

〔数 理 科〕

〔区 分 A〕

小山 一夫

数学低習熟度学生に対する補習講座における新しい試み

小山一夫*、千葉克夫*

*新居浜工業高等専門学校数理科

新居浜工業高等専門学校紀要、Vol.43、pp.1-4

A fall for subject understanding becomes serious year by year. As measures for this tendency, many facultive improvements and additional teaching have been planned and practiced by Mathematical Office of Niihama Nct. In 2005 college year, a program of extracurricular activity for all students was set as a fixed class schedule. Using this system, we practiced a new supplementary lessen of 2nd grade mathematics for low achievement students. In this paper, a summary and effects of the lesson are reported.

矢野 潤

Template-free formation of microspheres based on poly(*N*-methylaniline)

K. Sanada^{*1}, R. Patil^{*1}, Y. Ooyama^{*1}, J. Yano^{*2} and Y. Harima^{*1}

^{*1}広島大学工学部、^{*2}新居浜工業高等専門学校数理科

Polymer Journal, 38(7), 732-736 (2006).

Microspheres of conducting polymers were successfully synthesized through oxidation of *N*-methylaniline with oxidizing agents in acid solutions. The average diameter of the microspheres with a smooth surface was 0.38 μm when 0.025 M *N*-methylaniline was oxidized with 0.025 M ammonium persulfate in 0.025 M adipic acid solution. The size of microspheres varied from 0.16 to 0.54 μm by changing reaction time and temperature. Microspheres were also synthesized in HClO_4 and HBF_4 , but not in HNO_3 , HCl , and H_2SO_4 , consistent with the case of electrochemical synthesis of poly(*N*-methylaniline) microspheres. It was found further that the acid concentration is critical for the formation of microspheres with smooth surfaces.

矢野 潤

Bilayer polymer coating for corrosion protection of iron comprised of a conductive polymer polyaniline and a polymer with triazine rings

J. Yano^{*1}, K. Nakatani^{*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

Electrochemistry, 74(11), 877-882 (2006).

A poly(2-*N*-phenylamino-4,6-dimercapto-*S*-triazine) (PPDT) layer was first prepared on the iron surface electrochemically. The PPDT layer strongly adsorbed on the surface because of the polar triazine rings of the PPDT molecules. The fact that no electrochemical response of the PPDT layer covered electrode to dissolved $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ exhibited that the PPDT layer is an insulator layer with less permeability to dissolved species, acting as a diffusion barrier against agents causing corrosion such as H_2O and O_2 . A conductive polymer polyaniline (PANI) layer could be electrodeposited on the PPDT layer using the PPDT layer covered electrode. The obtained PANI/PPDT bilayer 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 PANI layer as an in-situ oxidant and the PPDT layer as a diffusion barrier.

矢野 潤

Selective ethylene formation by pulse-mode electrochemical reduction of carbon dioxide using copper and copper oxide electrodes

J. Yano^{*1}, T. Morita^{*2}, K. Shimano^{*2}, Y. Nagami^{*2} and 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 Solid-State Electrochemistry, 11(4), 554-557 (2007).

Although the electrochemical reduction of CO₂ at a copper electrode produces hydrocarbons, the activity toward the conversion of CO₂ 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 CO₂ 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, CH₄ and C₂H₆, only slightly decreased even after one hour. By choosing the appropriate anodic potential and time duration, the selectivity for the C₂H₆ 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 made using the copper oxide electrode. The highest efficiency of about 28% was obtained at -3.15 V.

矢野 潤

Bilayer polymer coating containing a polyaniline for corrosion protection of iron

J. Yano^{*1}, K. Nakatani^{*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

Materials Letters, 61(7), 1500-1503 (2007).

A poly(2-N-phenylamino-4,6-dimercapto-S-triazine) (PPDT) layer was first prepared electrochemically on an iron surface. The PPDT layer strongly adsorbed on the surface because of the polar triazine rings of the PPDT molecules. No electrochemical response of the PPDT layer covered electrode to dissolved Fe(CN)₆³⁻ was observed. This fact indicated that the PPDT layer is an insulating layer with low permeability to dissolved species, and thus acting as a diffusion barrier against agents causing corrosion such as H₂O and O₂. A polymer polyaniline (PANI) layer was electrodeposited on the PPDT layer. This system was conductive because electron transfer through the PPDT layer occurred by electrons hopping utilizing the localized electron density of the triazine ring. The obtained PANI/PPDT bilayer 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 PANI layer as an in-situ oxidant and the PPDT layer as a diffusion barrier.

