

電気化学A 逢坂先生

授業ノートから(ノートをまとめるので、試験の解答作るのに参考にしてください！**ほとんど試験にはいらぬことになってしまった**)

< 1 > 総論→多分でない

- ・ 電気化学という学問と産業のいままでとこれから
- ・ 電気化学的技術の応用

< 2 > 電池

- 2. 2 電池のエネルギーの指標
- 2. 4 電池の種類(一次電池と二次電池)
- 2. 5 新型電池(Li イオン電池、燃料電池、capacitor)

< 3 > めっき技術と応用(磁気ヘッド)

- 3. 1 薄膜形成技術のあれこれ
- 3. 2 2種類のめっき技術(電気めっきと無電解めっき)
- 3. 3 めっきを利用した磁気ヘッドの生産・開発

< 4 > 化学センサ

- 4. 1 化学センサと物理センサ
- 4. 2 化学センサの種類

逢坂先生が言っていた今年の試験問題

1. リチウムイオン二次電池の電極反応の例を挙げ、なぜエネルギー密度が高いのかを述べよ。(2. 5(2. 4))
2. 燃料電池の例を挙げ、その特徴を述べよ(2. 5)
3. 電気めっきと無電解めっきを述べ、その特徴を述べよ。(3. 2)
4. 磁気記録における薄膜材料の応用例(3. 3. 2~3. 3. 4)
5. 磁気ヘッドにおいてなぜ高い飽和磁気密度の材料が必要なのか?(これは杉山先生の広義範囲)(3. 3. 4)
6. センサーの例を2つ述べ今後の展開を考察しなさい。(4. 2)

<http://www.coe.waseda.ac.jp/osaka/index-j.html> 逢坂先生のCOEに関するサイトを見ると1, 3, 4, 5は若干参考になるかもしれない。授業ノートとかぶるけれど

< 2 > 電池について

2. 1 電池とは？(別に出ない)

化学反応を起こしてエネルギーをためたり、可逆な反応でエネルギーを出したりすることができるもの。

バグダット電池が紀元前から使われていたが、1800年ごろになってようやく普通に作られるようになった。

2. 2 電池のエネルギー効率(別に出ない)

- ・ kg あたりのエネルギー量(Wh/kg)→小さくすることで重さを軽くできる。
 - ・ l あたりのエネルギー量(Wh/l)→小さくすることで容量を小さくできる。
- (・ kg あたりのワット数(W/kg=J/s/kg)・・・出力密度)

エネルギー密度

⇒今からの時代はどんどん物が小型化

⇒電池は小さく、効率のいいものにしなければいけない。

⇒エネルギー密度を大きくしてより長持ちに？、出力密度を大きくしてPCの起動時など大量の電気を消費するものに耐えるようにしないとイケない。

2. 3 電極の種類(別に)

- ・ Anode、Cathode⇒電池では酸化が起こる Anode は負極(電子を放出)、還元が起こる Cathode は正極(電子を受け取る)である。負極→正極に電子が流れることによって電流は正極→負極へと流れる。意外と逢坂先生の説明は丁寧である。

2. 4 電池の種類

- ・ 一次電池⇒電気を放出(放電)するばかりで蓄電できない電池
- ・ 二次電池⇒電気をためたり放電したりできる(電解質の反応が可逆的だから)

⇒いままでの一次電池と二次電池は一次電池がエネルギー密度大、出力小で、二次電池がエネルギー密度小、出力大であつたらしい。理想的にはエネルギー密度もおおきく、出力もおおきく、さらには可逆性が合つて蓄電できる(=省資源)ものもいいだろう。(2. 5 次世代の電池参照)

⇒「エネルギー密度は一次電池の方が高い→時計(ながもちしたほうがいい)などにつかわれる→しかしPCは二次電池をつかっている。それはなぜか？」

というのをだすかもとおっしゃっていたが、それはまさに一次電池ではPCの(特に起動時に)必要な出力をだせないかららしい。パソコンの起動時に必要なエネルギーはバックライトなどに電気を食うため数Aであるらしい。それに対して一次電池の出力は1μW、二次電池の出力は数Ah(Ahは出力容量の単位)で、二次電池の方が数桁大きい。(A・・・?)

