ECSJ 2015 Spring

電気化学会第82回大会
2015年3月15－17日
横浜国立大学

講演要旨集(A会場)

公益社団法人電気化学会

電気化学会第82回大会

大会講演要旨集

平成 27 年 3 月 15 日（日）～ 17 日（火）

横浜国立大学常盤台キャンパス

（横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1）

大会本部　電話 090-8946-6786（携帯）

公益社団法人　電 気 化 学 会

東京都千代田区九段南4－8－30 アルス市ヶ谷202

講演要旨集取扱いの注意

要旨集ファイルの内容は著作権法により保護されておりますので、著作権法により認められた範囲内でのみご利用ください。
要旨集ファイルやその印刷体などの譲渡や再配布などはご遠慮ください。

電気化学会第82回大会プログラム

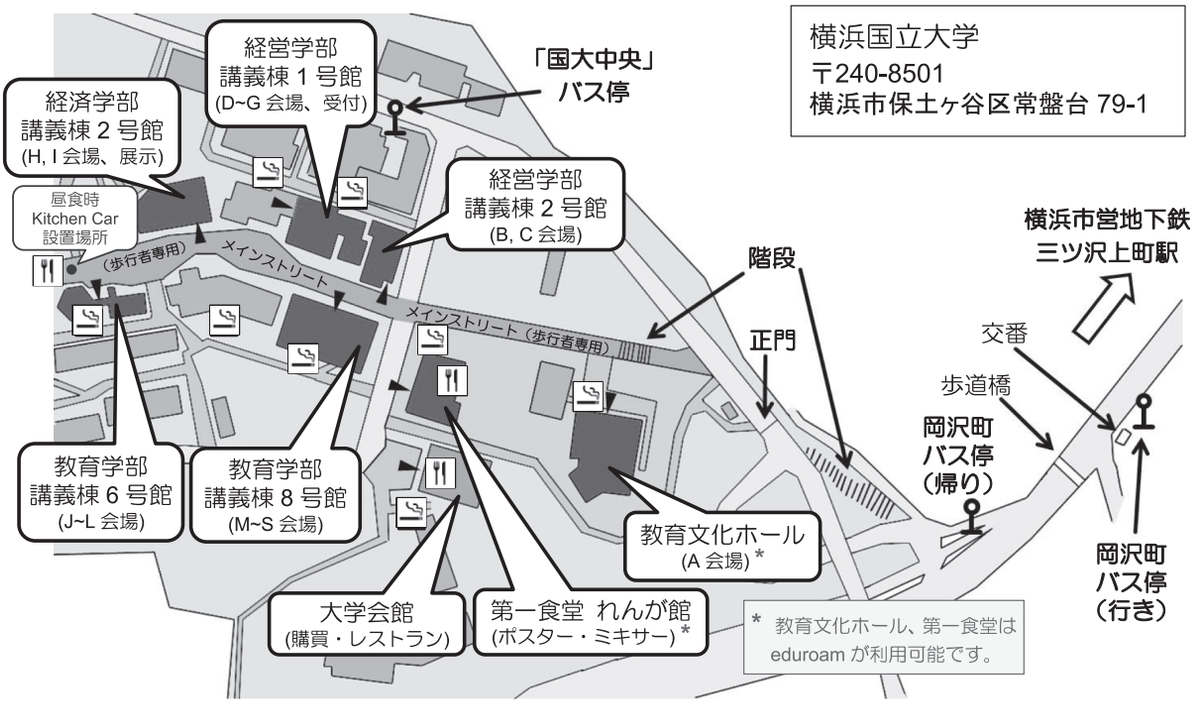
2015年3月15日（日）～17日（火）　　横浜国立大学（横浜市保土ケ谷区常盤台79-1）

	第１日・３月15日（日）	第２日・３月16日（月）	第３日・３月17日（火）
A会場 教育文化 ホール		「各賞表彰」　（15：00～16：00） 「学会賞受賞講演」（16：00～16：40） 「加藤記念講演」（16：50～17：30）	
B会場 経営2 109	S9－1「燃料電池の展開－材料からシステムまで」 1B05～1B32（10：00～17：00）	S9－1「燃料電池の展開－材料からシステムまで」 2B01～特2B09（9：00～11：45） 市民講座（13：00～15：00）	S9-1「燃料電池の展開－材料からシステムまで」 3B01～3B26（9：00～15：30）
C会場 経営2 208	S9－2「燃料電池の展開－材料からシステムまで」 1C02～1C32（9：15～17：00）	S9－2「燃料電池の展開－材料からシステムまで」 2C02～2C04（9：15～10：00）	
D会場 経営1 105	S19「電力貯蔵技術の新しい展開」 特1D17～1D34（13：00～17：30）	S15「蛍光体とその応用」 特2D05～2D12（10：00～12：00）	S16「クロモジェニック材料の新展開」 招3D17～3D29（13：00～16：15）
E会場 経営1 106	S17「ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス」 1E01～1E36（9：00～18：00）	S17「ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス」 2E01～特2E10（9：00～12：00）	
F会場 経営1 108	S3「光電気化学とエネルギーの変換」 1F05～1F32（10：00～17：00）	S3「光電気化学とエネルギーの変換」 2F03～特2F11（9：30～12：00）	S3「光電気化学とエネルギーの変換」 3F01～3F30（9：00～16：30）
G会場 経営1 207	S4「有機電気化学の新しい展開」 1G05～招1G31（10：00～17：00）	S4「有機電気化学の新しい展開」 2G05～特2G09（10：00～12：00）	
H会場 経済2 212	S1「溶液化学の新しい展開」 特1H01～1H24（9：00～15：00）	S7「固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性」 2H01～特2H11（9：00～12：00）	S7「固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性」 3H02～3H30（9：15～16：30）
I会場 経済2 111	S8「電池の新しい展開」 1I03～1I35（9：30～17：45）	S8「電池の新しい展開」 2I01～2I12（9：00～12：00）	S8「電池の新しい展開」 3I01～3I25（9：00～15：15）
J会場 教育6 101	S8「電池の新しい展開」 1J05～1J35（10：00～17：45）	S8「電池の新しい展開」 2J01～受2J11（9：00～12：00）	S8「電池の新しい展開」 3J01～3J29（9：00～16：15）
K会場 教育6 102	S8「電池の新しい展開」 1K01～1K37（9：00～18：15）	S8「電池の新しい展開」 2K01～2K12（9：00～12：00）	S8「電池の新しい展開」 3K01～3K25（9：00～15：15）
L会場 教育6 201	S10「キャパシタ技術の新しい展開」 1L05～特1L31（10：00～17：15）	S10「キャパシタ技術の新しい展開」 2L03～特2L10（9：30～12：00）	
M会場 教育8 101	S5「生命科学と電気化学」 1M01～1M32（9：00～17：00）	S5「生命科学と電気化学」 2M01～受2M11（9：00～12：00）	S5「生命科学と電気化学」 3M01～3M27（9：00～15：45）
N会場 教育8 102	S13「化学センサの新展開」 1N04～1N29（9：45～16：15）	S13「化学センサの新展開」 2N05～2N12（10：00～12：00）	S13「化学センサの新展開」 3N05～3N25（10：00～15：15）
O会場 教育8 103	S2「分子機能電極－界面電子移動制御とその応用」 1O03～1O36（9：30～18：00）	S2「分子機能電極－界面電子移動制御とその応用」 2O03～特2O10（9：30～12：00）	S2「分子機能電極－界面電子移動制御とその応用」 3O02～3O12（9：15～12：00）
P会場 教育8 201	「電気化学反応・基礎一般、応用一般、測定法、環境化学」 1P01～1P12（9：00～12：00）		S12「腐食科学と表面処理：新技術の応用」 3P01～3P26（9：00～15：30）
Q会場 教育8 203	S14「マイクロ～ナノ構造・デバイス形成の最先端技術」 1Q04～1Q33（9：45～17：15）	S14「マイクロ～ナノ構造・デバイス形成の最先端技術」 2Q02～2Q12（9：15～12：00）	S11「電解技術の新展開」 3Q01～3Q20（9：00～14：00）
R会場 教育8 204	S6「溶融塩化学の最前線」 1R01～1R32（9：00～17：00）	S6「溶融塩化学の最前線」 2R01～2R12（9：00～12：00）	
S会場 教育8 206	S18「明日をひらく技術・教育シンポジウム」 1F17～1F34（13：00～17：30）		
第一食堂	「ポスターセッション」「ミキサー」 PS01～PS93（18：00～20：00） PBT01～PBT06（18：00～20：00） PFC01～PFC24（17：30～19：30）		
懇親会等	「男女共同参画交流昼食会」 （12：00～13：00） 経営学部講義棟2号館2階203号室	会場へ移動　（17：45～18：15） 「懇親会」横浜ベイシェラトン （18：30～20：30）	

電気化学会第82回大会実行委員

顧問	太田健一郎	横浜国立大学大学院工学研究院
実行委員長	渡邉正義	横浜国立大学大学院工学研究院
大会学術企画委員	獨古　薫	横浜国立大学大学院工学研究院
委員	跡部真人	横浜国立大学大学院環境情報研究院
〃	雨宮　隆	横浜国立大学大学院環境情報研究院
〃	荒木拓人	横浜国立大学大学院工学研究院
〃	飯田泰広	神奈川工科大学大学院工学研究科
〃	池上和志	桐蔭横浜大学大学院工学研究科
〃	磯部徹彦	慶應義塾大学理工学部
〃	伊藤公紀	横浜国立大学大学院環境情報研究院
〃	伊藤大輔	横浜国立大学大学院工学研究院
〃	稲垣怜史	横浜国立大学大学院工学研究院
〃	稲木信介	東京工業大学大学院総合理工学研究科
〃	今林慎一郎	芝浦工業大学工学部
〃	栄長泰明	慶應義塾大学理工学部
〃	大河内美奈	東京工業大学大学院理工学研究科
〃	大坂武男	東京工業大学大学院総合理工学研究科
〃	岡崎慎司	横浜国立大学大学院工学研究院
〃	片山　靖	慶應義塾大学理工学部
〃	河村憲一	東京工業大学大学院理工学研究科
〃	菅野了次	東京工業大学大学院総合理工学研究科
〃	北村房男	東京工業大学大学院総合理工学研究科
〃	北本仁孝	東京工業大学大学院総合理工学研究科
〃	河野雄次	横浜国立大学大学院工学研究院
〃	小久保尚	横浜国立大学大学院工学研究院
〃	斉藤美佳子	東京農工大学大学院工学研究院
〃	齋藤守弘	東京農工大学大学院工学研究院
〃	関　志朗	電力中央研究所
〃	田嶋稔樹	芝浦工業大学工学部
〃	多田英司	東京工業大学大学院理工学研究科
〃	立川直樹	慶應義塾大学理工学部
〃	田邉豊和	神奈川大学工学部
〃	直井勝彦	東京農工大学大学院工学研究院
〃	中島啓光	横浜国立大学大学院環境情報研究院
〃	南部典稔	東京工芸大学工学部
〃	西方　篤	東京工業大学大学院理工学研究科
〃	錦　善則	ペルメレック電極株式会社
〃	野原愼士	山梨大学クリーンエネルギー研究センター
〃	平山雅章	東京工業大学大学院総合理工学研究科
〃	福田淳二	横浜国立大学大学院工学研究院
〃	松浦治明	東京工業大学原子炉工学研究所
〃	松澤幸一	横浜国立大学大学院工学研究院
〃	松宮正彦	横浜国立大学大学院環境情報研究院
〃	松本　太	神奈川大学工学部
〃	光島重徳	横浜国立大学大学院工学研究院
〃	宮坂　力	桐蔭横浜大学大学院工学研究科
〃	柳下　崇	首都大学東京都市環境学部
〃	吉井一記	慶應義塾大学理工学部
〃	吉武英昭	横浜国立大学大学院工学研究院
庶務理事	昆野昭則	静岡大学大学院工学研究科
〃	立間　徹	東京大学生産技術研究所

2015 年 電気化学会第 82 回大会 会場地図・アクセス

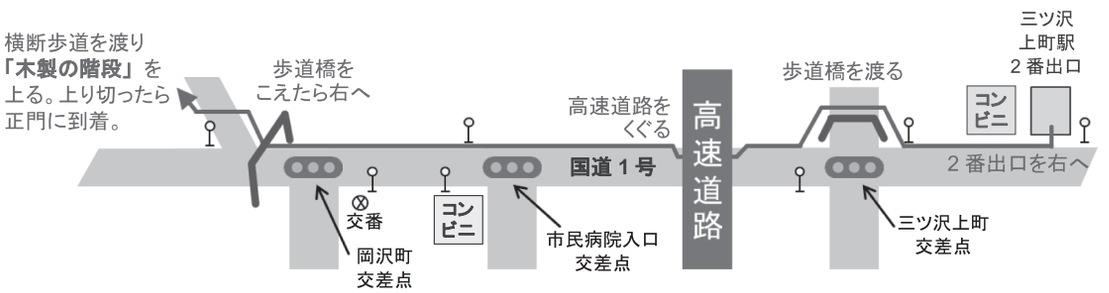


【昼食のご案内】

第一食堂（れんが館）、大学会館 2 階のレストラン（シェルシュ）にて食事ができます。教育学部講義棟 6 号館（J~L 会場）前の Kitchen Car で弁当を購入できます。また、メインストリートの先（上の地図で左方向）にはローソンがございます。講演会場内での飲食はご遠慮ください。

● 横浜市営地下鉄「三ツ沢上町駅」から大学までのアクセス

2 番出口を出て右に進む。「三ツ沢上町交差点」は歩道橋を渡る。高速道路をくぐり、直進する。「岡沢町交差点」の歩道橋を越えたら右に折れる。直後の横断歩道を渡り、木製の階段を上る。上りきったら正門に到着。（下図参照）
三ツ沢上町駅 2 番出口から大学正門まで 1.1 km、徒歩 15~20 分。



● 「新横浜駅」から大学までのアクセス

○ 地下鉄利用の場合 （「新横浜」→ 地下鉄 →「三ツ沢上町」→ 徒歩 →「横浜国立大学」）

横浜市営地下鉄で「湘南台行き」に乗車。「三ツ沢上町駅」下車（7 分, 240 円）、2 番出口より徒歩 15~20 分。（上記参照）

○ タクシー利用の場合 （「新横浜」→ タクシー →「横浜国立大学」）

「新横浜駅」1 番出口タクシーのりばから 6 km、約 20 分、2000 円程度。

●「横浜駅」から大学までのアクセス

○ 地下鉄利用の場合 （「横浜」→地下鉄→「三ツ沢上町」→徒歩→「横浜国立大学」）

横浜市営地下鉄で「あざみ野行き」に乗車。「三ツ沢上町駅」下車（3 分, 210 円）、2 番出口より徒歩 15~20 分。

○ タクシー利用の場合 （「横浜駅西口」→タクシー→「横浜国立大学」）

JR・京急線利用者は「中央改札」から、東横線利用者は「B1 中央通路」経由で「西口」へ。「西口タクシーのりば」から乗車、4.5 km、約 15 分、1500 円程度。

○ バス利用の場合 （「横浜駅西口」→バス→「岡沢町」→徒歩→「横浜国立大学」又は「横浜駅西口」→バス→「国大中央」）

【お願い】 **朝のバスは**混雑が予想されますので、
なるべく「地下鉄」または「タクシー」をご利用ください。

JR・京急線利用者は「中央改札」から、東横線利用者は「B1 中央通路」経由で「西口」へ。「西口バスターミナル」より乗車、220 円。（時刻表の「所要時間」は遅延なく運行する場合のものです。交通状況により遅延することがあります。余裕をもって乗車してください。）

▶通常の乗合バスを利用 （「岡沢町」で降車、時刻表の黄緑色の欄。バス停から大会受付まで徒歩 5 分）

▶学内乗入バスを利用（「国大中央」で降車、時刻表の水色の欄。バス停から大会受付まで徒歩 2 分）

（学内乗入バスは日曜運休です。また本数が少ないため、「岡沢町」ルート（通常の乗合バス）をお勧めします。）

行き

横浜駅西口→岡沢町（行き）
「横浜駅西口」バス時刻表

会社（系統） 行先 のりば 所要時間	相鉄バス（浜5） 交通裁判所経由 横浜駅西口 1番 15~20分	神奈中バス（01） 中山駅 1番 15~20分
日曜（大会初日）	7 15 35 52 8 7 22 37 52 9 7 22 37 52 10 7 22 37 52 11 7 27 47 12 7 27 47 13 7 27 47 14 7 27 47	7 10 48 8 45 9 10 6 11 30 12 32 13 33 14 38
平日（大会2日目、3日目）	7 4 10 16 28 35 42 51 8 0 10 22 30 38 52 9 7 22 37 52 10 7 22 37 52 11 7 22 37 52 12 7 22 37 52 13 7 22 37 52 14 7 22 37 52	7 13 31 52 8 45 9 10 14 11 28 12 56 13 14 20

横浜駅西口→国大中央（行き）
「横浜駅西口」バス時刻表

相鉄バス（浜10） 横浜駅西口 or 横浜新道 1番 15~20分	横浜市営バス（201, 329） 横浜駅西口 or 国大西 1番 15~20分
日曜運休	日曜運休
7 48 8 3 18 9 43 58 10 11 12 13 28 13 14 48	7 54 8 10 24 9 2 10 0 11 12 22 13 22 14 30

帰り

岡沢町→横浜駅西口（帰り）
「岡沢町」バス時刻表

相鉄バス（浜10）、神奈中バス（01） 横浜市営バス（202, 329） 横浜駅西口 15~20分
13 16 36 56 58 14 16 37 57 58 15 17 37 57 58 16 17 37 57 17 0 17 37 57 18 5 17 33 53 19 4 13 33 53 57 20 17 40 42
12 4 20 24 44 58 13 4 24 44 48 14 4 26 46 56 15 0 6 18 26 41 56 16 10 11 24 26 38 41 56 58 17 11 14 26 41 49 53 56 18 11 13 25 26 33 41 56 19 11 26 28 33 36 51 20 2 6 20 33 35 42 55

国大中央→横浜駅西口（帰り）
「国大中央」バス時刻表

相鉄バス（浜10） 横浜駅西口 20~30分	横浜市営バス（201, 329） 横浜駅西口 20~30分
日曜運休	日曜運休
12 51 13 14 49 15 11 16 31 51 17 46 18 6 26 19 26 20 26	12 46 13 46 14 59 15 16 17 24 17 18 19 20

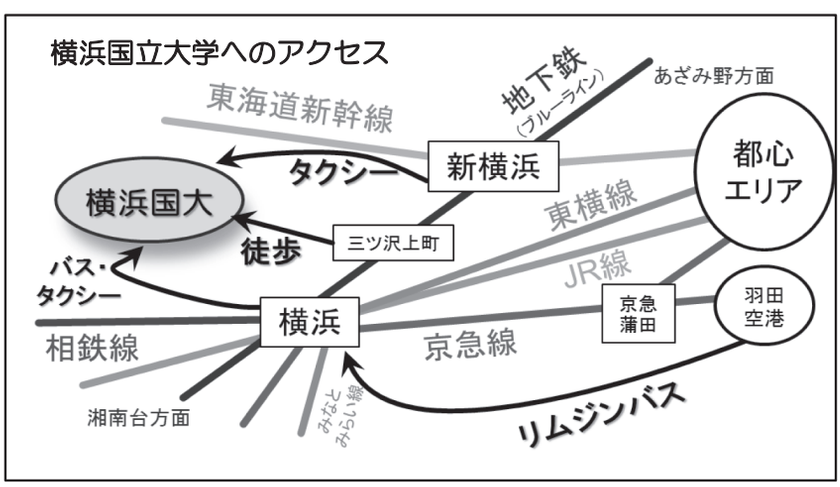
●「羽田空港」から「横浜駅」までのアクセス

○ 京急線利用の場合 （「羽田空港国内線ターミナル」→京急線（「京急蒲田」で乗換の場合あり）→「横浜」）

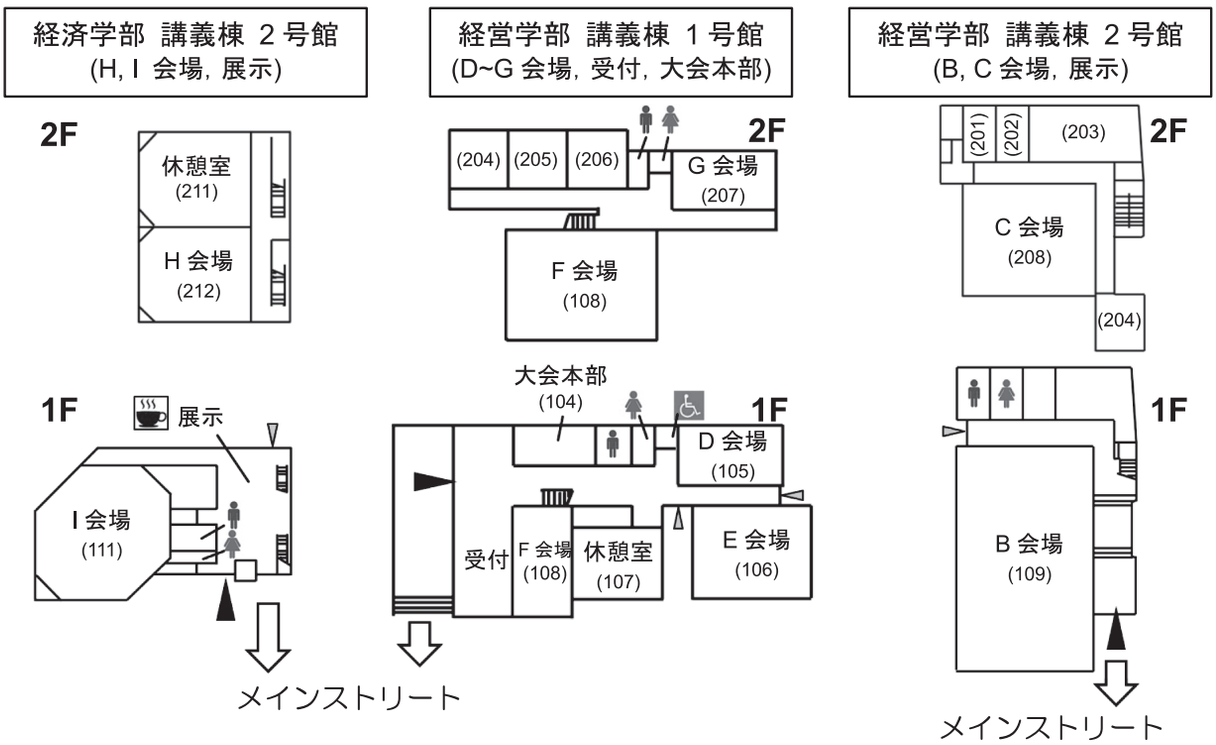
「エアポート急行 新逗子行き」に乗車の場合、「横浜駅」まで直行、約 30 分。「蒲田行き」普通列車に乗車の場合は終点の「京急蒲田駅」で乗り換え。「横浜方面ホーム」から「横浜駅」まで約 15 分。合計で約 40 分。料金はどちらも 480 円。

