微粒子の合成と物性

(阪大工) ○泉　宏和、町田憲一、足立吟也

Synthesis and Property of the Ultrafine Particles in the Rare Earth and Iron System

H.Izumi, K.Machida, and G.Adachi (Osaka Univ.)

1．目的　一般に、径が100nm以下の粒子は超微粒子とよばれ、バルクの状態とは異なる物性を示す。融点及び焼結開始点の低下はその一例である。また、$Sm_2Fe_{17}N_x$(x～2.3)は、現在世界最強といわれる$Nd_2Fe_{14}B$系をしのぐ優れた磁気特性、すなわち$Nd_2Fe_{14}B$に比べ約160度高いキュリー温度 及びおよそ2倍の大きさを持つ異方性磁界、を有することから新たな硬質磁性材料として期待されている。そこで、本研究ではマトリックス単離法を用いてSm-Fe-N系超微粒子の合成を試み、その組成、性状等の特性を明らかにした。

2．方法　用いた装置の概略を図1に示す。ガラス製真空容器内のタングステンヒータ上に所定量のサマリウム（塊状）及び鉄（線状）をのせて排気後、容器を冷却しながらアンモニアを導入しマトリックスとした。ヒータを加熱して金属を蒸発させ、冷媒を除いてマトリックスを融解させた。排気によってアンモニアを除去し試料を得た。これらの試料についてXRD、SEM観察及び窒素酸素分析を行った。またヒータ上に金属を仕込まずアンモニアをマトリックスとし、Sm_2Fe_{17}合金を加熱したヒータ上に落下させ、フラッシュ蒸発させることも行った。

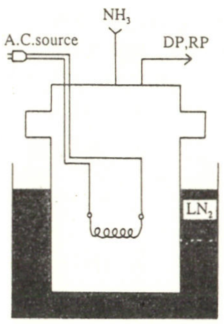


図1　装置の概略

3．結果　サマリウムと鉄をモル比1：3で仕込んだ場合の試料のSEM写真を図2に示す。粒子間で凝集が起こっているが、個々の粒子の径は数十nmである。サマリウムと鉄の仕込み比を変化させたところ、いずれの試料も黒色粉末として得られたが、サマリウムのみの試料は、空気にさらすとすみやかに白色に変化した。また、XRDパターンでは、全ての試料でピークが現れず、アモルファス化していることが明らかとなった。窒素の分析から、サマリウムを含む試料では鉄だけを含む試料に比べて窒素含有量が多く、アンモニアによってサマリウムが窒化されていることが考えられる。しかし、サマリウムと鉄が別々に蒸発するため、得られる超微粒子の組成にばらつきがあると考えられる。

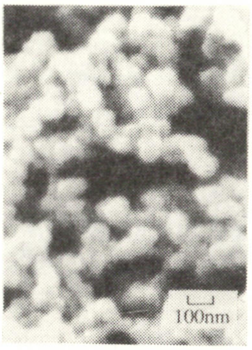


図2　Sm-Fe超微粒子のSEM写真

次に均一な組成の試料を得るために、フラッシュ蒸発を行った。その結果、この試料でも上記の試料と同程度の径を持つ粒子が得られ、XRDパターンからアモルファスであることが明らかとなった。

2L10

制御されたテーパー状微細孔構造を有する金属薄膜の作成

（東京都立大工）○益田秀樹，西尾和之，馬場宣良

Fabrication of Textured Metal Films with Tapered Micropores

Hideki MASUDA, Kazuyuki NISHIO, Nobuyoshi BABA (Tokyo Metropolitan Univ.)

1.はじめに　電気化学的な手法をベースにサブミクロン～ナノメータースケールの微細構造を形成する試みとして，我々は，陽極酸化アルミナを母型とし，ネガ・ポジ二段プロセスによりポーラス構造を再現する手法について検討を行ってきた[1]．陽極酸化アルミナの特徴の一つに電解浴組成，電解条件により幾何学構造を制御可能な点が上げられるが，本報告では孔径が深さ方向に変化する陽極酸化アルミナを作成し，これを母型にテーパー状細孔が規則的に配列した金属ポーラス薄膜の作成を行った結果を示す．

2.実験　母型とする陽極酸化アルミナの細孔形状制御は，以下の２通りの方法によった．a)シュウ酸浴中100V，4min化成をおこなったのち，皮膜を10wt%リン酸中で60minポアーワイドニング処理をおこない，その後，再びシュウ酸浴中で再化成を行い孔径が２段階に変化した細孔を得た．b)シュウ酸浴中60Vで化成を行ったのち，電解浴をリン酸に替えさらに200V化成することにより細孔径が２段階に変化した細孔を得た．

これらの皮膜をベースに既報と同様のネガ・ポジ２段階プロセスにより母型と同一の幾何学構造を有する金属ポーラス薄膜を得た．得られた薄膜は，走査電顕を用いた観察により評価を加えた．

3.結果・考察　図1にテーパー状細孔を有する陽極酸化アルミナ，図2にそれを母型に作成した金属（Ni）ポーラス薄膜の走査電顕写真を示す．図1の構造はリン酸浴中でのポアーワイドニング処理を加えることにより得られたものであるが，細孔径が100nmから35nmと1/3に変化していることがわかる．これをもとに作成された金属ポーラス薄膜（図2）も母型とほぼ同一の幾何学形状を有していることが確認された．

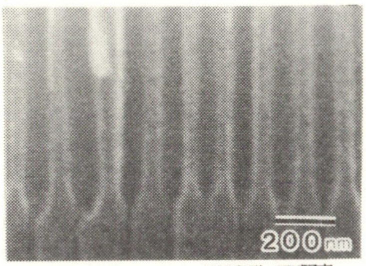


図1 陽極酸化アルミナ（破断面）SEM写真
0.5wt%シュウ酸，100V，2段階電解

実験条件b)の化成電圧を変化させる方式では，孔径変化比120nm／20nm（6/1）とa)の方式に比較し大きな孔径変化比が得られたが，化成電圧の変化に対応したセルサイズ変化にともない細孔形状の歪みが観察された．

作成された形状制御ポーラス構造は，酵素等の分子取り込み機能を有する電極[2]，あるいは，極微細孔を利用した光ビーム用アパーチャー等への応用が期待できる．

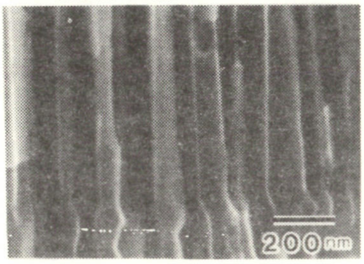


図2 金属ポーラス薄膜（Ni:破断面）SEM写真

1)益田ほか，Chem. Lett., 1990, 621. 2)電化第59回大会 p.32 (1992).

2L11

アルコキシドを用いたゾル-ゲル法によるアンチモン酸陽イオン交換膜の作成

(昭和薬大薬, 山梨大工*, 横国大工**) ○鈴木康彦, 小暮誠, 佐藤利夫, 神崎愷, 田中龍夫, 鈴木喬*, 大矢晴彦**

Preparation of inorganic cation-exchange membrane by sol-gel method using Antimony Triethoxide

○Y. Suzuki, M. Kogure, T. Sato, Y. Kanzaki, T. Tatsuo, T. Suzuki*, H. Ohya**(Showa College of Pharmaceutical Science, Yamanashi Univ.*, Yokohama Nat. Univ**)

1. 近年、イオン交換膜には、その使用分野の拡大により、安価で熱的·化学的に安定なものが求められてきている。無機物質は一般に有機物質に比べ安定性が高く、無機物質のみを原料としてイオン交換膜を作製することは有意である。そこでゾル-ゲル法により、アンチモントリエトキシドを原料として、シリカをバインダーとした無機陽イオン交換膜の作製を試みた。今回は、その製膜の結果と電気化学的な特性の測定結果を報告する。

2. $Si(OC_2H_5)_4$を表1の割合で、n-C_4H_9OH, CH_3COOHと混合し、65℃, 4日間、熟成させた(A液)。他方、$Sb(OC_2H_5)_3$を同じく表1の割合で、n-C_4H_9OH, CH_3COOHと混合した(B液)。次に、A液とB液とを混合し、1時間静置させコーティング液とした。このコーティング液に多孔質アルミナ基板(日本ガイシ提供)を15分間浸漬し、100℃, 40分, 15~20 mmHgで乾燥させた後、O_2ガスを流しながら300℃, 1時間焼結をおこなった。ここまでの操作で得られた膜の表面に存在するアンチモンは、XRDによりイオン交換能のないSb_2O_3であった。そこで、この操作を2回繰り返した後、アンチモンをイオン交換能のある5価に酸化するため、得られた膜をH_2O_2蒸気中で10時間反応させた。得られた膜の陽イオンの輸率は、HClとNaCl水溶液 のそれぞれの濃淡電池の起電力を測定することによって、H^+, Na^+の静的輸率として求た。抵抗は1KHzの交流法及び直流4端子法により、0.1mol/lのHCl, NaCl水溶液中でそれぞれ測定した。また得られた膜について、XRD, EPMAによる測定、SEMによる観察もおこなった。

3. 最終的に得られた膜のSEMによる膜面の観察から、多孔質アルミナ基板の孔はほとんど埋っており、断面の観察では、表面から20~30μmの深部までコーティング液が浸透しているのが確認された。またXRDによる測定からH_2O_2処理前に確認されていた膜中のSb_2O_3のピークは消失していた。しかしEPMAの測定から、膜面でのSbの存在は確認された。また 得られた膜の陽イオンの輸率は、H^+, Na^+共に0.7~0.8であった。膜抵抗はHClでは交流法, 直流4端子法共に、基板を含めた値で27~35Ωであり、市販の有機膜と比べかなり高い値であった。NaClについても市販の有機膜と比べかなり高い抵抗値を示めした。

	Asol	Bsol	Total	Total濃度
$Si(OC_2H_5)_4$	1.0	——	5.0	1mol/l
$SB(OC_2H_5)_3$	——	1.0	1.0	0.2mol/l
n-C_4H_9OH	4.4	5.5	27.5	——
CH_3COOH	2.0	10	20	4mol/l

表1 コーティング液の組成(ブタノールを溶媒とした)

2L12

金属超微粒子分散ゾルゲルガラス薄膜の合成と機能性色素との複合化

(九大総理工) ○大瀧 倫卓、大嶋 仁英、江口 浩一、荒井 弘通

Preparation of Sol-Gel Glass Thin Films Embodying Ultrafine Metal Particles and Functional Dyes

○M. Ohtaki, Y. Ohshima, K. Eguchi, and H. Arai (Kyushu Univ.)

