

[数理科]

[区分 A]

矢野 潤

### Dispersed platinum and tin polyaniline film electrodes for the anodes of the direct methanol fuel cell

J. Yano\*1, T. Shiraga\*2 and A. Kitani\*2

\*1新居浜工業高等専門学校数理科、\*2広島大学工学部

Journal of Solid State Electrochemistry, Vol.12(9), pp. 1179-1182 (2008)

To develop better and cheaper electrocatalysts for the oxidation of methanol in direct methanol fuel cells (DMFCs), several combinations of a conductive polymer polyaniline (PANI) and dispersed metal particles such as Pt and Sn were examined. The anodic current for the methanol oxidation ( $i_{\text{MeOH}}$ ) showing the electrocatalytic activity of Pt particles was remarkably enhanced when the particles were dispersed on PANI films that should provide higher surface areas for the dispersed particles. The activity strongly depended on the morphology and the electric conductivity of the PANI films electropolymerized in five different acid solutions:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HBF}_4$  and  $\text{HCl}$ . The highest activity was achieved using the dispersed Pt particle PANI film electropolymerized from  $\text{H}_2\text{SO}_4$  polymerizing solution. In order to reduce the dispersed amount of the expensive Pt particles, other metal particles were pre-dispersed on the PANI film prepared from the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  polymerizing solution, and then Pt particles were dispersed on the film. Among the pre-dispersed metal particles attempted here (Sn, Cu, Cr, Ni, In, Co, Sb, Bi, Pb and Mn), the highest activity was obtained with Sn particles. When the ratio of dispersed Pt to Sn particles ranges from 32: 68 to 100:0,  $i_{\text{MeOH}}$  is higher than that measured with the dispersed Pt particle PANI films without the Sn particles. This means that the dispersed amount of the Pt particles could be reduced by utilizing dispersed Sn particles.

矢野 潤

### Pulse-mode electrochemical reduction of carbon dioxide using copper and copper oxide electrodes for selective ethylene formation

J. Yano\*1, S. Yamasaki\*2

\*1新居浜工業高等専門学校数理科、\*2九州産業大学工学部

Journal of Applied Electrochemistry, 38(12), 1721-1726 (2008).

Although the electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  at a copper electrode produces hydrocarbons, the activity for the conversion of  $\text{CO}_2$  is significantly reduced after several tens of minutes by the deposition of poisoning species on the electrode. In order to solve the poisoning species problem, the electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  was carried out using a copper electrode in the pulse electrolysis mode by anodic as well as cathodic polarizations. The anodic polarization intervals suppressed the deposition of the poisoning species on the electrode, and the amount of two hydrocarbons,  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$ , only slightly decreased even after one hour. By choosing the

appropriate anodic potential and time duration, the selectivity for the  $C_2H_6$  formation was significantly enhanced. The enhancement was found to be due to the copper oxide formed on the copper electrode. The selectivity was further improved when the electrochemical reduction was done using a copper oxide electrode. The highest efficiency of about 28% was obtained at  $-3.15$  V.

矢野 潤

### Electrochemical preparation of polyaniline microspheres incorporated with DNA

J. Yano\*1, T. Kohno\*2 and A. Kitani\*2

\*1新居浜工業高等専門学校数理科、\*2広島大学工学部

Journal of Applied Electrochemistry, on-line version, DOI: 10.1007/s10800-008-9701-5 (2008).

Polyaniline (PANI) microspheres were first prepared by electrochemical polymerization. To obtain PANI having novel micro- and nanostructures, by the potential scan technique, aniline was electropolymerized in the presence of DNA using four polymerizing solutions containing different acids:  $H_2SO_4$ ,  $C_6H_5SO_3H$ ,  $HClO_4$  and  $CF_3COOH$ . The growth rate of the PANI film on the electrode surface decreased by the presence of DNA, suggesting that DNA interacted with the growing PANI molecules during the electropolymerization. The growth rate also depended on the type of acid, *i. e.*, anion, in the polymerizing solution and was in the order of  $SO_4^{2-} > C_6H_5SO_3^- > ClO_4^- > CF_3COO^-$ , which significantly coincided with the reversed order of the Hofmeister series representing the lyophilicity of the anion. When aniline was electropolymerized in the  $CF_3COOH$  polymerizing solution containing DNA, PANI microspheres were first obtained without any templates. This PANI showed a sufficient redox activity in the less acidic solution in which ordinary PANI has a slight redox activity. On the other hand, the electronic state of the PANI differed from the ordinary ones; a new absorption band was evident at 620 nm. The difference in the redox activity and electronic state suggested that DNA molecules were incorporated in the PANI, and electronically interacted with the PANI molecules.

矢野 潤

### Polyaniline-DNA microsphere formation by simple electropolymerization

J. Yano\*1, T. Kohno\*2 and A. Kitani\*2

\*1新居浜工業高等専門学校数理科、\*2広島大学工学部

Journal of Solid State Electrochemistry, on-line version, DOI: 10.1007/s10008-008-0716-y (2008).

Polyaniline (PANI) microspheres were prepared by electrochemical polymerization. To obtain PANI having novel micro- and nanostructures, by the potential scan technique, aniline was electropolymerized in the presence of DNA using four polymerizing solutions containing different acids:  $H_2SO_4$ ,  $C_6H_5SO_3H$ ,  $HClO_4$  and  $CF_3COOH$ . The growth rate of the PANI film on the electrode surface decreased by the presence of DNA, suggesting that DNA interacted with the growing PANI molecules during the electropolymerization. The growth rate also depended on the type of acid, *i. e.*, the anion, in the polymerizing solution and was in the order of  $SO_4^{2-} > C_6H_5SO_3^- > ClO_4^- > CF_3COO^-$ , which significantly coincided with the reverse order of the Hofmeister series representing the lyophilicity of the anion. When aniline was electropolymerized in the  $CF_3COOH$  polymerizing solution containing DNA, PANI microspheres were obtained without any templates. This PANI showed a sufficient redox activity in the less acidic solution in which the ordinary PANI has a slight

redox activity. On the other hand, the electronic state of the PANI differed from the ordinary ones; a new absorption band was evident at 620 nm. The difference in the redox activity and electronic state suggested that the DNA molecules were incorporated in the PANI, and electronically interacted with the PANI molecules.