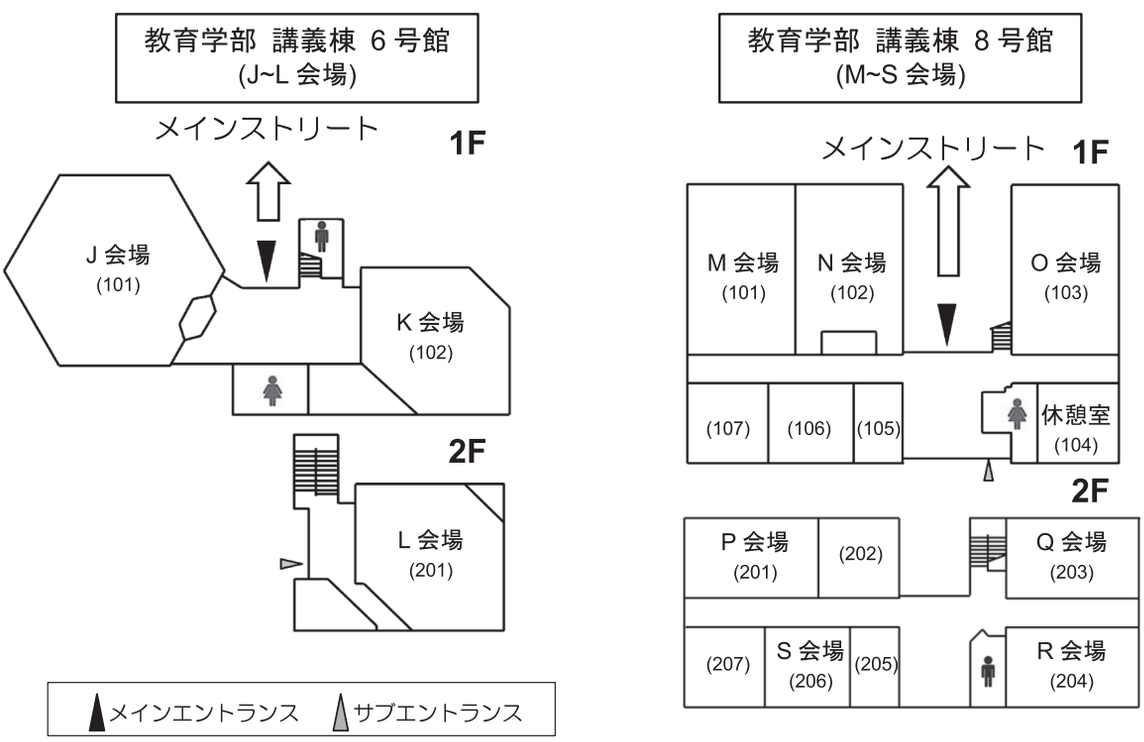
○ リムジンバス利用の場合 （「羽田空港国内線ターミナル」→バス→「YCAT」→徒歩→「横浜駅」）

「羽田空港（第 1・2 ターミナル）」でチケットを購入後（580 円）、10 番のりばからリムジンバスに乗車し、約 30 分で YCAT（横浜シティ・エア・ターミナル）に到着。「横浜駅西口」まで徒歩約 7 分。



会場見取図（B~S 会場、受付、休憩室、展示、大会本部）





A　会　場

学会賞受賞講演

学会賞（武井賞）受賞講演

アトムレベルでの電極反応の解析とその応用

板谷　謹悟（東北大）

Analysis and application for electrode reaction at atomic level
Kingo Itaya (Tohoku University)

１．緒言

我々は一貫してナノレベルでの電気化学を基本とした多くの電極表面反応の研究を原子レベルで解明し、その反応を制御するに従事し、とりわけ、液体中走査トンネル顕微鏡（電気化学ＳＴＭ）の発明と固液界面構造・反応に関する原子レベルでの先駆的な研究を展開し、世界トップレベルのナノテクノロジーの研究を積極的に推進すると共に、最近、さらに新たな原子段差を解像可能な超高分解能の微分干渉光学顕微鏡を世界で初めて開発・実証し、早い電極反応の動的過程を高速で画像化することに成功した。ここでは、これまでの研究を概説しながら、今後の電気化学の進むべき基礎研究課題にも提言する。

２．成果

（１）液体中走査トンネル顕微鏡（電気化学ＳＴＭ）の発明と固液界面構造・反応に関する原子レベルでの先駆的な研究：[1] 電解質を含む水溶液中の環境下においても、原子レベルで規定された清浄表面の多くが、超高真空中と同様に安定して存在することを実証している。これまでの清浄固体表面に関する研究が、超高真空技術の使用を前提としていたことを考えると、「常識」を覆すものである。電気化学ＳＴＭの発明により、「固液界面」が本質的に重要な反応場である多くの学術・工業分野に原子・分子レベルの情報を提供することが可能となり、電気化学・表面・界面科学の発展の大きな原動力となっている。[2]

（２）単原子ステップを解像可能な微分干渉顕微鏡の開発：[2] 金の溶解・析出反応の動的過程を, 単原子層のレベルで解明し 2010 年に発表した.[2] この手法は，これまでの STM や AFM と比較すると，観測視野範囲も非常に広く，画像取得時間も 1～2 秒と極めて高速であり，電気化学反応の動的過程を、単原子層のレベルで，しかも実時間で観測することが可能となった. しかも、Si(100)上の単原子ステップ（**ステップ高さ：1.4Å**）の解像にも成功した。[5]

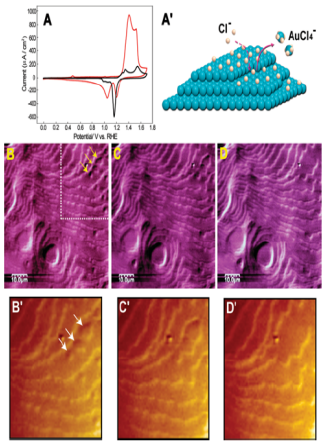


図１　LCM-DIM による Au(111)単原子ステップの溶解過程（走査範囲 70×70μm，測定時間 2.4 秒/Flame）

３．結言

原子・分子レベルでの電極反応の解明に関する研究は，めっきプロセスを初めとする、高性能電池開発、さらには、多くの電気化学製造プロセスを超高真空プロセスを超えるハイテック産業へと進化する時代が目前に迫っており、そのためのさらなる基礎知識の集積がきわめて今後の電気化学の発展にとって重要を思われる。

(1)K. Itaya, Progr. Surf. Sci., 58, 121-247 (1998).
(2) S. Ye, T. Kondo, N. Hoshi, J. Inukai, S. Yoshimoto, M.Osawa, and K. Itaya, Electrochemistry, 77, 2 (2009).
(3) R. Wen, A. Lahiri, M. Azhagurajan, S. Kobayashi, and Kingo Itaya,　*J. Am. Chem. Soc*. **132,** 13657 (2010).
(4) M. Azhagurajan, R. Wen, A. Lahiri, Y. G. Kim, T. Itoh, and K. Itaya, *J. Electrochemical Society*, **160,** D361 (2013).
(5) S. Kobayashi, Y.-G. Kim, R. Wen, K. Yasuda, H. Fukidome,T. Suwa, R. Kuroda, X. Li, A. Teramoto, T. Ohmi, and Kingo Itaya, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **14** H351 (2011).

A　会　場

加藤記念講演

第 34 回加藤記念講演

水素エネルギー時代に向けた電気化学

太田　健一郎（横浜国大）

Electrochemistry toward the age of hydrogen energy
Kenichiro Ota (Yokohama National University)

１．はじめに

地球上では近年、史上まれに見る自然災害が頻繁に現れるようになった。集中豪雨、超大型台風、例を挙げればきりはない。これらは地球温暖化現象として考えて良い。一昨年にはハワイのマウナロア観測所での二酸化炭素濃度が 400ppm 越えた。地球は大きな警告を与えている。この原因は化石エネルギーの多消費にあるのは明かである。今後の世界の人口増大を考えると、何もしないでいると、加速度的に化石エネルギー消費は増えそうで、温暖化現象もより深刻になるはずである。IPCC の勧告にもあるとおり、いま我々はきちんとした計画のもとに、化石エネルギー削減のための行動を始めるべきである。

２．地球温暖化対策とグリーン水素

我々の豊かな文明を維持するためには、莫大なエネルギーを確保する必要がある。使いやすい化石エネルギー消費を削減するには、それに替わるエネルギーを確保する必要がある。原子力は二酸化炭素削減の切り札と考えられてきたが、福島原発の事故以来、大きくこれに依存することは避けるべきであろう。目下のところ大きく期待されているのが再生可能エネルギーである。特に太陽エネルギー、風力エネルギーが世界中で注目されている。しかし、これらの再生可能エネルギーは地球上で偏在しており、また、時間的変動も大きな課題である。こういった偏在、変動を吸収するには電力系統だけでは不十分で、必ず、貯蔵・輸送する手段が必要である。二次電池も有効な手段となるが、長期間、大量の貯蔵、海を渡っての長距離輸送となると化学エネルギーとしての貯蔵、輸送を考えるのが適切であろう。中でも水素は有力な二次エネルギーである。水素は天然にはほとんど存在しないが、水は無限に近く存在し、これを用いて多くの１次エネルギーから容易に作り出せる。ここで再生可能エネルギーを用いて得られた水素をグリーン水素と呼ぶことにする。グリーン水素は二酸化炭素を排出することはない。グリーン水素を利用するエネルギーシステムが出来ると、化石エネルギーを用いた炭素循環のシステムに比べて、２桁以上環境に優しいシステムが出来るはずである。グリーン水素社会が実現すると世界のエネルギー消費が１０倍増えても、現在より環境負荷が１/１０以上小さい社会が実現できることになる。人類の持続型成長を実現できる唯一のエネルギーシステムと考えている。

３．グリーン水素システムと電気化学

Fig.1 にはグリーン水素エネルギーシステムを示す。再生可能エネルギーの多くは太陽電池、風力発電等でまずは電気を作ることを目的としている。二次エネルギーとしては電気と水素を考えている。もともと水素エネルギーは電気を長距離運ぶ手段として提案された。この二次エネルギー間の相互変換は容易に進む必要がある。水の電気分解は発電機が発明されたころから工業的に実施されてきている。当初の電解水素はアンモニアの原料として重要なものであった。燃料電池は近年の技術進歩が著しく、我が国で実用化が始まっている。定置用燃料電池としてエネファームは予想外の売れ行きであり、昨年、販売が始まった燃料電池車は納品が追いつかないまでになっている。水電解と燃料電池は電気化学をベースにしたシステムである。この両者の変換は出来るだけスムースに効率良く進む必要がある。そのためには電極材料、電解質材料と言った電気化学システム基本要素の新規材料開発に向けた絶え間ない努力が重要である。

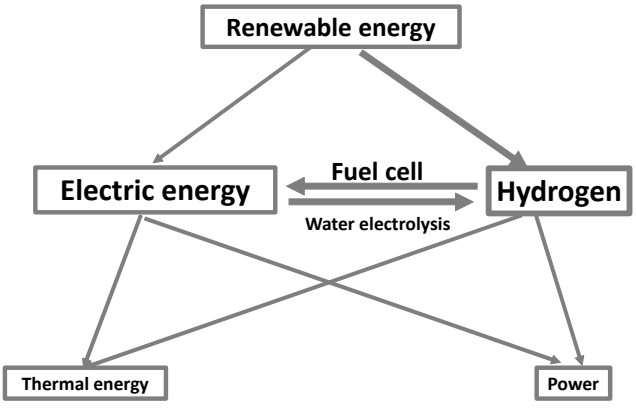


Fig.1 Green Hydrogen Energy System

B 会 場

第 1 日

1B05-1B32

1B05

Investigation of corrosion property of Ni-free Nitriding stainless steel for use in PEFC

○Yang Yu,[1] Sayoko Shironita,[1] Kunio Nakatsuyama,[2] Kenichi Souma,[1,3] Minoru Umeda[1] (Nagaoka Univ. of Technol.,[1] Nakatsuyama Heat Treatment Co., Ltd.,[2] Hitachi Industrial Equipment Systems Co., Ltd.,[3])

1. Purpose

Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) are electrochemical devices that convert the chemical energy of reactants to electric energy. However, the practical operating voltage from a single cell cannot meet the requirement of application. Therefore, bipolar plates are used to connect the cells in series. In recent years, due to high electrical conductivity, manufacturability, gas impermeability and superior mechanical properties, metallic bipolar plates such as stainless steel have been attracting the attention of the researchers. But one big problem of the bipolar plates is the corrosion in the actual cell environment[1]. In this study, the corrosion behaviors of Ni-free nitriding SUS445N and argon treated SUS445Ar stainless steel were investigated by a liner sweep voltammetry measurement.

2. Experimental

The materials used in this study were the SUS445N and SUS445Ar stainless steels heat treated under the nitrogen and argon gas atmosphere at 1150 - 1200˚C for 2h. The electrochemical measurements were carried out using a schale electrochemical cell containing a platinum coil as the counter electrode, an Ag/Ag_2SO_4 reference electrode, and the SUS445N and SUS445Ar stainless steels as a working electrode. The electrolyte used in this cell was 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4. Before the liner sweep voltammetry (LSV) measurement, the stainless steels were washed with distill water and acetone for 5 min in sonication, then 30 min Ar gas bubbling was conducted. After that was the cathodic treatment under the potential of -0.47 V vs. SHE for 1 min and then kept the cell under the rest potential for 5 min. During this step, the invisible H_2 gas generated on the surface of sample was Fig. 1(A) removed by Ar bubble, Fig. 1(B) not removed. The polarization curve was measured at a scan rate of 0.33 mV s^{-1} from the rest potential to 1.1 V vs. SHE.

3. Results and discussion

Fig. 1 (A) shows the polarization curves of SUS445N stainless steels heat treated at 1150˚C and 1200˚C. Before the LSV measurement, the H_2 gas generated on the surface of the samples was removed using Ar gas bubble. The anodic current densities in passive region of SUS445N-1200˚C sample are about one order of magnitude lower than those for the SUS445N-1150˚C specimen. That means SUS445N stainless steel heat treated at 1200˚C has a higher resistance to corrosion than that heat treated at 1150˚C. The polarization curve of SUS445N-1150˚C has the current peak that forms passive layer at about -0.2 V vs. SHE. However, the onset potential of SUS445N-1200˚C curve is about 0.3 V vs. SHE more positive and has no current peak. It is fond that the treat temperature plays an important role of improving the corrosion resistant of nitriding SUS445N stainless steel.

Fig. 1 (B) shows the linear sweep voltammograms measured at the SUS445N and SUS445Ar stainless steels heat treated at 1150˚C under the nitrogen and argon gas atmosphere, respectively. Before the LSV measurement, the H_2 gas generated on the surface of the samples was not removed using Ar gas bubble. Although the polarization characteristics for both specimens are almost similar in shape, there are clear indications that the current densities of SUS445N are more stable and lower. It can be concluded that the corrosion resistance of nitriding SUS445N stainless steel has been improved. From the results of GD-OES, this improvement can be explained by component of surface elements.

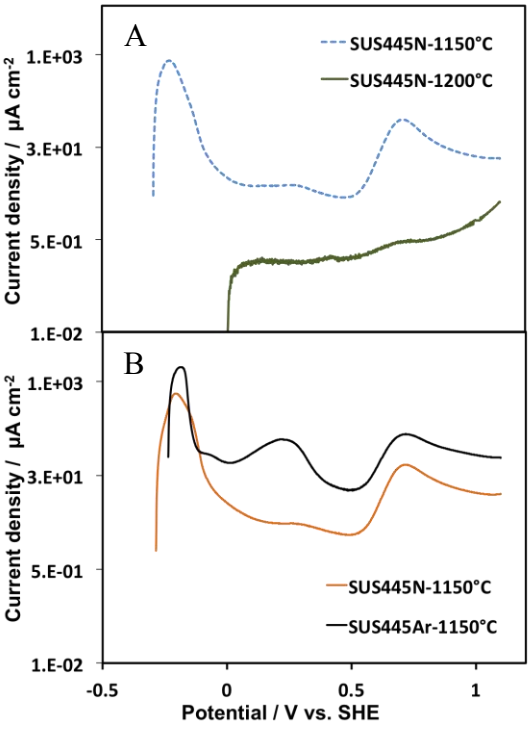


Fig. 1 Polarization curves of SUS445N and SUS445Ar stainless steels for (A) with, (B) without removal of the invisible H_2 gas on the surface of sample.

(1) X. Z. Yuan, H. Wang, J. Zhang and D. P. Wilkinson, *J. New. Mat. Electrochem. Systems,* **8**, 257 (2005).

1B06

固体高分子形燃料電池を用いた CO_2 還元体の DEMS 測定

○山下慶倫[1]、佐藤和生[1]、白仁田沙代子[1]、曽根理嗣[3]，梅田　実[1,2,3]（長岡技科大[1]，JST ACT-C[2]，宇宙航空研究開発機構[3]）

DEMS measurement of CO_2 reduction in Polymer electrolyte fuel cell

Yoshinori Yamashita[1], Kazutaka Sato[1], Sayoko Shironita[1], Yoshitugu Sone[3], Minoru Umeda[1, 2, 3]
(Nagaoka Univ. of Technology[1], JST ACT-C[2], JAXA[3])

１．目的　従来，CO_2 の電気化学的還元には大きな過電圧が必要であると考えられてきた. 我々は Pt/C 電極を備えた膜電極接合体(MEA)を用いて，理論電位付近の低過電圧で CO_2 が還元されることを見出した[1)]．しかし，CO_2 の還元体はほとんどが電極表面に強吸着し，一部しかセル外に排出されない[2)]．そこで，固体高分子形燃料電池を用いた CO_2 還元体の Differential Electrochemical Mass Spectroscopy(DEMS)測定により，セル運転条件または触媒の組成が，CO_2 還元体の排出にどのように関わっているのかを調査することを目的とした.

２．実験　電解質膜として Nafion117 膜を使用し，Pt/C(Pt:45.7 wt%)と Pt-Ru/C(モル比 Pt:Ru=1:1 またはモル比 Pt:Ru=8:2)で挟み込んだ MEA を作製した(金属使用量 1 mg cm^{-2})．触媒有効面積を 3×3 cm^2 として，ガス拡散層に触媒を塗布し，電解質膜へのホットプレスにより MEA を作製した．MEA の Pt-Ru/C 側を作用極，Pt/C 側を対極としてパラレル流路型，参照極(ダイナミック水素電極(DHE))付の単セルに組み込んだ．セル温度を 80°C, 作用極にフル加湿 CO_2(流量 50 cm^3 min^{-1}, 純度 99.995%), 対極にフル加湿 H_2(乾燥ガス流量クボルタンメトリー(CV)測定および DEMS 測定を行った. 質量分析計(MS)は燃料電池単セルのカソードの排気口に直接直結している. 掃引速度は 10 mV s^{-1}, 掃引範囲は 0.06～0.30, 0.40，0.50，0.60，0.70 V vs. DHE とした.

３．結果および考察　作用極に Pt-Ru/C(Pt:Ru = 8:2)を用い，セル温度 80℃での CV 測定と MS 測定の結果を Fig. 1 に示す．貴側折り返し電位は, 0.7→0.3→0.7 V vs. DHE の順に変更して測定を行った．Fig. 1 (a)に，貴側折り返し電位を変更して行った CV 測定を示す．Fig. 1 (a)より，貴側折り返し電位を卑にするほど, 0.06～0.30V vs. DHE で還元電流が減少していることがわかる．Fig. 1 (b)に示す *m/z* 16 のマススペクトルは，メタンの標準ガスと同様なスペクトルを示したため，これはメタンと同定される．Fig. 1 (b)より，Fig. 1 (a)の 0.06～0.70V vs. DHE で，メタンが 0.2 V より卑な電位で排出されることが分かる．Fig. 1 (b)より，アノード掃引時にもカソード掃引にも同じ量の *m/z* 16 のマススペクトルが確認され, メタンの排出は掃引方向によらないことがわかる. Fig. 2 の図中に，貴側折り返しが初めの 0.7～0.3V vs. DHE を青色プロット，後半の 0.3～0.7 V vs. DHE を赤色プロットとして示す．Fig. 2 (a)に，Fig. 1 (a)に示した各ボルタモグラムの 0.11 V vs. DHE における還元電流の電流密度を示す．貴側折り返し電位が 0.5 V vs. DHE までは 0.11 V vs. DHE にみられる還元電流は増加するが，0.5～0.7 V vs. DHE で飽和する．　Fig. 2 (b)に，Fig. 1 (a)に示した各ボルタモグラムの 0.06～0.2 V vs. DHE で排出されたメタンの物質量を示す．Fig. 2 (a)，(b)より，0.5 V vs. DHE までは CV の貴側折り返し電位を貴にするほど, メタンの排出量は増加するが, 0.5～0.7 V vs. DHE では電流密度とメタンの排出量は共に飽和する．電流値と排出物の量に関連があることが示唆される．Fig. 1 (a)で 0.3～0.6 V vs. DHE に現れた CO_2 還元体の再酸化反応により，電極表面が清浄化され，還元反応が促進したためメタンの排出量が相対的に増加したと考えられる.

