

〔数 理 科〕

〔区 分 A〕

矢野 潤

電解酸化重合による導電性高分子ポリアニリン類の作製と学生実験への導入

矢野 潤^{*1}、末光全紘^{*2}、青野綾太^{*2}、堤 主計^{*2}、間淵通昭^{*2}、中川克彦^{*2}

^{*1}新居浜工業高等専門学校数理科、^{*2}新居浜工業高等専門学校生物応用化学科
工学教育、58(4)、34-39(2010)

有用な最先端の機能性材料として導電性高分子ポリアニリン類から、ポリアニリンとポリ(*N*-メチルアニリン)の合成を行い、それらのモルフォロジー(表面形態)を観察するという学生実験を考案した。本実験により、1) 各アニリンモノマーの電解酸化重合時の電流-電位曲線(サイクリックボルタンモグラム)の測定、2) SEM装置の操作と各ポリアニリン類のモルフォロジー観察、3) 電解酸化重合中における有色のオリゴマーの視認、4) 得られるポリアニリン類はすべて有色の膜として得られることの確認、を学生に提供することができる。実際、 μm オーダーで木の葉状、フィブリル状、球状のモルフォロジーが観察できた。また利用評価において、1)~4) について肯定的な評価が学生から得られた。こうしたポリアニリン類などの最新の機能性材料を学生実験に導入する試みは、将来、研究開発を行う化学専攻の学生にとっても意義深いと考えられる。

矢野 潤

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

Jun Yano^{*1}, Hisashi 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

Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 13(2)、95-98(2010)

A polyaniline film was prepared on the electrode surface to use it as an electrocatalyst for the anodic reaction of direct ascorbic acid fuel cells. The activity was evaluated for 1) the effect of the type of dopant anion, 2) the durability of the catalytic action, and 3) the effect of the metal dispersion. The highest electrocatalytic activity was obtained by the SO_4^{2-} -doped PANI film. The PANI film improved the durability of the catalytic action. The metal dispersion deactivated rather than activated the modified PANI film electrode. The modified PANI film electrode was regarded as a promising anode containing no harmful heavy metals and precious Pt.

矢野 潤

Poly(2,5-dimethoxyaniline) film coating for corrosion protection of iron

Jun Yano^{*1}, Akihiko Muta^{*2}, Yutaka Harima^{*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, in press 15(2), 601-605(2010)

A poly(2,5-dimethoxyaniline) (PDMA) film was coated on the iron surface by the electropolymerization of 2,5-dimethoxyaniline in neutral buffer solution (pH 6.86). The PDMA film strongly adhered to the surface because of the polar methoxy groups of the PDMA molecules. The fact that no electrochemical response of the PDMA film-coated iron electrode to dissolved Fe^{2+}

exhibited that the PDMA film was less permeable to dissolved species, acting as a diffusion barrier against agents causing corrosion such as H₂O and O₂. The PDMA film coating greatly lowered the anodic current peak ascribed to the anodic dissolution of iron and the corrosion current in strongly acidic medium, 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution (1 M = 1 mol dm⁻³) as well as neutral medium (pH 6.86). The high anti-corrosion ability was due to a hybrid effect of the PDMA film not only as the diffusion barrier, but also as an *in-situ* oxidant in spite of the slight redox activity of PDMA. In addition, the PDMA film is much more durable and adhesive than polyaniline film against over-oxidation.

矢野 潤

Monodisperse and isolated microspheres of poly(*N*-methylaniline) prepared by dispersion polymerization

Yutaka Harima^{*1}, Kei Sanada^{*1}, Rahul Patil^{*1}, Yousuke Ooyama^{*1}, Haruo Mizota^{*1}, Jun Yano^{*2}

^{*1}広島大学工学部、^{*2}新居浜工業高等専門学校数理科

European Polymer Journal, 46, 1480-1487 (2010)

Monodisperse and isolated microspheres of poly(*N*-methylaniline) were successfully prepared through chemical polymerization of *N*-methylaniline by S₂O₈²⁻ in adipic acid containing poly(vinylpyrrolidone) (PVP). Mean diameters of the microspheres with smooth surfaces changed from 320 to 100 nm by increasing the reaction temperature from 25 to 75°C. The concentration of PVP did not affect much the size of microspheres, but the increased PVP concentration led to longer induction times for the onset of dispersion polymerization.