矢野 潤

鉄腐食と導電性高分子ポリアニリンのコーティングによる鉄腐食防止の教育システムの開発と

その教育効果

矢野 潤^{*1}、中村紀幸^{*2}、山崎鈴子^{*2}、一森勇人^{*3}、尾崎信一^{*4}、岡野 寛^{*5}

^{*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、^{*3}阿南工業高等専門学校一般教科、^{*4}高知工業高等専門学校一般科目数理科学系、^{*5}高松工業高等専門学校一般教育科
工学教育、55(2)、42-47 (2007).

腐食は学生にとっても日常的に非常になじみ深いものであるにもかかわらず、ほとんどの高等学校、短期大学、大学の一般化学の教科書において酸化還元（レドックス）の項目に導入されていない。さらに、防食材料としての導電性高分子についての記載も見られない。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しだいに青色と赤色に明瞭に呈色した。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。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。

西谷 郁夫

A Cohen-type theorem for Artinian modules

Ikuro Nishitani*

*Niihama National College of Technology

Archiv der Mathematik, 87, 206-210, 2006

We show that a finitely embedded module M over a commutative ring R is Artinian if the factor module $M/(0:M^P)$ is finitely embedded for every prime ideal P of R .

大村 泰

相関関数を用いた平衡化機能付き障害電流補償装置の直流コンデンサ電圧一定制御法の検討

大村 泰^{*1}、渡辺修治^{*2}、田中俊彦^{*3}

^{*1}新居浜工業高等専門学校数理科、^{*2}松江工業高等専門学校電気工学科、^{*3}山口大学大学院理工学研究科情報デザイン工学系学域

パワーエレクトロニクス学会誌、第32巻、pp.122-128、(2007.3)

三相電力系統において無効電流および高調波電流などの障害電流補償を行う場合、不平衡状態ではpq理論等の三相一括した瞬時電力に着目した方法を適用すると基本波の不平衡に起因する成分が2倍の周波数で変動するため、電源側で3次の高調波を発生する問題点がある。そこで、著者らは先に三相四線式システムにおいて各相電圧と電流の相関に着目した各相別障害電流補償法を提案し、その有効性を明らかにした。

本論文では、各相電圧と負荷電流の相関に着目した三相平衡化機能付き障害電流補償装置において、線形化モデルを用いた障害電流補償装置の直流コンデンサ電圧一定制御法について詳細に検討している。はじめに、障害電流補償装置の直流コンデンサ電圧一定制御ブロックの線形化モデルを導出し、つぎに、導出した線形化モデルを用いて直流コンデンサ電圧一定制御系について検討し、さらに、定常時および負荷変動時における直流電圧変動とコンデンサ容量との関係を明らかにしている。そして、計算機シミュレーションおよび実験結果から、線形化モデルを用いた直流コンデンサ電圧一定制御ブロックの検討結果の妥当性を確認した。

柴田 亮

一般化学授業での電気分解の取り扱いにおける問題点

柴田 亮^{*1}

^{*1}新居浜工業高等専門学校数理科

高専教育、第30号、pp83-88、(2007.3)

一般化学の授業において電極反応をどこまで教えるべきであるか、学生の理解度の面から検討した。例として希硫酸、硝酸銀水溶液などの電気分解を行ったところ、教科書の記述との相違点が明らかになった。たとえば硝酸銀水溶液の白金電極による電気分解では、陽極で高酸化状態の化合物 $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ の析出が確認された。

電極反応は、標準酸化還元電位のみで説明することはできず、反応の理解には速度論など専門的な知識を必要とする。電極反応を講義および試験で取り扱う場合、慎重な検討が必要である。

(区 分 C)

川崎 宏一

Direct observation of solidification process and macrosegregation of Al based alloy

I.Ohnaka^{*1}, H.Yasuda^{*2}, K.Kawasaki^{*3}, A.Sugiyama^{*1}, T.Nagira^{*2}, K.Umetani^{*4} and Y.Yamamoto^{*2}

^{*1}Dep. Entrepreneur, Osaka Sangyo Univ., ^{*2}Dep. Adaptive Machine Systems, Osaka Univ., ^{*3}Niihama National College of Tech., ^{*4}Japan Synchrotron Radiation Research Inst. SPring-8,

SPring-8 User Experiment Report, Web Report2006, 2006A 1283.

これまでに、Sn-Bi系合金、Pb-Sn合金の凝固過程を直接観察してきたが、融点が低く、構造部材等には使用されていない。そこで、本研究では、より実用的なAl合金系について直接観察を行い、凝固過程を明かにすることを目的とした。セルの引き下げ速度が毎秒 $5\mu\text{m/s}$ では、Al-15%Cu合金中でデンドライトの成長を観察することができ、デンドライトの分断も観察された。試料の引き抜き速度が毎秒 $10\mu\text{m}$ 程度の場合は、成長過程でデンドライトが分断・上昇し、上昇途中でひっかかった分断デンドライトが新たな結晶粒になる様子が観察された。一方、引き抜き速度が毎秒 $1000\mu\text{m}$ 程度になると、いたるところで分断が起り、等軸晶で覆われるような状態となった。実用的な合金であるAl合金の凝固過程を直接観察することに成功した。