1. 目的 半導体や金属の超微粒子は量子サイズ効果による特異な性質を示すが、粒径制御と狭い粒径分布が重要であり、温和な条件下でマトリックス中に高分散することが望まれる。液相での光還元で金および白金の超微粒子を常温で調製し、これらを高濃度で分散したゾルゲルガラス薄膜を合成した。還元条件で粒子サイズを制御するとともに、シアニン系などの機能性色素との複合化を検討した。

2. 方法 $HAuCl_4$またはK_2PtCl_4とpoly(N-vinyl-2-pyrrolidone)またはpoly(methyl vinyl ether)をエタノールまたは水-エタノール混合溶媒に溶解し、Pyrex製シュレンク管中で500Wキセノン灯を用いて光照射した。得られた超微粒子分散液を$Ti(OR)_4$ ($R=i$-C_3H_7, n-C_4H_9)または$Si(OC_2H_5)_4$の加水分解時に加えて均一なゾルを調製し、製膜した。

3. 結果 金超微粒子調製時の溶媒組成に対する粒径分布の変化を図1に示す。溶媒中のエタノール含率が増大すると、金超微粒子の粒径は10%エタノール中での17.5nmから大きく減少するとともにプラズモン吸収ピークが長波長側に移動し、90%エタノール中では極めて分布の狭い平均粒径2.8nmの金超微粒子が得られた。白金超微粒子には溶媒依存性はあまり見られず、50%エタノール中で平均粒径1.8nmが得られた。これらの超微粒子分散液を5倍に濃縮してからチタニアまたはシリカゾルと混合し、ディップコーティングでガラス基板上に製膜した。3回のコーティングで膜厚6~10μmのガラス薄膜が得られ、TEM観察から、金属超微粒子は高い粒子濃度においても薄膜内に均一に分散しており、粒子の凝集や成長は認められないことがわかった。図2に示すように、金超微粒子のプラズモン吸収ピークを反映して吸収極大を530~620nmの範囲に持ち、500~1000 cm^{-1}の吸光係数を示す種々の金超微粒子分散チタニアガラス薄膜が得られた。金超微粒子分散液にシアニン系色素の1,1'-diethyl-2,2'-cyanine iodideを加えて、超微粒子と色素を複合分散したチタニア薄膜を作成した。色素単独のエタノール溶液は1×10^{-4}Mの濃度でも525nmと492nmの単量体吸収ピークのみを示すが、蛍光励起スペクトルには会合体によると考えられるピークが460nm付近に観測される。しかし、複合分散チタニア薄膜では約100倍の色素濃度でも単量体の励起ピークのみが現われ、蛍光強度もはるかに大きいことから、色素分子は金超微粒子と同様に高濃度でも個別に分散していると考えられる。本法では超微粒子調製と薄膜作製の条件を独立に制御でき、全行程を常温で行なえるため、温和な条件で調製した超微粒子の特性を損なうことなくガラス薄膜中に高分散できることがわかった。

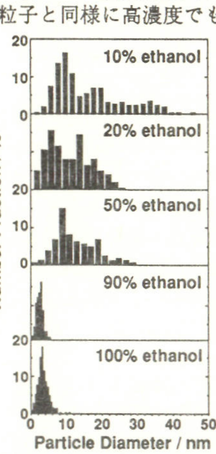


Fig. 1. Size distributions of Au ultrafine particles prepared by photoreduction in various ethanolic solvents.

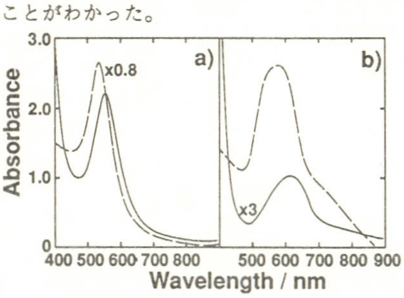


Fig. 2. Optical absorption spectra of titania glass thin films embodying Au ultrafine particles preprared in a) 50% and b)100% ethanol. The spectra of the starting dispersions are also shown as the broken lines.

2L17

プルシャンブルー/アニリン誘導体重合膜の多色調表現ＥＣＤ

（山口大学工学部）　○矢野　潤，甲斐清治，小倉興太郎

Prussian Blue / Poly(aniline derivatives) Composite Film as Multicolor-Expressible ECD

Jun Yano, Seiji Kai and Kotaro Ogura (Faculty of Engineering, Yamaguchi University)

１．目的　　もし導電性高分子膜と無機ＥＣＤ薄膜を互いに積層化すれば，両者の長所（多色調表現，高速色調変化，高耐久性など)がハイブリッド化したＥＣＤが得られる可能性がある．さらにこの場合，両者の色調変化の駆動電圧が異なれば少端子で多色調表現できるＥＣＤが得られると期待される．そこでここでは無機薄膜としてプルシャンブルー(PB)膜を，導電性高分子膜としてポリ(o-フェニレンジアミン)(PoPD)膜を用い，互いに積層化した膜のＥＣＤ特性について検討する．

２．実験　　PB膜電極の作製は既報[1]に従った．PB/PoPD積層膜電極はPB膜電極を用い，電位走査法で電解することにより得た．電解溶液：50mM(1M＝1mol dm^{-3}) o-フェニレンジアミン＋0.5M $KHSO_4$ + 1.0M H_2SO_4，電位範囲：0.2 ～ 1.0 V vs. SCE，走査速度：100 mV s^{-1}．膜の吸収スペクトルを測定する場合，動作極は透明電極を参照電極には銀/塩化銀電極(Ag/AgCl)を用いた．その他の電気化学的測定は，動作極に白金線電極，参照電極に飽和カロメル電極(SCE)を使用した． o-フェニレンジアミンは市販の特級品を蒸留水より再結晶してから用いた．

３．結果　　PB/PoPD積層膜自身のサイクリックボルタンモグラムをFig.1に示す．0 V付近のレドックスピーク対はPoPD膜，0.2 V付近のそれはPB膜に起因するものである．PB/PoPD積層膜の各電位における吸収スペクトルをFig.2に示す． -0.2 Vにおいては，可視部にほとんど吸収が見られない（PoPD膜：還元状態，PB膜:還元状態）． 0.1 Vでは，積層膜はPoPD膜に特徴づけられる橙色を呈す(PoPD膜：酸化状態，PB膜:還元状態)． 保持電位を0.4 Vにすると，積層膜は PB膜の青色とPoPD膜の橙色の合成色である赤紫色を示す（PoPD膜：酸化状態，PB膜：還元状態）． したがってこの積層膜は構成する個々の膜のエレクトロクロミズムの加成性を示す．

PB膜に-0.2－0.4 V，1Hzの方形波パルスを与え着色・脱色を繰り返したとき，約 10^4回以降PB膜は脱色せず青色のままであった(サイクル寿命：10^4)．しかしながらPB/PoPD積層膜のサイクル寿命は約10^5にまで向上した．なおPB/PoPD積層膜の着色の応答時間は約1s,脱色の応答時間は約1.5sであった．

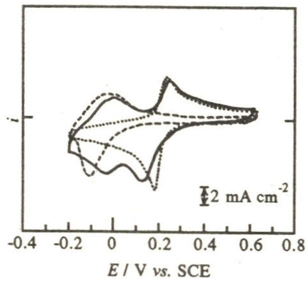


Fig.1 Cyclic voltammograms showing the redox activity of a Prussian Blue (PB) film (--------), a poly(o-phenylenediamine) (PoPD) film (-----) and a PB / PoPD composite film (——). Solution: 0.1M KCl + 0.1M HCl. dE/dt =0.1V s^{-1}.

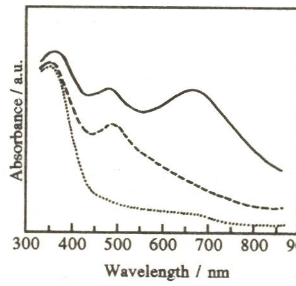


Fig.2 Absorption spectra of the PB / PoPD composite film polarized at -0.2 (--------), 0 (-----) and 0.4 (——) V (vs. Ag/AgCl). Solution: 0.1M KCl + 0.1 M HCl.

1) K. Itaya et al., J. Am. Chem. Soc., 104, 3751 (1982).

2L18

RuO_2－TiO_2超微粒子の合成とその物性

（信州大学繊維学部）　○高須芳雄・庄司　茂・西村勝憲・尾之上聡・亀山浩一・矢彦沢清允

Preparation and Characterization of Ultrafine RuO_2-TiO_2 Oxide Particles

Y. Takasu, S. Shohji, K. Nishimura, S. Onoue, K. Kameyama, and K. Yahikozawa (Shinshu Univ.)

１．緒　言

食塩電解プロセスに使用されている DSA電極は、Ti基体の上に貴金属塩溶液を塗布し、それを乾燥後に熱分解して調製された酸化物被覆電極であり、典型的な組成は RuO_2-IrO_2-TiO_2/Tiであると言われている。 しかしながら、DSA電極の構造や表面組成には不明な点が多く、性能の一層の向上や他の電解プロセスへの適用をはかるには、固溶体組成の限界、偏析の実態、あるいはミクロ構造等々を解明するとともに、より表面積が大きく触媒活性点の多い電極を作製しなければならない。

本研究では、この二元系複合酸化物の超微粒子を作成することを試み、ゾル－ゲル法によりそれが可能であることを見出した。加えて本法により調製した複合酸化物の電極特性も調べた。

２．実験方法

TiO_2の調製：$Ti(OC_2H_5)_4$のエタノール溶液と水のエタノール溶液とを混合することにより生じた沈殿を焼成して得た。

RuO_2の調製：まず、$RuCl_3$のエタノール溶液とC_2H_5ONaのエタノール溶液とを混合した溶液を還流して$Ru(OC_2H_5)_3$となし、次に、これに 25%アンモニア水のエタノール溶液を加え、撹拌しながら 30%過酸化水素水を加えて生じた沈殿物を、3%過酸化水素水で洗浄して得た。

TiO_2-RuO_2系酸化物の調製：$Ru(OC_2H_5)_3$のエタノール溶液に $Ti(OC_2H_5)_4$のエタノール溶液を加え、アンモニアによる加水分解により得た。

組成分析にはICP，EPMAならびにXPS、構造解析には 粉末XRD (CuK_α)、形状観察にはSEMをそれぞれ適用した。

３．実験結果と考察

沈殿試料を100 ℃にて乾燥したものを酸に溶解してICP分析したところ、表１の結果を得た。仕込み組成と沈殿物の組成がよく合致しており、本手法により任意の組成の TiO_2-RuO_2系酸化物の調製が可能であることが判明した。なお、EPMA分析によると、不純物としてのNaおよびClは僅少であった。 沈殿物のSEM写真から判断すると、典型的なものは、粒子径が約0.2 μmの超微粒子となっていた 。沈殿試料を100 ℃にて乾燥したものは、いずれも非晶質であった。 TiO_2(100%)は450 ℃で焼成してもアナターゼ型の酸化物で、RuO_2(100%)は300 ℃，2 hでの焼成ではは金属状のRuであったが、 450 ℃，2 hでの酸化処理によりRuO_2とRuとの混合物となった。TiO_2-RuO_2複合系では、450 ℃，2 hで酸化処理したものは 全てルチル型構造の複合酸化物で、80%RuO_2と60%RuO_2組成のもは固溶しているが、 40%RuO_2と20%RuO_2組成のものは完全には固溶していないと考えられる。

表１　RuO_2-TiO_2系複合酸化物超微粒子の組成 (by ICP)