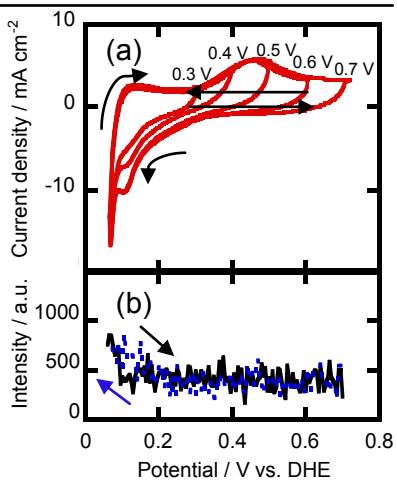


Fig. 1(a) Cyclic voltamograms at Pt-Ru/C (Pt:Ru =8:2)of MEA under CO_2 atmosphere. Cell temperature : 80°C. (b) Mass spectrum of *m/z* = 16 in response to the upper potential limit 0.7 V vs. DHE of Fig. 1(a).

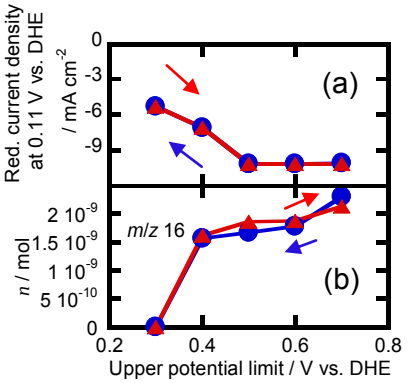


Fig. 2(a) Reduction current density at 0.11 V vs. DHE in response to each of the upper potential limits of Fig. 1(a). under CO_2 atmosphere. Cell temperature : 80°C.
(b) Exhausted amount of *m/z* = 16 in response to each of upper potential limits of Fig. 1(a).

参考文献 1) M. Umeda, M. Sato, T. Maruta, S. Shironita, *J. Appl. Phys.*, **114**, 174908 (2013).
2) S. Shironita, K. Karasuda, K. Sato, M. Umeda, *J. Power Sources*, **240**, 404 (2013).

1B07

固体高分子形燃料電池に対する in-situ 時間分解 XAFS/XRD 計測法の開発

○関澤央輝[1]，宇留賀朋哉[1,2]，永松伸一[1]，Samjeské Gabor[1]，長澤兼作[1]，金子拓真[1]，
鷹尾忍[1]，東晃太朗[1]，岩澤康裕[1]（電通大[1]，JASRI/SPring-8[2]）

Oki Sekizawa[1], Tomoya Uruga[1,2], Shin-ichi Nagamatsu[1], Samjeské Gabor[1], Kensaku Nagasawa[1], Takuma Kaneko[1], Takao Shinobu[1], Higashi Kotaro[1], and Yasuhiro Iwasawa[1] (The Univ. Electro-Comm.[1], JASRI/SPring-8[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）の実用化・本格普及への課題として Pt/C カソード触媒の活性因子、反応メカニズム、劣化要因の解明が求められている。我々は SPring-8 BL36XU において発電条件下で 100 ms 時間分解 XAFS 計測を行い電極触媒作用の反応素過程及び速度定数を決定してきた[1,2]。更に、新型 PEFC セルの開発により、2 ms 時間分解 XAFS 計測を実現し、これまで捉えることのできなかったより高速な電極触媒反応素過程を観察することに成功した[3]。本発表では、高速時間分解 XAFS/XRD 計測を可能とするシステムを開発し、燃料電池運転条件下で 20 ms 時間分解能で XAFS・XRD 計測を同一観察領域において行うことに成功した。電位過渡応答過程における電極触媒作用の反応素過程について計測した結果を併せて報告する。

２．実験

図 1 に計測システムの配置を示す。高速に高質な XAFS・XRD データを得るために、斜入射配置型燃料電池セル（X 線入射角：10 °）を開発した。また、流路板による X 線散乱・吸収を低減するため、流路板に貫通孔を設け、PEEK フィルム（50 μmt）を X 線透過窓材に用いた。XAFS 計測には高速応答イオンチェンバー、XRD 計測には 2 次元検出器（PILATUS-300KW）を用いた。

MEA（電極面積：3×3 cm^2）には、カソード：0.6 mg_{-Pt}/cm^2 Pt/C (TEC10E50E)、アノード：0.6 mg_{-Ru}/cm^2 Ru/C (TECRu(ONLY) E50)を用いた。電池セル負荷電圧を階段状（0.4 V → 1.4 V → 0.4 V）に変化させた際の電位過渡応答過程におけるその場 XAFS および XRD 測定を時間分解能：20 ms で SPring-8 BL36XU において行った。

３．結果および考察

図 2 に Pt L_{III} 端 XANES スペクトルの時間変化、図 3 に Pt(220) 回折プロファイルの時間変化を示す。XAFS 解析からは電位変化に伴う Pt 触媒ナノ粒子の酸化数、酸素・Pt 配位数等の変化が得られ、XRD 解析から結晶子粒径の変化を捉えることができた。今回開発した計測システムにより、発電下の実燃料電池セルに対し、同一観察領域における in-situ 時間分解 XAFS/XRD 計測が実現された。

本研究は NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術/基盤技術開発/MEA 材料の構造・反応・物質移動解析開発/時空間分解 X 線吸収微細構造(XAFS)等による触媒構造反応解析」プロジェクトから支援を受けている。

(1) N. Ishiguro, et al., *ACS Catal.*, **2** (2012) 1319-1330.
(2) N. Ishiguro, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 18827-18834.
(3) 関澤ら，第 17 回 XAFS 討論会講演予稿集, (2014) 131.

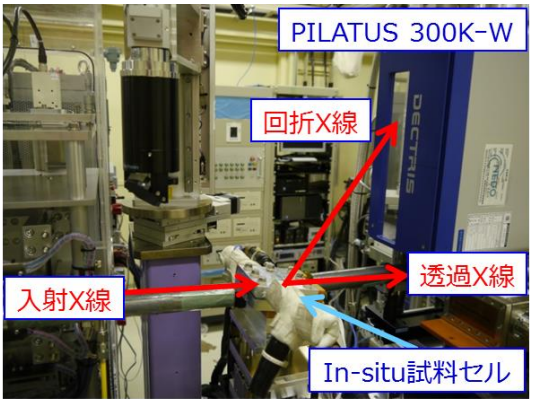


図 1 BL36XU 実験ハッチ内の計測機器の配置

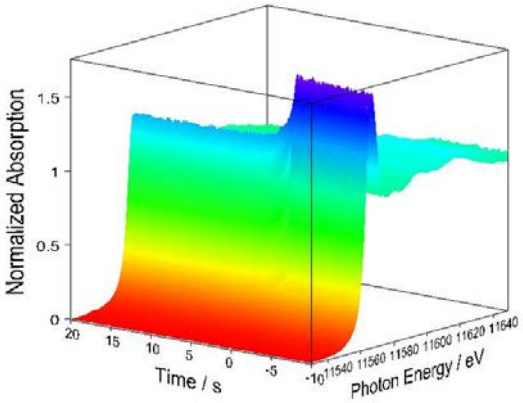


図 2　Pt L_{III} 端 XANES の時間変化

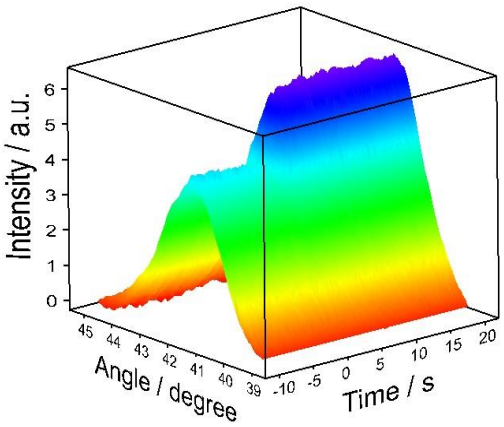


図 3　Pt (220)回折ピークの時間変化

1B08

In-situ XAFS, STEM, and electrochemical studies on degradation processes of Pt/C, Pt_3Co/C, and Pt_3Ni/C PEFC cathode catalysts caused by anode/cathode gas exchange treatments

○Samjeské Gabor[1], 東 晃太朗[1], 鷹尾 忍[1], 永松 伸一[1], 長澤 兼作[1], 関澤 央輝[1], 金子 拓真[1], 宇留賀 朋哉[1,2], 岩澤 康裕[1]（電気通信大学[1], JASRI/SPring-8[2]）

Samjeské Gabor,[1] Higashi Kotaro,[1] Takao Shinobu,[1] Nagamatsu Shin-ichi,[1] Nagasawa Kensaku,[1] Sekizawa Oki,[1] Kaneko Takuma,[1] Uruga Tomoya,[1,2] and Iwasawa Yasuhiro[1] (The Univ. Electro-Comm.,[1] JASRI/Spring-8[2])

---

1. Objectives

Start-up/shut-down procedures of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) result in partial exposure of the anode Pt/C catalyst to both hydrogen and oxygen (air) at temporal intermediate states caused by diffusion of air or H_2 into the anode compartment. The inhomogeneous gas mixing in the anode leads to oxygen reduction reaction at part of the anode surfaces, which causes the corresponding cathode potential to spike up to about 1.6 V. Under these conditions MEA degradation by carbon corrosion and cathode catalyst activity decrease. Recently, we reported the behavior of Pt/C cathode catalysts in MEAs during anode gas exchange cycles (AGEX) examined by in-situ time-resolved XAFS and STEM-EDS.[1] We have also examined the MEA degradation by repeated cathode gas exchange cycles (CGEX), and found overall nano-particle growth (not observed during the AGEX) but no decrease in the MEA performance. Furthermore, we have extended our investigations to MEA with Pt_3Co/C cathode catalyst MEAs.

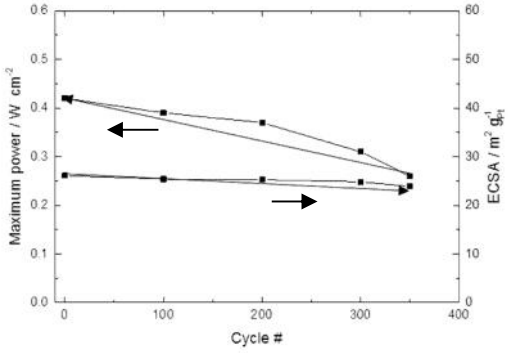


Figure 1. ECSA and ~~MEA~~ performance of MEA with Pt_3Co/C cathode ~~catalyst~~ vs. AGEX cycles.

2. Experimental

A custom-made fuel-cell with three windows in top, center (middle), and bottom positions for in-situ XAFS measurements was equipped with a 9.9 cm^2 MEA with 0.6 mg-Pt_3Co/C (TEC36E52, cathode) and 0.6 mg-Ru/C (TECRu(ONLY)E50) loads. The MEAs were conditioned (aging) by repeated I-V-load cycles before examination by electrochemical methods (ECSA, I-V, FRA) and the cathode catalyst nanoparticles were characterized by in-situ time-resolved Pt L_{III}-edge and Co K-edge XAFS at SPring-8 BL36XU. At every 50 repeated cycles the MEA performances were characterized by electrochemical and in-situ time-resolved XAFS measurements. Additionally, potential transient response XAFS measurements in the potential step sequence 0.4 -> 1.4 -> 0.4 V vs RHE were also carried out under hydrogen (anode)/nitrogen (cathode) conditions. After the in-situ electrochemical and XAFS experiments the tested MEA samples were examined by STEM/EDS.

3. Results and discussion

The MEA Pt_3Co/C cathode catalyst showed a different behavior compared to the MEA Pt/C cathode catalyst under both, AGEX and CGEX conditions. While the (maximum) performance and ECSA of the Pt/C cathode decreased with increase in the AGEX cycles, only the performance decreased in case of the Pt_3Co/C cathode. In the case of the CGEX neither performance nor ECSA decreased with the Pt_3Co/C, while the ECSA decreased with the Pt/C. Pt L_{III}-edge white line intensities for the Pt_3Co/C showed a larger decrease under the AGEX conditions but less under the CGEX conditions, comparable to the results obtained for the Pt/C. The electrochemical results obtained for MEA Pt_3Ni/C cathode catalysts resembled those for the MEA Pt_3Co/C cathode catalyst.

(1) G. Samjeské et al., *ECS Transactions*, **64**, 113-119 (2014).

1B09

ストレート流路を持つ発電中 PEFC 内の酸素分圧可視化による反応分布解析

○永瀬勝也[1,2]，茂木春樹[3]，米田雅一[3]，南雲雄三[4]，須賀健雄[5]，内田誠[1]，犬飼潤治[1]，西出宏之[5]，
渡辺政廣[1]（山梨大[1]，タカハタプレシジョンジャパン[2]，みずほ情報総研[3]，島津製作所[4]，早稲田大[5]）

Reaction Distributions inside a Running PEFC with Straight Flow Channels
Analyzed through Visualization of Oxygen Partial Pressure

Katsuya Nagase,[1,2] Haruki Motegi,[3] Masakazu Yoneda,[3] Yuzo Nagumo,[4] Takeo Suga,[5] Makoto Uchida,[1] Junji Inukai,[1]
Hiroyuki Nishide,[5] and Masahiro Watanabe [1] (Univ. of Yamanashi,[1] TAKAHATA PRECISION JAPAN Co., Ltd.,[2]
Mizuho Information & Research Institute, Inc.,[3] Shimadzu Corp.,[4] Waseda Univ.[5])

１．目的

PEFC において最も単純な流路構造の一つであるストレート流路は, 応用的な観点のみならず基礎的な反応過程を理解するためにも重要である．本研究では，カソード側のエンドプレートを透明材とした５本ストレート流路を有する単セルを用いて，発電中における流路上面および GDL 表面の酸素分圧（p_{O2}）を可視化した(1)．今回の p_{O2} と以前報告した厚さ方向の電解質膜内水分分布(2)の実験結果を元に数値シミュレーションを行い，リブ下も含めた MEA 全域の p_{O2}，電流密度，水，および温度分布を得た．これらの結果より，セル内部反応分布を詳細に解析した．その結果，より有効な流路形状や物質輸送経路に関する情報が得られた．

２．実験

酸素感応試薬 PtPP ([tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato]platinum) とマトリクス PolyTMSP(poly(1-trimethylsilyl-1-propyne))を所定の方法で混合することにより，酸素検出試薬を調製した．この試薬は，波長 380 nm 付近に吸収ピーク，650 nm 付近に発光ピークを示し，酸素により消光する．カソード側の流路上面または GDL 表面に試薬をスプレー塗布後，透明窓を通してセルを透視できる構造の p_{O2} 可視化用セルを組み上げた．5 本並行ストレート流路は，全長 54 mm，幅 1 mm，高さ 0.6 mm，間隔 1 mm とした．発電中の p_{O2} 可視化試験に先立ち，酸素濃度 0～25%の Air/N_2 および O_2/N_2 混合ガスをセル内に供給した．このとき 407 nm の励起光を照射しながら 600 nm より長波長の光を CCD カメラにより取得し，1 ピクセルごとの検量線を作成した．次に，セル温度 80℃，ガス加湿 80% RH の条件でアノードに H_2 (0.200 L min^{-1})，カソードに Air (0.066～0.332 L min^{-1})を供給した．電流密度一定として Air 供給量を制御したときの各酸素利用率（U_{O2}）での発光像を取得し，検量線を用いて p_{O2} 可視化像に変換した．数値シミュレーションは，既報に従って行った(1,3)．

３．結果および考察

電流密度を 0.6 A cm^{-2} とし, Air 供給量を制御したときの U_{O2} = 0, 15, 30, 45, 60, 75%での流路上面の p_{O2} 可視化像を Fig. 1(a-1)-(f-1)に，GDL 表面での結果を Fig. 1(a-2)-(f-2)に示す．流路上下面で p_{O2} 分布の大きな違いが確認され, 流路と GDL 表面の間で酸素濃度勾配が示された．さらに，流路間および流路に垂直な方向の酸素分布の違いも得られた．リブ下においては p_{O2} が流路下より大きく減少し，電流密度分布に影響を与えることが考察された．化学量論比計算および数値シミュレーションの結果より, U_{O2} =45, 60, 75%では流路後方において水蒸気が過飽和となることがわかった．水蒸気活量分布は電解質膜の含水分布ひいては伝導率分布に大きな影響を与えるため電流密度分布と大きな相関を示し，GDL 表面においては活量が 0.90-0.95 になる部分で電流密度は高く，酸素分圧は減少した．p_{O2} 可視化手法と数値シミュレーションの組み合わせは，燃料電池内部反応解析の有力なツールとなり得ることが示された．

本研究は NEDO HiPer-FC プロジェクトおよび JST 機器開発プログラムにより行われた．

(1) K. Nagase et al., *ChemElectroChem*, DOI: 10.1002/celc.201402385.
(2) M. Hara et al., *Electrochim. Acta* **82**, 277 (2012).
(3) Y. Ishigami et al., *J. Power Sources* **269**, 556 (2014).

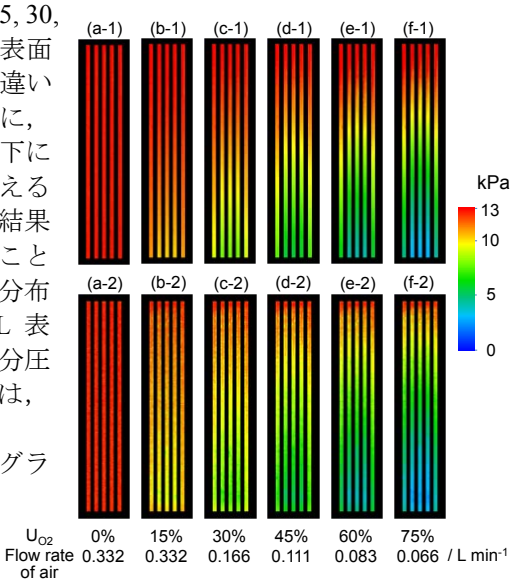


Fig. 1. p_{O2} visualization images.

1B10

固体高分子形燃料電池ガス流路内における酸素濃度分布の可視化計測

○服部　秀平[1]，伊藤　博[2]，染矢　聡[2]，　宗像　鉄雄[2]（東京大[1]，産総研[2]）

Visualization of the oxygen distribution in the gas flow channel in the Polymer Electrolyte Fuel Cell

Shuhei Hattori,[1] Hiroshi Ito,[2] Satoshi Someya,[2] and Tetsuo Munakata[2]
(Univ. of Tokyo,[1] National institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)において発電性能の向上を図るためには,燃料電池内部の化学的・物理的なメカニズムを解明することが重要である[1].本研究では PEFC 空気極 Cathode 側 GDL(Gas Diffusion Layer)を種々変更し，GDL 表面での酸素濃度分布を計測する．これにより GDL の特性を評価し，PEFC の発電性能の向上を目指す．

２．実験

運転状態の燃料電池内部流路を直接可視化するために，締結板（End Plate）に窓（53×53 ㎜）を付け，集電板と流路を一体化させ電極面積 25cm^2 の燃料電池を使用した．流路形状は Single-Serpentine を用いた．流路寸法は幅 2 ㎜深さ 3 ㎜，U ターン部は幅 2 ㎜，深さ 1 ㎜である． GDL はカーボンペーパー（53×53 ㎜)を両極に使用した. Fig.1 に本研究で使用する可視化セルの構成を示す．流路内の酸素分布を可視化するにあたって，GDL に Poly-IBM をバインダーとし PtTFPP 塗付したものを PEFC に組み込んだ， 実験条件は，セル温度 50℃で Anode 極に純水素を 0.300NL/M，Cathode 極に純窒素と純酸素の混合ガス(酸素濃度を混合器で調整)を流し，一定流量で負荷電流を変化させて，撮影を行った. Fig.2 に示すようにセルの斜め上から照明を当て，セル上方からカメラで撮影した．励起光には LED 照明器(365nm)を用いて燃料電池を照射し，カメラ(フレームレート 20fps，シャッタースピード 10ms)で 500 枚の燐光画像を撮影, 平均化したものを解析に用いた．

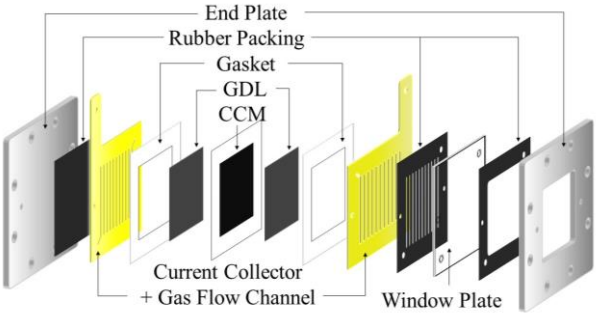


Fig.1 Configuration of PEFC for the Visualization

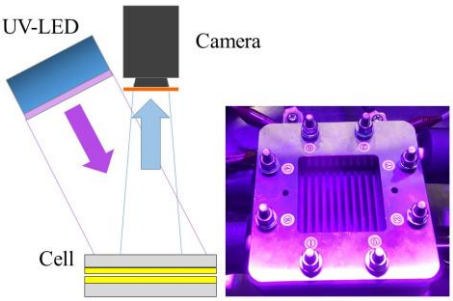
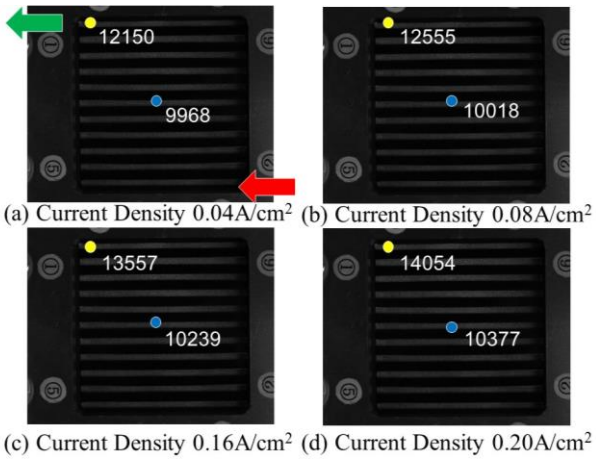


Fig.2 Instrumental setup

３．結果および考察

Fig.3 は酸素濃度 10%の混合ガスを流量 0.910NL/M で流した時の各電流密度での空気極側の撮影画像を示している．ガスは画像の右下(赤)から流入し，左上(緑)へと流れている．Fig.3(a)~(d)を比較すると電流密度が高いほど，流路内の輝度が上昇している．輝度の上昇は GDL 表面での酸素濃度減少に対応する．電流密度が増えると流路の上流で酸素を消費し，下流まで十分な酸素が行き届いていない状態になるため，(a)では流路中央と流路出口での輝度差が約 2200 であるのに対し，(d)では約 3700 と差が増加した．以上のことより，本手法における酸素濃度分布の可視化が可能であることを示した．



(a) Current Density 0.04A/cm^2 (b) Current Density 0.08A/cm^2
(c) Current Density 0.16A/cm^2 (d) Current Density 0.20A/cm^2

Fig.3 Brightness images in gas flow channel

1)　Yuta Ishigami et al, : Journal of Power Sources, 269 (2014)，556-564.