矢野 潤

Electrochemical and UV-visible Spectroscopic Study on Direct Oxidation of Ascorbic Acid on Polyaniline for 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

J. Electrochemical. Soc., 157(4), B506-B511 (2010)

A poly(2,5-dimethoxyaniline) (PDMA) film was coated on the iron surface by the electropolymerization of 2,5-dimethoxyaniline. The PDMA film strongly adhered to the surface because of the polar methoxy groups of the PDMA molecules. The fact that no electrochemical response of the PDMA film-coated iron electrode to dissolved Fe(CN)₆³⁻ exhibited that the PDMA film was less permeable to dissolved species, acting as a diffusion barrier against agents causing corrosion such as H₂O and O₂. The PDMA film coating greatly lowered the anodic current peak ascribed to the anodic dissolution of iron and the corrosion current. The high anti-corrosion ability was due to a hybrid effect of the PDMA film not only as the diffusion barrier, but also as an *in-situ* oxidant in spite of the slight redox activity of PDMA.

矢野 潤

四国地区化学共通試験 ー5年間の成果と課題ー.

岡野 寛^{*1}、一森 勇人^{*2}、伊藤 武志^{*3}、尾崎 信一^{*4}、矢野 潤^{*5}

^{*1}高松工業高等専門学校一般教育科、^{*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、^{*4}高知工業高等専門学校一般科目、^{*5}新居浜工業高等専門学校数理科

高専教育、33、517-522 (2010).

過去5年間に四国地区の高専において実施した共通テストについて、問題の選別、期待する解答例、運営手法。利用評価、FDについて考察した。学生にとってどういった問題どういった項目が不得意なのか、それを解決する対策はどうすれば良いか、などを述べた。

矢野 潤

Poly(2,5-dimethoxyaniline) Film for Corrosion Protection of Iron

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, 25(29), 105-111 (2010).

A poly(2,5-dimethoxyaniline) (PDMA) film was prepared on an iron surface by electrodeposition. The PDMA film was strongly adsorbed on the surface probably due to the polar methoxy groups of the PDMA molecules. The fact that no electrochemical response of the PDMA film-coated electrode to dissolved $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ suggested that the PDMA film was less permeable to dissolved species, thus acting as a diffusion barrier against agents causing corrosion such as H_2O and O_2 . The PDMA film coating significantly lowered the anodic current peak ascribed to the anodic dissolution of iron and the corrosion current. The high anti-corrosion ability was due to the effect of the PDMA film as an *in-situ* oxidant and diffusion barrier.

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, 39(5), 747-750 (2009).

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 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, 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 $\text{SO}_4^{2-} > \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{CF}_3\text{COO}^-$, which significantly coincided with the 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, 13, 1441-1447 (2009).

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: H₂SO₄, C₆H₅SO₃H, HClO₄ and CF₃COOH. 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 SO₄²⁻ > C₆H₅SO₃⁻ > ClO₄⁻ > CF₃COO⁻, which significantly coincided with the reverse order of the Hofmeister series representing the lyophilicity of the anion. When aniline was electropolymerized in the CF₃COOH 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育科、^{*5}高知工業高等専門学校一般科目
工学教育、57巻、2号、28-32 (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。K₂Cr₂O₇、KIO₃、FeCl₃、(NH₄)₂S₂O₈の4種類の酸化剤が検討された結果、(NH₄)₂S₂O₈がこれらの酸化重合に最適であることが分かった。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]: [(NH₄)₂S₂O₈]）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, 11(4), 235-241 (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_{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, 16(50), 45-52 (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 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

Ab-initio study for magnetism in Ni₂MnAl full Heusler alloy: A cluster expansion approach for total energy

T. Hoshino^{*1}, N. Fujima^{*2}, M. Asato^{*3}

^{*1} 静岡大学創造科学技術大学院、^{*2} 静岡大学工学部、^{*3} 新居浜工業高等専門学校数理科
Journal of Alloys and Compounds , in Press 504, S534-S537(2010).