だからパソコンでは二次電池を使う。⇒二次電池の高エネルギー密度化が求められる。

コラム エネルギー密度と出力って？

一次電池→エネルギー密度高く出力低い。

二次電池→出力高くエネルギー密度低い。

という風に習ったが結局何なのかよくわからなかったのでちょっと書いてみる。

<http://kiha181.com/energyunit.htm>

や

http://plusd.itmedia.co.jp/mobile/articles/0501/22/news004_5.html にエネルギー密度と出力の話が出ていました。これらによるとエネルギー密度 Wh/kg とはどうも単位質量の電池が一時間連続して出せるワット数(一秒あたりのジュール)のことである。逆に言えばたとえば 1 Wh/kg の電池 1kg は一時間連続して毎秒 1 J のエネルギーをだせるので $1 \times (60 \times 60(s)) = 3600J$ のエネルギーを持っているということである。そうするとこのエネルギー密度 1Wh/kg の電池 1kg は、6 分間 $3600 \div (6 \times 60) = 10J/s = 10W$ を出し続けることができるわけで、もっとエネルギー密度が大きい 10Wh/kg の電池は 6 分間で $100J/s = 100W$ のエネルギーを出し続けることができるのではないか。ということはエネルギー密度が高いということは出力も高くなりそうである。じゃあ一次電池はエネルギー密度が高くて出力は低く、二次電池はエネルギー密度が低くて出力は高いというのは何なのか？若干とちくるってはあるまいか。

エネルギー密度はあくまで電池の大きさあたりに含まれているエネルギー量であって、たとえ沢山のエネルギーが含まれていたとしても 1 時間でそれだけのエネルギーをとり出せるわけではない。すなわち 1 Wh/kg という表記だからといって 6 分で 3600J を出せるわけではない。このときにエネルギーを放出する効率が出力である。先の例ではもし 6 分で 3600J を取り出せる出力があるのであれば $3600 / (6 \times 60) = 10J/s = 10W$ の出力であるといえるはず。(出力の単位は W でエネルギーの単位が Wh。センター!?)出力電圧($W = A \times V$)が高いというのは一定時間に多くのエネルギーを出せるということだ。この出力はエネルギーを出す触媒を用いた反応の反応効率(反応速度のこと?)による。

エネルギー密度を高くするには電解溶液の濃度を濃くすればよいという。というのはエネルギー量に対する電池の質量や体積が小さくなるのでその分 Wh/kg or Wh/l は(分母が小さくなって)大きくなるだろう。たとえば Li は軽量であるからその分エネルギー密度は大きくなる。逆に水素ガスなどを電解質に用いた場合は容積が膨大であるためエネルギー密度は小さくなるらしい(先のサイトの)。また、電極反応に用いる電極や触媒の大きさ・質量も同様な理由で単位体積あたり、または単位質量あたりのエネルギーを左右する。これらが小さいとよりエネルギー密度を高くすることができるという。

これに対して出力を上げるには反応効率を高くしたり、もともと酸化還元電位が卑な陰極、(または酸化還元電位が貴な陽電極でもよい?)を用いるということである。さらに出力密度を上げて電池の小型化を図るにはその質量や形状がより小さいことが望ましい。さて、反応効率がいいというのはいくつかの場面でエネルギー密度をあげるということと相

反するものらしい。たとえば先のサイトではエネルギー密度を上げるために電解溶液の濃度を濃くすると電解膜を電解溶質が透過するようになってしまって電気を取り出せなくなり出力が下がるという事例が書いてあった。

したがって一次電池と二次電池で一方がエネルギー密度が大きく、出力は低い、他方がエネルギー密度が小さく、出力が高いという違いがあるのはうなずける。ただ、一次の方がエネルギー密度が高く、二次だと低いというのはいまいちわからなかった。

2. 5 新型電池

新型電池は①出力(密度)の高さ②エネルギー密度の高さ③電池の可逆性(サイクル特性)が求められる。時代の変化に伴って電気機器がより小型化して電池もそれに伴って効率のいいものが求められるようになった結果である。

そのために色々と試行錯誤されている。授業ではLiイオン電池、燃料電池、電池ではないが電気エネルギーキャパシターについていっていた。

i : Liイオン電池

とりあえず教科書 63 ページ、72 ページ、219~229 頁に色々書いてありました。

リチウムというのは原子量が3番目に小さい原子でその密度が小さい。だからこれを電極に用いると同じ電極重量に対してより多くのリチウム原子を含むことができる(実際には後で述べるようにリチウムを電極として使うことはないのであるが)。ということはエネルギー密度を高くすることができる。また、Liの還元電位はもっとも卑である。(つまり還元されにくい。酸化し易い)だから放電電圧が高くなる。