仕込み組成 (%Ru)	沈殿物組成 (%Ru)	仕込み組成 (%Ru)	沈殿物組成 (%Ru)
80	79	40	37
60	57	20	17

2L19 **二酸化チタン薄膜による有機塩素化合物の光触媒分解**

（横浜国大環境研・日本無機*）　○村林眞行、伊藤公紀、鈴木誠一、増田竜司*、高橋　渉*、川島孝一*

Photocatalytic Degradation of Organic Chlorocompounds with TiO_2 Thin Films

Masayuki Murabayashi, Kiminori Itoh, Seiichi Suzuki, Ryuji Masuda*, Wataru Takahashi*, Koichi Kawashima*
(Inst. Environ. Sci. Technol. Yokohama National Univ., Nippon Muki Co., Ltd.*)

1．目的　粉末状の二酸化チタン（アナターゼ型）を光触媒として、有機塩素化合物等を分解、無害化する研究が長期にわたって行われてきた[1,2]。その結果、水中に存在する汚染物質の濃度が余り高くない限り、二酸化チタンと紫外線を用いて、かなりの効率で分解反応が進行することが確かめられてきた。しかしながら、粉末状の光触媒を用いた場合、反応後に光触媒を水から分離しなければならない点が、実用化の大きな障害となっている。我々は、グラスファイバーの布の表面に、二酸化チタンをコーティングし、これを光触媒として、クロロフォルムの分解を行った。

2．実験方法　グラスファイバー布は幅55mm、厚さ0.9mm、長さ110mmのものを用いた。二酸化チタンはチタンイソプロポキシドのメタノール溶液からゾルゲル法により担持し、500℃で5時間焼成して、グラスファイバー表面にコーティングした。試料水は、再蒸留水中にクロロフォルムを150～200mg/l溶解したものを使用した。反応槽は、当初は、透明石英管にTiO_2コーティンググラスファイバー布をカラム状に詰め、この中に試料水をポンプにより循環させたが、ブランク実験でのクロロフォルムの蒸発による減少が著しかったので、新たに Fig.1のようなバッチ式の反応槽を採用した。ＵＶ照射はブラックライト蛍光灯（20W）８本により行った。試料の分析は、クロロフォルムをガスクロマトグラフにより、生成するHClを塩素イオン電極とｐＨガラス電極により行った。

3．結果　グラスファイバー被覆二酸化チタンと同じ条件で作製した二酸化チタン粉末のＸ線回折結果によると、TiO_2の主成分はアナターゼであった。また、グラスファイバー繊維表面のTiO_2の状態は、ＥＰＭＡによると、１本１本のグラスファイバー表面を被覆する形で生成していた。そして、グラスファイバー布に触れてもTiO_2の粉末が付着してくるようなこともなく、また、水を循環させても剥離することがなく、堅牢な状態であった。この触媒を用いてクロロフォルムの分解反応を行ったところ、Fig.2の結果を得た。図から明らかなように、触媒中のTiO_2被覆量が多い方が分解反応の速度が大きかった。この傾向はカラム型の反応槽を用いた場合にも見られた。

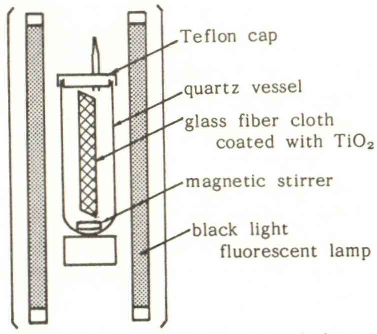


Fig. 1 Schematic illustration of the batch reactor

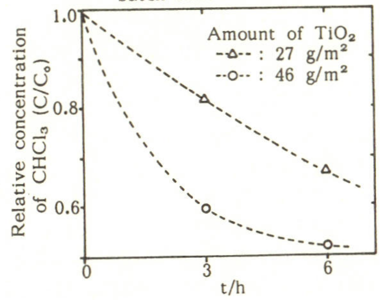


Fig. 2 Change of the concentration of $CHCl_3$ with time in the batch reactor

1)D.F.Olliis Environ. Sci. Technol., 19 (6) 480 (1985).
2)M.Murabayashi, K.Itoh, Y.Ohya, K.Kamata, DENKI KAGAKU, 57 (12) 1221 (1991).

2L20 **ナフタロシアニン薄膜の不純物準位と整流特性**

（都立大工，関東学院大工）志村美知子，奥村次徳，山崎將，志村幸雄

Impurity Levels and Rectifying Property of Naphthalocyanine Thin Films

Michiko Shimura, Tsugunori Okumura, Masashi Yamazaki, Yukio Shimura (Tokyo Metropolitan Univ. and Kantogakuin Univ.)

1.　ナフタロシアニン／金属接合の整流挙動は顕著な経時変化をもって劣化し、一般には光電変換素子として用いることがむずかしい。これは金属極の酸化によると推定されたが、ナフタロシアニン薄膜の変化についても検討してみる必要がある。そこでMNcのバンドギャップおよび不純物準位を決定するものとして分子配向および吸着物質の効果を検討した。

2.　ナフタロシアニン（CoNc, NiNc, MgNc）の薄膜化は、10^{-5} torr以下の真空度において抵抗加熱蒸着によって行なった。基板は KCl(100), p-Si(100)wafer、およびガラス板で、加熱により種々の温度に設定した。KCl(100)はへき開によって得た新しい面をそのまま用い、p-Si(100) waferはisotropic etching法（ 1-NH_4OH:1-H_2O_2:4-H_2O 20 min浸漬 →沸騰1-HCl:1-H_2O_2:4-H_2O 10 min浸漬 → 1 % HF 30 sec 浸漬 →｛超純水 洗浄→沸騰水 30 sec 浸漬 →超純水 洗浄｝x 10 回 →1% HF 30 sec 浸漬 → 超純水 洗浄 → 乾燥 N_2 吹き付け）によって清浄化した面を用いた。　抵抗測定は、MNc薄膜上に１対の平行なAu 電極を取り付けた後、真空セル（10^{-2} torr）内で種々の温度についてエレクトロメータにより測定した。なお蒸着後大気中に取り出さずに「その場測定」する際には、予め基板のKCl(100)結晶の両端にAu電極を取り付けておき、MNc蒸着後10^{-5} torr以下の真空度に保持したまま種々の温度について抵抗測定を行なった。

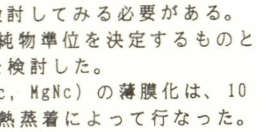


Fig.1　(a)　(b)
Electron diffraction patterns of CoNc films sublimed on KCl(100) heated at 80℃ (a) and R.T.(b).

3.　Fig.1は、基板 KCl(100)上に蒸着したCoNc薄膜の電子線回折結果を示している。基板を加熱しない場合はamorphousとなるが、約80℃に加熱すると 結晶化が起きてCoNcの分子径に相当する14 Åの回折像が現れている。しかしガラスを基板とした場合は80℃でもamorphousのままである。結晶化によってCoNc薄膜の吸収極大波長は変化し、バンドギャップの幅がわずかに変化する（1.77 eV → 1.71 eV ）ことが認められた。　CoNc薄膜におけるキャリヤー生成の活性化エネルギーをFig.2(a)の抵抗の温度依存性より求めると、ヒステリシスがあるが、バンドギャップより小さいものであり（0.288 eVまたは0.49 eV）不純物準位のイオン化エネルギーに相当する値が求められた。NiNc薄膜の場合はFig.2(b)のようになった。不純物準位についてはさらに検討が必要である。

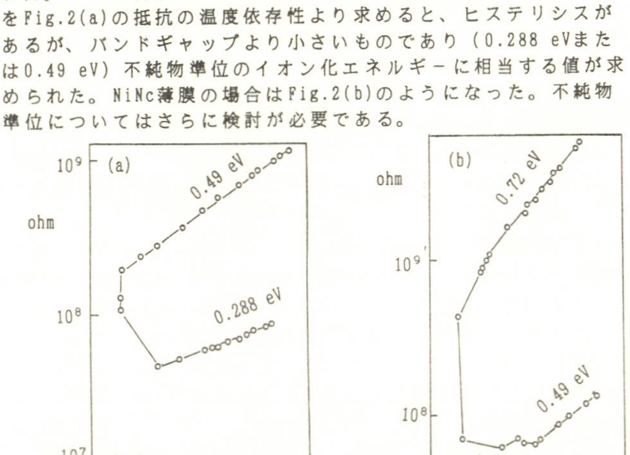


Fig.2 Temperature dependence of film resistance of CoNc (a) and NiNc(b).

2L21

電着法によるＢｉ－Ｔｅ系合金薄膜作製条件の検討（II）

（中部大・工）　○高橋　誠、荻野孝行、古田　慎作

Preparation of Bi-Te Alloy Thin Films by Electrodeposition

M.Takahashi,K.Ogino,S.Furuta　(Chubu Univ.)

１．序　　ＢｉＴｅやBi_2Te_3などのＢｉ－Ｔｅ系合金は、熱電発電や熱電冷却機の素子材料や光メモリ記録媒体としての特性が優れているため、その成膜方法や素子作製法などについて盛んに検討が行われている。我々は'９２年電化春季大会において、Bi_2Te_3合金薄膜を定電位電着法で合成できることを、また電着溶液の組成制御により膜の組成を制御できることを報告した[1]。今回は、電着法によるBi_2Te_3薄膜作製条件の最適化を目的として、電着条件と膜生成物および膜の電気的特性との関係を測定したので報告する。

２．実験　　Ｂｉ－Ｔｅ合金薄膜は硝酸酸性水溶液中TeO_2濃度 1.5×10^{-3}mol/l 一定下、$Bi(NO_3)_3$濃度を種々変化させ、ポテンショスタット（北斗電工㈱ＨＡ－２１１）を用いて定電位下で作製した。電着に用いたセルは３極２室型セルで、対極に白金電極、また参照極に銀・塩化銀電極を用いた。電解液の調整にはMilliQ純水精製機で精製した純水を、また電着基板にはＴｉ板を用いた。なお、生成物の同定には粉末Ｘ線回折装置を、膜厚測定には表面粗さ計を、また、膜の比抵抗測定には直流四端子法を用いた。

３．結果　図１は電着電位-0.25Ｖ vs. Ag/AgClでBi^{3+}イオン濃度とTeO_2濃度の比が２：５の電着溶液から作製した薄膜の電着電気量と膜厚との関係を示すものである。この結果から膜厚は電着電気量に比例することが分かる。また、薄膜の密度がBi_2Te_3のそれ（d=7.88 g/cm³）と同じであると仮定し、Bi_2Te_3生成反応が１８電子反応とすると電着の電流効率はほぼ１００％であった。図２は電着電位-0.25 Ｖで作製したas grown薄膜の電気伝導度と電着溶液中のBi^{3+}イオン濃度との関係である。この結果から、電着溶液中のBi^{3+}イオン濃度が増加するにしたがって、膜の電気伝導度は増大し、Bi^{3+}イオン濃度 1.5×10^{-3} mol/l で電気伝導度は最大となり、その後Bi^{3+}イオン濃度の増加と共に電気伝導度は減少した。また、電気伝導度が最大値をとる条件で作製した薄膜はＸ線回折の測定からBi_2Te_3薄膜であることが確認され、この電気伝導度の値は報告されているBi_2Te_3のそれと良い一致を示した。

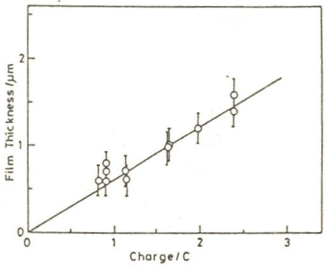


図１．膜厚の電着電気量依存性

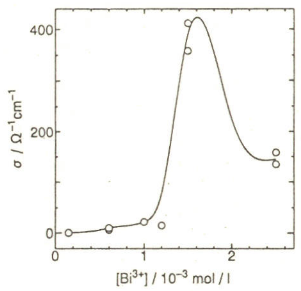


図２．as grown薄膜の導電率のBi^{3+}濃度依存性

１）高橋　誠　ほか、電気化学協会第５９回大会講演要旨集、ｐ９５（１９９２）

2L22

電着法によるＰｂＳ薄膜作製条件の検討

（中部大・工）　高橋　誠、篠田智次、○古田　慎作

Preparation of PbS Thin Films by Electrodeposition

M.Takahashi,T.ShinodaK,S.Furuta　(Chubu Univ.)