1B11

ロジウムポルフィリン系 CO 酸化触媒の構造と反応機構

○山崎 眞一，秋田 知樹，前田 泰，八尾 勝，城間 純，五百蔵 勉（産総研）

A structure and reaction mechanism of Rh porphyrin-based CO electro-oxidation catalysts

Shin-ichi Yamazaki, Tomoki Akita, Yasushi Maeda, Masaru Yao, Zyun Siroma, and Tsutomu Ioroi (AIST, Research Institute for Ubiquitous Energy Devices)

１．目的

私たちはこれまで高濃度 CO 耐性アノードへの応用を目指した錯体系 CO 酸化触媒の研究に取り組んできた。この触媒は Rh ポルフィリンがカーボンブラック担体に担持されたものであり、PtRu に比べて極めて低い過電圧で CO を電極酸化できるという特徴を持つ。この触媒の機能や耐 CO 触媒としての応用の検討は進んでいるが、触媒構造（錯体の担体上での配置）や反応機構に関する詳細はまだ明らかになっていない。本研究では、透過型電子顕微鏡(TEM)及び原子間力顕微鏡(AFM)による触媒構造解析と、核磁気共鳴(NMR)による反応機構解析を行った。

２．実験

Rh オクタエチルポルフィリン担持ケッチェンブラック(Rh-OEP/KB)は、ジクロロメタン中で[Rh^{III}(OEP)(Cl)](Fig. 1)を KB に平衡吸着させることにより調製した。

３．結果および考察

Fig. 2 に Rh-OEP/KB 触媒の環状暗視野走査型透過電子顕微鏡(ADF-STEM)観察の結果を示す。原子単位の高分解能が得られる条件では、電子線照射により有機物であるポルフィリン環は分解されることも考えられるが、その状態でも Rh が単原子で存在している様子が観測された。つまり、この触媒においては、金属状の Rh や Rh 酸化物ではなく、Rh-OEP が単分子で活性を発現していることが強く示唆された。また、この Rh は KB 上にむらなく良好に分散しており、Rh 原子が有効に利用されていることがわかった。さらに、モデル触媒の Rh-OEP/HOPG 基板を AFM 観察すると、HOPG 基板上で厚さ 3-6 Å 程度の分子膜が形成されていることがわかった。このことはベーサル面では、Rh-OEP 分子のポルフィリン環が基板にほぼ平行に吸着していることを示唆している。

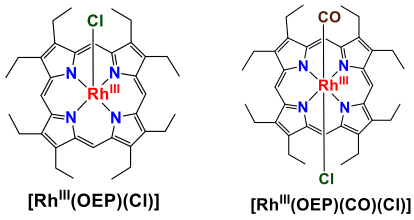


Fig. 1. Chemical structures of [Rh^{III}(OEP)(Cl)] and [Rh^{III}(OEP)(CO)(Cl)]

次に、Rh-OEP の CO 酸化反応機構の検討を行った。Rh-OEP は CO と結合し、その CO 付加体が水と反応して CO 酸化が進行することがこれまでの研究で明らかになっているが、[Rh^{III}(OEP)(Cl)]の軸配位子の Cl についての情報は不明であった。本研究では、[Rh^{III}(OEP)(Cl)]の CO 付加体である[Rh^{III}(OEP)(CO)(Cl)]と電子受容体の反応を溶液中で NMR により解析した。その結果、CO 酸化反応に伴って、軸配位子の Cl が解離していることが強く示唆された。さらに、電気化学的解析の結果から、還元的な雰囲気になるときに Cl が外れることがわかった。触媒調製時には Cl が軸配位子として結合しており、これが触媒活性を阻害することが考えられたが、アノード環境下では Cl が外れているものと考えられる。発表では、触媒構造と反応機構の相関についても議論したい。

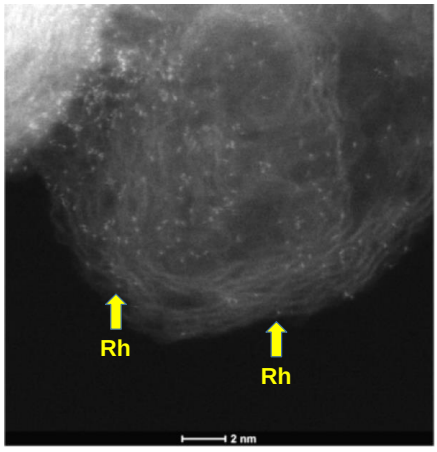


Fig. 2. A TEM image of Rh-OEP/KB

４．謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて実施しました。関係各位に深く感謝します。

1B12

第一原理計算を用いた固体高分子形燃料電池における $Pt_{22}Ru_{33}$ 合金ナノ粒子触媒の CO 酸化反応特性の研究

○尾澤伸樹[1]，樋口祐次[1]，竹口竜弥[2]，朝倉清高[3]，久保百司[1]（東北大[1]，岩手大[2]，北大[3]）

Oxidation Reaction of CO on $Pt_{22}Ru_{33}$ Alloy Nano-Particle Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cell via First-Principles Calculation

Nobuki Ozawa, Yuji Higuchi, Tatsuya Takeguchi, Kiyotaka Asakura, and Momoji Kubo
(Tohoku Univ.[1], Iwate Univ.[2], Hokkaido Univ.[3])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）において，燃料中に含まれる CO がアノード触媒の水素酸化反応活性を下げることが問題となっており，CO を選択的に除去できる高 CO 耐性のアノード触媒の開発が強く求められている．これに対し，岩手大学・竹口らは Pt と Ru が 2:3 の割合で完全に混ざり合った，高い CO 耐性を示す Pt-Ru 合金ナノ粒子触媒の開発に成功している[1]．しかし，その高 CO 耐性のメカニズムは解明されていない．本研究では，Pt-Ru 合金ナノ粒子が高い CO 除去機能を示すメカニズムを検討するため，Pt-Ru 合金ナノ粒子上に吸着した CO の酸化反応プロセスを第一原理計算によって解析した．

２．方法

本研究では密度汎関数理論に基づく第一原理計算プログラム DMol^3 を使用した．ナノ粒子構造には 55 原子で構成されたクラスターモデルを採用し，岩手大学・竹口らが行った XAFS による測定結果に基づいて，原子の座標を決定した．また，Pt-Ru 合金ナノ粒子中において，Pt 原子と Ru 原子の比を 2:3 とし，Pt_{55} ナノ粒子の Pt 原子を Ru 原子に置換して得た $Pt_{22}Ru_{33}$ ナノ粒子を構造最適化した．

３．結果および考察

Pt-Ru 合金ナノ粒子上に吸着した CO 除去プロセスにおいて，CO は H_2O 分子から生成した OH ラジカルによって酸化されると考えられる．CO の酸化反応プロセスを検討するため，$Pt_{22}Ru_{33}$ 合金ナノ粒子上における CO と OH ラジカルから CO_2 が生成する反応のエネルギーダイアグラムを計算した．OH ラジカルによる CO の酸化反応では CO_2 と H^+が生成すると考えられるが，H^+のナフィオン膜への移動を簡略化し，H^+が H_2O に移動して H_3O^+が生成するモデルとした．H_3O^+の構造を安定化させるため，H_3O^+の周辺に 2 つの H_2O 分子を配置した(Fig. 1)．CO と OH ラジカルを様々なパターンで Pt-Ru 結合上及び Ru-Ru 結合上に配置した場合の，CO 酸化反応に対するエネルギーダイアグラムを Fig. 2 に示す．その結果，CO と OH ラジカルが Pt-Ru 結合上に吸着している場合にのみ，終状態のエネルギー準位が-4.26 kcal/mol と始状態と比較して負の値をとった．これは，CO と OH ラジカルが Pt-Ru 結合上に吸着した場合に，CO 酸化反応が不可逆に進行することを示す．以上より，CO を効率よく除去する Pt-Ru 合金ナノ粒子の構造として，表面上に Pt-Ru 結合が分散していることが望ましいことが示唆された．

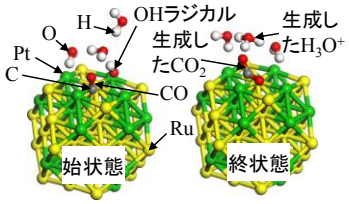


Fig. 1 $Pt_{22}Ru_{33}$ 合金ナノ粒子上における CO 酸化反応計算モデル. [(a) 始状態 (b) 終状態]

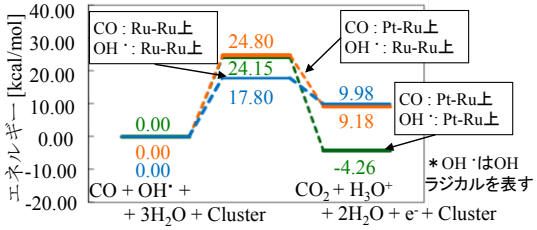


Fig. 2 $Pt_{22}Ru_{33}$ 合金ナノ粒子上における CO 酸化反応のエネルギーダイアグラム．エネルギーの原点は始状態のエネルギー準位．

４．謝辞

本研究は，新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) 「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／定置用燃料電池システムの低コスト化のためのＭＥＡ高性能化高濃度 CO 耐性アノード触媒の開発」の一環として実施されたことを記し，ここに感謝の意を表する．

(1) T. Takeguchi, et al., J. Am. Chem. Soc., 134, 14508 (2012).

1B17

メタノール酸化選択性を有する Pt-C 同時スパッタリング電極の熱処理効果

○白仁田沙代子[1]，高橋勇太[1]，井上光浩[2]，阿部孝之[2]，梅田実[1]（長岡技科大[1]，富山大[2]）

Heat treatment effect of Pt-C co-sputtered electrode having a methanol oxidation selectivity

Sayoko Shironita,[1] Yuta Takahashi,[1] Mitsuhiro Inoue,[2] Takayuki Abe,[2] and Minoru Umeda[1] (Nagaoka Univ. Technol,[1] Toyama Univ.[2])

１．目的

直接メタノール形燃料電池(DMFC)は，電気化学的なメタノール酸化反応と酸素還元反応により発電できるが，メタノールクロスオーバーや酸素クロスリークにより，出力が低下する．これまで我々は，同時スパッタリング法を用いることによって，メタノールと酸素の共存下でも，メタノール酸化反応選択性を発現する Pt-C 電極を作製することに成功している[1]．しかしながら，この反応選択性に対する熱的な影響は明らかになっていない．そこで，本研究では同時スパッタリング法で作製した Pt-C 電極をアニーリング処理し，メタノールと酸素共存下の反応選択性について検討した．

２．実験

Pt-C 電極は，同時スパッタリング法により Au フラグ電極 (直径 8 mm，厚さ 0.3 mm，純度: 99.99%)を基板に用いて作製した．スパッタリングターゲットは Pt ターゲット(直径 8 mm)と C ターゲット(直径 8 mm×2 個)を同時に使用した．Au フラグ電極をスパッタリング装置の真空チャンバー内に設置し，3 × 10^{-4} Pa 以下になるまで真空排気した．続いて，Ar ガス(純度：99.999%)をチャンバーに導入し，10 rpm で基板ホルダを回転させながら，Ar ガス圧：3 Pa，出力：52 W(Pt)，500 W(C)の条件で 30 分間スパッタリングを行った．得られた Pt-C 層は直径 5 mm，厚さ約 0.1 μm であった．その後，試料を取り出し，真空乾燥器内で 80℃と 160℃のポストアニーリング処理を 20 分間行った．作製した Pt-C スパッタリング電極を作用極とし，Pt 線を対極，Ag/Ag_2SO_4 を参照極とする三電極式によりメタノール酸化および酸素還元特性を電位規制法にて評価した．Pt-C 電極のキャラクタリゼーションとして，SEM-EDX および XPS 測定を行った．

３．結果および考察

作製した Pt-C スパッタリング電極とアニーリング処理試料(処理温度：80℃，160℃)における電気化学測定結果を Fig. 1 に示す．Fig. 1a のアニーリング処理前では，(iii)の酸素還元電流密度が小さく，(i)の N_2 雰囲気下のメタノール酸化電流密度が大きくなっている．(ii)のメタノールと酸素共存下では，(i)の電流密度よりも(ii)の方が大きく，酸素増感メタノール酸化現象が起こっている．この特性は Fig. 1b の 80℃アニーリング処理後も保持され，さらにメタノール酸化反応側の電流密度も増加している．一方，160℃アニーリング処理後は，酸素の存在によらずメタノール酸化電流は増加しているが，酸素増感メタノール酸化現象は起こっていない(Fig. 1c)．しかし，酸素雰囲気下のメタノール酸化電流は N_2 雰囲気下と同等であり，メタノール反応選択性は保たれている．これらの反応選択性の因子を検討するため XPS 測定を行った．アニーリング処理前と 80℃アニーリング処理では，Pt4f ピークが高エネルギー側へシフトした．160℃アニーリング処理後では，エネルギーシフト量が減少し，Pt メタルの状態に近づいた．以上の結果より，Pt4f ピークのシフトと酸素増感メタノール酸化現象は関連が示唆されるが，反応選択性に関しては，他の要因があると考えられる．

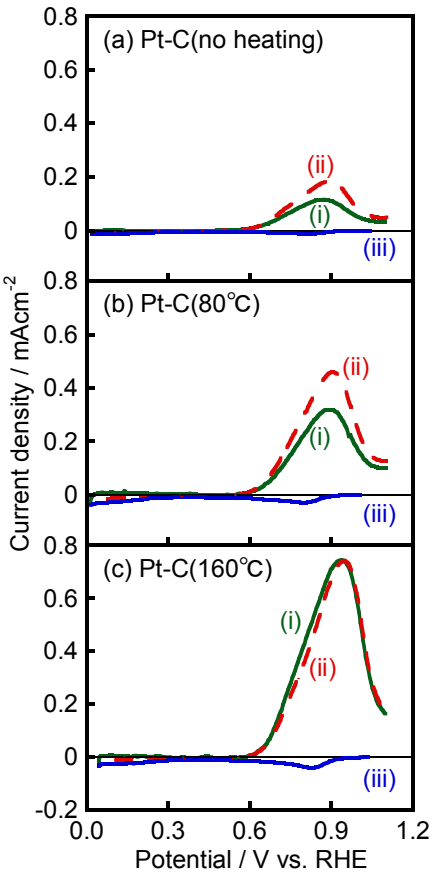


Fig. 1 Linear sweep voltammograms at (a) Pt-C(no heating), (b)Pt-C(80˚C), and (c)Pt-C(160˚C) measured in (i) N_2-saturated 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 + 1 mol dm^{-3} CH_3OH solution, (ii) O_2-saturated 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 + 1 mol dm^{-3} CH_3OH solution, and (iii) O_2-saturated 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 solution. Sweep rate: 10 mV s^{-1}.

(1) M. Umeda, K. Nagai, M. Shibamine, and M. Inoue, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 7041 (2010).

1B18

同軸型真空パルスアーク蒸着源で作製したPt/C触媒のダイレクトメタノール燃料電池への応用

○阿川義昭，　田中浩之，　鳥巣重光，　遠藤　聡，笈川直美，　辻本昭廣，　五戸成史（アドバンス理工㈱）

The applicability to Direct Methanol Fuel. Cell of the Pt/C catalyst prepared using the Coaxial Arc Plasma Deposition Source

Yoshiaki Agawa, Hiroyuki Tanaka , Shigemitsu Torisu ,Satoshi Endo,Naomi Oikawa,Akihiro Tsujimoto and Narshi Gonohe(Arc Plasma Deposition System Business Promotion Division：ADVANCE RIKO,Inc)

1. 目的

同軸型真空アーク蒸着源1（英語名：Coaxial Arc Plasma Deposition Source：以下CAPD呼称）は、金属プラズマを形成し、触媒担体となる粉に蒸着し、ナノ粒子を担体上に均一に付着させて燃料電池触媒や排ガス触媒や光触媒2を形成してきた。特に、燃料電池触媒では、CAPDで形成された5Wt%のPt/C触媒と市販の46Wt%担持したPt/C触媒とを比較し、HORおよびORRにおいて同等性能かHORについて水素極では市販触媒より高い電流値が得られた3。今回、このCAPD作製したPt/C触媒の活性のメカニズムを直接型燃料電池で用いられる酸化反応を行い、その結果を分析してPt/C触媒の活性が高いメカニズムを解明する。

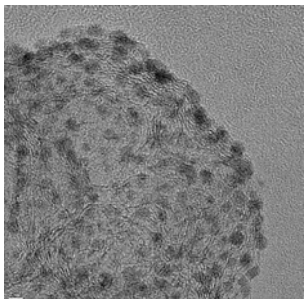


Fig4. TEM image of Pt particles supported with carbon powder

2.実験

この CAPD を用いた触媒形成方法は、触媒となる金属に大電流を数百μs 通電することにより、その固体金属を液化し、気化し最終的に金属プラズマを形成する。このプラズマ中には、触媒金属が原子状イオン，原子，分子と電子から構成される。この原子状イオン，原子を触媒担体に照射することで基板上で原子がマイグレーションし､原子同士が結合し自己エネルギで核成長しナノ粒子を形成する。今回、我々は、白金ターゲットを用いてカーボンパウダ上に白金ナノ粒子をこの CAPD を用いて形成し、Pt/C 触媒を作製した。この Pt/C 触媒を直接メタノール燃料電池の酸化反応（以下、MOR と呼称）の触媒反応を観察した。我々は以下の CAPD で用いた触媒（担持率 5Wt%（PtC-CAPD）と市販触媒 PtC-20% Wt% (PtC-20%), と PtC-5 Wt% (PtC-5%), と白金黒 (PtB) 4 種類の触媒で活性や耐久性を調査した。以下にその試験方法を記載する。測定方法は、クロノアンペロメトリーとサイクリックボルタンメトリを用いた､以下の手順で行った｡1) 電極のクリーニングと CV で MOR のデータ取得した(initial CV と呼称).2. クロノアンペロメトリーにより 各触媒の I-t plots を 0.5V, 2000s.印加して電流の減衰状況を測定した。3. この 2000s 経過したあとの電極をクリーニングし CV で MOR のデータ取得した.4. また 0.4V, 2000s 印加し I-t plots を測定した｡.5. この 2000s 経過したあとの電極をクリーニングし CV で MOR のデータ取得した。

3.実験結果および考察

このクロノアンペロメトリーとサイクリックボルタンメトリの結果から、I-t プロットからも PtC-CAPD の触媒が他の市販触媒より最も電流値が高く､かつ耐久性もすぐれていることを確認した。発表では、この現象について我々は IR,XPS 等を用いて PtC-CAPD の触媒の特性を観察したのでその結果を報告する。

参考文献

(1). Y.Yamamoto. Y.Agawa. Y.Hara, S.Amano, A.Chayahara, Y.Horino and K.Fujii 1998 International Conference Ion Implantation Technology Proceedings P1148-1150

(2) T.Fujitani, I.Nakamura, T.Akita, M.Okamura and M.Haruta, *, Angew, Chem, Int, Ed.* (2009), 48, 9515-9518.

(3) Yoshiaki Agawa, Satoshi Endo, Masamichi Matsuura and Yoshikazu Ishii Adovanced Materials Research Vol.123-125 pp1067-1070

1B19

Remarkable Durability and Methanol Oxidation Reaction of a Polymer-coated CB-based Electrocatalyst

Zehui Yang,[1] Inas H. Hafez,[2] Mohamed R. Berber,[2] and Naotoshi Nakashima[1,2,3](Kyushu University[1], WPI-I2CNER, Kyushu University[2], JST-CREST[3])

1. Introduction

Low cost, industrial-scale availability, ambient operating conditions, easy handling and high energy density have made direct methanol fuel cells (DMFCs) a promising clean-energy source leading to portable fuel cell devices. Because of such advantages, considerable attention has been paid to the studies of DMFCs.[1]

However, the sluggish kinetics of the methanol oxidation reaction (MOR) on the anode side as well as the low durability of the DMFC electrocatalysts are the main obstacles for a commercialization of the DMFCs.
Thus, the development of a highly durable electrocatalyst with a high catalytic activity is a strong demand from industry.

2. Experimental

Briefly, the CB was wrapped by PyPBI using sonication for 1 h in DMAc. The composite was then collected by filtration, and then air-dried. The obtained CB/PyPBI (10 mg) was dispersed in an EG aqueous solution (*v*/*v*=3:2) to which 55.7 mg of urea was added and ultrasonicated for 1 h. The mixture was then refluxed at 90° C for 1h to adjust the pH to 10. Finally, the Pt loading was carried out by the reduction of $H_2PtCl_6{\cdot}6H_2O$ (24 mg) in an EG aqueous solution (*v*/*v*=3:2) at 140 °C for 6 h. The obtained product was filtered, washed, and then dried overnight under vacuum at 60 °C to obtain the CB/PyPBI/Pt_1. For the preparation of CB/PyPBI/$Pt_{0.5}$, CB/PyPBI/$Pt_{0.2}$, and CB/PyPBI/$Pt_{0.1}$, the amounts of the $H_2PtCl_6{\cdot}6H_2O$ were 12 mg, 4.8 mg and 2.4 mg, respectively.