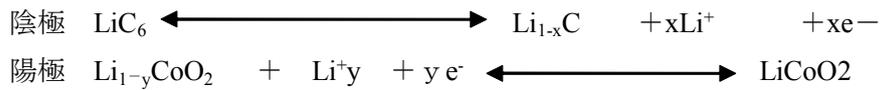
そういった利点があるからLiイオン電池は一次電池、二次電池としてよく用いられてきた。両者の差はLiイオンを用いて逆反応が起こりやすい反応を利用しているか起こりにくい反応を利用しているかである。

一次電池では負極で(電池は負極がアノード)



という割と可逆でない反応を利用しているので充電はできないし、また、金属リチウムを負極としてもちいてしまっているのが金属リチウムがイオンの状態から析出するときに針状になって析出して電極間の短絡(ショート)を起こしやすいという危険性がある。

これに対して二次電池では以下のような可逆な反応を用いていて充電可能、しかも負極にLi金属を用いていない(というよりLiイオンをCにインターカレーションしている)から安全性もある。



(初版第一刷の教科書73ページの陽極反応は酸化体が Li_yCoO_2 となっていたがこれは違うような気がしたので勝手に変えてしまいました、間違っているかも)

このようにLiイオンをC(結晶構造であったり、非晶質であったりするらしい)の中に組み込むことによってその中のLiが入り出すことで電流を流すことができる。また、大きな特徴としてはLiイオンを出入りさせることによって電流を流すので、電解溶液の濃度変化がほとんどなく、電解液は少量で済むということがいえる。これにより、電池の小型化が図れる。

リチウムイオン二次電池はLiをCに取り込むことによってLiが本来もっている高出力(放電容量と同じ)を犠牲にすることになる。

また、最近ではCoのかわりにNiなどをもちいる物も出てきているらしい。これはCoの希少性のためである。

授業中にとったカオスノートを一応載せておきます。何のことをいっているかわかりませんでした。

<ハイブリッド車中のリチウムイオン電池>

希土類(Ni)の中に水素を吸蔵することによって負極(Ni)のボリュームが増えてしまう。それに対してこれを放電するとまた水素が出てきて縮む?それを繰り返しているうちにぼろぼろになってしまう。しかし、Cの代わりにもっとやわらかく、伸縮しやすいもので包めばもう少し耐久性が出る。これによってハイブリッド車は5年くらい電池が持つようになった。

→松下などでは電池が長持ちするようになったので電池ではなく他のパーツで儲けるようになってきたらしい。

ii 燃料電池(Fuel cell:FC)

燃料電池は最初人工衛星に使われていたらしい。

電解溶液や電極を分解して電気エネルギーにする一次、二次電池とは違い、燃料電池は外部から燃料を受け入れて、それを電気エネルギーにするという、発電所のようなもの。

だから人工衛星などにもちいられた。発電としては、水素を作るのに電気が必要であったが、このエネルギーを考えても火力発電よりはましであったという。

燃料電池は化学反応のエネルギーをタービンなどの機械の運動に変換せずに直接電気エネルギーとして利用できるということに特性がある。

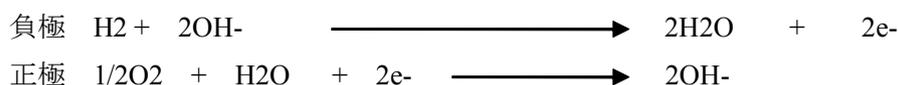
<火力発電 熱エネルギー→蒸気→タービンの運動エネルギー→電気エネルギー>

<燃料電池 Fuel(O₂・H₂)→ FC →電気エネルギー>

したがって、他の発電と比べてエネルギー損失が小さく理論的には 100 パーセントのエネルギー効率であるらしい。ちなみに燃料電池の過程で生ずる廃熱も利用しているとか(コージェネレーション)

さて、燃料電池の燃料としては水素+酸素のほかにメタノール、エタノール、DMFC などが考えられているらしい。この燃料を電気エネルギーに変えるのは触媒の働きが重要。(関根さんの授業であったが燃料電池車は 1 億かかるそうだが、そのうち 1300 万?は触媒の値段らしい)

具体的にどのような反応が起こっているかといえば水素、酸素系では



の反応が起きている。これをみると、結局水しかでてこない!