## 矢野 潤

### 学生実験のテーマとして導入するための導電性高分子ポリアニリン類の合成実験

矢野 潤\*1, 松崎希代香\*2, 一森勇人\*2, 伊藤武志\*3, 岡野 寛\*4, 尾崎信一\*5

\*1新居浜工業高等専門学校数理科、\*2阿南工業高等専門学校一般教科、\*3弓削商船高等専門学校総合教育科、\*4高松工業高等専門学校一般教科、\*5高知工業高等専門学校一般科目  
工学教育, 印刷中 (2009).

大学工学部や工業高等専門学校の有機化学・高分子化学の学生実験に導電性高分子の合成を導入することを試みた. 導電性高分子である3種類のポリアニリン類, ポリアニリン, ポリ(*o*-フェニレンジアミン), ポリ(*N*-メチルアニリン), をそれぞれのモノマーの酸化重合により合成した.  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KIO_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$  の4種類の酸化剤が検討された結果,  $(NH_4)_2S_2O_8$ がこれらの酸化重合に最適であることが分った. 重合を開始すると, 重合溶液は有色のオリゴマーを生成するために, しだいに呈色していった. その呈色は重合中の重合溶液の吸収スペクトルを測定することにより定量的に追跡した. 学生実験の実験時間を考慮した結果, 最適なモノマーと酸化剤のモル濃度比 ( $[モノマー]: [(NH_4)_2S_2O_8]$ ) は2:1であった. この実験を実際の有機化学・高分子化学の学生実験として学生に行わせた. また学生に対してアンケート調査を行い, 意見や感想を得た.

## 矢野 潤

### Electrocatalytic Activity of Metal-Polyaniline Film Electrodes for Direct Methanol Fuel Cell

J. Yano\*1, T. Shiraga\*2 and A. Kitani\*2

\*1新居浜工業高等専門学校数理科、\*2広島大学工学部

Journal of New Materials for Electrochemical Systems, in press (2009).

In order to develop better and cheaper electrocatalysts for the oxidation of methanol and the reduction of dissolved oxygen in direct methanol fuel cells (DMFCs), several combinations of a conductive polymer polyaniline (PANI), dispersed Pt particles and pre-dispersed metal particles such as Sn and Fe were examined. Both the cathodic current for the oxygen reduction ( $i_{ox}$ ) and the anodic current for the methanol oxidation ( $i_{MeOH}$ ) showing the electrocatalytic activity of the Pt particles were remarkably enhanced when the particles were dispersed on PANI films. The activity strongly depended on the morphology and the electric conductivity of the five PANI films with different dopant anions:  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$  and  $Cl^-$ . The highest activity was achieved for the  $SO_4^{2-}$ -doped PANI film. When the dispersed Pt particle  $SO_4^{2-}$ -doped PANI film was employed, the  $i_{ox}$  value was almost twice and the  $i_{MeOH}$  value became 6.16 times as large as that observed using a dispersed Pt particle carbon electrode without the PANI film. The much higher electrocatalytic activity for the methanol oxidation was probably due to not only the greater surface areas of the PANI film for the dispersed particles, but also the adsorption of the intermediate species such as CO onto the PANI molecules.

To reduce the dispersed amount of the expensive Pt particles, inexpensive base metal particles were pre-dispersed on the PANI film, and the Pt particles were dispersed on the film. Among the

pre-dispersed metal particles attempted here (Sn, Cu, Cr, Ni, In, Co, Sb, Bi, Pb, Mn and Fe), the highest activity was obtained with Sn particles for the methanol oxidation and with Fe particles for the oxygen reduction. When the ratio of dispersed Pt to Sn particles ranges from 32: 68 to 100:0,  $i_{\text{MeOH}}$  is higher than that measured with the dispersed Pt particle PANI films without the Sn particles. This meant that utilizing dispersed Sn particles could reduce the dispersed amount of the Pt particles. On the other hand, in the oxygen reduction, it was practically significant that 83% of the Pt particles could be replaced by the inexpensive Fe particles.

## 矢野 潤

### Polyaniline Film as a Metal Free Electrocatalyst for the Anode Reaction of the Direct Ascorbic Acid Fuel Cells

J. Yano\*1, H. Hirayama\*2 and A. Kitani\*2

\*1新居浜工業高等専門学校数理科、\*2広島大学工学部

Electrochemical Society Transactions, in press (2009).

A conductive polymer, polyaniline (PANI), was electrodeposited on a glassy carbon electrode. Using this PANI-modified electrode, L-ascorbic acid was electro-oxidized, and the electrocatalytic activity of PANI was evaluated for 1) the effect of preparation conditions of PANI, 2) the durability of catalytic action and 3) the effect of metal deposition. The highest electrocatalytic activity was obtained with  $\text{SO}_4^{2-}$ -doped PANI. The durability of the catalytic action was significantly improved by the PANI modification. The metal deposition deactivated rather than activated the PANI-modified electrode. The PANI-modified electrode was regarded as a promising anode for the direct ascorbic acid fuel cell because it was known to be a highly active toward the electro-oxidation of L-ascorbic acid for a long time and was entirely free from harmful heavy metals and expensive Pt.

## 安里 光裕

### Full-Potential Screened KKR Calculations for Magnetism of $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , $\text{Ni}_2\text{MnAl}$ and $\text{Ru}_2\text{MnSi}$ , based on the Generalized Gradient Approximation

M. Asato\*1, M. Okubo\*2, T. Hoshino\*3, F. Nakamura\*4, N. Fujima\*2, and H. Tatsuoka\*2

\*1 新居浜工業高等専門学校数理科、\*2 静岡大学工学部、\*3 静岡大学創造科学技術大学院、

\*4 産業技術総合研究所

Materials Transactions, Vol.49, No.8, pp.1760–1767 (2008).