矢野 潤

化学重合によるポリ-N-メチルアニリン微粒子の作製と粒径制御

大山陽介^{*1}、眞田 計^{*1}、播磨 裕^{*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

日本化学会第86春季年会講演予稿集1、K5-15、p. 509 (2006)

従来、透明導電性フィルム用充填材料などへの応用が可能な球状高分子の合成には、界面活性剤やテンプレートが必要であった。すでにわれわれは過塩素酸水溶液中で電解重合したポリ(N-メチルアニリン)(PNMA)が μm オーダーの球状微粒子を形成することを見出している。そこで今回は、テンプレート不使用の化学重合によるPNMA球状微粒子の作製と、粒径制御について検討した。アジピン酸水溶液中で過硫酸アンモニウムを酸化剤として用いて、N-メチルアニリンを酸化重合してPNMA微粒子が得られた。このテンプレート不使用の化学重合によって、表面が滑らかなPNMA球状微粒子を合成できたが、ほとんどの場合、互いに凝集していた。他方、ポリビニルピロリドン(PVP)を添加してまったく同様な化学重合を行なったところ、明確に分散した球状微粒子を得ることができた。これは微粒子にPVPが吸着することによって、粒子同士の凝集が抑制される物と考えられた。さらに、微粒子直径は重合する場合の温度や時

間によって変化し、重合条件によって粒子直径が制御可能であることが明らかとなった。

矢野 潤

電解重合および化学重合による導電性マイクロボールの作製 (2)

大山陽介*1、眞田 計*1、R. Patil*1、播磨 裕*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

電気化学会第73回大会講演要旨集、2 F04、p.128 (2006)

球状導電性高分子は、導電性塗料や透明導電性フィルム用充填材料などへの応用が可能ため注目されている。一般に、電解重合で作製した導電性高分子は繊維状や珊瑚状の膜となるが、われわれは過塩素酸やテトラフルオロホウ酸水溶液中で電解重合したポリ (*N*-メチルアニリン) (PNMA) が μm オーダーの球状微粒子を形成することを発見している。一方、化学重合の場合では、多量に球状微粒子を得ることができるが、界面活性剤やテンプレートが必要不可欠であり、それらの添加物の除去に伴う粒子の変形などの問題点が指摘されている。そこで本研究においては、1) 電解重合時の μ ボールの生成機構の解明、2) テンプレートを私用しない化学重合によるPNMA微粒子作製法の開発と重合パラメタの変化による粒子直径制御について検討した。*N*-メチルアニリンを含む過塩素酸水溶液を用い、50mV/sの電位走査速度で電位走査を繰り返すことによってPNMA微粒子が得られた。その粒子直径は、モノマー濃度、電位走査速度、繰り返しサイクル数に依存し、またその微粒子形成の有無は酸の種類、モノマーのN置換基によって影響されることが分かった。電解重合中の重合溶液の吸収スペクトルを測定した結果、電解によって発生した反応中間体とモノマーが反応することによって μ ボールが形成されることが示唆された。他方、テンプレートを使用しない化学重合によってもPNMA微粒子を得ることができた。

矢野 潤

ポリアニリン/トリアジン誘導体ポリマー複合膜による鉄の腐食防止効果

矢野 潤*1、中谷和将*2、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67回分析化学討論会講演要旨集、P. 28 (2006)

トリアジン誘導体は、鉄表面に一樣に強く吸着して腐食に関与する溶存種が鉄表面に到達するのを抑制するため、腐食を防ぐ効果があることが知られている。他方、導電性高分子ポリアニリン (PANI) 膜で鉄表面を修飾すると、PANI自身のレドックス活性により鉄表面が不動態化され腐食が抑制される。そこで本研究においては、この両者を複合化させた膜を鉄表面上に電析により形成させ、その腐食防止効果が相乗的に発現するかどうかについて検討した。トリアジン誘導体としては2-N-フェニルアミノ-4,6-ジメルクアプト-S-トリアジンを使用した。電解は通常の3電極系で行い、動作電極に鉄電極、対抗電極に白金、参照電極にはSCEを用いた。トリアジン誘導体ポリマー (PPDT) は、5mMのトリアジンを含む0.1M炭酸ナトリウム水溶液を、PANI膜は、0.1Mのアニリンを含むリン酸緩衝溶液 (pH6.86) を電解酸化することによって作製した。PPDTのみで被覆した鉄電極とPPDT/PANI複合膜で被覆した鉄電極について、酸性水溶液および中性水溶液中で、PPDT/PANI複合膜で被覆した鉄電極はPPDTのみで被覆した鉄電極リニアスウィープボルタンモグラムおよびTafelプロットを測定した。その結果、PPDTのみで被覆した鉄電極に比べ、PPDT/PANI複合膜で被覆した鉄電極は腐食電流が著しく抑制されることが判った。そのメカニズムを図に示す。PPDT/PANI複合膜において、PPDT層が腐食に関与する溶存種 (溶存酸素や水) が鉄表面に到達するのを防ぐ上、さらにPANIの酸化体 (PANI_{Ox}) が鉄表面を不動態化させるために腐食が著しく抑制されるものと予想される。なお生成するPANIの還元体 (PANI_{Red}) は、溶存酸素によって酸化され PANI_{Ox} が再生されるため不動態化は安定されている。