10 mg of CB/PyPBI/Pt_1 (CB/PyPBI/$Pt_{0.5}$, CB/PyPBI/$Pt_{0.2}$ or CB/PyPBI/$Pt_{0.1}$) was dissolved in a 10 mL EG aqueous solution (*v*/*v*=3:2) by sonication for 5 min to which 1.0 mL of a 30 wt% PVPA aqueous solution was added, ultrasonicated for 1h followed by filtration using a 0.1 µm PTFE filter paper to collect the solid product, which was washed several times with Milli-Q water, then dried overnight at 60 °C under vacuum to remove the residual solvent.

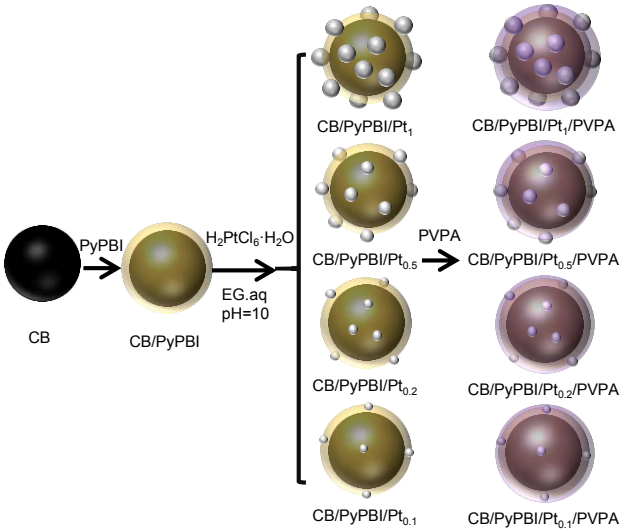


Figure 1. Schematic drawing for the preparation of PVPA-coated electrocatalysts.

3. Results and Discussion

The durability was evaluated by normalizing the ECSA measured after every 10,000 potential cycles. Notably, even after 100,000 cycles, 50 %, 58 %, 60 % and 62 % of the initial ECSA values remained for the CB/PyPBI/Pt_1/PVPA, CB/PyPBI/$Pt_{0.5}$/PVPA, CB/PyPBI/$Pt_{0.2}$/PVPA, and CB/PyPBI/$Pt_{0.1}$/PVPA, respectively. The currents in Pt oxidization/reduction peaks decreased after the potential cycling from/to 1.0 to/from 1.5 V *vs.* RHE due to the loss and size-growth in Pt-NPs. With the decreasing in Pt feeding, current loss of the electrocatalysts decreased in these two peaks. Electrocatalysts with still 50% ECSA remaining after 100,000 cycles can be used for real fuel cell applications. All the electrocatalysts synthesized in this study had exceeded the desired lifetime. Furthermore, the CB/PyPBI/$Pt_{0.1}$/PVPA electrocatalyst exhibited almost 10 times higher durability compared to the commercially available CB/Pt. [2] The power density of the CB/PyPBI/$Pt_{0.1}$/PVPA reached to 87 mW/mg_{Pt}, which was ~2 times higher than that of CB/PyPBI/Pt_1/PVPA (43 mW/mg_{Pt}).

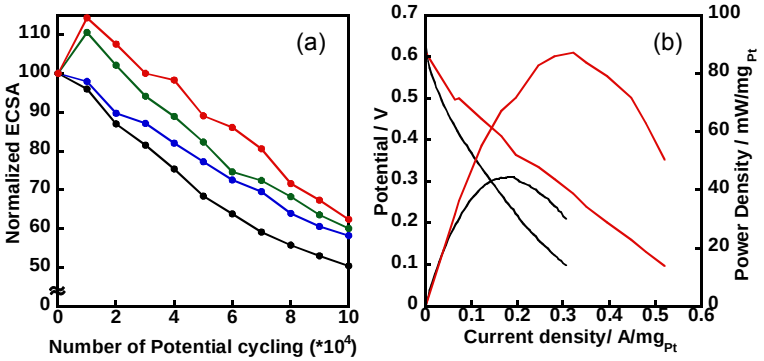


Figure 2. (a) Normalized ECSAs of CB/PyPBI/Pt_1/PVPA (black), CB/PyPBI/$Pt_{0.5}$/PVPA (blue), CB/PyPBI/$Pt_{0.2}$/PVPA (green) and CB/PyPBI/$Pt_{0.1}$/PVPA (red) as a function of the numbers of potential cycling from 1.0 to 1.5 V *vs.* RHE. (b) Polarization I-V and power density curves of MEAs fabricated from CB/PyPBI/Pt_1/PVPA (black) and CB/PyPBI/$Pt_{0.1}$/PVPA (red) under 70 °C with 8M methanol (9 mL/min) and 100%RH humidified air (200 mL/min) for anode and cathode, respectively.

4. References

1. Z. H. Yang et al, *ChemcatChem*, 2015, DOI: 10.1002/cctc.201402917
2. Z. H. Yang et al. J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 18875.

1B20

Application of a CFDE to Pt Dissolution Using Commercial Catalysts

Zhongqi Wang, Eiji Tada, and Atsushi Nishikata (Tokyo Institute of Technology)

1. Objective

In this study, we investigated Pt dissolution using commercial carbon-supported Pt nanoparticles (Pt/C). We prepared Nafion-free inks by mixing Pt/C samples with H_2O and isopropyl alcohol (IPA) [1]. We loaded the Pt/C in a channel flow double electrode (CFDE), and analyzed Pt dissolution in 0.5 M H_2SO_4. The result from Pt/C was compared with that of an electroplated Pt film.

2. Experimental

We used three Pt/C samples from Tanaka Kikinzoku Kyogyo (TKK); the mean Pt particle size was 1.5, 2.2, and 3.1 nm (values provided by TKK as a reference, the exact size distribution needs inspection by TEM). For each Pt/C sample, we mixed 10 ~ 15 mg Pt/C with 3.8 ml H_2O and 1.2 ml IPA, and sonicated the mixure in an ice bath for 60 mins.

The CFDE consisted of a glassy carbon working electrode (WE) and a gold (Au) collector electrode (CE), as shown in **Fig. 1**. Using a micropipette, we loaded 0.3 ~ 0.6 μl ink on an as-polished WE. The Pt/C-loaded WE was dried under an ambient atmosphere for 120 mins. The WE underwent 50 cycles of potential sweeps between 0.05 and 1.4 V (vs. SHE) in argon-deaerated 0.5 M H_2SO_4 to remove organic adsorbents and to obtain a reproducible ECA. The ECA was used for normalization of CVs and dissolution rate from unit surface area of Pt.

The CE monitors Pt dissolution on the WE [2], it collected 30% of dissolved Pt^{n+}. We set the CE at 1.4 V for detecting Pt^{2+}, and at 0.7 V for Pt^{4+}. We also set the CE at 0.3 V for collection of both Pt species [2].

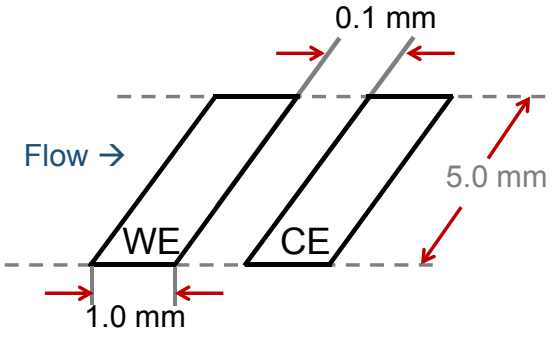


Fig. 1. Schematic of a CFDE.

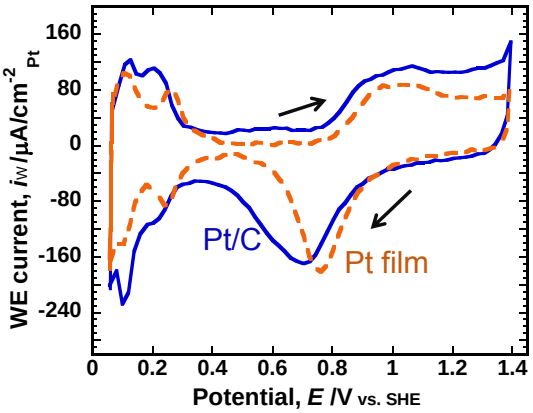


Fig. 2. CVs of Pt/C and Pt film at 100 mV/s.

3. Results and discussion

Fig. 2. shows the CVs of a Pt/C (2.2 nm mean Pt particle size) and an electroplated Pt film [2], the current density of each sample as normalized by its own ECA. The onset potentials of surface oxidation for both samples are similar; the Pt/C has a broader potential window for reduction of oxide than the Pt film. Using the in-situ analysis of the CFDE, we will discuss Pt dissolutions in both oxide formation and reduction. The difference of Pt dissolution from Pt/C and Pt film are highlighted.

Reference

(1) K. Shinozaki, B.S. Pivovar, and S.S. Kocha, *ECS Trans*, **58 (1)**, 15 (2013).
(2) Z. Wang, E. Tada, and A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.*, **161 (4)**, F380 (2014).

1B21

$Pt_{50}Fe_{50}$ の溶解挙動に及ぼす電位範囲の影響

○大井　梓(D1, ohi.a.aa@m.titech.ac.jp)，多田　英司，西方　篤（東工大）

Effect of Potential Range on $Pt_{50}Fe_{50}$ Dissolution

Azusa Ooi, Eiji Tada, and Atsushi Nishikata (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

コア/シェル構造 Pt-M 合金触媒は，純 Pt 触媒と比較して優れた触媒能を示すことから固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒への利用が期待されている．しかしながら，PEFC の起動停止などに伴う電位負荷により，Pt-M 合金から Pt および M が溶解することによる触媒の劣化が懸念されている．そこで，本研究ではチャンネルフロー二重電極法の検出極を二つに分離し，電位負荷環境における $Pt_{50}Fe_{50}$ (Pt-50 at% Fe)合金から溶出する Pt および Fe を同時に価数も含め in-situ で測定し，その溶解挙動を検討した．また，溶解挙動に及ぼす電位範囲の影響も検討した．

２．実験

$Pt_{50}Fe_{50}$ にあらかじめ脱合金処理を施し表面に Pt 濃縮層を形成した試料を作用電極とし，検出極には 2 枚の Au 板を用いて，チャンネルフローセルにて合金の電位サイクル試験を行った．溶液は Ar 脱気した 25 ºC の 0.5 M H_2SO_4 を用い，電位サイクルの条件は走査速度 20 mV s^{-1}，下限電位を 0.05 V vs. SHE に固定し，上限電位を 0.6, 1.4 V vs. SHE の二種類を用いた．検出極における検出反応とその電位 E_c は，以下の通りである．

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad (E_c = 1.0 \text{ V vs. SHE})$$

３．結果および考察

Fig.1 は，Fe^{2+}のアノード掃引時のサイクルに伴う検出電流変化を表しており，(a)は電位サイクル試験の上限電位が 1.4 V，(b)は上限電位が 0.6 V の結果を示している．上限電位が 1.4 V の場合，0.3 ~ 0.7 V 付近に見られる Fe^{2+}の検出電流ピークにサイクル依存性はほぼ見られず，Fe の Fe^{2+}としての溶解は電位サイクル下で抑制されないことが示唆される．一方，上限電位が 0.6 V の場合，0.3 ~ 0.6 V 付近に見られる Fe^{2+}の検出電流ピークは，サイクルとともに減少していき，やがてピークはほとんど見られなくなる．このことから，上限電位が 0.6 V の場合，Fe の Fe^{2+}としての溶解は，電位サイクルとともに抑制されることが示唆される．これらの挙動は，カソード掃引時にも同様に観察された．

このように，電位サイクルの上限電位により溶解挙動が異なるのは，合金表面に存在する Pt 濃縮層の構造に起因すると推察される．上限電位が 0.6 V の場合，電位サイクルに伴う Pt の溶解が起こらないため，合金表面に緻密な Pt 濃縮層が形成し Fe の溶解を抑制すると考えられる．一方，上限電位が 1.4 V の場合，0.6 V を超えると Pt の溶解が始まるため，合金表面に存在する Pt 濃縮層のバリアー効果が，上限電位が 0.6V の場合と比較して小さくなることが考えられる．

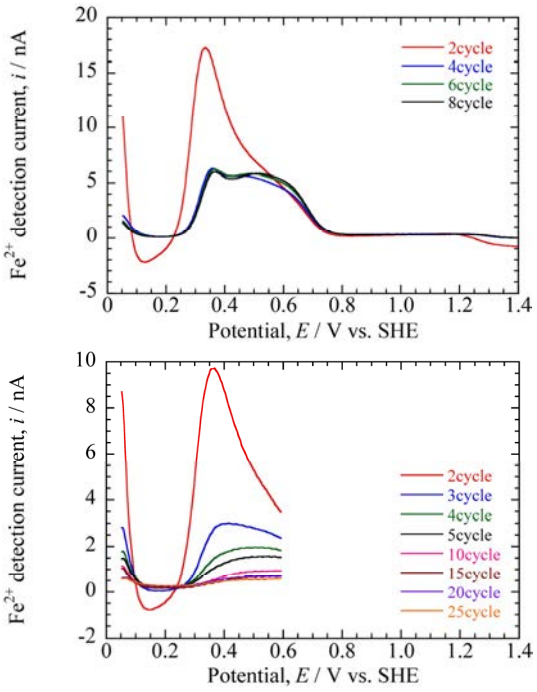


Fig.1 Fe^{2+} dissolution current change with cycle during anode scan (a) E_{upper} = 1.4 V, (b) E_{upper} = 0.6 V

1B22

SEM/STEM その場観察手法を用いた Pt 担持カーボン触媒の耐久性評価

○林　灯[1,2,3]，南田靖人[4]，北村晶彦[4]，野田志云[1,4]，佐々木一成[1,2,3,4]
（九大水素ｾﾝﾀｰ[1]，ｶｰﾎﾞﾝﾆｭｰﾄﾗﾙ･ｴﾈﾙｷﾞｰ国際研究所[2]，次世代燃料電池産学連携研究ｾﾝﾀｰ[3]，工[4]）

Investigation of degradation mechanism for Pt/C electrocatalysts using an in-situ SEM/STEM technique

Akari Hayashi,[1,2,3] Yasuto Minamida,[4] Masahiko Kitamura,[4] Zhiyun. Noda,[1,4] and Kazunari Sasaki[1,2,3,4]
(Kyushu Univ. International Research Center for Hydrogen Energy[1],
WPI-I2CNER[2], NEXT-FC[3], Faculty of Engineering[4])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は，燃料電池自動車の市販が開始され，より関心が高まっている電池デバイスである．しかしながら，起動停止時に触媒層内のカーボン担体の腐食（酸化）が顕著に起こり，それが Pt 触媒の性能劣化に繋がることが知られている．自動車用の燃料電池においては，それが劣化の主要因のひとつとなっていると考えられている．

本研究では，電極触媒の耐久性向上に向けて，その劣化メカニズムを明らかにし，高耐久性材料開発のための設計指針を見出すことを目的としている．具体的には，カーボン酸化雰囲気下での触媒の劣化過程をその場観察することから，劣化のメカニズムを理解することに取り組んでいる．

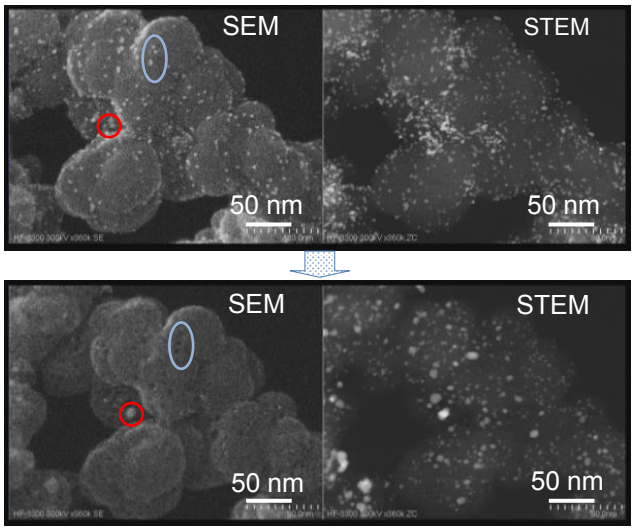


Fig.1 SEM/STEM images of Pt/Vulcan with Nafion before and after 30 min of heating at 200°C under Air. Red circle shows Pt agglomeration, and blue circle indicates Pt embedding.

２．実験

電極触媒の耐久性評価方法として，一般的によく用いられる電位サイクル加速劣化試験[1]の他に，新たな手法として日立ハイテクノロジーズの松本氏らの協力により，空気雰囲気下で電極触媒試料を加熱するという加速劣化試験[2]を行った．後者の試験では，in-situ SEM/STEM その場観察を行い，劣化過程を動的に観察した．本研究では，電極触媒担体として，主に Vulcan 及び表面グラファイト化 Vulcan[3] を用いた．観察は，乾燥空気，加湿空気，及び水素雰囲気下で行い，加速劣化条件として，200℃で加熱した．

３．結果および考察

乾燥空気雰囲気下で加熱するという加速劣化試験において，Pt はほとんど凝集することなく，カーボン担体中へ埋没するという劣化現象を見出した．これは、実際の触媒層であるナフィオンの存在下でも見られたが，ナフィオン存在下では，Fig. 1 に示すように，Pt の凝集と埋没の両方が観察された．実際の Pt の埋没が実セルでも起こるかを明らかにするため，実際の燃料電池セルにおいて一般的な電位サイクル（1.0 ～1.5V）加速劣化試験を行い，劣化後のカソード触媒層を観察した結果，Vulcan カーボン粒子内部に埋没したと考えられる．

Pt 埋没のメカニズムを明らかにするために，表面グラファイト化 Vulcan を用いた観察や水素雰囲気下での観察を行った．その結果，Pt 粒子がカーボン酸化の触媒作用を有することから，Pt 粒子と接するカーボンが最も酸化腐食されることにより，Pt 粒子が埋没することが原因であることが分かった．実際の SEM/STEM 動画や静止画像を用いてメカニズムについて議論する．

(1) A. Ohma et al., *ECS Transactions*, **41**(1), 775 (2011).
(2) H. Matsumoto et al., *Microscopy and Analysis*, **13** (2013).
(3) X. Zhao et al., *Electrochimica Acta*, **97**, 33 (2013).

1B23

燃料電池触媒 Pt 表面の活性及び性能への影響

○石田智寛，片岡幹裕，寺田智明（株式会社キャタラー）

Effect of activity and performance in the Platinum surface of the fuel cells catalyst
Tomohiro Ishida , Mikihiro Kataoka, and Tomoaki Terada (Cataler Corporation)

１．目的

Pt/C 触媒を用いた燃料電池における電気化学反応は、三相界面を形成した Pt 表面上で進行するため、その表面状態が触媒活性に大きく影響する。このため Pt 使用量を低減するためには、触媒活性と Pt 表面状態との関係を理解した上で開発を進める必要がある。

本報では、Pt/C 触媒に熱処理やその後液相還元処理を行ったサンプルを用い Pt 表面上に存在する酸素の吸着(酸化)状態と酸素還元活性との関係の基礎的な解析を行うと共に MEA での IV 性能評価を実施した。

２．実験

Pt/C 触媒を不活性ガス中において任意の範囲で熱処理したサンプル及びその後液相還元処理したサンプルを準備した。これら触媒粉末の Pt 酸化状態を把握するため、酸素-窒素分析計(堀場製作所製、EMGA-920)による酸素定量分析と、水素昇温還元試験(日本ベル社製、TPD-1-ATw)による吸着状態の解析を行った。また、触媒粉末をインク状に分散、塗工した MEA を作製し、セル温度 80℃、両極の相対湿度 100%下における、ECSA、比活性(Specific activity)、IV 評価を行った。

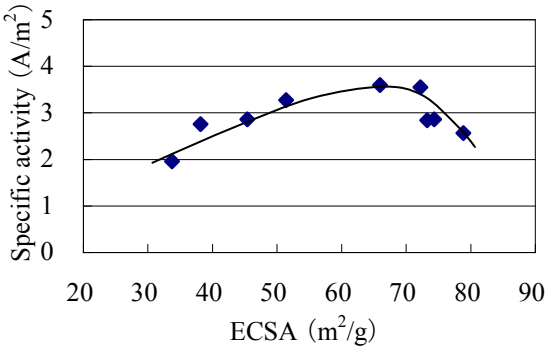


Fig.1 Specific activity as a function of ECSA

３．結果および考察

熱処理した Pt/C の ECSA と比活性との関係を Fig.1 に示す。ECSA の増加に伴い比活性は増加し 70m²/g 程度で最大値を示しその後低下した。これは Gasteiger らの ECSA が増加するほど比活性は低下するという報告(1)と一致しなかった。この要因として Pt 表面の酸化状態の違いが考えられるため、Pt/C の酸素定量分析を行った。Fig.2 に示す比活性と触媒中の酸素濃度の結果(図中の数字が大きいほど熱処理温度が高い)より熱処理温度の上昇に伴い酸素濃度が低下し比活性が向上したが(Fig.2 中 1～3)、その後酸素濃度が上昇し比活性が低下した(Fig.2 中 4～5)。この結果より熱処理中に酸素の脱離モードと吸着モードがあることが示唆されたため、Pt 表面の酸素吸着状態の解析として H_2-TPR 測定を行った。室温～400℃まで昇温した時の触媒に含有する酸素により生成する H_2O を検出し Pt 表面の吸着酸素の指標とした結果を Fig.3 に示す。熱処理温度の上昇に伴い減少するサイト A(80℃)と増加するサイト B(130～150℃)が存在していた。この酸素吸着挙動は Fig.2 の比活性の結果に対応しており、サイト A 及び B の吸着酸素が比活性の低下の要因であると考えられた。

発表当日はこれらサイト B に吸着した酸素除去を目的にサンプル 5 へ液相還元したサンプルの結果を、IV 評価結果と合わせて報告する。

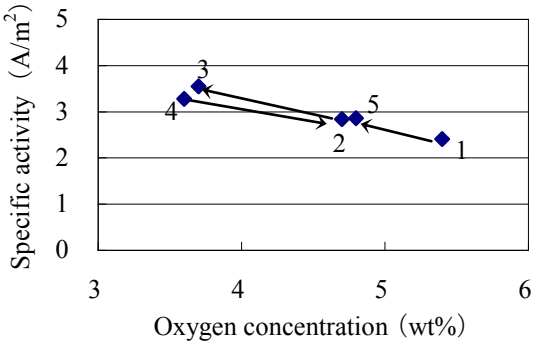


Fig.2 Specific activity as a function of oxygen concentration for heat treated catalysts

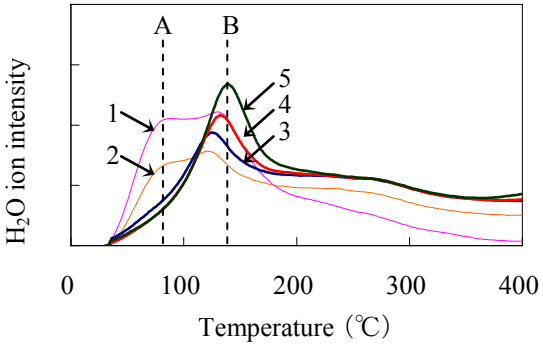


Fig.3 H_2-TPR results for heat treated catalysts

(1)H. A.Gasteiger,S.S.Kocha,B.Sompalli,
Appl.Catal.B-Environm. **56**,9 (2005).