We show the accuracy and convergence of our ab-initio real-space cluster expansion (CE) approach for total energies of alloys, which is useful for the study of atomic structures and magnetism of A-rich AX₂ full-Heusler alloys such as Ni₂MnAl. In the present CE, each and every term is uniquely determined by the combination of total energies of X and Y impurities in A metal with a total energy of A metal (per atom), all of which are accurately calculated by the full-potential KKR program combined with the generalized gradient approximation in the density functional formalism. We show that the magnetic energy of Ni₂MnAl are reproduced very well by the present CE, from a dilute limit, including up to the 4-body interaction energies of Mn and Al impurities in Ni-bcc metal.

安里 光裕

Ab-initio Calculations for Defect Energies in Co₂MnSi and Co₂CrAl

T. Hoshino^{*1}, N. Fujima^{*2}, M. Asato^{*3}, H. Tatsuoka^{*2}

^{*1} 静岡大学創造科学技術大学院、^{*2} 静岡大学工学部、^{*3} 新居浜工業高等専門学校数理科
Journal of Alloys and Compounds , 504, S531-S533(2010).

The ab-initio band calculations predict that the full-Heusler ferromagnetic alloys at L₂₁ structure, such as Co₂MnSi and Co₂CrAl, are half-metallic. However, the measured spin polarizations have been usually less than ~60%. The decrease may be attributed to defects of swaps and antisites. We give ab-initio calculations for the formation energies of isolated swaps in Co₂MnSi and Co₂CrAl and isolated antisites in Co₂MnSi, which may be the important factor to determine the defect concentrations. The present calculations predict that two kinds of antisites (Si in Mn-site and Mn in Co-site) in Co₂MnSi and one kind of swap (Cr-Al) in Co₂CrAl, are very likely to be formed because of the small defect energies. Using the calculated results, we clarify the fundamental features of Co₂MnSi and Co₂CrAl with defects and discuss how to understand the discrepancies between the band calculation and experimental results.

〔区 分 B〕

矢野 潤

生活科学と地球環境(仮題)

管野善則^{*1}, 竹田一彦^{*2}, 矢野 潤^{*3}

^{*1} 新居浜工業高等専門学校数理科、^{*2} 広島大学、^{*3} 首都大学東京
生活科学と地球環境 (仮題) (三共出版 発行予定) (2010)

高等専門学校および理工系・家政学系の短期大学や大学の基礎教養の環境・生活科学の教科書で、従来にはない基礎の確認や章末課題などを配し、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。

はじめに

1. 宇宙・地球・元素・人類

2. エネルギー
3. 地球環境問題
4. 家庭をめぐる物質の流れ
5. 衣料とみだしなみ
6. 食物と栄養
7. 身体と生化学
8. 安全と安心の化学

柳井 忠

ドリルと演習シリーズ微分積分

阿蘇和寿^{*1}ほか5名代表編集

阿蘇和寿^{*1}、梅野善雄^{*2}、柳井 忠^{*3}ほか30名執筆

^{*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（2010. 2）

日本数学教育学会高専・大学部会教材研究グループ TAMS が大学・高専の教材用に作成したドリルシリーズの1冊で、微分積分に関するドリル集である。数列、微分法、積分法、微分方程式に関する98の項目について、到達目標を設定し、要約、例題、ドリル問題、チェック欄を用意して自学自習の補助となるようにした。

柳井 忠

ドリルと演習シリーズ線形代数

梅野善雄^{*1}、柳井 忠^{*2}ほか4名代表編集

阿蘇和寿^{*3}、梅野善雄^{*1}、柳井忠^{*2}ほか30名執筆

^{*1} 一関工業高等専門学校一般科目、^{*2} 新居浜工業高等専門学校数理科、^{*3} 石川工業高等専門学校一般教育科
電気書院（2010. 2）

日本数学教育学会高専・大学部会教材研究グループ TAMS が大学・高専の教材用に作成したドリルシリーズの1冊で、線形代数に関するドリルである。ベクトル、行列、複素数に関する86の項目について、到達目標を設定し、要約、例題、ドリル問題、チェック欄を用意して自学自習の補助となるようにした。

〔区 分 E〕

矢野 潤

燃料としてアスコルビン酸を用いた燃料電池におけるポリアニリン修飾電極の有用性

矢野 潤^{*1}、播磨 裕^{*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71回分析化学討論会講演要旨集、P. 60(2010)