矢野 潤

Polyaniline-triazine composite for corrosion protection of iron

J. Yano^{*1}, K. Nakatani^{*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

Book of Abstracts of International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 73-W (CD-ROM) (2006).

A poly(2-N-phenylamino-4,6-dimercapto-S-triazine) (PPDT) layer was first prepared electrochemically on an iron surface. The PPDT layer strongly adsorbed on the surface because of the polar triazine rings of the PPDT molecules. No electrochemical response of the PPDT layer covered electrode to dissolved $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ was observed. This fact indicated that the PPDT layer is an insulating layer with less permeability to dissolved species, and thus acting as a diffusion barrier against agents causing corrosion such as H_2O and O_2 . A polymer polyaniline (PANI) layer was electrodeposited on the PPDT layer using the PPDT layer covered electrode. This system was conductive because electron transfer through the PPDT layer occurred by electrons hopping utilizing the localized electron density of the triazine ring. The obtained PANI/PPDT double-layer 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 PANI layer as an in-situ oxidant and the PPDT layer as a diffusion barrier.

矢野 潤

Anticorrosive Property of Electropolymerized Films of Aniline Derivatives Having Triazine-dithiol Unit

A. Kitani^{*1}, K. Nakatani^{*1} and J. 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

Book of Abstracts of 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, S7-P-31 (2006).

The advantage of conducting polymer coatings to other corrosion protection methods are seen to be the protection provided over pinholes and scratches, since their anticorrosive action is based on the electrochemical process. Although polyaniline is a promising conducting polymer for this purpose, the development of polyaniline derivatives having higher anticorrosive functions is needed. In this research, the anticorrosive property of electropolymerized films of aniline derivatives having triazine-dithiol unit was studied, because triazine-dithiol derivatives are known to form nonconducting anticorrosive films by electrochemical polymerization.

Although poly-AP itself is electroinactive in aqueous solutions, the modified electrode became electroactive in acidic solutions after further electrochemical treatment in 0.1 M aniline solution suggesting the formation of polyaniline unit. The anodic dissolution current of iron became smaller after the formation of poly-AP film in phosphate buffer solutions. The anodic current drastically suppressed by further deposition of polyaniline film.

The anticorrosive property was also evaluated in sulfuric acid solutions with using Tafel method. The results are summarized in Table 1, where values in parenthesis show the electricity during polymerization. The corrosion current decreased to 8 % of its original value after the deposition of both poly-AP and polyaniline films. The corrosion potential was unchanged by the formation of electropolymerized films.

矢野 潤

Electrochemical Synthesis of Polyaniline / DNA Composite Material

A. Kitani^{*1}, T. Kohno^{*1}, and J. 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

Book of Abstracts of 2nd International Symposium on Organic Electron Transfer Chemistry (2007)

It can be expected that a cationic aniline monomer interacts with negatively charged DNA molecules and structurally controlled polyaniline is obtained by the electrochemical polymerization of aniline with using DNA as a template. In the present work, electrochemical polymerization of aniline in the presence of DNA was performed as a preliminary step to synthesize structurally controlled polyaniline / DNA composite material. Both repeated potential cycling method and controlled potential electrolysis are employed with a conventional three electrode cell. Pt plate was used as working and counter electrodes, and Ag/AgCl/sat.-KCl as a reference electrode. Measurements were made in various kinds of protonic acid solutions with changing the concentration of DNA added to the solution. Electrochemical properties and morphology of the resulting polyaniline were evaluated and compared with those of ordinary synthesized polyaniline. In most cases, the growth rate of polyaniline was markedly decreased with the increase of DNA concentration. Electrochemical behaviors observed in slightly acidic solutions for polyanilines prepared especially in perchloric or benzenesulfonic acid solutions were appreciably changed by the addition of DNA in polymerizing solutions. Moreover, SEM image of polyaniline prepared in above mentioned solutions was significantly affected by added DNA suggesting the incorporation of DNA into polymer film. It is quite interesting that spherical shape polymers with a diameter of several μm were formed even in the absence of DNA when adipic acid or malonic acid was used as a protonic acid, and the size of polyaniline micro-ball was changed by the addition of DNA.