今年出すとっていたことに燃料電池の例をあげよというのがあったので、燃料電池の種類をいくつか挙げてみる。

燃料電池は電解質によっていくつか種類がある。それを以下にまとめたい。

燃料電池	電解質	利点	欠点
アルカリ性電解液型燃料電池	アルカリ性溶液 (KOH など)	触媒に Pt など进行かならずしも用いる必要がない。 比較的低温で操作できる。	燃料としての H ₂ を化石燃料から得るときに生じてしまう CO ₂ の影響を受けて、電解溶液の質が低下してしまうので、化石燃料からつくった混合ガスから二酸化炭素を除去しなければならない。
リン酸電解液型燃料電池	濃厚リン酸溶液 (蒸気圧がひくく、低圧でも溶液として存在)	化石燃料から得た H ₂ と CO ₂ の混合ガスをそのまま利用することができる。 比較的低温(200 度)で操作可能 生じる H ₂ O を正極の余剰ガスとともに除去可能	触媒に Pt を用いる必要がある。 Pt はカソード分極していないと活性が低下するため、常にカソード分極させるように燃料電池を連続運転する必要がある。
熔融炭酸塩型燃料電池	熔融アルカリ炭酸	高温で反応させるので Pt のような触媒が必要ない	高温で耐えうる材料が必要

		高温であるので CO も酸化して燃料として使うことができる。	
固体電解質型燃料電池	固体電解質(安定化ジルコニアなど ←酸素欠損があるので酸素の伝導体となっている)	固体を電解質として用いるので電解質自体が両極で発生するガスを隔離する効果⇒電気の簡素化ができる	

iii 燃料電池+電気エネルギーキャパシター

いまは capacitor の産業が熱いらしい。

電気自動車(二次電池や燃料電池を利用)はエネルギー密度はしっかりあるのだが、出力が足りない。

→電池とガソリンエンジンを組み合わせる(ハイブリッド)

→電池としては燃料電池(エネルギー密度高い)とキャパシタ(出力高い)を組み合わせる。

Capacitor の出力密度は 10^5W/kg で、FC のエネルギー密度は 10^3Wh/l 。これらを組み合わせてエネルギー密度も出力もたかい電池を作る。

⇒しかし商品化するにはタイミングが必要で、それを見計らっている!?

< 3 > 表面技術

3. 1 めっきの衰退と復興

めっきは古くは日本の減金からきている(⇒メソポタミアでも金属 Hg に Au をメッキしていた!?) ←教科書 124 頁には鉄に錫めっきしていたと書いてあった)

→江戸から明治にかけて鍍金技術

→海外から入ってきた技術としてはメッキだが、メッキは外来語ではなく日本古来の技術であるので普通はめっきとひらがな表記。しかし物理屋さんにはメッキと書くことの方が多いらしい。

このようにめっきは古い技術であるが、水銀などはイタイイタイ病の原因でもあり、公害問題となって 60 年代ごろから次第に敬遠されるように

⇒しかし最近電気機器の技術で薄膜作成技術が重要になってきた

⇒スパッタ法などめっき技術を使わない方法(乾式法、Dry)があるが、これだと表面を均一の厚さでめっきすることが物理的にできない。だからめっき法(湿式法、Wet)が復活してきた。

以下に湿式法と乾式法の相違について表にまとめた。

表.薄膜形成技術のあれこれ

薄膜形成技術	利点	欠点
乾式法 (スパッタ法、真空蒸着法)	さまざまな金属を成膜可能 成膜環境を制御しやすい	物理的に薄膜表面が不均一に 左程大面積の薄膜作れない
湿式法 (電気めっき、無電解めっき)	表面が均一な薄膜形成 高純度の金属を析出 大面積薄膜で大量生産できる	反応系が複雑? 公害問題? 一部の金属にしか使えない