１．序　　ＰｂＳをはじめとするＰｂカルコゲナイド化合物は、熱電発電や熱電冷却機の素子材料や赤外線センサーやＰｂイオンセンサーとしての特性が優れているため、その成膜方法や素子作製法などについて盛んに検討が行われている。しかし、これら物質の薄膜作製法に関しては主に化学輸送法や真空蒸着法が検討されているだけで、電着液の組成や電着電位を制御するだけで任意の組成を持つ薄膜を容易に作製できるといった特徴をもつ定電位電着法については殆ど検討されていない。我々は電着法によるＣｄＴｅ半導体薄膜やBi_2Te_3薄膜の作製条件と膜組成および膜特性との関係について検討を行ってきた。[1]今回、我々は定電位電着法によるＰｂＳ薄膜の作製を目的とし、膜生成物および膜組成と電着溶液組成等との関係について検討した結果を報告する。

２．実験　　ＰｂＳ薄膜はｐＨ＝３の硝酸酸性水溶液中、チオ硫酸ナトリウム（$Na_2S_2O_3$）濃度 と硝酸鉛（$PbNO_3$）濃度を種々変化させ、ポテンショスタットを用いて定電位下で作製した。電着に用いたセルは３極２室型セルで、対極に白金電極、また参照極に銀・塩化銀電極を用いた。電解液の調整にはMilliQ純水精製機で精製した純水を、また電着基板にはＴｉ板およびＡｕ板を用いた。なお、生成物の同定には粉末Ｘ線回折装置をまた、組成分析および結合状態の測定にはＸＰＳを用いた。

３．結果　　今回ＰｂＳ薄膜の作製に用いたチオ硫酸イオンと鉛イオンの系では、これらのイオンが溶液中で会合し白色で難溶性のチオ硫酸塩を形成し、その溶解度積は約4×10^{-7}であるとと報告されている。このことから、我々は電着溶液中で難溶性のチオ硫酸塩の形成が無視できる濃度条件の検討を行った。その結果、溶液中のチオ硫酸イオン濃度と鉛イオン濃度の積が1.0×10^{-6}ｍｏｌ²／ｌ²以下では難溶性塩の生成が無視できることが溶液の吸光度測定から確認され、ＰｂＳの成膜は全てこの濃度条件を満たすイオン濃度で行った。図１は電着電位-0.60Ｖ vs. Ag/AgClで溶液中のPb^{2+}イオン濃度と$S_2O_3^{2-}$イオン濃度がそれぞれ1.0×10^{-3}ｍｏｌ／ｌの条件で作製した薄膜のＸ線回折パターンである。これからこの条件で作製した薄膜では2θ＝26.08,30.16,43.12,51.04,53.44,62.96,および68.96に、それぞれＰｂＳの(111),(200),(220),(311),(222),(400)および(331)面による回折線ピークが観測され、電着法によってＰｂＳ薄膜が作製できることが確認された。また、電着電位-0.60Ｖ vs. Ag/AgCl,電着溶液中のPb^{2+}イオン濃度1.0×10^{-3}mol/l一定下、$S_2O_3^{2-}$濃度を変化させて成膜を行うと、膜中のＰｂとＳの濃度比を連続的に変化させれることが、ＸＰＳの測定から確認された。

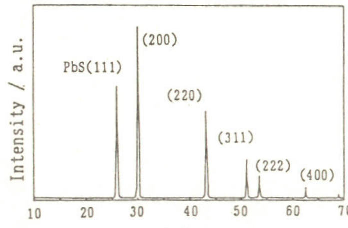


図１．電着法によって作製したＰｂＳ薄膜のＸ線回折パターン

1)M.Takahashi,K.Uosaki et al,J.Appl.Phys.,60,2046('86)

2L23　銅の耐酸化性およびクリープ特性に及ぼす添加元素の影響

小林史朗，飯島活己，栗山光男，伊藤雅彦，○藤井和美，大中紀之（日立製作所　日立研究所）

Effect of Alloying Elements on Oxidation Resistance and Creep Characteristics of Cupper

Shiro Kobayasi, Katumi Iijima, Mituo Kuriyama, Masahiko Itoh, ○Kazumi Fujii, Noriyuki Ohnaka
(Hitachi Reserch Laboratory, Hitachi Ltd.)

【はじめに】

Ａｌ合金に比べ比抵抗が低く，耐マイグレーション性が高いＣｕがＬＳＩの次世代配線材料として注目されている。しかしＣｕはＡｌ合金に比べ耐食・耐酸化性に劣るので，Ｃｕ配線の実用化には耐酸化性等の向上を図らなければならない。耐酸化性を向上させる方法の１つとして合金化が考えられる。しかし，合金化により耐マイグレーション性が影響を受ける可能性もある。そこで本報告では，Ｃｕの耐酸化性およびストレスマイグレーションに現象が類似しているクリープ特性に及ぼす添加元素の影響について検討した。

【実験方法】

添加元素は耐酸化性および耐マイグレーション性の向上の観点から選定した。すなわち，ＣｕにＡｇ，Ａℓ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｚｎ，Ｚｒのいずれか１種類の元素を1wt％添加した６種類のＣｕ合金について試験した。酸化試験は，りん酸中で電解研磨した試料を１８０℃大気中あるいは酸素プラズマ中に所定の時間曝し，酸化皮膜厚さをカソード還元法により求めた。クリープ特性は，クリープ破断強度を測定することから評価した。すなわち，１２０℃大気中において荷重応力　５～２０ $kg{\cdot}mm^{-2}$ でクリープ試験し破断時間を測定した。

【実験結果】

図１は，１８０℃大気中におけるＣｕおよびＣｕ合金の酸化膜厚の経時変化を示したものである。１８０℃大気中においてはＣｕ合金の酸化はいずれも放物線則に従うことがわかった。図２は，酸素プラズマ（高周波出力１００Ｗ，酸素分圧　0.5～0.6 Torr）におけるＣｕおよびＣｕ合金の酸化膜厚の経時変化を示したものである。大気中の酸化と異なり，酸素プラズマ中においては直線則に従うことがわかった。図３は，１２０℃におけるＣｕ合金のクリープ破断時間を示したものである。いずれのＣｕ合金もＡℓ合金に比べて高い耐クリープ特性を示すことがわかった。すなわち，Ｃｕ合金はＡℓ合金に比べ高い耐ストレスマイグレーション性を有していることがわかった。

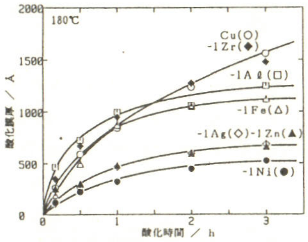


図１　180℃におけるCu合金の酸化膜厚の経時変化

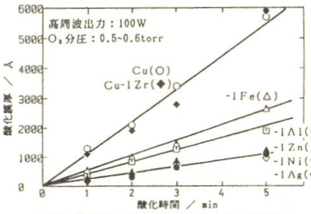


図２　酸素プラズマ中におけるCu合金の酸化膜厚の経時変化

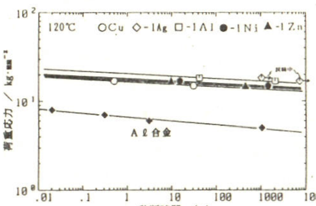


図３　120℃におけるCu合金のクリープ破断時間

2L24　シリコン陽極酸化を用いたＩＳＦＥＴのゲート絶縁膜の作製に関する基礎的研究

室蘭工業大学　A.H.M.Kamal　渡辺直行　南條淳二　野村滋　冨士川計吉

Study and Assessment on the ISFET Si Anodic Gate Oxide Film

Muroran Institute of Technology, A.H.M.Kamal, N.Watanabe, J.Nanjo, S.Nomura, K.Fujikawa

<はじめに>

本研究室ではこれまで、電気化学的手法である陽極酸化法を用いてシリコン酸化膜を成長させ、MOSFETのゲート酸化膜として応用し機能膜としての有用性を見いだしている。ここで、機能膜としての酸化膜に関する問題の一つに、シリコン基板－シリコン酸化膜界面での界面準位密度(Nss)とその分布に関する問題があげられる。本報告では、シリコン陽極酸化膜をISFETのゲート酸化膜に使用することを目的として、微小な領域の酸化を行い、そのNssを測定した。微小領域の陽極酸化は微妙な条件変化が酸化状態に影響を及ぼしNssをも変化させる。今回、電流密度を変化させて酸化を行った。また、酸化の過程で電流密度を変化し、酸化膜を成長させた。引き続き、それぞれのNssを測定し、その差異から酸化膜形成のための最適化に関する基礎的研究を行った。

<実験方法>

p型単結晶シリコン基板上にウェット酸化法でフィールド酸化膜を成長させた。その後、フォトリソグラフィー技術により1.5×0.5 (mm^2) の微小酸化面積を化学エッチングで除去した。陽極酸化は3～30mA/cm²の範囲の定電流法で酸化膜を成長させた。形成電圧は6→3mA/cm²の場合60Vとし、それ以外の場合は100Vとした。その後MOS構造をアルミニウムを真空蒸着して作製した。また、界面状態の評価は、1MHzの高周波C-V法で行った。

<実験結果>

図１に電流密度6mA/cm²一定で酸化を行った場合、酸化の途中で3mA/cm²から6mA/cm²に変化させた場合、3mA/cm²から6mA/cm²10mA/cm²、30mA/cm²まで順に変化させた場合に得られた酸化膜のNssを示す。全体的に価電子帯端からmid-gapへ向けてNssが減少しているが、それぞれの場合について大きな差異は見られなかった。

図２に酸化中に電流密度を6mA/cm²から3mA/cm²に変化させた場合のNssを示す。比較のために6mA/cm²、3→6mA/cm²で形成した酸化膜のNssも示してある。全体的に、価電子帯端からmid-gapへ向けてNssが減少しており、6mA/cm²一定、並びに3→6mA/cm²で酸化を行った場合よりもNssが減少することが確認された。これは、電流密度の変化にともなう酸化種の供給量の変化によって、酸化膜が緻密化し、界面状態の改善がなされるためと考える。