古城 克也

離散確率空間における事象の独立性について

古城克也*

*新居浜工業高等専門学校数理科

新居浜工業高等専門学校紀要、Vol.43、pp.93-95 (2007)

任意の $(n-1)$ 個の事象は独立だが、全体としては独立でない n 個の事象が存在するような離散確率空間のうち、根元事象が最小となるものは 2 の $(n-1)$ 乗のものであり、そのときの確率および事象の設定が 2 種類しかないことを証明した。

柴田 亮

一般化学授業における電離平衡の取り扱い

柴田 亮^{*1}

^{*1}新居浜工業高等専門学校数理科

新居浜工業高等専門学校紀要第41巻、pp.89-92 (2007.2)

一般科学授業で扱われる、電離度および強電解質の概念は曖昧であるのに対し、その測定および計算は非常に複雑なものである。

水溶液の電離度の測定法のひとつに電気伝導度の測定があるが、装置が大掛りになるなどの困難な点があるため、簡単に伝導度を見積もる方法として、溶液に等間隔の炭素棒電極をいれ、電圧と電流の関係を測定させる実験を行わせた。正確さには欠けるが定性的に強電解質、弱電解質を理解することができる実験である。

(区 分 D)

柳井 忠

ホップガロア対応の新たな展開に関する研究

柳井 忠*

*新居浜工業高等専門学校数理科

平成17年度～平成18年度科学研究費補助金（基盤研究(C)）研究成果報告書

Westreich、増岡、柳井等によって研究された体上の素代数に有限次分裂ホップ代数が外部的に作用する場合に成立するホップガロア対応定理の一般化や応用についての研究成果を報告した。第1章では、ホップ代数を一般化したクロスK-ホップ代数という対象へのホップガロア対応定理の一般化について考察し、ホップ代数の場合に成立する諸性質の一般化について述べ、ある条件の下ではクロスK-ホップ代数においても対応定理が成り立つことを示すとともに、今後の課題を提示した。第2章では、ホップ代数の環への作用の新たな特徴付けについての研究として、Montgomery-Passmanによって示された、素環とそのX-外部的自己同型写像のなす有限群において、ガロア対応定理とともに現れる諸性質の、有限次分裂ホップ代数が素代数に外部的に作用する場合への一般化について考察した。ホップ代数の作用による不変部分代数を含む部分代数の自己同型写像の拡張に関する問題と、ホップ代数の正規右余イデアル部分代数による商ホップ代数の作用についての問題を提示し、具体的な例での検証について報告した。

(区 分 E)

川崎 宏一

放射光イメージングによるその場観察

川崎宏一*

*新居浜工業高等専門学校高度技術教育研究センター数理科

日本材料学会 第151回X線材料強度部門委員会 研究討論会 招待講演 2007年2月9日

本発表は、日本材料学会 X線材料強度部門委員会による招待講演である。日本金属学会の会報誌「まてりあ」に掲載されたレビューに基づいて講演した。放射光は、X線光源として極めて優れた輝度・平行性を有する。また、検出器の分野でも、サチコンカメラ、CCDカメラ、イメージングプレート等、多様な発展を遂げつつあり、高度なイメージングの世界が広がりつつある。放射光を用いたイメージングにおける検出器と手法、イメージング検出器について述べた後、高温での結晶粒投影法による動的解析について解説した。特に、イメージング手法の発展について重点的に述べた。暗視野屈折イメージング法、屈折イメージングの3次元表示、及び放射光トモグラフィーについて触れた。実例として金属材料、生体材料の、その場観察・動的観察について関心が寄せられた。きれつ、介在物等の観察可能性について討議した。

川崎 宏一

放射光イメージングによるその場観察

川崎宏一*

*新居浜工業高等専門学校高度技術教育研究センター数理科

東北大学 多元物質科学研究所 材料物性研究懇話会 招待講演 2007年2月16日

本発表は、日本鉄鋼協会のミニシンポジウムとしても開催された招待講演である。日本金属学会の会報誌「まてりあ」に掲載されたレビューの内容に基づいて講演した。放射光は、X線光源として極めて優れた輝度・平行性を有する。また、検出器の分野でも、サチコンカメラ、CCDカメラ、イメージングプレート等、多様な発展を遂げつつあり、高度なイメージングの世界が広がりつつある。放射光を用いたイメージングにおける検出器と手法、イメージング検出器について述べた後、高温での結晶粒投影法による動的解析に

ついて解説した。特に、結晶粒投影法の応用について重点的に述べた。さらに、最近のイメージング手法の発展と展望について述べ、暗視野屈折イメージング法、屈折イメージングの3次元表示、及び放射光トモグラフィについて触れた。実例としては金属材料、生体材料を対象に、高温観察を含めたその場観察・動的観察について概括した。討論では、結晶粒投影法の応用について関心が寄せられ、定量性やさらなる応用可能性について討議した。