We present systematic ab-initio calculations for nonmagnetic (NM), ferromagnetic (FM), and antiferromagnetic (AFM) states of full-Heusler alloys ( $X_2YZ$ ) such as  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  ( $X=\text{Co}$ ,  $Y=\text{Mn}$ ,  $Z=\text{Si}$ ),  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$  ( $X=\text{Ni}$ ,  $Y=\text{Mn}$ ,  $Z=\text{Al}$ ), and  $\text{Ru}_2\text{MnSi}$  ( $X=\text{Ru}$ ,  $Y=\text{Mn}$ ,  $Z=\text{Si}$ ). The calculations are based on the all-electron full-potential (FP) screened Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green's-function method combined with the generalized-gradient approximation in the density-functional formalism. We show that the present calculations reproduce very well the experimental ground states of these alloys (FM of  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  and  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$ , AFM of  $\text{Ru}_2\text{MnSi}$ ) and the available measured values for lattice parameters and magnetic moments. It is also shown that the fundamental features of the magnetism of  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  (strong FM) and  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$  (weak FM) are understood by using the Mn spin-flip energies and the Mn-Mn exchange interaction energies in X (=Co, Ni), both of which are obtained by the present FP-KKR

calculations for the impurity systems. We can show that the magnetism of  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$  may be changed from FM to AFM by atomic disorder (B2-structure) occurring at elevated temperatures.

## [区分 B]

### 矢野 潤

#### これでわかる化学

矢野 潤\*1, 菅野善則\*2 (編著)

\*1新居浜工業高等専門学校数理科、\*2首都大学東京

これでわかる化学 (三共出版 発行) (2009)

高等専門学校および理工系の短期大学や大学の基礎教養の化学の教科書で、従来にはない見開きの解説、図解、問題や例題の図解など解り易さを最優先して以下の項目を詳述した。

1. 物質の構成
  2. 化学式と物質量
  3. 化学結合
  4. 物質の三態
  5. 希薄溶液の束一性
  6. 化学変化と反応熱
  7. 酸と塩基
  8. 酸化と還元
  9. 酸化還元と電気
- 付録. 単位と有効数字。

### 柳井 忠

#### ドリルと演習シリーズ基礎数学

阿蘇和寿\*1, 梅野善雄\*2, 柳井忠\*3ほか23名

\*1石川工業高等専門学校一般教育科, \*2一関工業高等専門学校一般科目, \*3新居浜工業高等専門学校数理科  
電気書院 (2009. 3)

日本数学教育学校高専・大学部会教材研究グループTAMSが大学・高専の教材用に編集した基礎数学に関するドリル. 整式の加法・減法, 単項式の積と商など全96項目にわたって, 主に高専の第1学年で学習する内容の解説とドリル問題が用意されている. 柳井は執筆者の一人として4項目を担当した.

## [区分 C]

### 矢野 潤

#### 直接酸化型メタノール燃料電池の正極および負極としての金属分散ポリアニリン電極

矢野 潤\*1, 白鹿智久\*2, 木谷 皓\*2

\*1新居浜工業高等専門学校数理科、\*2広島大学工学部  
第69回分析化学討論会講演要旨集, P. 97 (2008)

次世代のエネルギー源として有望視されている燃料電池の中で、特に直接酸化型メタノール燃料電池は改質器と高压容器が不要であることや低温運転が可能であることなどから、研究開発が盛んに行われている燃料電池の一つである。しかしながら解決しなければならない問題点として、高価な貴金属触媒の低減やその触媒活性の向上が上げられている。そこで本研究においては、導電性高分子ポリアニリン (PANI) にPtを他の安価な卑金属微粒子を分散固定化させることによって、分散Pt量の低減やメタノールの電解酸化と酸素の電解還元電極触媒作用の向上が図れないかどうかについて検討した。

PANI膜中にPt微粒子を分散させたものを修飾させたGC電極を用いて、メタノールの電解酸化と酸素の電解還元を行い電流を測定したところ、電解電流は未修飾のGC電極を用いて測定した場合よりも顕著に増加した。その増加はPANIのドーパント・アニオンの種類によって影響を受け、ドーパント・アニオンとして硫酸イオンを用いた場合のメタノール酸化の電解電流は未修飾のGC電極を用いた場合の約6倍以上にもなった。分散させるPt量の低減を狙って、Pt微粒子をPANI膜中に分散させた後に、他の安価な卑金属微粒子を分散させたものを用いて同様の電解電流測定を行った。Mn, Pb, Bi, Sb, Co, In, Cr, Cu, SnとPtを共に電析させてメタノールの酸化電流を測定した結果、Snが最も高い触媒活性を示した。また、Ptのみ分散固定化させるよりもその電流値は増加した。すなわち分散させるPt微粒子の相対量を低減させることができた。他方、酸素の電解還元においてはPANI膜中に鉄微粒子を分散させた後にPt微粒子を分散させたものの電極触媒効果が最も高く、分散させるPt微粒子量の83%を低減させることが可能であることが分かった。

## 矢野 潤

### アニリンの電解重合に及ぼす共存DNAの影響

加藤耕大\*1、木谷皓\*1、矢野潤\*2

\*1広島大学工学部、\*2新居浜工業高等専門学校数理科

第32回有機電子移動化学討論会講演要旨集, PP. 74-75 (2008)