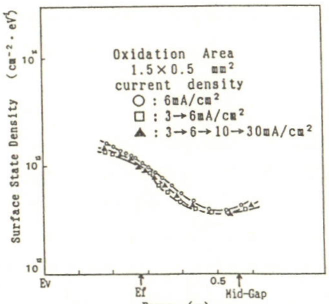


Fig-1 Distribution of Surface State Density in anodized SiO_2

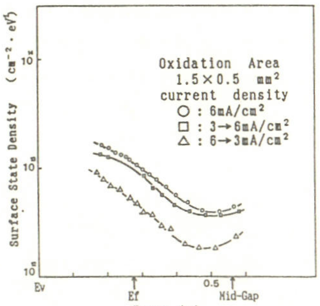


Fig-2 Distribution of Surface State Density in anodized SiO_2

2L25　シリコン陽極酸化膜の形成における表面清浄化前処理の検討

室蘭工業大学　宮崎敏英　桜沢敏弘　南條淳二　野村滋　冨士川計吉

Study of the Cleaning Methods of Si Surface prior to Anodization

T.Miyazaki, T.Sakurazawa, J.Nanjo, S.Nomura, K.Fujikawa (Muroran Institute of Technology)

１．目的

集積回路の高速度化、高密度化にともない、約１００Å程度の薄いシリコン酸化膜が要求されるようになって、前処理工程でシリコン基盤上に形成される自然酸化膜の影響が無視できなくなっている。本研究では、前処理工程に各種洗浄液を組み合わせて洗浄を行った後、陽極酸化法により酸化膜を形成し、そのＭＯＳ構造から、界面準位密度N_{ss}、絶縁破壊強度、並びにＸＰＳ法による組成評価を行い、洗浄の最適条件を見いだすことを目的とした。

２．実験方法

鏡面仕上げされたｐ型（１００）面のシリコンウエハをアルカリ性溶液（ＳＣ－１）、酸性溶液（ＳＣ－２）、ＨＦ溶液の３種類の洗浄液を組み合わせて４種類の洗浄をした。その後、陽極酸化法を用いて酸化した。膜厚は８５～９５Åであった。この試料にアルミニウムを蒸着し、ＭＯＳ構造を作製した。酸化膜の評価は、絶縁破壊強度測定、高周波Ｃ－Ｖ測定による界面準位密度の分布を調べることで行った。ＸＰＳ測定は、Si2p、O1sで行った。

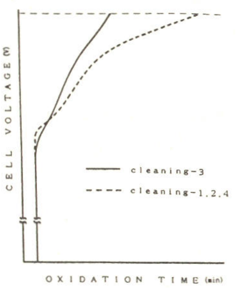


Fig.1 Anodic Oxidation Time vs Forming Voltage (t-V)

３．結果

図１は、陽極酸化時の酸化時間対セル電圧を示したものである。セル電圧の上昇に２通りの大きな相違がある。図２は、界面準位密度分布を示しており、いずれも$10^{12}cm^{-2}\cdot eV^{-1}$オーダーと大きな値であった。図３の絶縁破壊特性では、洗浄方法による相違はなかった。今回使用した４つの洗浄方法のうち、上記の電気的測定から、自然酸化膜の明瞭な差異が見いだせなかったが、ＸＰＳ法によってクリーニング直後のnative oxide の観察をした結果、洗浄（３）による酸素のピーク強度が他のものよりも小さかった事から、最良の洗浄方法は、洗浄（３）であると考えられる。

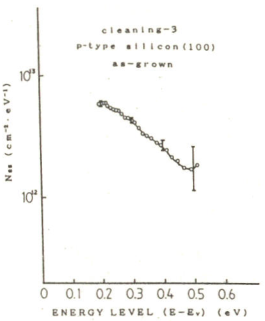


Fig.2 Distribution of Interface State Density

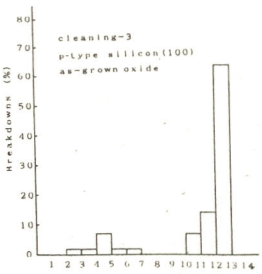


Fig.3 Field Dependent Dielectric Breakdown Characteristic of MOS Structure

2L26　シリコン単結晶面の陽極酸化機構の考察

室蘭工業大学　髙田清尉　渡辺克明　南條淳二　冨士川計吉

On the Anodic Oxidation Mechanism of Silicon Single Crystal Surface

K.Takada, K.Watanabe, J.Nanjo, K.Fujikawa (Muroran Institute of Technology)

［目的］集積回路の製造プロセスの低温化が早急な課題となっている。陽極酸化法は室温付近でシリコン酸化膜を電気化学的に形成する方法であるが、その酸化機構については未だ解明されていない。本研究では、含水率の異なる電解液を用いてシリコン単結晶表面に陽極酸化膜を形成し、その組成や形態の調査、酸化時に陽極から発生する気体の分析等から、陽極酸化機構について考察する。

［方法］鏡面仕上げしたＰ型シリコン単結晶(111)面を、定電流法で陽極酸化（電流密度 3 mA/cm^2, 酸化時間 90 min）した。電解液は、0.04M KNO_3を含むエチレングリコールで、この含水率を1.32～47.15wt%の範囲で変えた。酸化反応中、シリコン陽極と対極である白金電極との間の電位（セル電位）を連続的に記録した。また、陽極で発生した気体は全て捕集し、室温において体積を測定し、ガスクロマトグラフィーにより成分分離を行った。形成した酸化膜は、エリプソメトリー法によって膜厚を測定し、ＦＴ－ＩＲによって吸収特性を調べた。膜の表面形態はＳＥＭにより観察した（２万倍）。

［結果］図１は、酸化時間に対するセル電位の変化を示す。電解液の含水率が4wt%以下では曲線Ａのようであるが、これ以上になると、ＢからＣのように変化した。図２では、含水率に対して陽極で発生した気体の全量をプロットした。含水率が4wt%以上で気体発生量が急に増加する。また、含水率に対する膜厚の関係においても、含水率が4wt%以上で膜厚が急激に増加する。ＦＴ－ＩＲによる膜の組成分析からは、含水率の増加にともない、膜のSi対Oの組成が化学量論的SiO_2に近付く。図３は、含水率3.97wt%の電解液中で形成した酸化膜のＳＥＭ写真である。膜表面に粒状の突起物の形成がみられる。これ以下の含水率では全体として平滑である。含水率が高くなると、突起物が増加し粗い表面になるが、7～9wt%では再平滑化が起こる。以上の結果から、電解液の含水率の変化は、シリコン酸化膜の特性に顕著な影響を及ぼすことが明らかである。酸化機構について発表当日報告する。

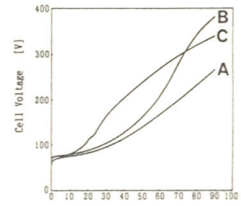


図１　Ａ：3.97wt%　Ｂ：5.07wt%　Ｃ：9.17wt%

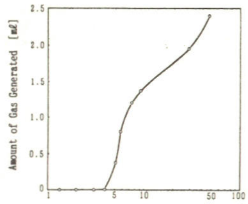
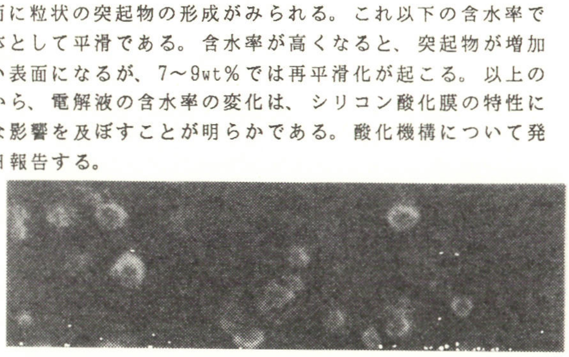


図２

図３



2L27

等方性選択エッチングの半導体電極によるプロセスモニタリング

°岩崎靖和、加藤真希子、野尻秀智、内山誠（　日産自動車（株）電子研究所　）

Silicon Semiconductor Electrode Monitoring for The Isotropic Preferential Etching

Y.Iwasaki, M.Kato, H.Nojiri, and M.Uchiyama（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であり、特に1:3:8液と呼ばれる混合比が1:3:8の洗液は、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知られており、半導体センサ等を形成する有用なマイクロマシーニング技術と考えられる。しかし本エッチング液は、エッチング途中で液の特性が変化しやすく、その選択性を確保するためには、エッチング液中の亜硝酸イオン濃度をppmオーダーで制御する必要がある。[1,2] 制御方法として、Muraokaらは、過酸化水素水を添加する手法[1] により、また、著者らは、亜硝酸塩水溶液を添加する手法[2] によって行なった。しかし、液中の亜硝酸イオン濃度をモニターし、再現性の確保と選択性を維持しながら比較的長時間マイクロマシーニングを行なう場合に適する手法はなかった。

例えば、白金電極と金電極との電極間電位差を測定する手法では、亜硝酸イオン濃度の最適選択エッチング領域にプラトー領域を有し(図１.イ)、また金によりエッチング液がコンタミネーションされる問題もあった。

我々は、亜硝酸イオン濃度に対する応答にプラトー領域を持たず、またコンタミネーションフリーのプロセスモニター法として、シリコン半導体電極を用いる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として、ＥＬグレードの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。

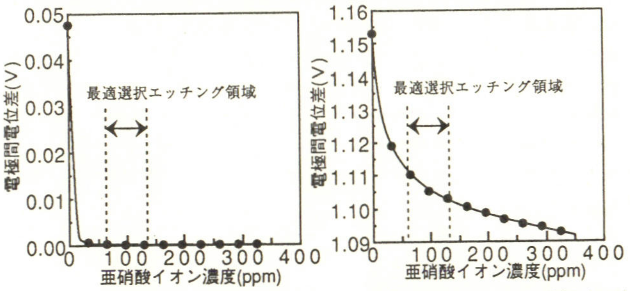
エッチング液中の亜硝酸イオン濃度の調整方法としては、1M亜硝酸塩水溶液を添加する方法を用いた。エッチング液中の亜硝酸イオン濃度は、検量線により換算した。検量線は、エッチング液中のフッ酸をホウ酸でマスキング後、ジアゾ化カップリングし、色素の吸光度測定により作成した。

シリコン半導体電極は、面方位(100)のシリコン基板の裏面に高濃度拡散層の形成、Ti/Ni/Agの蒸着、リード線のハンダ付けの後、樹脂で被覆して用いた。シリコン半導体電極の使用に際し、特に前処理は、行なっていない。

＜3．結果＞

シリコン半導体電極（n型、比抵抗10Ωｃｍ）ー白金電極での電極間電位差の亜硝酸イオン濃度の変化に対する電位応答を（図１、ロ）に示す。単調減少の緩やかな曲線応答であり、亜硝酸イオン濃度モニタに適応可能である。

シリコン半導体基板全体をエッチバックするような、亜硝酸イオンが過剰に発生する場合[1]であっても、また、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位が微小であり、従って、亜硝酸イオンが過疎、ないしは皆無な場合[2]であっても、最適選択エッチング領域に制御するためのプロセス・モニタを、シリコン半導体電極を用いて電気化学的に行なえることが解かった。



イ）白金電極ー金電極（室温）　　ロ）白金電極ーシリコン電極（室温）

図１．亜硝酸イオン濃度の変化に対する電位応答

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).