矢野 潤

化学重合によるポリ-N-メチルアニリン微粒子の作製と粒径制御

大山陽介*1、眞田 計*1、播磨 裕*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

日本化学会第86春季年会 2006年3月

代表的な導電性高分子ポリアニリンはそれ自身、熔融せず、汎用の有機溶媒にもほとんど溶解しないため、成形加工性に乏しい。また過酸化により容易に分解劣化する。そこでポリアニリンよりも有機溶媒に対する溶解性や酸化に対する安定性の向上を目指して、ポリ(N-メチルアニリン) (PNMA) を電解酸化重合によって作製した、PNMAはポリアニリンよりも導電性が低いため、重合溶液の酸(アニオン)の種類を変えたり重合溶液中に極性有機溶媒を添加することによって電解重合を行い、高い導電性を有するPNMAが得られないかどうかについて検討した。

PNMAはN-メチルアニリンを酸性水溶液中で電解酸化することによって得られる。まず硫酸、塩酸、硝酸重合溶液中でN-メチルアニリンを定電位電解した場合、電解電流が時間とともに増加した。重合速度は硫酸>塩酸>硝酸重合溶液の順であり、これはアニオンの親液性の順序(Hofmeister系列)により説明できた。重合溶液は強酸性であるため、モノマー、オリゴマー、ポリマーは4級アンモニウム塩となっているが、重合反応が進行するためにはこのアンモニウム塩の解離が必要である。これらの4級アンモニウム塩の安定性はHofmeister系列により、硫酸塩<塩酸塩<硝酸塩の順序であり、重合速度もこの順になると考えられた。PNMAの導電性もこの順と一致し、最も高い導電性は硫酸重合溶液から得られたPNMAにおいて得られた($2.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)。硫酸重合溶液に極性有機溶媒を添加して重合させたPNMAにはさらに高い導電性が観測され、最も高い導電性はジメチルスルホキシドを添加した重合溶液について得られた($1.0 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)。こうした有機溶媒の添加効果は、有機溶媒がPNMAの分子内・分子間会合を抑制し、アニオン・ドーピングの程度が増加したためと考えられた。PNMA分子は分子鎖にカチオンサイトを有するため、分子内および分子間で会合している。この会合のため、本来アニオン・ドーピングが生じるカチオンサイトがブロックされている。極性有機溶媒を添加すると、この分子内および分子間会合が抑制されてアニオン・ドーピングの程度が高くなり導電性が向上したと推察された。なお、酸化に対する安定性や有機溶媒に対する溶解度もポリアニリンより向上していることも確認した。

矢野 潤

電解重合および化学重合による導電性マイクロボールの作製(2)

大山陽介*1、眞田 計*1、R. Patil*1、播磨 裕*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

電気化学会第73回大会 2006年4月

球状導電性高分子は、導電性塗料や透明導電性フィルム用充填材料などへの応用が可能ため注目されている。一般に、電解重合で作製した導電性高分子は繊維状や珊瑚状の膜となるが、われわれは過塩素酸やテトラフルオロホウ酸水溶液中で電解重合したポリ(N-メチルアニリン) (PNMA) が μm オーダーの球状微粒子を形成することを発見している。一方、化学重合の場合では、多量に球状微粒子を得ることができるが、界面活性剤やテンプレートが必要不可欠であり、それらの添加物の除去に伴う粒子の変形などの問題点が指摘されている。そこで本研究においては、1) 電解重合時の μ ボールの生成機構の解明、2)

テンプレートを用いない化学重合によるPNMA微粒子作製法の開発と重合パラメタの変化による粒子直径制御について検討した。*N*-メチルアニリンを含む過塩素酸水溶液を用い、50mV/sの電位走査速度で電位走査を繰り返すことによってPNMA微粒子が得られた。その粒子直径は、モノマー濃度、電位走査速度、繰り返しサイクル数に依存し、またその微粒子形成の有無は酸の種類、モノマーのN置換基によって影響されることが分かった。電解重合中の重合溶液の吸収スペクトルを測定した結果、電解によって発生した反応中間体とモノマーが反応することによって μ ボールが形成されることが示唆された。他方、テンプレートを用いない化学重合によってもPNMA微粒子を得ることができた。

矢野 潤

ポリアニリン／トリアジン誘導体ポリマー複合膜による鉄の腐食防止効果

矢野 潤^{*1}、中谷和将^{*2}、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67回分析化学討論会 2006年5月