ちなみに古代ギリシャにおける鉄というのは99.99パーセントの純度を実現していたらしい。純度が高い鉄はさびにくいとか。これに対して現在の鉄はさまざまな機能を加えるためにいろいろ添加しているらしく、そのために純度が下がってさびやすくなってしまっているらしい。最近では金属結晶ではなく非晶質の状態にあるFeが出てきたらしく、これが何か凄いらしいが、よくわからなかった。

3. 2 2種類のめっき法：電気めっきと無電解めっき

これについては授業であまり触れていなかったので教科書126~131ページなどを参考にしてみたほうがよい。

電気めっきは電気を用いて電気分解的に膜を作る。これは導電性のものにしか膜をつくれられないということになる。しかし、ほとんどの金属元素で膜を形成することができる。電気を流さなければいけないので酸化還元電位が電解液中の水素よりも貴(つまり還元されやすく、イオンから金属になって陽極で析出しやすい)なものに対して利用できるということになる。この方法を用いる利点としては電気を使うことによってその反応速度などを制御しやすいということが言える。電気化学反応の利点でもある制御のしやすさがあげられる。欠点としては表面をサブミクロンオーダーで均一にするのが難しいということが言える。

それに対して無電解めっきは電気をながさずに化学的な還元剤などを利用して金属を還元して析出させる方法で、電気をながさないので不導電性のものに対しても利用でき

る。すなわちセラミックスなどにも使えるということである。また、この方法では膜表面を均一な状態にするのに適している。

このほかにも pH が調節でき、組成変動による磁気特性の変化を防ぐことができるパドルめっき法などの手段もあるらしい。(教科書 141 ページ)

3. 3 めっき技術の応用 ①磁気記録技術における HDD と磁気ヘッド

杉山先生授業分を中心にまとめました。ただし 3.3.5 は逢坂先生分です授業ノートをそのまままとめます！結構関係ないことも書いてあります。

3.3.1 電気化学的技術の序論

電鍍法・・・めっきを応用した技術の一つ。電鍍法はひとつひとつ構造を形成していくのでナノレベルでの構造制御が可能。だからかみそりの刃や CD などの作成ができる。

(この技術は金属を鋳型における母型のように扱い、そこにめっきをつくって金属のでこぼことは逆の表面の金属をつくる。これを母型となっている金属からはがして利用する技術。)

このように電気化学的技術をもちいることによって高精度で、緻密な構造体を作ることができ、また、さまざまな機能を付加することもできる。(但し、精密というのは裏を返せばそれだけめっき技術として制御しなければならないパラメーターが多いということ)電気化学の将来は熱い!!

3.3.2 磁気記録媒体について(めっき技術の話をする前に)

ここからは少しめっきの話から離れて磁気記録について多少説明していた。

磁気記録には記録される HDD と、記録するデータを HDD に送る磁気ヘッドの二つがある。これについてはすごくわかりやすいサイトを見つけたのでそっちをみてもいいかもしれない。→<https://www.tdk.co.jp/techmag/ninja/daa00211.htm>

そこから図を拝借しました。

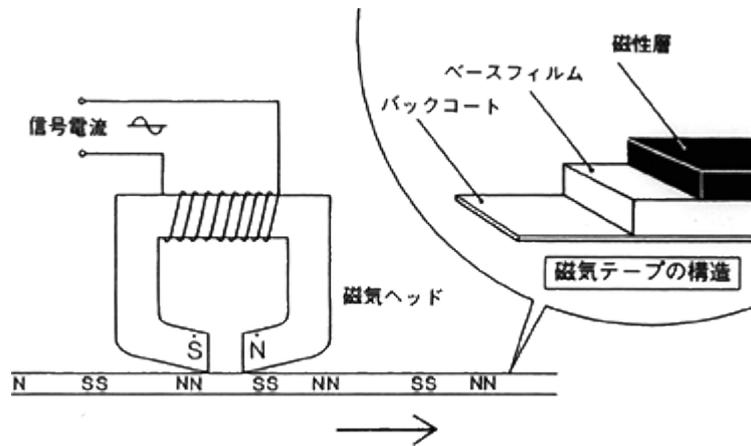


図3. 1 磁気ヘッドと磁気記録

これはまあカセットテープの図なのですが、磁気テープが HDD になったと思っていいはず・・・ここで信号電流が磁気ヘッドに流れて磁気テープ(HDD)上の強磁性体の磁化が磁気ヘッドの磁場に応じて反転していく。それが磁気記録となる。