2)岩崎靖和、内山誠、野尻秀智、"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"、'92電気化学秋季大会講演要旨集、p.174

2L28

ＧａＡｓ基板上へのサブミクロンＡｕの電解析出

小林 豊°　南條 淳二　冨士川 計吉　　室蘭工業大学　工学研究科　電気・電子工学専攻

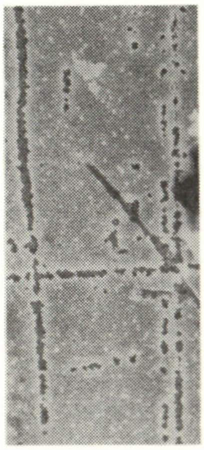
Electrodeposition of Submicron Au Wire on the GaAs Substrate

Yutaka Kobayasi° Junji Nanjo Keikiti Fujikawa   Muroran Institute of Technology

1.はじめに：半導体デバイスの小型化は、技術的なプロセスの進歩の増大を伴って変化してきた。とりわけ電子の量子効果に基礎を置く新しいデバイスの発展は、ナノメータオーダーでの新しいメタライゼーションのプロセスが必要とされている。　ここでは走査型トンネル顕微鏡に用いられるような、ガラスで絶縁された鋭利なタングステン針と電解液を使った装置を使用し、電圧パルスを用いて、ｎ－ＧａＡｓ上にサブミクロンの幅、厚さの金をデポジットすることを目的としている。金属を任意の厚さ、幅で直接デポジションできるこの方法は、種々のデバイスの作製に応用することができると考えられる。

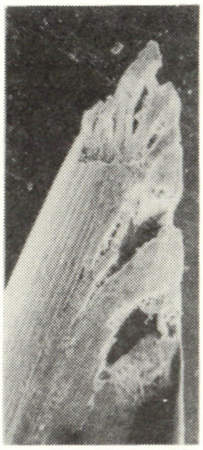
2.実験方法：機械的な方法で先端を鋭利にしたタングステン線の先端を除いて、ガラスで覆い、これを、マイクロマニュピレータにとりつけ、オプチカルベンチに装着した。Ｓｉを5.7～ $6.4\times10^{17}cm^{-3}$ドープした、ｎ型ＧａＡｓの（100）面の裏面全体を、Inで覆い、 400℃の、N_2で熱アニリング（≒8min）することによりオーミックコンタクトを形成した（4×5 mm)。これを銀ペーストによりステージ上に固定され、また自然酸化膜は、エッチングによって除去した。その後、脱イオン水中ですすぎ、直にN_2を吹き付け速乾させた。これを銀ペーストによりステージ上に固定して、Ａｕイオンを含む電解バス中に設置した。　また試料以外の部分が電解液と触れないようにレジストで覆った。

3.実験結果：パルスサイズ10V-30msecで析出を試みた結果の　ＳＥＭ像を写真１及び２に示す。 金の析出は、１．ＧａＡｓ基盤の傷の縁を被露した状態、及び２．平面上に微粒子状態で起こる。この原因の一つは、写真３に示すように、対電極の先端の形態にも依存する。望ましい条件は、先ず、微粒子の析出条件を把握することであり、目下検討中である。



Ｆｉｇ　１　×　1000

Ｆｉｇ　２　×　1000



Ｆｉｇ　３　　×　70

2L29　ＥＣＲプラズマによるアルミニウムの窒化Ⅱ　基板への負バイアス印加および加熱の効果

（青山学院大学理工学部）○竹村　薫・松本　修

Nitriding of Aluminum by ECR Plasma. Ⅱ. Effect of Negative Vias Application and Heating to the Substrate

K.Takemura and O.Matsumoto　(Aoyama Gakuin Univ.)

１．目的　ＥＣＲ放電により発生した窒素または窒素－水素プラズマにおいてＥＣＲポイント中心部に設置したアルミニウムは低温(620K)で窒化されその窒化反応は窒素の拡散が律速段階であると推測した[1]。本研究は窒素イオンを積極的に利用した反応を期待し、基板をＥＣＲプラズマ発生装置反応室内に設置しアルミニウムの窒化を試み、その際のバイアス印加および基板加熱の効果を検討することを目的とする。

２．方法　10×10×0.8mm³のアルミニウム板を反応室内中心部に設置した。基板には整合回路を通して高周波電力を印加し、接地されたチャンバーに対し負の自己バイアス電位を基板に生じさせた。また電熱線により基板を加熱し、基板温度は熱電対および示温剤を用いて測定した。系内を排気後、窒素ガスを導入しマイクロ波を供給することによりプラズマを発生させアルミニウムの表面を窒化した。放電後の生成物はＸＰＳスペクトル測定により同定し、偏光解析法により屈折率と膜厚を求めた。

３．結果　印加バイアス電位が0および-100Vの場合の生成物のＸＰＳスペクトル測定の結果、窒化２時間ではAl2pおよびＮ1s電子に基づくピークはともにAl-N結合に基づく結合エネルギー値より高エネルギー側に認められたが-200VではAl-N結合の結合エネルギーに相当した。屈折率はいずれも窒化アルミニウムの屈折率を示した。この際の基板温度はいずれも320K程度であり、膜厚は20Å程度で窒化10時間においても増加の傾向は認められなかった。なおバイアス電位を印加しない場合には基板表面にSiの析出が認められた。

印加電位-100および-200Vにおける加熱温度に対する膜厚の変化を図１に示す。膜厚は温度の上昇にともない指数関数的に増加した。印加電位-100VにおいてもAl2pおよびＮ1s電子に基づくピークとも770Kでは窒化アルミニウムのそれと一致した。

以上よりＥＣＲプラズマ発生装置反応室内に設置したアルミニウムは-200Vの負バイアスを印加する事により加熱することなく窒化されるが膜厚は増加せず基板を加熱することにより膜厚の増加が認められより窒化が進行することが認められた。さらに、バイアス電位を印加することにより生成物表面への石英透過窓のスパッタリングによると考えられるSiの析出が抑制された。

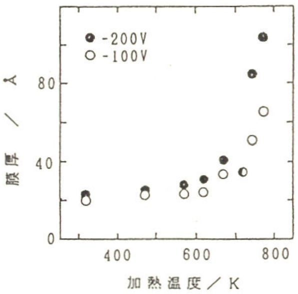


図１　加熱温度と膜厚の関係
（放電２時間）

文献：１）竹村薫，宇山晴夫，松本修，電気化学協会第59回大会講演要旨集，P92（1992).

2L30　高周波放電によるアンモニアおよびヒドラジンの生成における鉄触媒表面生成物の検討

（青山学院大学理工学部）○田中　重行・松本　修

Characterization of Products on Iron Catalyst during Syntheses of Ammonia and Hydrazine in High-frequency Discharges

S.Tanaka and O.Matsumoto (Aoyama Gakuin Univ.)

１．目的　ラジオ波およびマイクロ波放電により発生した窒素－水素プラズマからのアンモニアおよびヒドラジンの生成の際に、いずれの放電においても鉄触媒を設置することによってアンモニア収量は増加したが、ヒドラジン収量はラジオ波放電においてのみ増加し、マイクロ波放電においては鉄触媒の有無によらず確認限界以下であった[1]。本研究は上記の現象の検証のために鉄触媒表面生成物について検討することを目的とした。

２．方法　鉄触媒（0.5mm φ，50mm ℓ）100本をラジオ波（rf，13.56MHz）およびマイクロ波（MW，2450MHz）放電により発生した窒素－水素プラズマ中の表面温度が 620Ｋとなる位置に設置した。所定時間放電後の試料を真空中で昇温脱離し、各温度における脱離種を四重極質量分析により同定し、さらに昇温脱離後の試料表面の XPSスペクトル測定を行った。

３．結果　放電中に設置した試料表面の XPSスペクトル測定の結果、ラジオ波放電の場合にはFe-N、NH_3(a)およびNH_2(a)が、マイクロ波放電の場合にはFe-NおよびNH_3(a)が認められた。

各放電後の試料からの昇温脱離曲線を図１に示す。ラジオ波放電を用いた場合、m/z=16～18は 720Ｋにピークを示した。m/z=17、18にはさらに 570Ｋにショルダーが認められた。マイクロ波放電を用いた場合、m/z=17、18は 720Ｋおよび 570Ｋに小さいピークを示したが、m/z=16に変化は認められなかった。室温でアンモニアガスにさらした場合、 420Ｋにm/z=17、18がピークを示した事から、脱離種は一部プロトン付加することが推測される。放電前試料および窒化鉄の昇温脱離においてm/z=17、18が 570Ｋにのみピークを示し、またこの温度で窒化鉄の分解が認められないことから 570ＫのピークはH_2O の脱離によるものと考えられる。 XPSスペクトル中に認められたNH_x (a)［x=2,3］に起因するピークが 670～720Ｋで消失したことおよびアンモニアプラズマ中に設置した試料の昇温脱離においてもm/z=16～18が 720Ｋにピークを示すことから、 720ＫでのピークがNH_x［x=2,3］の脱離によるものであると同定した。

以上より鉄触媒表面生成物としてラジオ波放電を用いた場合、Fe-N、NH_3(a)およびNH_2(a)が、マイクロ波放電においてはFe-NおよびNH_3(a)が認められ、アンモニア生成にはFe-NおよびNH_3(a)が、ヒドラジン生成にはNH_2(a)が関与していると推測した。

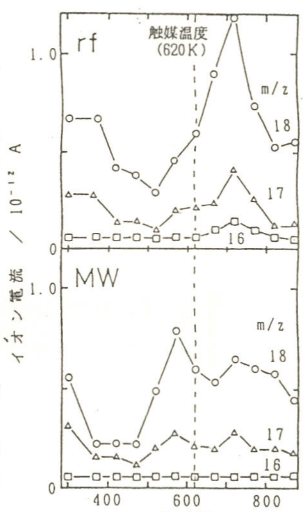


図１ 各放電後試料からの昇温脱離曲線

文献　1)田中重行，谷口準一郎，宇山晴夫，松本修，電気化学協会第59回大会講演要旨集，p94（1992).

2L31　過酸化ポリ酸法によるWO_3nH_2O EC膜とイオン導電性高分子界面におけるイオン輸送

（東大生研・第一工業製薬・横国大工）○李　勇明，岸本　昭，會川義寛，工藤徹一，河野通之，森　茂男，渡辺正義

Ion Transport at the Interface between Ion-conducting Polymer and WO_3nH_2O EC Layer Produced by Perxo-polytungstic Acid Method

Y. Li, A. Kishimoto, Y. Aikawa, T. Kudo, M. Kawano*, S. Mori* and M. Watanabe **
(Univ. Tokyo, *Daiichi Kogyo Seiyaku, **Yokohama National Univ.)