1B24

Pt/Pd/C 触媒の高活性化に向けた対策

○大門 英夫[1]，溝上 幸太[1]，奥野 鉱介[1]，中村 拳[1]，白井 瑛[1]，青木 直也[2]，井上 秀男[2]，
土井 貴之[1]，稲葉 稔[1]
（同志社大理工[1]，石福金属興業[2]）

Measurements for enhancement of ORR activity of Pt/Pd/C core-shell structured catalyst
Hideo Daimon,[1] Kota Mizoue[1], Kosuke Okuno[1], Ken Nakamura[1], Akira Shirai[1], Naoya Aoki[2], Hideo Inoue[2], Takayuki Doi, and Minoru Inaba (Doshisha Univ.[1], Ishifuku Metal Industry[2])

１．目的

カーボン担持 Pd コア/Pt シェル触媒(Pt/Pd/C)は高い Pt 利用率を可能にし，PEFC に用いられている高価な Pt の使用量を削減する有望な触媒である[1]．我々は改良型 Cu-UPD/Pt 置換法[2]により Pt/Pd/C 触媒を作製し，その ORR 活性が電位サイクル耐久性試験(Accelerated Durability Test: ADT)により大きく向上することを報告してきた[3]．ADT による ORR 活性の向上は，Pd コアの選択的酸化溶出に伴って Pt シェルが再配列/厚膜化する過程で低配位数の Pt 原子が減少し，ORR に適した圧縮応力が発生したためと考えられる．したがって，ADT による ORR 活性の向上は Pt/Pd/C 触媒の微細構造変化によるものであり，使用する Pd コアや Pt シェルの被覆性および電位サイクルプロトコルによって大きな影響を受ける[5-7]．本報告では，これまで行った Pt/Pd/C 触媒の ORR 活性を高める要点を述べ，さらなる高活性化に向けた方策について報告する．

２．実験

石福金属工業社製のカーボン担持 Pd コア(Pd/C, 粒径: 2.8-11.0 nm, 担持率: 30 wt.%, 担体: Ketjen black EC-300J)上に，改良型 Cu-UPD/Pt 置換法[2]で Pt シェルを設けて Pt/Pd/C 触媒を作製した．Pd/C コアと Pt/Pd/C 触媒のキャラクタリゼーションを TG-DTA，XRD，XRF，TEM および CV で行い，触媒の ORR 活性を酸素飽和した 25°C の 0.1M $HClO_4$ 中, RDE 法(1,600 rpm)で評価した. 触媒の ADT を Ar 飽和した 80°C の 0.1M $HClO_4$ 中，0.6 V(3 s)/1.0 V(3 s)の矩形波電位サイクルにより行い，高活性化プロトコル処理(Activation Protocol Treatment: APT)を 80°C の 0.1M $HClO_4$ 中，0.4 V(300 s)/1.0 V(300 s)の矩形波電位サイクルにより実施した[5]．

３．結果および考察

粒径の異なる Pd コアを用いて作製した Pt/Pd/C 触媒に対し，ADT と APT による ORR 質量活性の変化を図 1 に示す[6]. ADT と比較して APT により Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性が向上している．これは主に APT では触媒の粒子凝集が抑えられたためである．ORR 質量活性は Pd コア粒径が 5 nm 付近で最大値を示しており, Pt/Pd/C 触媒に適した Pd コア粒径は 4~6 nm と考えられる．

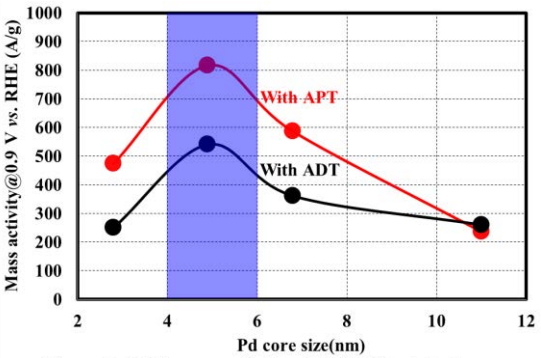


Figure 1. ORR mass activity of Pt/Pd/C catalysts *vs.* Pd core size

ADT による Pd コアの酸化溶出は Pt シェルの被覆状態に影響され，1.0 モノレーヤー(ML)相当の Pt シェルに比べて 0.6 ML 相当で Pd コアの酸化溶出率が増加した[7]．このため Pt シェルに圧縮応力が発生しやすく再配列後の Pt 利用率が大きく低下しないため，ADT 後に ORR 質量活性が向上した．

粒径分布が狭く単分散に近いコアシェル触媒粒子が作製できれば，さらなる Pt/Pd/C 触媒の ORR 活性向上が望める．また，高い ORR 質量活性を得るには触媒の ECSA を高く維持することが必要である．発表ではこれらの点に加え，量産化に適した Pt/Pd/C 触媒の高活性化処理法についても報告する．

本研究は NEDO の委託研究として実施された．

参考文献

(1) J. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10955 (2004). (2) 池畑他，第 53 回電池討論会, 2F16，福岡, 2012 年 11 月. (3) 大川他，第 53 回電池討論会, 2F18，福岡, 2012 年 11 月. (4) V. Mazumder *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4588 (2009). (5) 白井他, 第55回電池討論会, 2H19, 京都, 2014年11月. (6) 中村他, 第55回電池討論会, 2H20, 京都, 2014年11月. (7) 溝上他, 第55回電池討論会, 2H17, 京都, 2014年11月.

1B25

低白金ＡＣＬＳ電極のＰＥＦＣ適用検討

○梅　武，深沢　大志，楊　添一，吉永典裕，真竹茂（（株）東芝　研究開発センター）

Application of Low Platinum ACLS Electrodes as PEFC cathodes

Wu Mei, Taishi Fukazawa, Tianyi Yang, Norihiro Yoshinaga, and Shigeru Matake (Toshiba R&D Center)

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）の普及化には白金触媒の大幅な低減が不可欠であり、低白金量における高い発電特性と優れた耐久性が求められている。東芝はスパッタリング　プロセスを用い、積層構造（ACLS: Alternating Catalyst layer structure）電極を開発し、PEFC への適用を検討している[1]。これまでの検討では、高い起動停止耐久性（FCCJ 提案プロトコルを用いた評価）と高い発電特性を実証し、そのメカニズムが、①触媒担体が存在しないため、担体による劣化の回避、②特異な触媒層構造と白金表面状態による高い酸素還元活性（ORR）と③触媒反応にアイオノーマが不要のため高い白金利用効率　であると明らかにした[2]。本発表は、ACLS 電極の ORR 活性向上、カソード負荷変動耐久性改善とアノードへの適用について報告する。

２．実験

スパッタ装置を用い、市販のガス拡散層基板に、白金と造孔材料を含む電極前駆体を形成した。次に、造孔材料を除去し、必要に応じて熱処理を行い、ACLS アノードと ACLS カソードをそれぞれ作製した。白金触媒量は XRF または ICP によって分析した。電極構造は SEM または TEM によって観察した。PEFC 単セル（5~200 cm^2）を用いて、発電特性を測定した。白金触媒の比表面積、酸素還元活性と負荷変動耐久性については FCCJ プロトコルを参考に評価を行った。

３．結果および考察

図１には多孔質白金シートを積層させた ACLS 電極の断面ＳＥM写真の一例を示す。触媒層組成の最適化によって担体レスでも８０％以上の高い空孔率を持つことができた。更に、プロセスの改良により ORR 活性を向上させ、カーボン担持白金ナノ粒子触媒の約５倍の活性電流を確認できた。図２は負荷変動サイクル耐久性試験の評価結果をまとめる。プロセス改善後の ACLS カソードは 3 万サイクル後の活性面積低下率が僅か３％であり、優れた耐久性を示した。電解質膜内部に白金バンドの生成も観測されなかった。白金ナノ粒子触媒の場合は白金バンドの生成が一般的に観察され、その主因が発電に伴うカソード側の白金触媒溶解とされているため、ACLS は白金ナノ粒子より高い耐蝕性を持つことが示唆された。当日は ACLS 電極の PEFC アノード適用結果と ACLS 膜電極複合体の高出力化検討結果についても報告する。

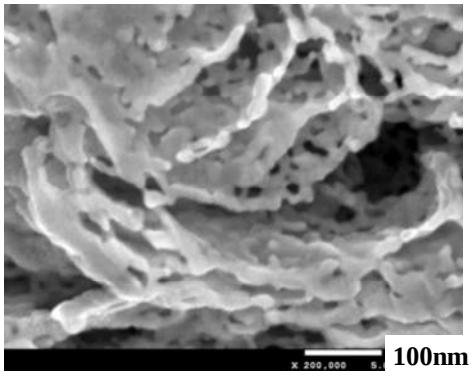


Fig. 1　A typical cross section SEM photo of the ACLS electrodes

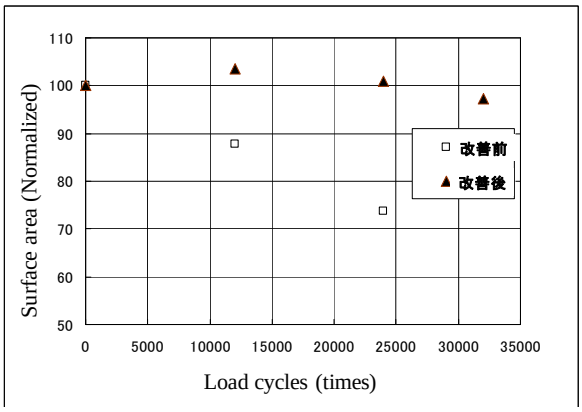


Fig. 2 Load cycle dependence of ACLS's surface area

(1) 梅　武、深沢大志ら　電気化学会春大会　２０１２年３月、浜松
(2) W. Mei, S. Matake, et al. ECS *Transaction.* 50(2), 1377 (2013).

1B26

高分子被覆カーボンナノチューブ/Pt クラスターの合成とその電極触媒活性評価

○濱﨑祐樹[1,2]，藤ヶ谷剛彦[1,2,3]，中嶋直敏[1,2,4]（九大院工[1]，WPI-I2CNER[2]，JST-ALCA[3]，JST-CREST[4]）

Synthesis of Pt nanoclusters on polybenzoimidazole-wrapped carbon nanotubes and their use in oxygen reduction reaction

Yuki Hamasaki,[1,2] Tsuyohiko Fujigaya,[1,2,3] and Naotoshi Nakashima[1,2,4] (Kyushu Univ.,[1] WPI-I2CNER,[2] JST-ALCA,[3] JST-CREST[4])

１．目的

固体高分子型燃料電池 (PEFC)は、小型・軽量化が可能であるといった利点から一般家庭への普及、自動車への応用が期待される次世代のエネルギーデバイスの 1 つである．この PEFC のカソード電極触媒は、高い酸素還元活性を示す Pt 粒子が汎用的に使用されている。しかしながら、Pt は枯渇資源であることから、その使用量低減は解決すべき検討課題である．本研究では、白金の使用量低減を目的に、高分子被覆した多層カーボンナノチューブ (MWNT)を触媒担持体[1,2]とし、粒径 2 nm 以下の Pt クラスターを担持した電極触媒を新規に作製し、その酸素還元活性を調べた.

２．実験

アンカー高分子としてポリベンゾイミダゾール (PBI)を使用した． PBI 被覆 MWNT (MWNT/PBI)を超音波照射操作により水中に分散させ、ヘキサクロロ白金酸水溶液を加え撹拌した．これをフィルター濾過することで Pt イオンが PBI 上に配位した Pt イオン配位複合体 (MWNT/PBI/Pt ion)を得た。この Pt イオン配位複合体を水素下 300 ºC で 還元操作を行い、Pt クラスター担持複合体 (MWNT/PBI/Pt)を得た。作製した複合体は XPS や STEM 観察により評価した。また、酸素還元活性評価は回転リング-ディスク電極を用いて評価した．それぞれの複合体はディスク電極上に 500 μg/cm^2 になるように展開した．電解質は 0.1 M HCO_4 を用い、電極回転速度 1600 rpm で測定を行った.

３．結果および考察

STEM 観察の結果、明視野において MWNT/PBI/Pt ion では明確な粒子等を確認できなかったが、暗視野像より Pt イオンが複合体上に均一に配位している様子が確認できた。また、水素還元後の MWNT/PBI/Pt は、MWNT/PBI 上に約 1 nm の Pt クラスターを均一に担持することに成功した.

これら複合体を電極触媒として用いた時の酸素還元活性評価の結果を Figure に示した．Pt イオンを配位させるだけ (MWNT/PBI/Pt)で酸素還元活性を示すことが明らかになった．また、水素還元後の MWNT/PBI/Pt では更に高い酸素還元活性を示すことが明らかとなった。

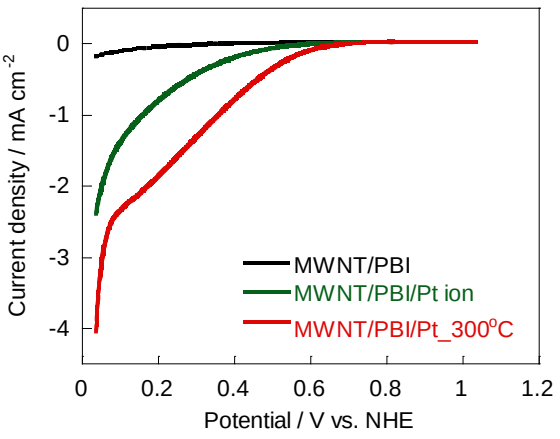


Figure Liner sweep voltamograms of MWNT/PBI (black ine), MWNT/PBI/Pt ion (green line) and MWNT/PBIPt (red line) in 0.1 M HClO4 solution.

(1) T. Fujigya et al., *Chem. Plus. Chem.* **79**, 400 (2014).
(2) M. R. Berber et al., *Chem. Cat. Chem.* **6**, 567 (2014).

1B27

Pt/Ta ドープ TiO_2 カソード触媒の高活性化

○新谷晴彦[1,2]，小嶋裕也[2]，柿沼克良[2]，内田誠[2]，内田裕之[2]，出来成人[2]，渡辺政廣[2]
（パナソニック[1]，山梨大[2]）

Enhancement of the oxygen reduction reaction activity of Pt/Ta-doped TiO_2 catalyst
Haruhiko Shintani[1,2], Yuya Kojima[2], Katsuyoshi Kakinuma[2], Makoto Uchida[2], Hiroyuki Uchida[2], Shigehito Deki[2] and Masahiro Watanabe[2] (Panasonic Corp.[1], Univ. of Yamanashi[2])

１．目的

現在、PEFC の電極触媒として、Pt 担持カーボンブラック触媒（Pt/CB）が広く用いられている。カーボンブラックは、高電気伝導性、高表面積、耐酸性といった優れた特性を持つ一方、高電位で腐食するため、PEFC の起動停止や燃料欠乏等の運転モードで劣化しやすいことが問題となっている。そこで我々のグループでは、化学的に安定で高電気伝導性を示す Ta ドープ TiO_2 に着目し、連珠構造を有する Pt 担持 Ta ドープ触媒（$Pt/Ti_{1-x}Ta_xO_{2-\delta}$）の酸素還元（ORR）活性および起動停止耐久性を報告した[1]。本研究では、$Pt/Ti_{1-x}Ta_xO_{2-\delta}$ のさらなる高活性化を目指し、触媒の熱処理条件が ORR 活性に与える影響を調べたので報告する。

２．実験

火炎熱分解法で合成した連珠構造を持つ $Ti_{0.8}Ta_{0.2}O_{2-\delta}$ に、コロイド法を用いて 19.6 wt%の Pt を担持した。これを、4% H_2（Ar バランス）気流中、400℃、800℃、900℃の各温度で 2 時間熱処理を行い、熱処理条件の異なる 3 種類の $Pt/Ti_{0.8}Ta_{0.2}O_{2-\delta}$ を合成した。これらの触媒を 10 μg_{Pt} cm^{-2} 固定した GC 電極を作用極とし、0.1 M $HClO_4$ 電解液中で、窒素パージ下におけるサイクリックボルタンメトリー、および、酸素飽和下における対流ボルタンメトリーを行った。なお、測定は全て、室温・大気圧条件下で行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に $Pt/Ti_{0.8}Ta_{0.2}O_{2-\delta}$ の ORR 対流ボルタモグラムを示す。$Pt/Ti_{1-x}Ta_xO_{2-\delta}$ の熱処理温度を上げることで、ORR 電流の立ち上がりが高電位側にシフトし、触媒活性が向上することを確認した。熱処理温度と 0.9 V vs. RHE における活性化支配電流密度（$j_{k@0.9V}$）の関係を Fig. 2 に示す。900℃処理触媒の $j_{k@0.9V}$ は 198 μA cm_{Pt}^{-2} となり、400℃処理触媒のそれ（101 μA cm_{Pt}^{-2}）の約 2 倍に到達した。TEM 観察の結果、熱処理温度を 400℃から 900℃に上げることで、Pt 粒子径は 3.5±0.8 nm から 4.5±1.0 nm とわずかに増大するのみであった。さらに、この Pt 粒子について STEM-EDX による分析を行った結果、900℃熱処理触媒では Pt 粒子中に Ti および Ta が拡散している様子が観察されたのに対し、400℃で熱処理した触媒では Pt 中への Ti および Ta の拡散は確認されなかった。したがって、$Pt/Ti_{0.8}Ta_{0.2}O_{2-\delta}$ の熱処理温度上昇に伴う ORR 活性の向上は、Pt と Ti および Ta の合金化が関与しているものと考えられる。なお当日は、XPS による触媒分析結果もあわせて示す予定である。

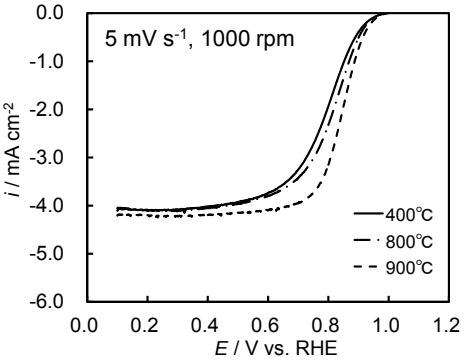


Fig. 1 Hydrodynamic voltammograms of the ORR on Pt/Ta0.8Ta0.2O2-δ heat treated at various temperatures.

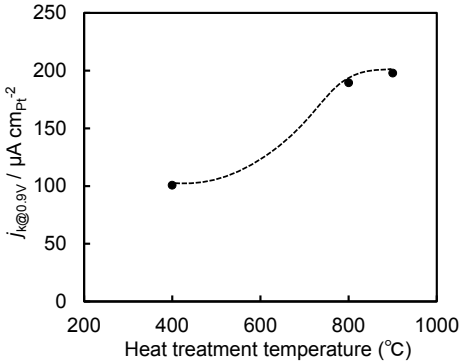


Fig. 2 Effect of heat treatment temperature for $Pt/Ta_{0.8}Ta_{0.2}O_{2-\delta}$ on the ORR activity.