ポリアニリンの電解重合において、反応系にDNAが共存することで、ポリマーの成長が阻害された。また阻害の程度は反応系に添加したDNAの量に依存して大きくなることが分かった。この原因として、ポリマー成長時にアニオンをドーパントとして取込むとき、酸アニオンと競合してDNAが取込まれているということが考えられた。トリフルオロ酢酸や過塩素酸中で得られたポリマーは、pH 4から5付近まで、レドックス活性を保っているということが分かった。このことからDNAがポリマー中に取込まれていることが示唆された。DNA共存下で合成したポリマーは通常のポリマーとは異なるモルフォロジーを示した。特に過塩素酸やトリフルオロ酢酸溶液中で得られたポリマーは大きくそのモルフォロジーが変化し、表面の滑らかなマイクロボール状の粒子を形成することがわかった。しかもボール状の粒子を形成するためには、定電位法よりも、電位走査法で合成するほうが優位に働くことが分かった。DNA共存下で合成したポリマーの可視光吸収スペクトルは、通常のポリマーに見られる吸収バンドに加え、新たな吸収バンドが発現することが分かった。これは、ポリマー中に取込まれたDNAとポリマーが何らかの電子的相互作用をすることで発現したものと考えられた。

## 矢野 潤

### Preparation of conductive polymer microballs

J. Yano\*1

\*1新居浜工業高等専門学校数理科

Advance Program of the First Japan - Taiwan Workshop on Advanced Materials and Devices for Future Medical Engineering, Vol. 1, pp. 147-159 (2008).

Two kinds of conductive polymer microballs,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ - or  $\text{ClO}_4^-$ -doped polyaniline (PANI) incorporated with DNA and  $\text{ClO}_4^-$ - or  $\text{BF}_4^-$ -doped poly(*N*-methylaniline) (PNMA), were successfully obtained. To obtain PANI having novel micro- and nanostructures, by the potential scan technique, aniline was electropolymerized in the presence of DNA using four polymerizing solutions containing different acids:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{HClO}_4$  and  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . The growth rate of the PANI film on the electrode surface decreased by the presence of DNA, suggesting that DNA interacted with the growing PANI molecules during the electropolymerization. When aniline was electropolymerized in the  $\text{CF}_3\text{COOH}$  polymerizing solution containing DNA, PANI microballs were first obtained without any templates. This PANI showed a sufficient redox activity in the less acidic solution in which ordinary PANI has a slight redox activity. When aniline was electropolymerized by the constant-potential technique instead of the potential scan technique, the PANI microballs were also formed. Unfortunately, however, most microballs were destroyed or transformed, which was probably due to over-oxidation.

To obtain more stable conductive polymer microballs than the PANI microballs, *N*-methylaniline was electropolymerized by the potential scan technique because of PNMA's higher durability against the over-oxidation. The PNMA microballs were successfully prepared from  $\text{HClO}_4$  aqueous solution containing only *N*-methylaniline. The average diameter of the microballs could be controlled by changing several experimental parameters including scan rate, monomer concentration and cycle number. Among different acids employed for polymerization process, only  $\text{HClO}_4$  and  $\text{HBF}_4$  showed ability of microballs formation. In addition, the microballs were obtainable without the destruction and transformation by the over-oxidation. For more practical microballs preparation, the PNMA microballs were also synthesized through chemical polymerization using only *N*-methylaniline as monomer, acid and oxidant without any templates. The microballs were obtained only from polymerizing solutions containing high lyophilic anions such as  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  and adipate ion. Several oxidants were employed and it was found that  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  was the most appropriate oxidant for the microballs formation. The average diameter of the microballs with a smooth surface was 0.38  $\mu\text{m}$  when 25 mM *N*-methylaniline was oxidized with 25 mM  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 25 mM adipic acid solution. Although the average diameter was barely influenced by the acid concentration of the polymerizing solution, it could be controlled by three parameters: monomer concentration, reaction time and temperature. The diameter varied from 0.51 to 1.0  $\mu\text{m}$  by changing the monomer concentration, from 0.27 to 0.54  $\mu\text{m}$  by the reaction temperature and from 0.16 to 0.38  $\mu\text{m}$  by the reaction time. It was found further that the acid concentration is critical for the formation of the microballs with smooth surfaces. The smooth surfaces were observed only when the acid concentration was less than 50 mM.

矢野 潤

### Electrochemical preparation of polyaniline microballs incorporated with DNA

J. Yano\*1, T. Kohno\*2, Y. Harima\*2, A. Kitani\*2

\*1新居浜工業高等専門学校数理科、\*2広島大学工学部

Book of Abstracts of 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (CD version), S05-P-002 (2008).

Polyaniline (PANI) microballs were first prepared by electrochemical polymerization (Fig. 1). To obtain PANI having novel micro- and nanostructures, with the potential scan mode, aniline was electropolymerized in the presence of DNA using four polymerizing solutions with different acids:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{HClO}_4$  and  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . The growth rate of the PANI film on the electrode surface was decreased by the presence of DNA, suggesting that DNA interacted with the growing PANI molecules

during the electropolymerization. The growth rate also depended on the type of acid, *i. e.* anion, in the polymerizing solution and it was in the order of  $\text{SO}_4^{2-} > \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{CF}_3\text{COO}^-$ , which significantly coincided with the Hofmeister series representing the lyophilicity of anion. When aniline was electropolymerized in the  $\text{CF}_3\text{COOH}$  polymerizing solution containing DNA, novel PANI was obtained as microballs. This PANI showed enough redox activity in neutral solution where ordinary PANI had no redox activity. On the other hand, the electronic state of the PANI differed from the ordinary ones: new absorption band was evident at 620 nm. The difference in the redox activity and electronic state suggested that DNA molecules were incorporated in the PANI, and were electronically interacted with the PANI molecules.

## 矢野 潤

### Polyaniline Modified Electrodes for the Anode of the Direct Ascorbic Acid Fuel Cell

J. Yano\*1, H. Hirayama\*2, Y. Harima\*2, A. Kitani\*2

\*1新居浜工業高等専門学校数理科、\*2広島大学工学部

Meeting Abstracts of Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science (CD version), 436 (2008).