この図で HDD は保持力 H_c が大きいほうがいい！ (Permanent magnetic material 永久磁石→硬磁性 但し下の図のように実際に HDD に用いられるのは永久磁石ではなく半磁石的なもの)

逆に磁気ヘッドは保持力が小さいほうがいい。(Core material 軟磁性)
⇒なぜか！？ 下の図をみる

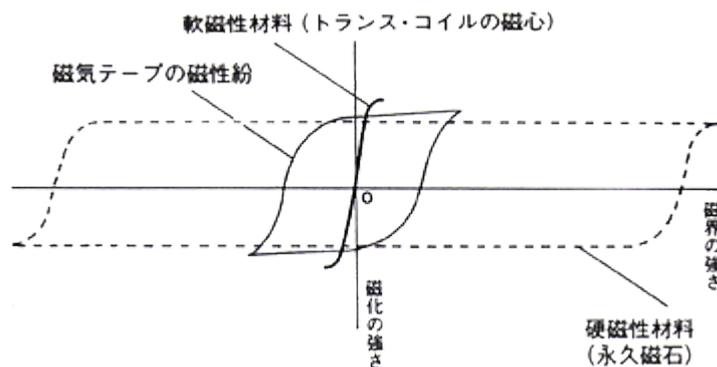


図3. 2 軟磁性と硬磁性のヒステリシス曲線

HDD に必要な性質というのは記録したものを何度でも再生できること。しかし上書きできた方がよい。そういった性質をもつものとしては上の図の磁気テープの磁性粉みたいに保持力があつたほうが外部磁場によってこころ磁化がかわらないのでデータの保存性があるといえる。しかし点線の硬磁性材料のように保持力がめちゃくちゃおおいとい

うわけでもなく、これにより上書きもできる(HDD に上書きが求められているとは書いてなかったのがこれは適当です)。

これに対して磁気ヘッドは軟磁性なものをつかうから、磁化が変化しやすく、信号電流によってその磁化を自在に変えることができる。

こういった HDD,磁気ヘッドでそれぞれ別な性質をもつ強磁性体を作ることが求められている。これらの記録媒体の作成は精密さが要求される。たとえば①HDD の磁性膜をつくる時、磁気ヘッドとの間隔をサブミクロンオーダーにしないといけないので薄くて表面が均一な強磁性体の膜が必要②膜の結晶粒径が小さければ小さいほど磁気ヘッドの保持力がちいさくなるなど。さらに、近年では PC の小型化などが計られていて、それだけ磁気記録密度の向上が求められている。ここで強磁性材料をつくる技術としてめっき技術が発揮されてくるのである。

3.3.3HDD(ハードディスクドライブ)の発展⇒容量が 1 Tera(1000Giga)のパソコン！？

3.3.2 で述べたように HDD としては硬磁性にちかい性質をもつ強磁性体がのぞまれる。また、磁気記録密度、すなわち HDD 単位面積あたりの記録容量 を大きくする必要がる。

磁気記録密度の向上としては長手方式磁気記録から垂直二層式磁気記録への変化がある。図 3. 1 は長手方式磁気記録というもので N - S の磁化の方向が横をむいていた。これに対して垂直二層式磁気記録はこの磁化の方向が縦方向を向いている。このようにすることによって、記録密度を高くすることができる。