トリアジン誘導体は、鉄表面に一樣に強く吸着して腐食に関与する溶存種が鉄表面に到達するのを抑制するため、腐食を防ぐ効果があることが知られている。他方、導電性高分子ポリアニリン (PANI) 膜で鉄表面を修飾すると、PANI自身のレドックス活性により鉄表面が不動態化され腐食が抑制される。そこで本研究においては、この両者を複合化させた膜を鉄表面上に電析により形成させ、その腐食防止効果が相乗的に発現するかどうかについて検討した。トリアジン誘導体としては2-N-フェニルアミノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジンを使用した。電解は通常の3電極系で行い、動作電極に鉄電極、対抗電極に白金、参照電極にはSCEを用いた。トリアジン誘導体ポリマー (PPDT) は、5mMのトリアジンを含む0.1M炭酸ナトリウム水溶液を、PANI膜は、0.1Mのアニリンを含むリン酸緩衝溶液 (pH6.86) を電解酸化することによって作製した。PPDTのみで被覆した鉄電極とPPDT / PANI複合膜で被覆した鉄電極について、酸性水溶液および中性水溶液中で、PPDT / PANI複合膜で被覆した鉄電極はPPDTのみで被覆した鉄電極リニアスウィープボルタンモグラムおよびTafelプロットを測定した。その結果、PPDTのみで被覆した鉄電極に比べ、PPDT / PANI複合膜で被覆した鉄電極は腐食電流が著しく抑制されることが判った。そのメカニズムを図に示す。PPDT / PANI複合膜において、PPDT層が腐食に関与する溶存種 (溶存酸素や水) が鉄表面に到達するのを防ぐ上、さらにPANIの酸化体 (PANI_{ox}) が鉄表面を不動態化させるために腐食が著しく抑制されるものと予想される。なお生成するPANIの還元体 (PANI_{red}) は、溶存酸素によって酸化されPANI_{ox}が再生されるため不動態化は安定されている。

矢野 潤

Polyaniline-triazine composite for corrosion protection of iron

J. Yano^{*1}, K. Nakatani^{*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

2006 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2006年7月

A poly(2-N-phenylamino-4,6-dimercapto-S-triazine) (PPDT) layer was first prepared electrochemically on an iron surface. The PPDT layer strongly adsorbed on the surface because of the polar triazine rings of the PPDT molecules. No electrochemical response of the PPDT layer covered electrode to dissolved Fe(CN)₆³⁻ was observed. This fact indicated that the PPDT layer is an insulating layer with less permeability to dissolved species, and thus acting as a diffusion barrier against agents causing corrosion such as H₂O and O₂. A polymer polyaniline (PANI) layer was electrodeposited on the PPDT layer using the PPDT layer covered electrode. This system was conductive because electron transfer through the PPDT layer occurred by electrons hopping utilizing the localized electron density of the triazine ring. The obtained PANI/PPDT double-layer

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 PANI layer as an in-situ oxidant and the PPDT layer as a diffusion barrier.

矢野 潤

Anticorrosive Property of Electropolymerized Films of Aniline Derivatives Having Triazine-dithiol Unit

A. Kitani^{*1}, K. Nakatani^{*1} and J. 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

57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 2006年8月

The advantage of conducting polymer coatings to other corrosion protection methods are seen to be the protection provided over pinholes and scratches, since their anticorrosive action is based on the electrochemical process. Although polyaniline is a promising conducting polymer for this purpose, the development of polyaniline derivatives having higher anticorrosive functions is needed. In this research, the anticorrosive property of electropolymerized films of aniline derivatives having triazine-dithiol unit was studied, because triazine-dithiol derivatives are known to form nonconducting anticorrosive films by electrochemical polymerization.

Although poly-AP itself is electroinactive in aqueous solutions, the modified electrode became electroactive in acidic solutions after further electrochemical treatment in 0.1 M aniline solution suggesting the formation of polyaniline unit. The anodic dissolution current of iron became smaller after the formation of poly-AP film in phosphate buffer solutions. The anodic current drastically suppressed by further deposition of polyaniline film.

The anticorrosive property was also evaluated in sulfuric acid solutions with using Tafel method. The results are summarized in Table 1, where values in parenthesis show the electricity during polymerization. The corrosion current decreased to 8 % of its original value after the deposition of both poly-AP and polyaniline films. The corrosion potential was unchanged by the formation of electropolymerized films.

矢野 潤

Electrochemical Synthesis of Polyaniline / DNA Composite Material

A. Kitani^{*1}, T. Kohno^{*1}, and J. 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

2nd International Symposium on Organic Electron Transfer Chemistry 2007年1月

It can be expected that a cationic aniline monomer interacts with negatively charged DNA molecules and structurally controlled polyaniline is obtained by the electrochemical polymerization of aniline with using DNA as a template. In the present work, electrochemical polymerization of aniline in the presence of DNA was performed as a preliminary step to synthesize structurally controlled polyaniline / DNA composite material. Both repeated potential cycling method and controlled -potential electrolysis are employed with a conventional three electrode cell. Pt plate was used as working and counter electrodes, and Ag/AgCl/sat.-KCl as a reference electrode. Measurements were made in various kinds of protonic acid solutions with changing the concentration of DNA added to the solution. Electrochemical properties and morphology of the resulting polyaniline were evaluated and compared with those of ordinary synthesized polyaniline. In most cases, the growth rate of polyaniline was markedly decreased with the increase of DNA