１．目的

酸化タングステン膜の両側に，電子供給源としてのＩＴＯガラスとカチオン供給源としてのイオン導電性高分子膜との界面を作製し，両固相界面における各キャリアの移動機構を検討することを目的とした．

２．実験方法

ガラス基板上のＩＴＯ膜（d＝2370Å，ρ＝7Ω／cm²）上に，過酸化ポリタングステン酸水溶液（１g／ｍｌ）をスピンコート（典型例3000rpm)し熱処理（100-140 ℃，１ｈ）して酸化タングステン膜（典型例3000Å)を得，この上にエチレンオキサイド／プロピレンオキサイドランダムコポリマートリオール（以下P(EO/PO)と略）膜（d＝ 400μm，弗化硼素リチウム濃度５w/w %）を接着し，さらにその上にリチウム金属膜を接触させて封入し測定試料とした．これに各種電圧を印加してその応答電流を解析した．

３．結果と考察

P(EO/PO)膜を二枚のＩＴＯ膜で挟んで得たコールコールプロット半円径Ｒは数ｋΩのオーダーで膜内リチウムイオン濃度ｎによく比例し，これより推定されたイオン易動度はμ＝ 3.9×10^{-7}cm²/V sec であった．測定試料（ITO/Li_xWO_3/P(EO/PO)，Li+/Li)は初期状態（x＝０）では約 3.4V(ITO vs Li）であった．この状態から階段的に-0.2Ｖづつ加えたときの電流応答を測定し，その流入電気量からｘ－Ｅ曲線を求めた（図１）．曲線は WO_3熱処理温度とともに上方にシフトした．

過渡応答電流Ｉは，初期値約10μＡであり，$t^{-1/2}$に比例すべき Cottrel応答を示さなかった．これは先に示したP(EO/PO)膜および界面抵抗によるＩＲ降下が無視できないことを意味していると考えられる．この様な場合の過渡電流Ｉは

$$I=I_0\ [1-(t/t_G)^{-1/2}]$$

と近似できる．ただしt_GはP(EO/PO)膜抵抗Ｒ，WO_3 膜内リチウムイオン拡散定数Ｄ，WO_3膜厚，ｘ－Ｅ曲線勾配などに依存する定数である．図２に電流Ｉの時間変化を，横軸に$t^{1/2}$ を取り，実験値とともに数値計算による理論解を実線で示したが，よい直線性を示している．これよりWO_3 膜内のリチウムイオンの拡散定数Ｄ＝5×10^{-12}cm²／ｓが得られた．

本法により製作した酸化タングステン膜は，溶液との界面においては界面電荷移動が律速であることが既にわかっている．しかしP(EO/PO)膜との界面においてはWO_3 膜内のイオン拡散が律速であることが明らかになった．

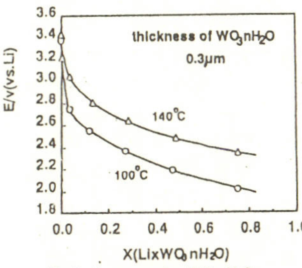


Fig.1 E-x curve for WO_3nH_2O treated at different temperature

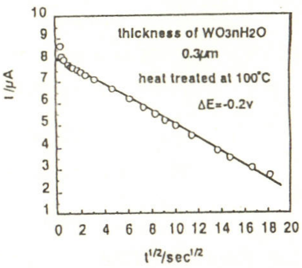


Fig.2 I-$t^{1/2}$curve for WO_3nH_2O

2L32　モリブデン／タングステン複合系過酸化ポリ酸を用いたスピンコート薄膜のＥＣ特性

（東京大学生産技術研究所）○高野早苗，日隈弘一郎，岸本　昭，工藤徹一

Electrochromism of the spin-coated thin films of mixed-peroxopoly acid in Mo/W system

○S. Takano, K. Hinokuma, A. Kishimoto, T. Kudo (Institute of Industrial Science., Univ. of Tokyo)

１．目的

Ｗを初めとした種々の金属粉末を過酸化水素水と反応させて得られる過酸化ポリ酸(IPA)のエレクトロクロミック(EC)な特性についての研究を行なってきた[1]．既に報告されているとおりＷとＭｏとの複合系の合成によって，よりコントラストの良好なＥＣ薄膜が得られることがわかっている[2]．この時混合比率は任意に変えていくことができ，それに伴って薄膜のＥＣ機能にも顕著な変化が見られた．これは異種金属の混合によるポリアニオン構造の変化に基づくと考えられるが，合成時における様々な条件との関連性を中心に検討した．

２．方法

混合金属粉末(Mo+W)を過酸化水素水と直接反応させ，生じる溶液中の過剰過酸化水素を分解後乾燥することにより非晶質の過酸化ポリ酸(Mo/W-IPA)を得る．この水溶液をITOガラス基板上にスピンコーティングし，さらに適当な温度で加熱処理すると電解液(1M$LiClO_4$/PC)に対して安定な薄膜(~0.4μm)ができる．対極にPt線，参照極にAg線を備えた三極セルを用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)およびＵＶスペクトル等のＥＣ特性に関する電気化学的な測定を行なった．また，IPA固体粉末の熱特性についての考察にはＴＧ－ＤＴＡ測定を用いた．

３．結果

まず初めに上記の方法に基づき異なる混合比のIPAを合成した．それらの熱分析の結果を図１に示す．ＷやＭｏ単味から出発した場合と比べ，特に等モル(5:5)で混合して得られたIPAでの結晶化ピークは鋭くかつ高温側へシフトしていることがわかる．このことから，等モルの複合IPAが熱的に非常に安定な新しい化合物を形成していることが推測される．これは図２のＣＶ曲線で，他のものとは異なり150℃という高温の熱処理にも関わらず大きな電荷量を注入できていることからも裏付けることができる．　一方，混合する金属粉末のモル比を同じにしても，過剰過酸化物基の分解程度や膜の熱処理温度等を変えるとその安定性には大きな相違が現れており，この点についても検討した．

４．参考文献

1)高野ら 電気化学秋季大会講演要旨集，14(1990)
2)K. Hinokuma et al, J. Electrochem. Soc. (submitted)

図１ 各IPA固体粉末でのDTA曲線

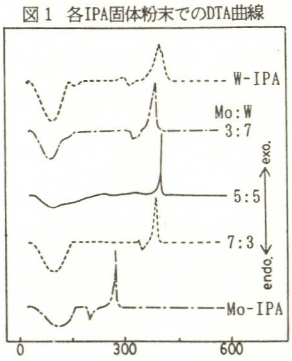
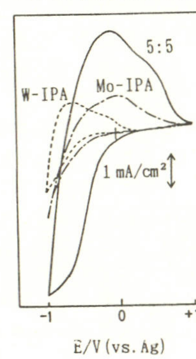


図２ 150℃,30分間の熱処理後のCV曲線



2L33

電解析出法によるルテニウム酸化物薄膜の作製とそのＥＣ特性

（東京都立大工）　○山賀賢史、吉野隆子、馬場宣良

Electrochromic Properties of Ruthenium Oxide Films Prepared by Electrodeposition

K.Yamaga, T.Yoshino, N.Baba (Tokyo Metropol. Univ.)

１．目的　エレクトロクロミック（ＥＣ）素子を相補型としたとき、酸化発色型物質の働きは重要であり、素子全体の着色効率向上に貢献する。我々は、そのうちルテニウム酸化物に着目し、多くの利点を持つ湿式法で薄膜を作製し、そのＥＣ特性の評価、検討を行っている。本報告はルテニウム塩水溶液の電解析出膜の特性について調べ、錯体の加水分解反応を利用して作製した化学析出膜とその性質を比較した。また対極物質としての可能性についても検討した。

２．実験　120℃、２時間熱処理した塩化ルテニウムを 0.01M の水溶液とし、作用極にITOガラス(10Ω/□)、対極に白金板、参照電極に SCE の３電極系で電解を行った。得られた析出薄膜についてＸＰＳにより物性を調べ、電位掃引に対して光学密度変化を測定し、ＥＣ特性を検討した。また、WO_3薄膜と組み合わせて透過型セルとしてその挙動を評価した。

３．結果　電解電位、電解時間、溶液濃度、溶液温度など電解条件について検討を行い、得られた結果を表１に示す。これにより作製された薄膜は、密着性、膜質とも十分であると判断した。析出薄膜のＸＰＳ測定の結果、化学析出膜は出発物質であるルテニウム錯体のアンモニア配位子が膜中に残存している可能性がある一方、電析薄膜では、用いた塩化ルテニウムに由来する塩素はその強度からほとんど膜中に存在しないと考えられ、ルテニウムと酸素を含むことが確認された。また Ru3d5/2のピークの結合エネルギー値より、析出薄膜は RuO_2 もしくはそれより僅かに還元された状態の酸化物であると思われる。析出膜の 0.1M H_2SO_4 中でのｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾓｸﾞﾗﾑと光学密度変化を図１に示した。500mVvs.SCE の酸化反応により褐色への着色が進み、400mV の還元ピークでほぼ透明となった。このピークは、化学析出膜に現れた２対のうちの１組の電位とも合致しており、ルテニウムのⅢ価とⅣ価の酸化還元によるとも考えられるが、詳細については検討中である。蒸着した WO_3 薄膜の対極物質として電析ルテニウム酸化物、電解液に硫酸を用いて、相補型セルを組み、WO_3 に対して 0～-700mV のパルス電位を印加し、その光学密度差（ΔO.D.）を検討したところ、WO_3単独膜で 0.31 であったものが相補型では 0.53 と向上し、対極物質としての可能性が示唆された。

表1 電解析出条件

電解電位	900mV vs. SCE
電解時間	5min.
溶液濃度	0.01mol/l
pH	4.2～4.3
溶液温度	R.T.