図 3. 3 長手方式磁気記録

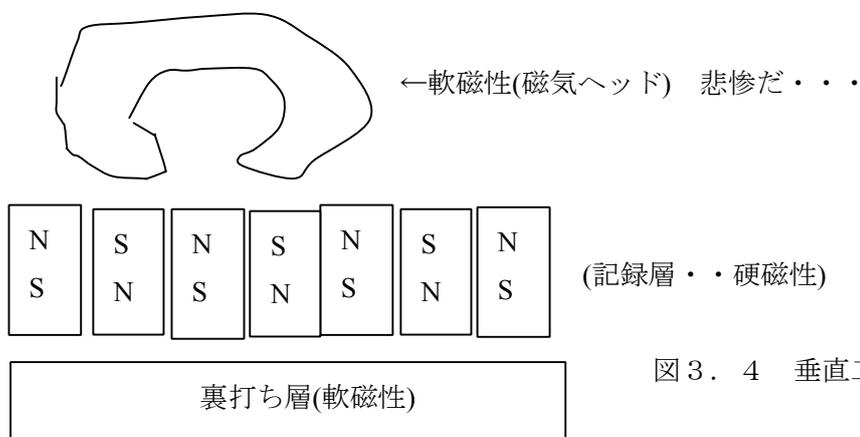


図 3. 4 垂直二層媒体磁気記録

図3.3と図3.4は図3.1の磁気記録の部分で長手式と垂直二層式の違いを表している。これをみると垂直二層式のほうがN-Sの組み合わせが多いわけで、狭い面積でもより多くの記録ができるというわけである。垂直二層媒体は軟磁性の磁気ヘッド、硬磁性の記録層、そして軟磁性の裏打ち層というように軟一硬一軟という風になっているのが特徴とか言っていたが、それが何なのかは聞こえなかった。

このようにして、磁気記録密度の高密度化を成功したらしい。

教科書212~214頁によると垂直磁気記録媒体の作成に無電解めっき法が絡んできているらしい。

3.3.4 磁気ヘッドの発展 ~低Hcを維持したままより高いBsを

磁気ヘッドではより小型化していく際に、小さいヘッドコアでも高い磁力を出して記録していくことができないといけない(ここが試験!)ので、高い飽和磁束密度Bsが要求される。というのはHDDが大容量化していくのに伴ってより強い磁場を出せる磁気ヘッド=よりBsの高い磁気ヘッド材料が求められている。逢坂先生のホームペ?に色々書いてあるので(といってもこれ以上書いていないが)よければ参考までに↓

<http://www.coe.waseda.ac.jp/osaka/C-j.html>

この高Bsを出すための技術について杉山先生が色々説明されていた。ただ以下は試験では聞かれないみたい・・・

①高Bsを発現する材料について

磁性を生ずるもの→不対電子があつて、スピンの対になっていないものがあるもの。

→しかし強磁性を生ずるものは3d軌道電子に偶数個入っているFeなどもある。これはどう説明されるか?

高Bsを発現するのは3d軌道に入るものと4s軌道に入るもののエネルギー差がおおきいもの。すなわち3d軌道によりたくさん電子が入っていてより高いエネルギー準位の3d軌道に電子が入るもの。Fe>Co>Niの順に飽和磁束密度が高い。以下に3d遷移金属(とK、Ca)の3d電子と4s電子の数を示す。

	3d 電子	4s 電子	
K	0	1	左に示したように、Fe,Co,Niはより多くの3d電子を含むので、3d電子はより高いエネルギー準位の軌道に入らざるを得なくなる。これと4s電子では、エネルギーギャップが大きい。この3d電子と4s電子のエネルギーギャップの分だけ電子が3dと4sの間を行き来しやすいという風に100年前の人は考えたといっていた。しかし、実際どうなのかは聞いていなかった。
Ca	0	2	
Sc	1	2	
Ti	2	2	
V	3	2	
Cr	5	1	
Mn	5	2	

ただ、仮想的な考え方としてはわかりやすいとのこと。

さて、このようにFeやCo、Niを用いることによって高いBsを実現できそうなことがわかった。

Fe	6	2
Co	7	2
Ni	8	2
Cu	10	1

このほかにも bcc(体心立方)や fcc(面心立方)などの構造によっても Bs の差が生じるらしい。

②磁性材料の開発

磁気ヘッド材料に関しては Bs をあげ Hc を下げることが肝心である。

さらに渦電流を生じさせないように比抵抗を上げる必要があるとか。

というより <http://www.coe.waseda.ac.jp/osaka/C-j.html#C.1> と授業の内容は大体かぶっていたのでそっちみた方が早いかも。試験範囲じゃないし。

適正なヘッド材料を作るうえで重要なのは以下の点

i 高 Bs → 材料の工夫 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (パーマロイ) → $\text{Ni}_{45}\text{Fe}_{55}$ → CoFeNi と Bs を増大させていった。しかし Fe と Co、Ni の量の比を変えていくことでさらに Bs をあげていくことも可能

ii 低 Hc → 磁気ヘッド材料は軟磁性でないといけないから(情報媒体の電流に応じて出す磁場を自在に変えられないといけない)Hc は低い方がよい。この Hc を低くする技術としてめっきの膜の結晶粒径を小さくするといいい。薄膜の薄さを 10nm 程度が一番いいとか。この結晶粒径をちいさくするということがと薄膜作成のめっき技術がかかわってきている。