Oxidation currents of ascorbic acid obtained with polyaniline modified electrode considerably increased compared with those obtained with glassy carbon electrode. To see the effect of protonic acids in polymerizing solutions, polyaniline films were deposited from sulfuric, hydrochloric and nitric acid solutions. The thickness of polyaniline films were changed with changing the number of repetitive potential cycling. Higher oxidation currents were observed for the polyanilines prepared in sulfuric acid solutions, though the effect of dopant anion is not so remarkable. Concerning the effect of film thickness, polyanilines prepared with 10 times potential cycling showed high catalytic activities regardless of the anions in polymerizing solutions.

Although the oxidation current obtained with glassy carbon electrode decreased gradually, steady current was observed with using polyaniline modified electrode. Measurement of steady-state current-potential curves also revealed that anode performance was markedly improved by the deposition of polyaniline.

Copper was used as a representative of base metals because ascorbate oxidase is a copper containing enzyme. Catalytic currents measured with voltammetry were increased by the deposition of small amount of copper metal on polyaniline electrodes. However, measurement of current-time profile showed that steady oxidation currents at copper modified polyaniline electrodes were smaller than those at polyaniline electrodes. It should be noted that steady current of ascorbic acid oxidation was also decreased by the deposition of platinum metal, usually used as a noble metal catalyst.

## [区分 E]

## 矢野 潤

### 直接酸化型メタノール燃料電池の正極および負極としての金属分散ポリアニリン電極

矢野 潤\*1、白鹿智久\*2、木谷 皓\*2

\*1新居浜工業高等専門学校数理科、\*2広島大学工学部



## 第69回分析化学討論会

次世代のエネルギー源として有望視されている燃料電池の中で、特に直接酸化型メタノール燃料電池は改質器と高压容器が不要であることや低温運転が可能であることなどから、研究開発が盛んに行われている燃料電池の一つである。しかしながら解決しなければならない問題点として、高価な貴金属触媒の低減やその触媒活性の向上が上げられている。そこで本研究においては、導電性高分子ポリアニリン (PANI) にPtを他の安価な卑金属微粒子を分散固定化させることによって、分散Pt量の低減やメタノールの電解酸化と酸素の電解還元 of 電極触媒作用の向上が図れないかどうかについて検討した。

PANI膜中にPt微粒子を分散させたものを修飾させたGC電極を用いて、メタノールの電解酸化と酸素の電解還元を行い電流を測定したところ、電解電流は未修飾のGC電極を用いて測定した場合よりも顕著に増加した。その増加はPANIのドーパント・アニオンの種類によって影響を受け、ドーパント・アニオンとして硫酸イオンを用いた場合のメタノール酸化の電解電流は未修飾のGC電極を用いた場合の約6倍以上にもなった。分散させるPt量の低減化を狙って、Pt微粒子をPANI膜中に分散させた後に、他の安価な卑金属微粒子を分散させたものを用いて同様の電解電流測定を行った。Mn, Pb, Bi, Sb, Co, In, Cr, Cu, SnとPtを共に電析させてメタノールの酸化電流を測定した結果、Snが最も高い触媒活性を示した。また、Ptのみ分散固定化させるよりもその電流値は増加した。すなわち分散させるPt微粒子の相対量を低減させることができた。他方、酸素の電解還元においてはPANI膜中に鉄微粒子を分散させた後にPt微粒子を分散させたものの電極触媒効果が最も高く、分散させるPt微粒子量の83%を低減させることが可能であることが分かった。

## 矢野 潤

### アニリンの電解重合に及ぼす共存DNAの影響

加藤耕大\*1、木谷皓\*1、矢野潤\*2

\*1広島大学工学部、\*2新居浜工業高等専門学校数理科

### 第32回有機電子移動化学討論会

ポリアニリンの電解重合において、反応系にDNAが共存することで、ポリマーの成長が阻害された。また阻害の程度は反応系に添加したDNAの量に依存して大きくなることが分かった。この原因として、ポリマー成長時にアニオンをドーパントとして取込むとき、酸アニオンと競合してDNAが取込まれているということが考えられた。トリフルオロ酢酸や過塩素酸中で得られたポリマーは、pH 4 から 5 付近まで、レドックス活性を保っているということが分かった。このことからDNAがポリマー中に取込まれていることが示唆された。DNA共存下で合成したポリマーは通常のポリマーとは異なるモルフォロジーを示した。特に過塩素酸やトリフルオロ酢酸溶液中で得られたポリマーは大きくそのモルフォロジーが変化し、表面の滑らかなマイクロボール状の粒子を形成することがわかった。しかもボール状の粒子を形成するためには、定電位法よりも、電位走査法で合成するほうが優位に働くことが分かった。DNA共存下で合成したポリマーの可視光吸収スペクトルは、通常のポリマーに見られる吸収バンドに加え、新たな吸収バンドが発現することが分かった。これは、ポリマー中に取込まれたDNAとポリマーが何らかの電子的相互作用をすることで発現したものと考えられた。

## 矢野 潤

### Preparation of conductive polymer microballs

J. Yano\*1

\*1新居浜工業高等専門学校数理科

First Japan-Taiwan Workshop on Advanced Materials and Devices for Future Medical Engineering.

Two kinds of conductive polymer microballs,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ - or  $\text{ClO}_4^-$ -doped polyaniline (PANI) incorporated with DNA and  $\text{ClO}_4^-$ - or  $\text{BF}_4^-$ -doped poly(*N*-methylaniline) (PNMA), were successfully obtained. To obtain PANI having novel micro- and nanostructures, by the potential scan technique, aniline was electropolymerized in the presence of DNA using four polymerizing solutions containing different acids:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{HClO}_4$  and  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . The growth rate of the PANI film on the electrode surface decreased by the presence of DNA, suggesting that DNA interacted with the growing PANI molecules during the electropolymerization. When aniline was electropolymerized in the  $\text{CF}_3\text{COOH}$  polymerizing solution containing DNA, PANI microballs were first obtained without any templates. This PANI showed a sufficient redox activity in the less acidic solution in which ordinary PANI has a slight redox activity. When aniline was electropolymerized by the constant-potential technique instead of the potential scan technique, the PANI microballs were also formed. Unfortunately, however, most microballs were destroyed or transformed, which was probably due to over-oxidation.