直接酸化型メタノール燃料電池は改質器と高圧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、実用化が期待され研究開発が盛んに行われている燃料電池の一つである。しかしながら高価な貴金属触媒を必要とする上、触媒活性が相対的に低いこと、メタノールおよびその反応生成物の毒性、メタノールが高分子膜を通過してしまうクロスオーバー現象を起こすこと、などの問題点がある。そこで本研究においては、バルキーでクロスオーバー現象が抑制できる上、毒性の少ないビタミンC（アスコルビン酸）を燃料として採用した。また導電性高分子ポリアニリン（PANI）で修飾した電極を用いて電解酸化挙動を調べて評価を行った。

ボルタンモグラムと定常電流電位曲線を測定した結果、PANIが電極触媒として働くことが分った。すなわちPANI修飾により、アスコルビン酸の酸化電流は増大し、電流が流れ始める電位も70mV以上低電位側に移行した。電解酸化の分極時間を長くしていくと、未修飾の場合は酸化電流が低下していったが、PANIを修飾するとその低下が抑制された。これは反応中間生成物がPANIに吸着され、電極基板への吸着・電極不活性化を防ぐものと考えられた。定常電流電位曲線の限界電流がPANI修飾の有無によりあまり変化しなかったことから、電極触媒作用はPANI修飾による有効電極面積の増加以外の因子もあることが示唆された。PANIの可視光吸光度の時間変化とボルタンモグラムの解析から、PANIが電子メディエータとして機能していることが明らかになり、その速度定数は $80\sim 100\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度であった。アスコルビン酸酸化酵素がCuを含むことから、CuをはじめZn、Pt、Fe、CrをPANIに電析させて同様の実験を行った結果、アスコルビン酸の酸化電流は金属を電析しない方がむしろ大きかった。アスコルビン酸との親和性を考慮して、PANI以外のポリアニリン類を用いて同様の実験を行ったが、PANIの場合よりも大きい酸化電流は得られなかった。

矢野 潤

鉄の腐食反応の理解のための可視化教材の開発と最先端材料導電性高分子コーティングの腐食抑制

矢野 潤^{*1}、山崎鈴子^{*2}

^{*1}新居浜工業高等専門学校数理科、^{*2}山口大学理学部

2009年日本化学会西日本大会講演要旨集、P. 95 (2009)

腐食は局部電池機構により進行する酸化還元反応であり、局部陽極では鉄酸化の半電池反応が、局部陰極では酸素の還元反応が生じる。この機構を理解するための教材を作製するために、陽極および陰極において生成する Fe^{2+} と OH^- と反応して発色するヘキサシアノ鉄(III)カリウムおよびフェノールフタレインを用いて、この腐食を可視化することを試みた。市販の鉄釘をそれらの発色剤を含む4%NaCl水溶液に浸せきしたところ、鉄釘の局部陽極および陰極が腐食に伴って青と赤に明瞭に呈色した。他方、導電性高分子ポリアニリンで被覆した鉄釘についても同様な実験を行ったが、呈色は全く生じなかった。この防食機構を理解するために、この鉄釘の開回路電位を測定した。開回路電位は一定し、鉄釘が不動電位に保持されていたことから、ポリアニリンがメディエーター酸化体として機能していることが分かった。実際の化学の講義において本実験を行ない利用評価も行った結果、本実験は腐食の可視化のみならず、防食材料としてのポリアニリンの役割を示すことができる有益な教材として利用できると思われる。

矢野 潤

Poly(2,5-dimethoxyaniline) film for Corrosion Protection of Iron

J. Yano^{*1}, H. Hirayama^{*2}, Y. Harima^{*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

Extended Abstracts of the 216th Meeting of The Electrochemical Society, Abstract No. 1079 (2009).

To examine how the PDMA film coating suppresses corrosion, linear sweep voltammograms were measured with the PDMA film-coated iron electrode in air-saturated neutral aqueous solution. The anodic current peak at around -0.45V is ascribed to the anodic dissolution of iron. As expected, the PDMA film coating suppresses the current peak effectively.

In order to determine the kinetic parameters, the corrosion current (i_{corr}) and potential (E_{corr}), the steady-state polarization curves were measured for the PDMA film coating in acidic aqueous solutions. The oxidation and reduction branches of the curves are well defined. The extrapolation

of the Tafel regions of the cathodic and anodic polarization curves is used to obtain i_{corr} and E_{corr} . It yields a smaller i_{corr} , reflecting the anti-corrosion ability.