謝辞
本研究は NEDO「HiPer-FC PJ」により行われた。関係各位に感謝する。

参考文献
(1)小嶋裕也, 新谷晴彦, 柿沼克良, 内田誠, 内田裕之, 出来成人, 渡辺政廣, 第 55 回電池討論会講演要旨集, 1F08 (2014)

1B28

in situ XAFS によるイオン液体添加コアシェル触媒の活性支配因子解明

○石原潤一[1], 王　小明[1], 折笠有基[1], 内本喜晴[1]（京都大[1]）

in situ XAFS measurement studies on oxygen reduction reaction of core-shell catalysts encapsulated by ionic liquid.
Junichi Ishihara,[1] Xiaoming Wang,[1] Yuki Orikasa,[1] and Yoshiharu Uchimoto[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード電極触媒における Pt 使用量の劇的な低減は PEFC の本格的な普及のため必要不可欠な課題となっている。これまでに Pt の合金化やコアシェル化が行われてきたが、更なる Pt 使用量低減を目指し、それらの酸素還元反応(ORR)活性をより向上することが求められている。

ORR 活性向上の指針として、近年、イオン液体(Ionic Liquid, IL)で被覆したナノ多孔質 NiPt 合金触媒が高 ORR 活性を示すという報告が Erlebacher[1] らによってなされ、注目を集めている。触媒・電解質界面の酸素溶解度を高くすれば ORR 活性を向上することができるという報告があるように[2]、イオン液体の酸素溶解度の高さが ORR 活性向上に主に寄与していると推定されている。しかし、イオン液体被覆による ORR 活性支配因子についてほとんど解明されていないのが現状である。

本研究ではまず Pd ナノ粒子(Pd/C)上に Pt を 1 原子層析出させた Pt シェル-Pd コア触媒(Pt/Pd/C)を作製し、イオン液体で触媒表面を被覆することで ORR 活性の変化について測定した。さらに、その場 X 線吸収分光(*in situ* XAFS)測定を用いて Pt の電子・局所構造解析を行い、イオン液体で被覆された Pt/Pd/C の活性支配因子について検討した。

２．実験

結晶子径 3.6nm の Pd/C 上に硫酸銅溶液中にて銅の UPD を行い、塩化白金酸カリウム溶液で Pt と置換し、Pd 上に Pt のモノレイヤーを析出させた。作製した Pt/Pd/C 触媒表面にイオン液体[MTBD][NTf2]を吸着させた。電気化学活性評価は 25 ℃で酸素飽和 0.1 M $HClO_4$, H_2SO_4 中、300, 500, 700, 900, 1200, 1600, 2500 rpm にて対流ボルタンメトリー測定を行い、0.9 V vs. RHE での電流値を求め Koutechy-Levich プロットから算出した。*in situ* XAFS 測定は触媒をカーボンペーパーに含浸させ、[MTBD][NTf2]を滴下し吸着させたものを用いた。対極と参照極はカーボンメッシュと Ag/AgCl 電極とした。電解質には酸素飽和 0.1 M HClO4, H2SO4 水溶液を用いた。吸収端はそれぞれ Pt *L_{III}*, *L_{II}-edge* を SPring-8 の BL14B2 にて 0.5,0.85,1.15V vs. RHE の電位下、蛍光法で測定した。

３．結果および考察

0.1 M $HClO_4$, H_2SO_4 水溶液中 Pt/Pd/C 及びイオン液体被覆 Pt/Pd/C の対流ボルタンメトリー測定における 0.9 V vs. RHE での電流値から Koutechy-Levich プロットにより算出した ORR 比活性を Fig. 1.に示す。Pt/Pd/C をイオン液体で被覆することにより ORR 比活性が 1.31 倍向上した。また、硫酸中で著しい活性の低下が見られた。これは硫酸アニオンの白金への特異吸着によるものと考えられる。

Pt *L_{III}-edge* の EXAFS 解析により得られた各電位での Pt/Pd/C の Pt-Pt 結合距離を Fig. 2.に示す。硫酸の特異吸着による Pt-Pt 結合距離の変動は見られなかったが、イオン液体で Pt/Pd/C を被覆することで Pt-Pt 結合距離が増大した。

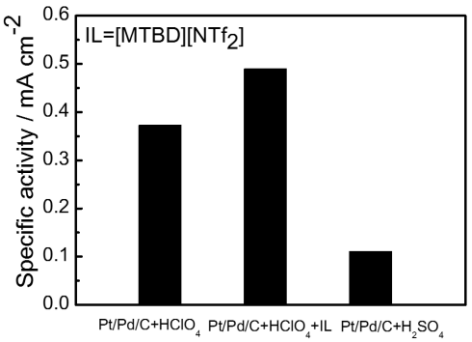


Fig. 1. Specific activity at 0.9 V vs. RHE of Pt/Pd/C and Pt/Pd/C covered with ionic liquid in O_2-saturated 0.1 M $HClO_4$, H_2SO_4.

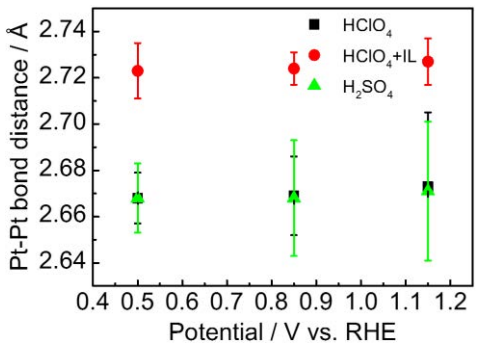


Fig. 2. Pt-Pt bond distance calculated from the Pt *L_{III}*-edge EXAFS for Pt/Pd/C catalyst and Pt/Pd/C catalyst covered with [MTBD][NTf2] at various potentials in O_2-saturated 0.1 M $HClO_4$, H_2SO_4.

(1) J. Snyder, T. Fujita, M.W. Chen, and J. Erlebacher, *Nat. Mater.* **9**, 904 (2010).
(2) J. Maruyama, M. Inaba, T. Morita and Z. Ogumi, *J. Electroanal. Chem.* **504**, 208-216 (2001).

謝辞　本研究は、新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)の「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／低白金化技術」の一環として行われた。

1B29

Pt-Co(111)，(110)及び(100)単結晶回転ディスク電極における酸素還元活性の合金組成依存性

○小林駿[1]，森嶋翔也[1]，脇坂暢[2]，Donald A. Tryk[2]，渡辺政廣[2]，内田裕之[2,3]

Oxygen Reduction Reaction Activities of Pt-Co(111), (110), and (100) Single-Crystal Rotating Disk Electrodes as a Function of Co Content

Shun Kobayashi,[1] Shoya Morishima,[1] Mitsuru Wakisaka,[2] Donald A. Tryk,[2] Masahiro Watanabe,[2] and Hiroyuki Uchida[2,3] (Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering,[1] Fuel Cell Nanomaterials Center,[2] Clean Energy Research Center,[3] University of Yamanashi)

1．目的

高活性なカソード酸素還元触媒の開発は，固体高分子形燃料電池の高効率化における重要な課題の一つである．当研究室では，Pt-Co などの合金電極が高い酸素還元反応(ORR)活性を有することを見出してきた[1]．新しい触媒の設計指針を得るためには，構造規制された Pt-Co 合金単結晶を用いた ORR 活性向上因子の解明が非常に有用である．本研究では，任意組成の Pt-Co 合金(111)，(110)，(100)単結晶電極を作製し[2]，回転ディスク電極法(RDE)を用いて ORR 活性を評価し，その表面原子配列並びに合金組成の効果について検討した．

2．実験

Clavilier 法によって作製した Pt 単結晶ビーズを種に，Co を添加・溶融し，再結晶化させることで Pt-Co 合金単結晶ビーズを得た[2]．単結晶ビーズの面方位を決定し研磨することで，合金単結晶ディスク電極を作製した．合金単結晶表面に原子スケールで平坦な Pt スキン層を形成させるために[2]，赤外線イメージ炉にて 100%H_2 中にて 1170K まで加熱処理を行った．処理後，単結晶ディスク電極をテフロンスリーブにはめ込み，空気飽和した 0.1 M $HClO_4$ 電解液中で RDE 法により ORR 活性を評価した．

3．結果および考察

Pt 単味と Pt-Co 合金単結晶の(111)面並びに(100)面の対流ボルタモグラムを Fig. 1 に示す．(111)面，(100)面共に，Pt-Co 合金電極の ORR 開始電位は Pt 単味に比べ高電位へシフトし，(111)面でそのシフトは顕著であった．0.9 V vs. RHE における Pt-Co(111)並びに(100)電極の ORR 活性支配電流 j_k の組成依存性を Fig. 2 に示す．(100)面では，Co 量の増加と共に ORR 活性 j_k が徐々に増加し，15 atom%以上で Pt 単味のそれの約 2 倍の値に達した．他方，(111)面では，Co 組成が増加するにつれ j_k が急激に増加し，25 atom%付近で Pt 単味の 20 倍以上高い極大値を示した．これらのことから，ORR 活性の Co 組成依存性は表面原子配置に強く影響されることが明らかとなった．

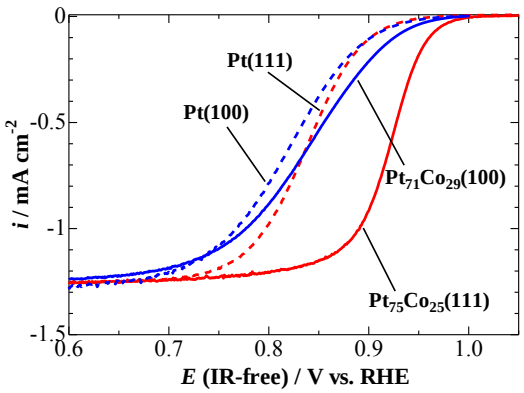


Fig. 1 Hydrodynamic voltammograms at Pt-Co alloy (111) and (100) single-crystal electrodes at 1500 rpm in air-saturated 0.1 M $HClO_4$ solution.

ごく最近，Pt および Pt-Co 合金多結晶の ORR 活性が ClO_4^- アニオンの特異吸着により減少することが見出された[3]．発表では，Pt 単味と Pt-Co 合金単結晶の ORR 活性に対する ClO_4^- 特異吸着の効果についても議論する．

本研究は NEDO「Hiper-FC プロジェクト」と科研費(25410007)により行われた．関係各位に感謝する．

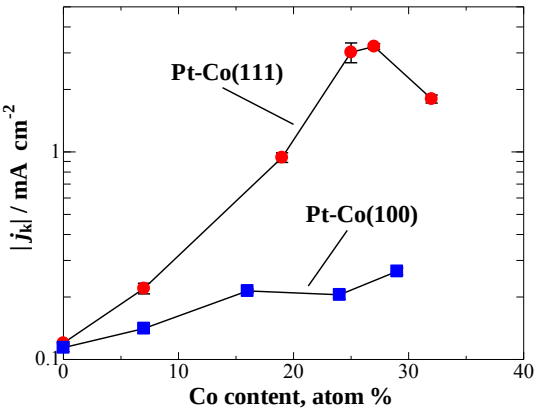


Fig. 2 Kinetically-controlled current densities of the $Pt_{100-x}Co_x$(111) and (100) electrodes at 0.9 V vs. RHE as a function of the Co content *x*.

1) Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999).
2) M. Wakisaka, Y. Hyuga, K. Abe, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochem. Commun.*, **13**, 317 (2011).
3) J. Omura, H. Yano, D. A. Tryk, M. Watanabe, H. Uchida, *Langmuir*, **30**, 432 (2014).

1B30
アークプラズマ蒸着法により作製した Au 修飾 Pt ナノ微粒子の電気化学的構造安定性

○高橋俊太郎，千葉洋，轟直人，和田山智正（東北大院環境科学）

Electrochemical structural stability of arc-plasma deposited Au-modified Pt nanoparticles
S. Takahashi, H. Chiba, N. Todoroki, T. Wadayama (Tohoku Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード電極触媒に用いられるカーボン担持 Pt (Pt/C)触媒は、Pt ナノ微粒子の PEFC 稼働時の C 担体から脱離や担体上における凝集を通じて劣化することが知られており [1]、Pt/C 触媒の耐久性向上を目指し Pt ナノ微粒子の構造安定化に関係した研究が盛んに行われている。Au を添加元素とした Pt-Au ナノ微粒子は、PEFC 動作環境を模擬した電位サイクル負荷時に優れた構造安定性を示すことが報告されている [2]。しかしながら、ナノ微粒子最表面における添加 Au と Pt の表面原子比率がナノ微粒子の構造耐久性に及ぼす影響については十分な議論がなされていない。本研究では高配向性グラファイト(HOPG)上にアークプラズマ堆積(APD)法を用いて Pt ナノ微粒子を堆積後、Au をその堆積量を制御して追加 APD して Au/Pt ナノ微粒子を作製し、電位サイクル負荷時の電気化学応答および微粒子構造の変化を検討した。

２．実験

Pt ナノ微粒子を超高真空中(~10^{-8}Pa)においてあらかじめ 773K に加熱した HOPG 基板上に APD 法を用いて作製し、引き続き Au を所定量追加 APD した。作製した Au/Pt/HOPG 試料は真空チャンバーから不活性雰囲気としたグローブボックスに大気暴露せずに搬送し、電位サイクル負荷(0.6~1.0V vs. RHE, 10k PCs)による劣化加速試験を酸素飽和した 0.1M $HClO_4$ 中で溶液温度を変えておこなった。劣化加速試験前後における電気化学特性はサイクリックボルタンメトリ(CV)および回転ディスク電極法によるリニアスイープボルタンメトリ(LSV)測定によって評価し、試料の表面形態変化は走査トンネル顕微鏡(STM)により大気中で観察した。

３．結果および考察

Fig.1(a)に HOPG 上に Pt を 0.7μg/cm^2_{HOPG}APD して作製した試料(Pt_{100})の STM 像を示す。結果から Au を追加 APD する前の Pt ナノ微粒子の平均粒径は 4nm 程度と見積もられる。Fig.1(b)に示した Au を 0.2μg/cm^2_{HOPG} 追加 APD した試料(Au_{28}/Pt_{100})は、(a)の単味 Pt と比較してその平均粒径等はほとんど変化していない。両試料に対し劣化加速試験を施した後の STM 像を Fig.1(c), (d)に比較して示す。単味 Pt では平均粒径が 2 倍程度(*ca.*8nm)増加し、電位サイクル負荷による凝集が明らかである。これに対し、堆積原子比率 Au:Pt＝28:100 の Au_{28}/Pt_{100} では、凝集がかなり抑制されていることがわかる。Fig.2 に Fig.1 で示した各試料の劣化試験前後で測定した CV 曲線および LSV を示す。Pt_{100} の水素吸着波は 10k PCs 後で約 30%にまで縮小したのに対し、Au_{28}/Pt_{100} では縮小は 12%にとどまった。この結果は Fig.2(c), (d)に示した劣化加速試験中の LSV の推移と矛盾しない。加えて Au_{28}/Pt_{100} の場合、Pt_{100} の CV に見られる Pt(110)に特徴的な 0.13V 付近のピークが CV 上で不明瞭となっていることから、追加 APD した Au 原子はナノ微粒子のエッジやコーナーなどの配位不飽和なサイト上に優先的に位置すると推定される。以上の結果から、追加 APD した Au 原子は Pt ナノ微粒子の配位不飽和な Pt ナノ微粒子のエッジやコーナーサイト上に存在しやすく、その結果配位不飽和なサイトを基点とする溶解・再析出や凝集が抑制され、Au/Pt ナノ微粒子の構造安定性が向上すると考えられる。当日は劣化加速試験時の溶液温度を変えて評価した Au/Pt ナノ微粒子の構造安定性についても併せて述べる。

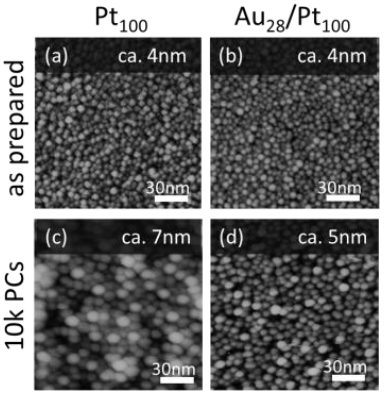


Fig.1 STM images for pure Pt and Pt-Au NPs before and after 10k PCs.

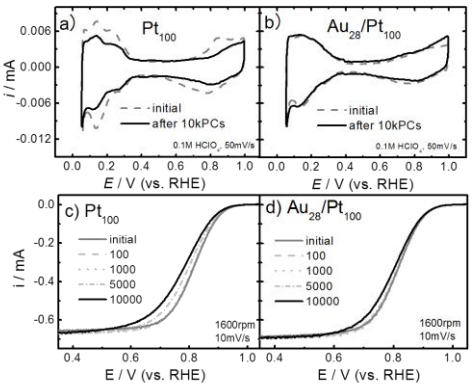


Fig.2 CV and LSV of pure Pt and Pt-Au NPs before and after 10k PCs.

1) J. Speder *et.al.*, *J. Power Sources*, **261,** 14(2014)
2) J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, R. R. Adzic, *Science,* **315,** 220(2007)

謝辞
本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施されました。関係者各位に感謝致します。

1B31

市販のカーボンブラック担持 Pt 触媒のシリカ被覆による耐久性向上

○江村祥一郎[1]，竹中壮[1,3]，井上元[2,3]，松根英樹[1]，岸田昌浩[1]（九州大[1]，京都大[2]，さきがけ[3]）

Improvement in the durability of Pt catalysts commercially available by coverage with silica layers

Shoichiro Emura,[1] Sakae Takenaka,[1,3] Gen Inoue,[2,3] Hideki Matsune,[1] Masahiro Kishida[1] (Kyushu Univ,[1] Kyoto Univ.[2] PRESTO[3])

１．目的

水素エネルギー社会の実現に向け，固体高分子形燃料電池（PEFC）が注目されている．PEFC の両極でカーボンブラック担持 Pt 触媒（Pt/CB）が用いられているが，Pt は高価であるため，その使用量低減が求められている．しかしカソード触媒は，高温，高い正電位などの条件に曝されるため，Pt 粒子の凝集や Pt の溶解ー再析出により Pt 粒子径が増大し活性が低下する．よって Pt 使用量低減は難しい．

このような背景の下，本研究室ではカソード触媒の耐久性向上を目的に，炭素担持 Pt 触媒をシリカで被覆することにより，Pt 粒子径増大抑制に成功している[1]．本研究ではシリカ被覆法の実用化に向け，市販の Pt/CB 触媒(46.4 wt%)を用いて，高活性および高耐久性を有するシリカ被覆 Pt 触媒を開発することを目的とした．

２．実験

3-アミノプロピルトリエトキシシラン（APTS）とテトラエトキシシラン（TEOS）の逐次的な加水分解を利用することでシリカ被覆 Pt/CB（SiO_2/Pt/CB）を調製した．また本研究では APTS および TEOS の代わりにエトキシ基の一部がメチル基で置換された 3ーアミノプロピルジエトキシメチルシランとメチルトリエトキシシランをシリカ源として[CH_3]SiO_2/Pt/CB も調製した．Pt 触媒の酸素還元活性（ORR 活性）および耐久性は回転ディスク電極装置（RDE）および PEFC 単セルを用いて評価した．耐久性試験では電極電位を 0.6ー1.0 V（vs. RHE）間で繰り返し変動した．

３．結果および考察

Fig. 1 には耐久性試験中における各触媒の 0.9 V での単位 Pt 重量当たりの酸素還元活性の変化を示した．未被覆触媒の初期活性は 320 A/g-Pt 程度であったが， 10000 サイクル後には 190 A/g-Pt 程度まで低下した．一方 SiO_2/Pt/CB および[CH_3]SiO_2/Pt/CB の初期活性は未被覆触媒を下回ったものの， 10000 cycle 後の電流値はどちらのシリカ被覆触媒も未被覆触媒を上回る結果となった．[CH_3]SiO_2/Pt/CB は SiO_2/Pt/CB に比べて高活性，高耐久性を有していることがわかる．

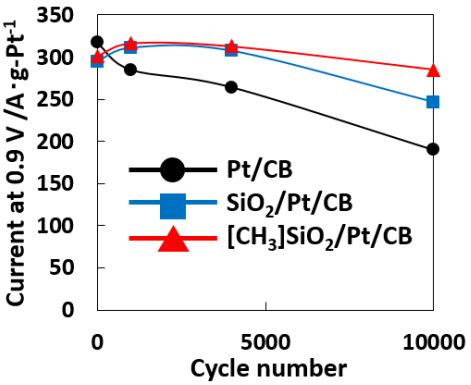


Fig. 1 耐久性試験中の各触媒の単位 Pt 重量当たりの酸素還元活性の変化

Table 1 には耐久性試験前後の平均 Pt 粒子径の変化を示した．耐久性試験後の各 Pt 触媒の Pt 粒子径を比較すると，未被覆触媒で最も Pt 粒子径が増大していることが分かる．よってシリカ層によって Pt 粒子径増大が抑制されているといえる．

Table 1 耐久試験前後の Pt 粒子径変化．

	fresh/nm	used/nm
Pt/CB	2.3±0.5	4.0±1.1
SiO_2/Pt/CB	2.4±0.6	3.3±0.8
[CH_3]SiO_2/Pt/CB	2.6±0.6	3.6±0.9

SiO_2/Pt/CB では APTS と TEOS から調製されるシリカ層が極めて緻密であるが，[CH_3]SiO_2/Pt/CB ではシランカップリング剤中の Si－CH_3 が加水分解しないため，シリカ層の細孔が大きくまたシリカは疎水性になったと思われる．シリカ層の細孔構造増大により反応基質，生成物の拡散が容易になり，また疎水性になることで生成物である水の排出が促進されたと思われる． 以上の結果より，市販の Pt/CB をシリカにより被覆することで，高活性かつ高耐久性を有するシリカ被覆 Pt 触媒を調製することができたといえる．

(1) S. Takenaka, et al., J. Phys. Chem. C, **111**, 15133 (2007).

1B32

Pt 基合金モデル単結晶の酸素還元反応活性に及ぼす Pt シェル層厚の影響

○轟 直人，川村隆太郎，番土陽平，浅野真仁，渡邊裕文，和田山 智正（東北大）

Effects of Pt-shell thickness on oxygen reduction activities of Pt-based alloy model single crystal electrodes

Naoto Todoroki, Ryutaro Kawamura, Yohei Bando, Masato Asano, Hirofumi Watanabe, Toshimasa Wadayama
(Tohoku Univ.)