concentration. Electrochemical behaviors observed in slightly acidic solutions for polyanilines prepared especially in perchloric or benzenesulfonic acid solutions were appreciably changed by the addition of DNA in polymerizing solutions. Moreover, SEM image of polyaniline prepared in above mentioned solutions was significantly affected by added DNA suggesting the incorporation of DNA into polymer film. It is quite interesting that spherical shape polymers with a diameter of several μm were formed even in the absence of DNA when adipic acid or malonic acid was used as a protonic acid, and the size of polyaniline micro-ball was changed by the addition of DNA.

大村 泰

相関関数を用いた平衡化機能付き障害電流補償装置の直流コンデンサ電圧一定制御法の検討

大村 泰^{*1}、渡辺修治^{*2}、田中俊彦^{*3}

^{*1}新居浜工業高等専門学校電気工学科、^{*2}松江工業高等専門学校電気工学科、^{*3}山口大学大学院理工学研究科情報デザイン工学系学域

第164回パワーエレクトロニクス学会定例研究会資料、(2006.8)

三相電力系統において無効電流および高調波電流などの障害電流補償を行う場合、不平衡状態ではpq理論等の三相一括した瞬時電力に着目した方法を適用すると基本波の不平衡に起因する成分が2倍の周波数で変動するため、電源側で3次の高調波を発生する問題点がある。そこで、著者らは先に三相四線式システムにおいて各相電圧と電流の相関に着目した各相別障害電流補償法を提案し、その有効性を明らかにした。

本論文では、各相電圧と負荷電流の相関に着目した三相平衡化機能付き障害電流補償装置において、線形化モデルを用いた障害電流補償装置の直流コンデンサ電圧一定制御法について詳細に検討している。はじめに、障害電流補償装置の直流コンデンサ電圧一定制御ブロックの線形化モデルを導出し、つぎに、導出した線形化モデルを用いて直流コンデンサ電圧一定制御系について検討し、さらに、定常時および負荷変動時における直流電圧変動とコンデンサ容量との関係を明らかにしている。そして、計算機シミュレーションおよび実験結果から、線形化モデルを用いた直流コンデンサ電圧一定制御ブロックの検討結果の妥当性を確認した。

大村 泰

PLL回路を用いた単相回路における簡易な有効・無効電流検出法

大村 泰^{*1}、松本脩平^{*2}、平木英治^{*2}、田中俊彦^{*2}、山本真義^{*3}

^{*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、^{*3}島根大学総合理工学部電気電子システム工学科

平成19年電気学会全国大会講演論文集、Vol. 4、pp.272-273、(2007.3)

本稿では、電力用アクティブフィルタで電源電圧を検出する際に広く用いられている PLL 回路を用いた簡易な単相回路の有効・無効電流検出法を提案している。PLL 回路出力の sin 成分および cos 成分と、実際に検出した負荷電流を乗算し、有効・無効電流成分を LPF を用いて抽出する点に特長があり、それぞれ2個の乗算器と1つのLPFにより有効・無効電流を検出できる。提案した有効・無効電流検出法を電力用アクティブフィルタに応用し、その有効性を計算機シミュレーションにより確認している。

古城 克也

実用数学技能検定への取り組みと結果の分析について

古城克也^{*}

^{*}新居浜工業高等専門学校数理科

日本数学教育学会第88回総会 高専・大学部会 平成18年7月

本校数学担当教員が行っている実用数学技能検定団体受検に対する取り組み（補習など）を紹介し、受検者の成績についての分析（本校での成績との相関など）をした。

古城 克也

Multiple Markov stationary symmetric stable processes and stochastic difference/differential equations

古城克也*

*新居浜工業高等専門学校数理科

統計数理研究所共同研究「無限分解可能過程に関連する諸問題」 平成18年11月

後退移動平均標準表現で表される、離散・連続時間パラメーターの対称安定定常過程について、多重マルコフ性と積分核、確率差分・微分方程式との関係を述べ、いくつかの具体例をあげた。

古城 克也

Multiple Markov symmetric stable processes and canonical representations

古城克也*

*新居浜工業高等専門学校数理科

5th Levy Seminar（平成18年度ホワイトノイズ理論冬季研究会） 平成18年12月

従来、連続時間パラメーターのガウス過程のみに考えられていた多重マルコフ過程の概念に対して、一般の確率過程に対して適用できるような2種類の多重マルコフ過程の概念を提案し、標準表現で表される対称安定定常過程が多重マルコフであるための条件や確率微分方程式との関連を述べた。