To obtain more stable conductive polymer microballs than the PANI microballs, *N*-methylaniline was electropolymerized by the potential scan technique because of PNMA's higher durability against the over-oxidation. The PNMA microballs were successfully prepared from  $\text{HClO}_4$  aqueous solution containing only *N*-methylaniline. The average diameter of the microballs could be controlled by changing several experimental parameters including scan rate, monomer concentration and cycle number. Among different acids employed for polymerization process, only  $\text{HClO}_4$  and  $\text{HBF}_4$  showed ability of microballs formation. In addition, the microballs were obtainable without the destruction and transformation by the over-oxidation. For more practical microballs preparation, the PNMA microballs were also synthesized through chemical polymerization using only *N*-methylaniline as monomer, acid and oxidant without any templates. The microballs were obtained only from polymerizing solutions containing high lyophilic anions such as  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  and adipate ion. Several oxidants were employed and it was found that  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  was the most appropriate oxidant for the microballs formation. The average diameter of the microballs with a smooth surface was 0.38  $\mu\text{m}$  when 25 mM *N*-methylaniline was oxidized with 25 mM  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 25 mM adipic acid solution. Although the average diameter was barely influenced by the acid concentration of the polymerizing solution, it could be controlled by three parameters: monomer concentration, reaction time and temperature. The diameter varied from 0.51 to 1.0  $\mu\text{m}$  by changing the monomer concentration, from 0.27 to 0.54  $\mu\text{m}$  by the reaction temperature and from 0.16 to 0.38  $\mu\text{m}$  by the reaction time. It was found further that the acid concentration is critical for the formation of the microballs with smooth surfaces. The smooth surfaces were observed only when the acid concentration was less than 50 mM.

矢野 潤

## Electrochemical preparation of polyaniline microballs incorporated with DNA

J. Yano\*1, T. Kohno\*2, Y. Harima\*2, A. Kitani\*2

\*1新居浜工業高等専門学校数理科、\*2広島大学工学部

59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

Polyaniline (PANI) microballs were first prepared by electrochemical polymerization (Fig. 1). To obtain PANI having novel micro- and nanostructures, with the potential scan mode, aniline was electropolymerized in the presence of DNA using four polymerizing solutions with different acids:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{HClO}_4$  and  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . The growth rate of the PANI film on the electrode surface was decreased by the presence of DNA, suggesting that DNA interacted with the growing PANI molecules during the electropolymerization. The growth rate also depended on the type of acid, *i. e.* anion,

in the polymerizing solution and it was in the order of  $\text{SO}_4^{2-} > \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{CF}_3\text{COO}^-$ , which significantly coincided with the Hofmeister series representing the lyophilicity of anion. When aniline was electropolymerized in the  $\text{CF}_3\text{COOH}$  polymerizing solution containing DNA, novel PANI was obtained as microballs. This PANI showed enough redox activity in neutral solution where ordinary PANI had no redox activity. On the other hand, the electronic state of the PANI differed from the ordinary ones: new absorption band was evident at 620 nm. The difference in the redox activity and electronic state suggested that DNA molecules were incorporated in the PANI, and were electronically interacted with the PANI molecules.

## 矢野 潤

### Polyaniline Modified Electrodes for the Anode of the Direct Ascorbic Acid Fuel Cell

J. Yano\*1, H. Hirayama\*2, Y. Harima\*2, A. Kitani\*2

\*1新居浜工業高等専門学校数理科、\*2広島大学工学部

Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science

Oxidation currents of ascorbic acid obtained with polyaniline modified electrode considerably increased compared with those obtained with glassy carbon electrode. To see the effect of protonic acids in polymerizing solutions, polyaniline films were deposited from sulfuric, hydrochloric and nitric acid solutions. The thickness of polyaniline films were changed with changing the number of repetitive potential cycling. Higher oxidation currents were observed for the polyanilines prepared in sulfuric acid solutions, though the effect of dopant anion is not so remarkable. Concerning the effect of film thickness, polyanilines prepared with 10 times potential cycling showed high catalytic activities regardless of the anions in polymerizing solutions.

Although the oxidation current obtained with glassy carbon electrode decreased gradually, steady current was observed with using polyaniline modified electrode. Measurement of steady-state current-potential curves also revealed that anode performance was markedly improved by the deposition of polyaniline.

Copper was used as a representative of base metals because ascorbate oxidase is a copper containing enzyme. Catalytic currents measured with voltammetry were increased by the deposition of small amount of copper metal on polyaniline electrodes. However, measurement of current-time profile showed that steady oxidation currents at copper modified polyaniline electrodes were smaller than those at polyaniline electrodes. It should be noted that steady current of ascorbic acid oxidation was also decreased by the deposition of platinum metal, usually used as a noble metal catalyst.