細かい粒子が低 Hc というのは次の式からわかる。 $H_c = K_1^4 \times D^6 / A^3 \cdot M_s$
さらに低 Hc を作るために結晶粒径を小さくするには bcc - fcc の構造転移状態(すなわちどっちも混ざり合っている状態)のときにもっとも作りやすいらしい。

iii 高電気抵抗 → 電気抵抗は電流損失を下げる働きをしていて(電圧計が抵抗高いのと同じ?)、したがって磁気材料としては電気抵抗が大きいほうがよい。電気抵抗を上げるためには添加剤を加える。

iv 低磁歪? → 低い方がいいらしいけれど何?

v 耐腐食性 → パーマロイ膜(NFe 合金)において高い耐腐食性が見られた。これに対して結晶粒子を細かくすることによっても耐腐食性を上げることができらしい。

i ~ v までは磁気ヘッドに求められるものであるが、特に i ~ iv について話をしていた。これらを実現する開発について以下のようなこと言っていた。

I 高電気抵抗のための添加剤

高 Bs と低 Hc を両方実現しないといけない一方で、電気抵抗を上げようとして添加剤を加えると低 Hc に有効な bcc-fcc 転移線がより低濃度 Fe 領域、すなわち低 Bs 側にいってしまっていて、低 Hc と低 Bs と高電気抵抗という感じになってしまう。そこで何も添加しないでやったらそれなりにいいものができた？

II pH の調整

pH によって $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ になってしまい、低 Bs の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ができる。

これを防ぐには上の酸化反応の逆を起こす還元剤を入れる、またはアノードとカソードをはじめから分離しておくなどの工夫が必要であった。

III パルス電析法

核発生を促進して、細かい粒子を増やすことによって Hc を下げる。このとき、電流を

③現在のハードディスク

3.3.5 磁気記録材料に関するその他の技術

- ・ ダマシン法
- ・ STM⇒薄膜技術を駆使
- ・ MFM
- ・ 実装回路→配線技術
- ・ SPS

などを言っていたがあまりよくわからなかったのでとりあえず省略。

< 4 > 化学センサ

4. 1 物理センサと化学センサ

化学センサはセンシングする信号が化学的なもの

物理センサはエレベーターの扉、パソコン、磁気ヘッドなどにつかわれている？

4. 2 化学センサのあれこれ

授業中に紹介していた化学センサには次のようなものがある。

- ①イオンセンサ(ガラス模型・バリノマイシン・ISFETについて)
- ②ガスセンサ(酸素ガスセンサー・バイオガスセンサー?炭酸ガスセンサー)
- ③バイオセンサー(グルコースセンサー・尿素センサー・FET マイクロバイオセンサー・キラリティーセンサー・FET マイクロバイオセンシングデバイス?について)

ただ、結構聞こえなかった。化学センサーを二つ挙げるのは授業ノートがなくてもできるのでがんばろう。・・・

①グルコースセンサー

バイオセンサーの仕組みとしては分子認識部での分子吸着を認識し、それをトランスデューサーが電気信号に変えて、それを測定するというものである。グルコースセンサーは、グルコースがグルコース酸化酵素(Glucose oxydase : GOD)と反応して分子認識部で酸化されて以下の反応を起こす。



このときに消費する O₂ や H₂O₂ を検出する電極(O₂ 電極型、H₂O₂ 電極型)を用いることによって、グルコースセンサーとすることができる。

これに対してこのときの GOD とメディエーターとして働くフェロセンが電子のやり取りをして GOD を電極まで運んでいき、そこで再び酸化反応させることによって GOD の酸化還元を電極上で行うことができ、電極に電流を流すことができる。個の方式をもちいればグルコースセンサーをより小型化していくことができる。

今後のバイオセンサーとしては医療向けに小型化(携帯化)して、また患者の負担が少ないもの(非侵襲性)にしていく必要がある。これにはバイオセンサーの感度を上げる必要がある。また、測定の早さ、価格、使いやすさを追求していく必要があるといえる。この辺は化工演習のノートを参照しました。

携帯化には先に言った酵素を電極に固定する際に、導電性の高分子を用いるということが考えられているようで、これによって微小化することができるようになっているらしい。