The PDMA film strongly adsorbs on the iron surface. It plays two roles: the in-situ oxidant and diffusion barrier. The film probably has less permeability to dissolved species, acting as the diffusion barrier. The barrier physically impedes the agents causing corrosion such as H_2O , O_2 and salts.

These results revealed that the PDMA film coating is quite promising for the anti-corrosion of iron. This coating must also be available anti-corrosion of other materials such as steels.

矢野 潤

アスコルビン酸燃料電池のアノードとしてのポリアニリン被覆電極

矢野 潤^{*1}、平山尚志^{*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

平成21年度化学系学協会東北大会講演予稿集、P. 101(2009)

直接酸化型メタノール燃料電池は実用化に向けて、高価な貴金属触媒の低減やその触媒活性の向上、燃料のクロスオーバーの抑制などが求められている。そこでクロスオーバーが少ない上に無害なアスコルビン酸を燃料とした燃料電池の開発を目的として、電極触媒作用が期待される導電性高分子ポリアニリン(PANI)膜をアノードに被覆し、そのアノードの評価を電気化学的測定法により行った。

測定したボルタンモグラムから、PANI膜を被覆することによりアスコルビン酸の酸化電流が顕著に増加することが観測された。電流-時間曲線および定常分極曲線を測定した結果、この電極触媒活性が失活せず持続することが分かった。Ptやいくつかの卑金属(Cu, Cr, Zn, Fe)を分散させても電極触媒活性は向上するどころかむしろ低下した。得られた結果を総合すると、PANI膜を被覆した電極は、アスコルビン酸燃料電池のアノードとして有望であることが分かった。

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 III

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}新日本製鐵(株)先端技術研究所
日本金属学会 2009 年秋季大会(京都大) 2009 年 9 月 17 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。

今回の講演では、溶質原子が侵入型の場合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

フルホイスラー合金の原子配置と磁性の実空間第一原理クラスター展開法: A-rich AXY 合金の全エネルギーの dilute limit(X, Y 濃度=0)からのクラスター展開

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 年秋季大会（京都大） 2009 年 9 月 17 日

フルホイスラー合金の磁性と原子配置の関係を、KKR 法による全エネルギーの実空間第一原理クラスター展開の低次の項で定性的に調べた。本研究の計算法の精度を明らかにした。

安里 光裕

Fe 中の PAC プローブと不純物の相互作用エネルギーと格子歪の第一原理計算

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 2010 年春季大会(筑波大) 3 月 29 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、格子歪効果を取り入れた計算を行い、その現状について報告した。

安里 光裕

FPKKR 法による遷移金属シリサイド XSi(X=Mn, Fe, Co)の電子構造, 磁性

星野敏春^{*1}、鈴木隆嗣^{*2}、立岡浩一^{*2}、安里光裕^{*3}、藤間信久^{*2}

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

日本金属学会 2010 年春季大会(筑波大) 3 月 29 日

B20 構造の XSi (X=Mn, Fe, Co) の磁性を第一原理計算結果について報告した。本研究では、非磁性、強磁性、反強磁性の安定性を調べた。MnSi は、外場をかけると、小さい磁気モーメントの強磁性になるが、本計算で再現できる。

原田 潤平

対称性の自発的破れによる超流動⁴Heの研究:超流動転移温度とロトンギャップ

原田潤平^{*}

^{*}新居浜工業高等専門学校数理科

日本物理学会第65回年次大会、岡山大学津島キャンパス 2010年3月

対称性の自発的破れにもとづいて、ハードコア相互作用するボース粒子系の2次相転移温度の表式を導出し、転移温度が3つのパラメータ(ボース粒子の質量、粒子数密度、ボース粒子の硬殻直径)だけで決まっていることを示す。得られた転移温度の表式を液体ヘリウム4に適用すると、2次相転移温度の理論値は 2.19K となり、 λ 温度の実験値と 1%以下の精度で一致する。さらに、絶対零度におけるロトンのエネルギーギャップを計算し、エネルギーギャップと λ 温度の比が 4 であることを示す。この比から得られるロトンのエネルギーギャップの値は、絶対零度において 8.707K となり、実験から得られた値 8.712K とのずれは 0.1%以下であることを報告する。