## 柳井 忠

### 授業におけるWe b システムの利用

柳井 忠\*

\*新居浜工業高等専門学校数理科

日本数学教育学会第90回総会高専・大学部会 (2008. 8)

学力の多様化が進んでいる高専学生の家庭学習の学習支援として、We b C l a s s の利用に取り組んでいる。特に、分からない問題は答えを写すだけしかできない、あるいは答えは導けるがその途中式がまるで書けないという学生に対する指導という課題への取り組みとしてWe b の活用を始めた。講演では平

成19年度における取り組みの紹介を行い、利用状況や年度末に実施したアンケート結果からその有効性を検証し報告した。

## 大村 泰

### 需要地系統システムと高品質電力供給

大村 泰\*1 平木英治\*2 田中俊彦\*2

\*1 新居浜工業高等専門学校数理科、\*2 山口大学大学院理工学研究科情報デザイン工学系学域

電子情報通信学会 2009年総合大会 平成21年3月20日

分散電源の普及に伴い、これらをネットワーク化することで電力品質の向上および省エネルギーを両立させる試みが種々検討されている。このような背景の下、NEDO 技術開発機構の委託により分散型電源を利用して需要家の電力品質ニーズに応える技術として品質別電力供給システムの実証研究が行われてきた。これは、将来的にマイクログリッドに応用できる可能性がある。本稿では、ICT を用いた需要地系統システムおよび需要家に対する品質別電力供給システムについて述べている。

## 大村 泰

### 新居浜高専情報教育センターの発足と学内情報教育の点検・調査報告

栗原義武\*1 勝浦 創\*1 占部弘治\*1 大村 泰\*1 川崎宏一\*1

\*1 新居浜工業高等専門学校数理科

平成20年度高等専門学校情報処理教育研究発表会講演論文集, (2008.8)

平成15年度に発足した情報教育センターに関して、特に、情報教育推進部門における活動状況として、平成15年にはじまり、平成18年度に本科1年生全学科に「情報リテラシー」が新設されるまでの取り組みについて報告した。

## 安里 光裕

### 合金の原子構造安定化機構解明のための第一原理計算：内部エネルギーのクラスター展開の有効性と収束性

星野敏春\*1、安里光裕\*2、川上和人\*3、藤間信久\*4

\*1 静岡大学創造科学技術大学院、\*2 新居浜工業高等専門学校数理科、\*3 新日本製鐵（株）先端技術研究所、

\*4 静岡大学工学部

日本金属学会 2008年秋季大会（熊本大） 2008年9月25日

FFull-Potential KKR-GGAの第一原理計算で求まる、合金の内部エネルギーの（dilute-limitからの）クラスター展開の低次の相互作用エネルギーを用いて、規則相から金属ガラスの原子構造安定性、ホイスラー合金の磁性の特徴を明らかにしてきた。本研究のクラスター展開の収束性について報告した。

## 安里 光裕

### Fe中のPACプローブ（S<sub>n</sub>）と不純物原子との相互作用エネルギー

川上和人\*1、安里光裕\*2、星野敏春\*3、藤間信久\*4

\*1 新日本製鐵（株）先端技術研究所、\*2 新居浜工業高等専門学校数理科、\*3 静岡大学創造科学技術大学院、

\*4 静岡大学工学部

日本金属学会 2008年秋季大会（熊本大） 2008年9月25日

KKR-Green 関数法の第一原理計算による低次の不純物原子間相互作用エネルギーの計算精度について報告した。実験的には、希薄合金中の不純物相互作用エネルギーが PAC 原子核実験で高精度に求められており (Hyperfine Interactions 60(1990), 581-597)、本研究では、Fe 中の PAC プローブ (Sn) と不純物 (Al, Co-Ge, Rh, Pd) の相互作用エネルギーが、本研究の計算でどれほど正確に再現できるかを調べた。

## 安里 光裕

### KKR-Green 関数法による鉄中の不純物原子間相互作用エネルギーの第一原理計算 II

#### — 3 体以上の効果 —

安里光裕\*1、星野敏春\*2、川上和人\*3

\*1 新居浜工業高等専門学校数理科、\*2 静岡大学創造科学技術大学院、\*3 新日本製鉄 (株) 先端技術研究所  
日本金属学会 2008 年秋季大会 (熊本大) 2008 年 9 月 25 日

鉄系の合金材料開発や高品質化を進める上で、様々な添加元素の効果・役割を調べるため、あるいは、組織の安定性や生成のメカニズムを原子レベルで理解するために、多くの実験を必要とする熱力学パラメータを理論計算によって整備することが望まれている。

我々のグループでは、現在、添加元素を鉄 (母体元素) に対する不純物原子として扱い、鉄中の不純物原子間相互作用エネルギーをフルポテンシャル KKR-Green 関数法の高精度第一原理計算を用いて算出し、周期表に沿ってデータベース化し、あわせて相互作用のメカニズムを解明するという試みを行っている。KKR-Green 関数法を用いる利点のひとつは、他の第一原理計算手法で用いられるスーパーセル近似等を用いないため、高精度で相互作用エネルギーを算出できることにある。

今回の講演では、原子空孔も含めた 3 体間以上の不純物原子間相互作用エネルギーについて報告した。

## 安里 光裕

### A 高濃度 AX 合金の内部エネルギーの第一原理実空間クラスター展開の収束性 : dilute limit からの展開

星野敏春\*1、安里光裕\*2、藤間信久\*3

\*1 静岡大学創造科学技術大学院、\*2 新居浜工業高等専門学校数理科、\*3 静岡大学工学部  
日本金属学会 2009 年度春期大会 (東工大) 公募シンポジウム「計算材料科学のフロンティア : 新たな飛躍を目指して」 2008 年 9 月 25 日

A 高濃度 AX 合金の内部エネルギーに対する Screened KKR-Green 関数法を用いた第一原理実空間クラスター展開 ( $X=0$  からの展開) の収束性について報告した。近接位置のある X 原子の 3 体まで取り込めば、1 原子当たり 1mRy 以下の誤差で収束する。

## 安里 光裕

### KKR-Green 関数法による金属中の不純物原子間相互作用エネルギーの第一原理計算

#### — 母体元素が Fe の場合を中心に —

安里光裕\*1、星野敏春\*2、川上和人\*3

\*1 新居浜工業高等専門学校数理科、\*2 静岡大学創造科学技術大学院、\*3 新日本製鉄 (株) 先端技術研究所  
日本金属学会 2009 年度春期大会 (東工大) 公募シンポジウム「計算材料科学のフロンティア : 新たな飛躍を目指して」 2008 年 9 月 25 日