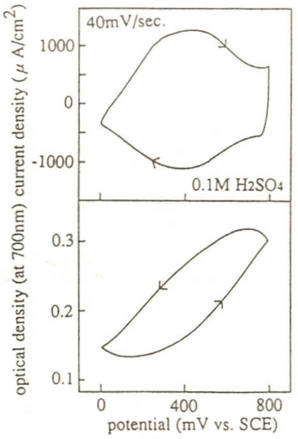


図１　析出薄膜のＣＶと光学密度変化

1992年電気化学秋季大会
講演要旨集

平成4年9月3日　印刷
平成4年9月10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

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）

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

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

東亜電波工業株式会社

東京都新宿区高田馬場 1-29-10
〒169
電話　03-3202-0211

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　東陽テクニカ

東京都文京区湯島 3-26-9
〒113
電話　03-5688-6800

株式会社　扶　桑　製　作　所

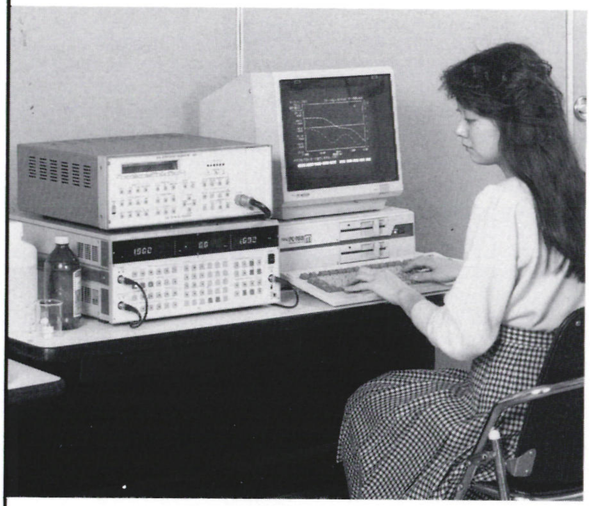
神奈川県川崎市高津区子母口438
〒213
電話　044-755-3541

協 賛 広 告

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

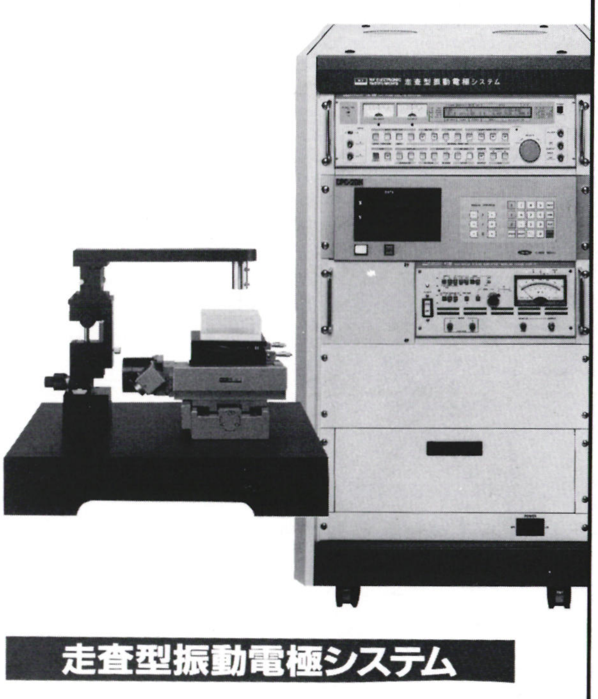
■システム構成：FRA（エヌエフ5020，5050A，5080のいずれか）, ポテンショスタット（東方技研）, パーソナルコンピュータ（含CRTディスプレイ, プリンタ, プロッタ：NEC）, ソフトウエア（エヌエフ0508）＊5020を使用する場合は、10mHz～20kHz

**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



走査型振動電極システム

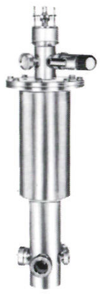
●お問い合わせはお気軽に。
045-545-8111

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☎045(545)8111(営業直通)

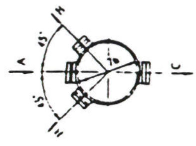
極低温度〜高温度＋1400℃

連続回転式クライオスタット



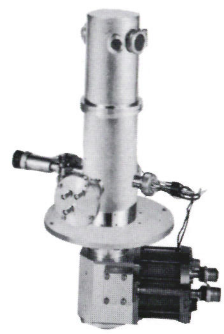
HR型
PTP 1454459
PTP 169159

- ●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



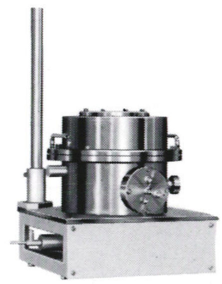
- ●液体He、液体N_2等の冷媒が不要です。
- ●試料基板部を10K近くまで冷却できます。
- ●操作が簡単で誰でも容易に使用できます。
- ●温度制御範囲：−260〜＋120℃
- ●試料の微少電流検出ができます。
- ●CWGP300は−260℃〜＋300℃まで温度を昇温することができます。

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

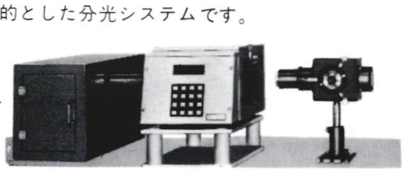
TES-250、800型は温度範囲−180℃〜＋800℃まで温度を昇温することができます。

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。

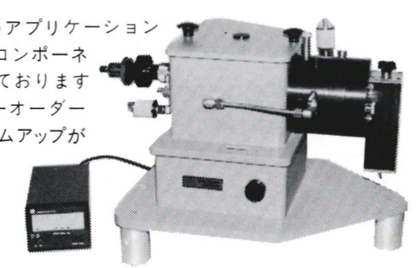


TN-0010

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

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

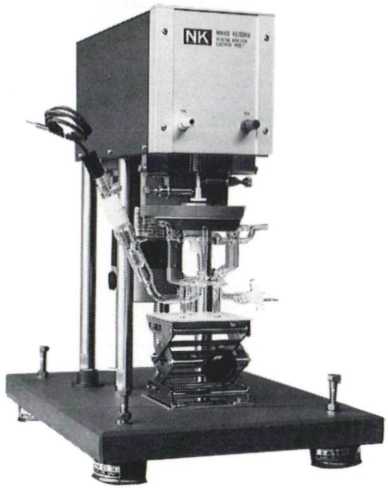
◆抵抗値のセルフセット可能
本器は予め液抵抗値と同じ抵抗値を設定できるマニアル抵抗ダイヤルを装備しております。

nichia 日亜計測工業有限会社

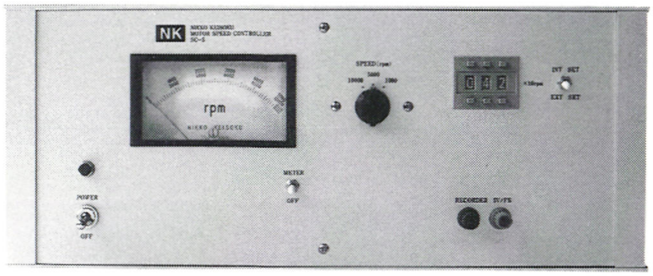
お問合せは ──→

本社 技術サービス部	〒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
出張所	〒061-01	札幌市豊平区清田3条2丁目8－35	TEL (011) 883-3964

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0.03mm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40mmφ, 50mmφ, 70mmφ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

型名 / 項目	RRDE−1　　SC−5
電極最大偏心	0.03mm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40mmφ, 50mmφ, 70mmφ) 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。

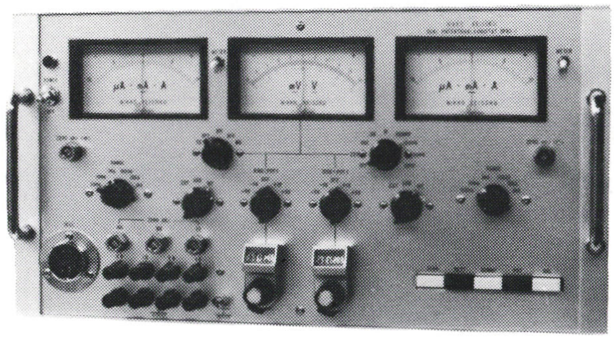
営業品目

- 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

DUAL POTENTIOGALVANOSTAT DPGS-SERIES

TYPE DPGS—1



- 応答速度は2μS以下と非常に速い。
- レストポテンシャル測定、ポテンショスタット、ガルバノスタット等の切換えは押ボタン式で、確実・容易に行なえます。
- 不平衡時の過渡電流が非常に小さいので、電極(試料)の表面を変化させてしまうことなく測定できます。(REST POTENTIAL から MEASURE に切替えた場合)
- 検出端子から2μSの応答速度で設定電位・電解電流が検出できます。

概　要

デュアルポテンショガルバノスタットＤＰＧＳシリーズは回転リング・ディスク電極用に開発した精密級ポテンショガルバノスタットであります。リング・ディスク電極測定法では、リング電極(WR)とディスク電極(WD)の電位を一つの共通な照合電極(ＲＥ)に対して精密に規制する必要があります。

本器は測定極の一つであるWDを交流的に接地するだけで、もう一方の測定極であるWRは完全にフローティングされており、さらに二つの測定極の電位を規制するための制御ループは互に独立ですから、正確で安定な動作をします。

このように、本器は１台で回転リング・ディスク電極の正確な電位、電流の設定・制御（電流規制はディスク電極のみ）をすることができます。

なお、回転リング・ディスク電極測定法以外の電極系に対しても、ハイレスポンス、低ノイズの精密級ポテンショガルバノスタットとして御使用になれます。

特　徴

- リング電極、ディスク電極の電流電位規制が前面パネルのスイッチにより容易に操作できます。
- リング電極およびディスク電極の電位規制は、内部設定あるいは外部からの関数発生器(ファンクションゼネレーター)によっても、信頼性よく高精度(誤差±２ｍＶ以下)に行なえます。

用　途

回転リング・ディスク電極上で起る反応、すなわち定電流および定電位電解反応の制御および測定が容易に行なえます。リング電極およびディスク電極の電位や電流(ディスクのみ)をそれぞれ独立に制御できますので、ディスク電極上で生成した電解生成物や反応中間体のボルタモグラムが、リング電極上で *in-situ* に測定できます。

例えば、本器デュアルポテンショガルバノスタットは回転リング・ディスク電極を使用して、下記のような実験を行なう際に非常に有効です。

1．通常の redox 反応の電解生成物や中間体の検出、およびそれらの寿命の測定。
2．有機物質の電解生成物や二量化反応生成物の検出。
3．電子移動反応の速度パラメーターの測定。
4．触媒反応生成物の検出やその電気化学的特性の測定。
5．後続化学反応がある電解反応の反応機構の解明。
6．金属や合金の腐食、防食反応の機構解明。
7．競争電解反応の生成物や競争割合などのパラメーターの測定。
8．ポーラログラムによる微量の電解活物質の定性・定量分析。

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

「水銀ゼロ使用」のアルカリ乾電池誕生です。

身近な電池だから、もっと地球にやさしく。こんな声から生まれた新パナソニックアルカリ。技術的に難しいといわれていたアルカリ乾電池の「水銀ゼロ使用」を数々の新技術でいち早くクリア。マンガン乾電池につづいて、アルカリ乾電池もまた地球環境を見つめます。1992年、まさに「ゼロ」からの出発です。

乾電池づくり60年の技術を、結集しました。

国産技術初の金属外装マンガン乾電池や液もれ補償付乾電池など、乾電池の世界をリードしてきたナショナル/パナソニック。この技術と経験が1本の乾電池に結集しました。従来、保存・放電性能の劣化防止に欠かせなかった「水銀」を新亜鉛合金などの新素材開発で「ゼロ使用」とすることに成功。同時に高純度合剤の増量によって、パワーアップも実現しました。

米国へ技術供与。まさに地球が求めた実力。

「水銀ゼロ使用」の技術ノウハウは、アメリカやヨーロッパへも供与。世界的に関心が高まる環境問題に対し、日・米・欧の企業が協力して取り組む、いわば地球のためのグローバル・パートナーシップです。「水銀ゼロ使用」の乾電池は日本から世界へ。

通商産業省選定グッド・デザイン商品
地球にやさしいデザイン賞、受賞。

パナソニック アルカリ〈金〉 単一形 270円 単二形 195円
単三形 160円 単四形 160円 単五形 160円 9V形 500円

パナソニック アルカリ 乾電池

心を満たす先端技術 —— ***Human Electronics*** 松下電器・松下電池

※価格はすべて標準価格・税別

The Electrochemical Society of Japan