Fe 中の PAC プローブと不純物元素の相互作用エネルギーの実験値や Fe 系合金平衡状態図の基本的特徴との比較などから、本研究における原子間相互作用エネルギーの第一原理計算の精度を明らかにし、続い

て、不純物元素に浅い内殻電子がある場合の取扱いや、格子歪効果の取扱い、格子間位置への侵入型不純物の取扱い等について報告した。

## [区分 F]

### 大村 泰

#### 電力系統における障害電流検出法とその補償

“Detection Methods of Non-Active Currents in Power Systems and Their Compensation”

大村 泰\*1

\*1 新居浜工業高等専門学校数理科

博士(工学) 区分:乙 山口大学(田中俊彦 教授) 平成20年11月

本学位論文では、電力変換器が発生する高調波を抑制する電力用アクティブフィルタについて、従来の問題を解決するための障害電流の検出法とその補償法についての検討を行った。三相回路においては、瞬時有効・無効電力に関する理論(pq理論)が確立されているが、pq理論を用いた検出法を不平衡負荷に適用すると、逆相分に起因する基本波電力の変動のために電源側で3次の高調波が発生するという問題がある。この第3次高調波電流の発生は本質的に避けられないため、新たな手法が必要となる。そこで、三相4線式システムに対して、相関関数を用いた非正弦波・不平衡状態における各相別障害電流補償法を提案した。提案した補償法により、不平衡状態においても電源電流に3次の高調波が発生することなく正弦波となることを計算機シミュレーションにより明らかにした。また、アクティブフィルタの直流コンデンサ電圧一定制御系について、応答性の向上と電源電流波形の改善を目的として線形化モデルを用いた解析を行い、そのフィードバックゲインについて検討した。検討結果から、制御系のフィードバックループゲインを増加させるほど直流電圧脈動成分が補償電流に影響を及ぼし電源電流の3次高調波ひずみを増加させることを明らかにした。これに対し、直流電圧のフィードバック部に2 $\omega$ 成分を除去する帯域除去フィルタを使用することにより、ゲインを上げて電圧応答の整定時間を25%程度短縮しながら電源電流のTHDをさらに20%程度改善できることを明らかにした。三相3線式システムに対して、相関関数を用いた三相平衡化機能付き障害電流補償法を提案した。計算機シミュレーションおよび実験結果から、不平衡状態においても電源電流に3次の高調波が含まれることなく三相平衡で力率1の正弦波となることを確認した。また、直流コンデンサ電圧一定制御系について、線形化モデルから電力フローに着目した制御ブロック図を導出し、直流電圧脈動に関する詳細な検討を行った。直流電圧変動とコンデンサ容量の関係について、定常時では基本波逆相分および第3調波の割合と設定直流電圧値を用いて決定できる関係式、負荷変動時においては負荷変動容量と設定直流電圧値および直流電圧一定制御系による応答特性から決定できる関係式の2つの理論的関係式を導出した。計算機シミュレーション結果および実験結果から、得られた直流電圧変動量が理論的に導出した関係式に良く一致することを示し、理論的検討結果の妥当性を明らかにした。さらに、負荷急変時において相関関数の演算に伴う検出時間遅れによって生じる障害電流検出誤差は直流側コンデンサ電圧一定制御系が緩和し、補償効果への影響が無いことを明らかにした。単相回路では、検出した電圧・電流の瞬時値から瞬时无効電力が定義できない。このため、これまで提案されている方式では、負荷が変動した場合においては障害電流の検出誤差を生じ補償特性が悪化する問題点がある。さらに、制御アルゴリズムが複雑で制御回路の構成要素が多くなり、結果として検出精度や制御の信頼性が問題となる。このような背景から、本学位論文では、単相回路における簡易な有効・無効電流検出法を提案した。提案法では、PLLによって発生した電源電圧に同期した基準電圧信号と負荷電流を乗算することで、基本波有効電流成分および無効電流成分が直流量として分離できることを明らかにした。これより、4つの乗算器と2つのLPFのみで瞬時に有効・無効電流が検出可能となり、従来法に比較して簡単なアル

ゴリズムで瞬時有効・無効電流が検出可能であることを明らかにした。提案した検出法を単相のアクティブフィルタシステムに適用し、計算機シミュレーションおよび実験を行った。計算機シミュレーションおよび実験結果から、安定な補償特性が得られることを示し、負荷変動時においても、直流分抽出用のLPFの過渡特性が補償効果へ与える影響が無いことを明らかにした。さらに、電源電圧に5%以上の高調波が含まれる場合においても補償特性に影響を及ぼさないことを示し、提案方式の工学的な有用性を明らかにした。近年、負荷容量の増大に伴って、大容量アクティブフィルタに対する需要が高くなるものと予想される。そこで、本学位論文では、LCパッシブフィルタとアクティブフィルタを組み合わせた新しいハイブリッドフィルタを提案した。これは、各々の高調波に対して単一同調LCパッシブフィルタと矩形波インバータを直列接続し、各調波ごとに個々に高調波電流を補償制御する点に特徴があり、使用する電力用半導体素子の制約、コスト、効率、さらに、スイッチングノイズの発生にともなうEMI（電磁妨害）のあらゆる面で優位性が認められる。はじめに、実験システムを構成し、定常時において受電端の各次残存高調波を0.3%以下に抑えることができることを確認した。次に、TCRを付加し、提案したハイブリッドフィルタによる高調波補償を行いながら同時に無効電流制御による受電端電圧変動補償を行った。その結果、電圧補償と同時に受電端電圧の5次、7次調波を共に0.1%以下まで抑制できることを明らかにした。さらに、不平衡負荷の場合にも対応可能な制御法および回路構成について検討した。計算機シミュレーションおよび実験結果より、不平衡負荷の場合においても受電端電圧の高調波残存率を0.1%程度まで抑制可能であることを明らかにした。