１．目的

Pt-M(M=Ni, Co, etc.)合金触媒および Pt 単原子層コアシェル触媒は低白金化を目標とした固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード電極触媒用材料として広く研究されている。最近の研究から合金触媒、コアシェル触媒のどちらにおいても、脱合金化処理を施し表面 Pt シェル層を安定化させることが高活性化と高耐久化のために重要であることが分かっている[1, 2]。しかしながら、Pt シェル層厚およびコア金属部の構造と電極触媒特性の関係は未解明な点が多い。そこで本研究では分子線エピタキシ(MBE)法により Pd(111), Pt_xNi_{1-x}(111)上に様々な厚さの Pt 単原子層超薄膜を MBE 堆積した試料をモデルコアシェル触媒とし、その電極触媒特性を評価して、Pt シェル層厚および基板金属・合金種が ORR 活性に与える影響を調査した。

２．実験

超高真空(UHV)中で清浄化した Pd(111)および Pt_xNi_{1-x}(111)基板上に、電子ビーム蒸着法により Pt(111)エピタキシャル層を堆積した。試料最表面構造を UHV 中で走査トンネル顕微鏡(UHV-STM)により観察し、電子状態を X 線光電子分光法(XPS)により分析した。このように UHV 中で作製・評価した試料を大気酸化の影響を排して不活性雰囲気としたグローブボックス中に搬送し、N_2 脱気した 0.1M $HClO_4$ 中でサイクリックボルタモグラム(CV)を測定した。さらに溶液を酸素飽和させ、回転ディスク電極法によりリニアスイープボルタモグラム(LSV)を測定し、Koutecky-Levich 式から求めた活性化支配電流密度(j_k)により ORR 活性を評価した。

３．結果および考察

Fig.1 に 2 および 4 原子層(ML)の Pt を Pd(111)および Pt_xNi_{1-x}(111)基板上に堆積した表面の LSV 曲線を示す。2ML-Pt 試料では、基板に応じて Pt(111)に対する半波電位の電位シフトに大きな差があることがわかる。特に 2ML-Pt/$Pt_{25}Ni_{75}$(111)の ORR 活性は Pt(111)比約 25 倍と見積もられた。一方、4ML-Pt 試料では、4ML-Pt/Pt_xNi_{1-x}(111)の活性は 2ML-Pt 試料に対し大きく低下した。しかし、4ML-Pt/Pd(111)の活性は 2ML-Pt/Pd(111)とほぼ同等であり、4ML-Pt/ $Pt_{50}Ni_{50}$(111)のものと一致した。Fig.2 に 4ML-Pt 試料の CV 曲線をまとめた。全てのモデルコアシェル試料で Pt(111)に対し、水素および酸素種の吸脱着領域がそれぞれ低電位側、高電位側にシフトしており、その程度は基板に大きく依存している。特に、4ML-Pt/Pd(111)および 4ML-Pt/$Pt_{50}Ni_{50}$(111)は OH 吸着に起因する(111)構造特有のバタフライピークのシフトがほぼ同等であり、この結果は ORR 活性の結果と良い相関にある。以上の結果から、Pt シェル層厚の増加に伴う ORR 特性の変化は基板金属種に大きく依存することが示された。

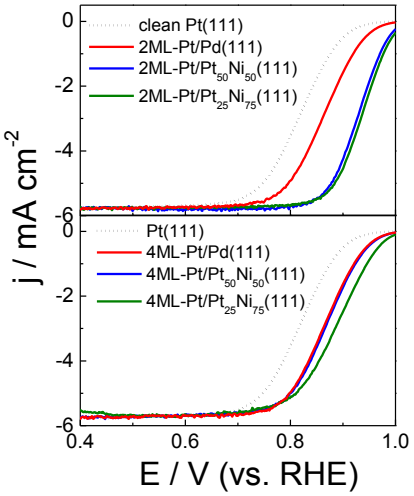


Fig.1 LSVs for ORR of Pt-shells on Pd(111) and Pt_xNi_{1-x}(111)

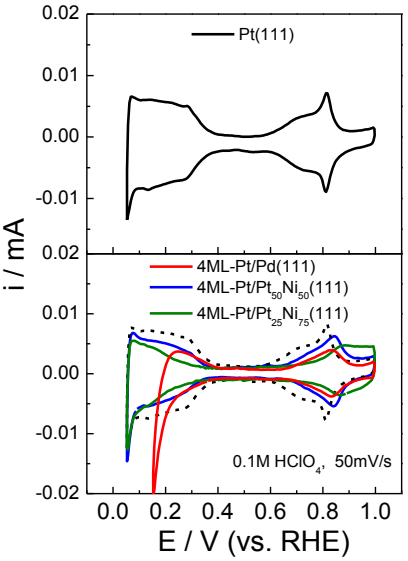


Fig.2 CVs of 4ML-Pt/Pd(111), 4ML-Pt/Pt_xNi_{1-x}(111)

参考文献

(1) L. Gan, et. al., *Nano Lett.*, **12**, 5423 (2012).
(2) 白井他，第 56 回電池討論会，予稿集 2H19，京都, 2014 年 11 月.

謝辞 本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託により実施されました。関係各位に感謝致します。

B　会　場

第　2　日

2B01-特2B09

2B01

Pt 被覆した Au 高指数面上の酸素還元反応: *n*(111)-(111)系列

○星　永宏，中村将志，平　圭介（千葉大院工）

Oxygen Reduction Reaction on the High Planes of Au Modified with Pt film: *n*(111)-(111) series

Nagahiro Hoshi, Masashi Nakamura and Keisuke Taira (Chiba Univ.)

１．目的 燃料電池触媒中の Pt 使用量削減には触媒の最表面のみを Pt とし，内部は Pt 以外の金属を用いるコアシェル化が有効である．一方，表面構造を規整することによる酸素還元反応(ORR)の高活性化も Pt 担持量削減に有効である. Pt 電極の場合, (111)テラスエッジを有する *n*(111)-(111)系列の ORR 活性が高い [1]. ここで，*n*(*hkl*)-(*mno*)の *n* はテラス原子列数，(*hkl*)はテラスの構造，(*mno*)はステップの構造を示す．*n*(111)-(111)系列の剛体球モデルを Fig.1 の挿入図に示す.

本研究では，化学的に安定で資源量も多い Au をコアとするコアシェル電極を活性化する表面構造を明らかにするため，*n*(111)-(111)系列の Au 高指数面に単層の Pt を被覆したコアシェルモデル電極(Pt/Au(S)-[*n*(111)×(111)])上で ORR 活性の面依存性を調べた.

２．実験　Au 高指数面の Pt 被覆は Cu-UPD 法で行った．ORR は回転電極を用い 0.1 M $HClO_4$ 中で行った．電極回転数は 1600 rpm で 0.05 V(RHE)から正方向に 0.010 V s^{-1} の電位走査速度でボルタモグラムを測定した．0.90 V(RHE)における電流密度で ORR 活性を評価した．質量活性計算時は，単原子層の Pt が Au 高指数面を覆っていると仮定している.

３. 結果および考察　Au 高指数面のボルタモグラムおよび Cu-UPD のボルタモグラムは過去の報告と一致し，下地の Au 高指数面は原子レベルで規整されていることを確認した. Pt/Au(S)-[*n*(111)×(111)]電極のボルタモグラムには Pt 上の吸着水素波が現れるものの，Au に特徴的な酸化被膜還元波も観測されており，Pt が全面を覆っていないことを示唆した．Pt/Au(111)の *in-situ* STM 像は 2～3 原子列高さの Pt 島状構造を示した.

Fig.1 に Pt/Au(S)-[*n*(111)×(111)]電極の面積比活性と質量活性をステップ原子密度(d_S)に対してプロットしたグラフを示す．純粋な Pt 電極の面積比活性は d_S の上昇に応じて増大するものの [1]，コアシェルモデル電極の場合は *n*=3～∞の間でほとんど差がなく，*n*=2 の面で急激に減少した．Pt/Au(111)の ORR 活性は Pt(111)を超えないという報告があるが [2]，Fig. 1 では Pt/Au(111)の活性は Pt(111)の 2.9 倍に達している．Pt が島状に析出することで(111)テラスエッジが形成され，Pt/Au(111)が高活性化したと考えられる．*n*=3～∞の質量活性は最大で 3.9 A/mg_{Pt} に達しており，標準の Pt/C 触媒 TEC10E50E の 13 倍である．この結果は 3 原子列以上の(111)テラスを持つ Au コア上に Pt を被覆すれば，Pt 使用量を 1/13 にできる可能性を示唆する.

謝辞　本研究は NEDO『固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／低白金化技術』の委託を受けて実施された.

(1) N. Hoshi, M. Nakamura and A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta*, **112**, 899 (2013)
(2) J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis and R. R. Adzic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2132 (2005).

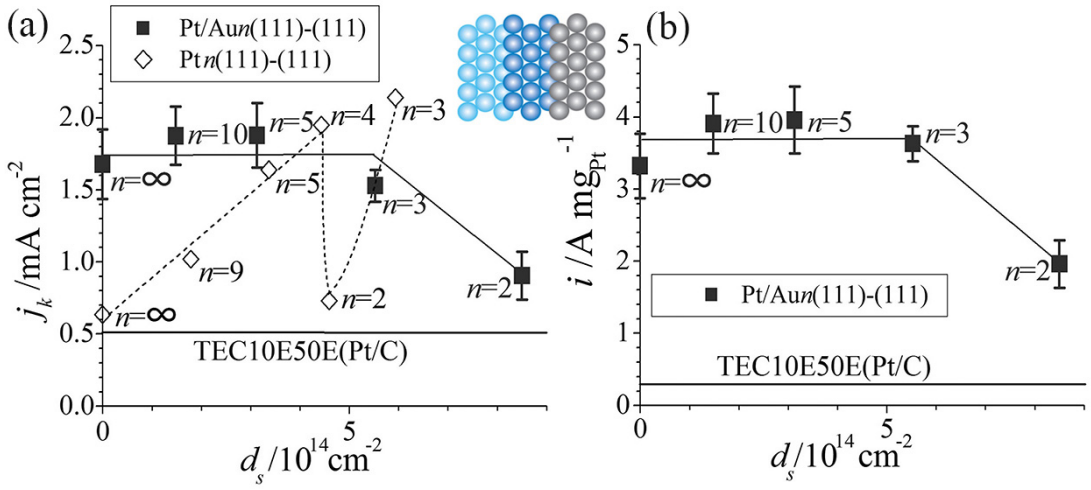


Fig.1 Specific activity (a) and mass activity (b) on Pt/Au(S)-[*n*(111)×(111)] electrodes at 0.90 V(RHE) plotted against step atom density (d_S). Specific activity of Pt electrodes[1] are also shown in (a) for comparison.

2B02

PEFC カソード触媒としての白金担持酸化スズ修飾ケッチェンブラックの作製と性能評価

○北山小和圭 [1]，衣本太郎 [2]，江口直毅 [1]，松岡美紀 [2]，津村朋樹 [2]，豊田昌宏 [2]（大分大院工 [1]，大分大工 [2]）

Preparation and Performance of $Pt/SnO_2/KB$ as Cathode Catalyst of PEFC

Sawaka Kitayama, Taro Kinumoto, Naoki Eguchi, Miki Matsuoka, Tomoki Tsumura, and Masahiro Toyoda (Oita Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒として白金担持カーボン(Pt/C)が使用されているが，酸素還元反応(ORR)活性と耐久性の改善をめざし，発表者らはケッチェンブラックに酸化スズナノ粒子を修飾した担体を用いる触媒($Pt/SnO_2/KB$)を作製し，その ORR 活性と耐久性を報告してきた [1-3]．本発表では，$Pt/SnO_2/KB$ 触媒の作製方法とハーフセルおよび PEFC 単セルを用いて評価した触媒性能について発表する．

２．実験

ケッチェンブラック(EC-300J，KB)，二フッ化スズ水溶液とホウ酸水溶液を用い，酸化スズ修飾ケッチェンブラック(x-SnO_2/KB，x は酸化スズの修飾重量割合)を作製した [1-3]．それと塩化白金酸水溶液およびホルムアルデヒド水溶液を用いて白金担持酸化スズ修飾ケッチェンブラック(Pt/x-SnO_2/KB)を作製した．比較のため，KB に白金を担持した白金担持ケッチェンブラック(Pt/KB)も作製した. 作製触媒の評価は, XRD, TG, FE-SEM, 窒素ガス吸脱着測定，ICP および CO パルス法により行った．

ORR 活性評価は，0.1 mol dm^{-3} $HClO_4$ 水溶液を電解液，白金網を対極，可逆水素電極を参照極とした三極式ハーフセルで行った．作製触媒をグラッシーカーボン円板上に分散し，Nafion 薄膜で固定化して作用極とした．酸素雰囲気下，25ºC で回転ディスク電極法を用いて測定し，Koutecky-Levich plot により比活性(SA)と質量活性(MA)を算出した. また PEFC 単セル発電試験は, 作製触媒をカソード, 市販の Pt/C をアノードに用い，Nafion117 膜を電解質として作製した MEA を用いた．なお，電極面積は 1 cm^2 であり，カソードの白金量を 0.4 mg cm^{-2} とした．70ºC で加湿された水素をアノードガス，酸素をカソードガスとし，セル温度を 80ºC として走査速度 5 mA s^{-1} で発電試験を行った．

３．結果および考察

Table 1 に作製触媒の ICP による白金担持率, CO パルス法で見積もられた白金の平均粒径および ORR に対する比活性(SA)と質量活性(MA)を示す．$Pt/55\text{-}SnO_2/KB$ は Pt/KB よりも白金の平均粒径が大きく，SA および MA も高くなった．Pt/C に対して白金粒子径が大きくなるほど，SA が高くなり，一方で 2.2 nm 以上になると MA が低くなることが報告されている [4]．このことから，SA の増加には白金粒子径の影響が，MA については酸化スズの影響があると考えている．

Fig. 1 に PEFC 単セル発電試験結果を示す．開回路電圧はどちらとも 1.00 V であったが，発電時の過電圧は $Pt/SnO_2/KB$ の方が Pt/KB よりわずかに低くなり，ハーフセルの結果と一致した．このことから, PEFC 単セルの場合でも酸化スズ修飾により ORR 活性が高くなることが示唆された．

Table 1 Typical character of Pt/KB and $Pt/55\text{-}SnO_2/KB$.

	Pt loading ratio / wt%	Pt size / nm	ECA / m^2 g^{-1}	ORR activity	
				SA / mA cm^{-2}	MA / A g^{-1}
Pt/KB	14.8	1.8	90.2	164	148
$Pt/55\text{-}SnO_2/KB$	15.0	2.3	98.2	237	233

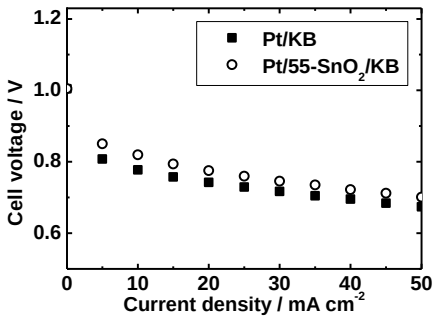


Fig. 1 Discharge curves of Pt/KB and $Pt/55\text{-}SnO_2/KB$.

参考文献

(1) T. Kinumoto, S. Kitayama, M. Matsuoka, T. Tsumura, and M. Toyoda, *ECS Trans.*, **64,** 199 (2014).
(2) T. Kinumoto, N. Eguchi, M. Matsuoka, T. Tsumura, and M. Toyoda, *ECS Trans.*, **58**, 1259 (2013).
(3) T. Kinumoto, N. Eguchi, M. Matsuoka, T. Tsumura, and M. Toyoda, *ECS Trans.*, **50**, 1701 (2012).
(4) M. Shao, A. Peles, and K. Shoemaker, *Nano Lett.*, **11**, 3714 (2011).

2B03

多孔性 PtFe ナノカプセル触媒の表面構造解析と酸素還元活性評価

○黒木秀記[1,2]，田巻孝敬[1,2]，松本匡史[3]，上口憲陽[3]，久保渕啓[3]，高尾直樹[3]，今井英人[3]，北本仁孝[1,2]，
山口猛央[1,2]（KAST[1]，東京工業大学[2]，日産アーク[3]）

Structural Analysis and Oxygen Reduction Reaction Activity of Porous PtFe Nanocapsule Catalyst
Hidenori Kuroki[1,2], Takanori Tamaki[1,2], Masashi Matsumoto[3], Kazuhiro Kamiguchi[3], Kei Kubobuchi[3], Naoki Takao[3], Hideto Imai[3], Yoshitaka Kitamoto[1,2], and Takeo Yamaguchi[1,2] (KAST[1], Tokyo Tech[2], NISSAN ARC Ltd.[3])

1. 目的

燃料電池自動車の普及拡大に向けて、固体高分子形燃料電池（PEFC）の性能向上や高耐久性化は必要不可欠である。現在、PEFC の触媒層には、カーボン担体上に担持した白金触媒が広く用いられている。しかしながら、燃料電池運転の起動停止を繰り返すことでカーボン担体の腐食が生じ、燃料電池性能が劇的に低下することが知られている。そこで、本研究室では、新たな触媒層材料として、カーボンフリーの多孔性白金合金ナノカプセルの開発を進めている。このカプセルは、中空の多孔体で、金属触媒粒子同士が融着したネットワーク構造を形成しているため、ナノサイズの結晶子径を維持でき、且つ導電性を有するため、カーボン担体を必要としない。我々は、多孔性 PtFe ナノカプセルのカソード触媒層を用いた膜電極接合体（MEA）において燃料電池発電に成功し、さらに、FCCJ プロトコルに則った起動停止試験を 80℃、MEA で実施し、カーボンフリーカプセル触媒層は非常に高い耐久性を示すことを実証した。[1] 加えて、興味深いことに、PtFe ナノカプセルの酸素還元反応（ORR）活性は、市販の白金触媒に比べて、10 倍近い高い表面比活性を示すことが明らかとなった。本発表では、カーボンブラック上に担持した PtFe 触媒粒子と PtFe カプセル触媒の ORR 活性を比較することで金属触媒同士が融着したネットワーク構造の効果を検証し、さらに XAFS 測定による表面構造解析からカプセル触媒の高い ORR 活性の要因を議論する。

2. 実験

既報に基づき、ポリオール法および超臨界処理を用いることで中空状の多孔性 PtFe ナノカプセルの合成を行った。[2] カーボンブラック上に担持した PtFe 触媒（PtFe/C）は、金属前駆体とカーボンブラックを混合した粉体を H_2/N_2 雰囲気下、800℃で 2 時間焼成することで作製した。[3] 得られた触媒は、XRD、TEM 測定から構造解析を行い、また、回転ディスク電極を用いて 0.1M $HClO_4$ 水溶液中で CV 測定、LSV 測定を行うことで ORR 活性を評価した。加えて、カプセル触媒の詳細な表面構造解析として *in-situ* XAFS 測定を実施した。

3. 結果および考察

合成した PtFe ナノカプセルは TEM 像から、金属同士が連結したネットワーク構造を有する多孔性カプセルであることが確認された。カプセル直径 300 nm、シェル厚み 5～10 nm、孔径約 10 nm であることが分かった。PtFe/C に関しては、カーボンブラック上に概ね均一に担持された約 3 nm の PtFe 触媒粒子が観察された。また、XRD パターンから、PtFe ナノカプセルと PtFe/C の両者において $L1_0$ 型の超格子構造を有することも確認された。

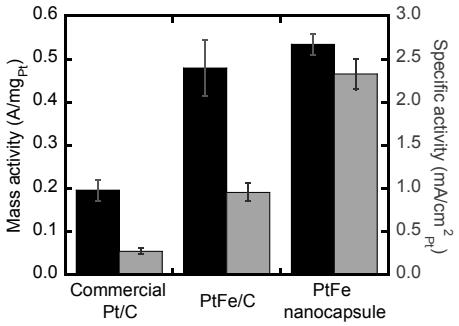


Fig.1. Mass activity (black) and specific activity (gray) of Pt/C, PtFe/C and PtFe nanocapsule.

続いて、回転ディスク電極を用いた CV、LSV 測定結果から、ORR に対する質量活性と表面比活性を、0.9V における活性化支配電流値から算出した。Fig. 1 に合成した触媒の質量活性と表面比活性を示す。比較として、市販の白金触媒担持カーボン（田中貴金属社製 TEC10E50E, Pt/C）の結果も示す。まず、PtFe/C と市販の Pt/C の ORR 活性を比較すると、PtFe/C は Pt/C よりも 3~4 倍高い表面比活性を示しており、これは、合金化と超格子構造形成による効果であると考えられた。一方で、PtFe カプセル触媒はさらに活性が高く、表面比活性が PtFe/C の 2 倍以上であることが分かった。このことから、融着したネットワーク構造が ORR 活性の向上に寄与している可能性が示唆された。発表では、XAFS 測定を用いた詳細な表面構造の解析結果を示し、PtFe カプセル触媒における高い ORR 活性の要因について更なる議論を行う。

謝辞：本研究成果の一部は KAST の助成によるものです。関係各位に深く感謝申し上げます。

参考文献：[1] 黒木秀記, 山口猛央ら, 第 55 回電池討論会, **1F16** (2014), [2] T. Fuchigami, Y. Kitamoto *et al.*, *Biomaterials*, **33**, 1682-1687 (2012), [3] A. Balamurugan, T. Yamaguchi *et al.*, *RSC Adv.*, **4**, 27510-27517 (2014)

2B04

構造規制 Pt ナノ微粒子の ORR 活性と耐久性における粒子サイズ効果

○矢野　善規，中村　将志，星　永宏（千葉大院工）

Size effect on the ORR activity and durability of shape controlled Pt nanoparticles

Yoshiki Yano , Masashi Nakamura , Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

1. 目的

固体高分子形燃料電池の電極触媒には白金(Pt)が用いられている．空気極での酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction: ORR)については Pt を用いても過電圧が大きいため触媒使用量が多くなる． Pt は高価かつ希少であるため高活性な触媒開発が求められている．Pt 基本指数面上での ORR の活性序列は Pt(100)＜Pt(111)＜Pt(110) (in 0.1 M $HClO_4$)となることが知られており [1]，微粒子形状を制御することにより，高活性な表面構造を多く露出することができる．微粒子形状の制御にはキャッピング剤が必要であるが，吸着力の強い化合物では，ORR を阻害する要因にもなる．

本研究では, 微粒子表面から除去しやすいキャッピング剤を用いて構造規制した Pt ナノ微粒子を合成した. 粒子径 8 nm および 5 nm の立方八面体型微粒子を合成し，ORR 触媒活性評価および耐久性評価を行った. また，ORR 活性の粒子径依存性を調べ，単結晶高指数面の結果と比較した.

2. 実験

立方八面体型 Pt ナノ微粒子は，キャッピング剤にトリクロロ酢酸(CCl_3COOH)およびブロモ酢酸($CH_2BrCOOH$)を用いて，塩化白金酸カリウム(K_2PtCl_4)を水素還元し合成した．キャッピング剤の濃度や還元温度を最適化することにより異なった粒径の微粒子を合成した. 透過型電子顕微鏡(TEM)による形状評価, 0.1 M $HClO_4$ 中において ORR ボルタモグラム測定を行った．ORR 活性は燃料電池の実用電位である 0.90 V (RHE)における電流密度から活性評価を行なった.

3. 結果および検討

立方八面体型Pt微粒子の TEM 像を Fig. 1 に示す. キャッピング剤にブロモ酢酸およびトリクロロ酢酸を用いることにより, 平均粒子がそれぞれ 7.8 nm および 5.2 nm の微粒子合成に成功した. 立方八面体型率はそれぞれ 48 %および 72 %であった．ORR ボルタモグラムから 0.9 V における j_k は 1.02 mA cm^{-2} (7.8 nm) および 1.15mA cm^{-2} (5.2 nm)となった. ポリアクリル酸ナトリウムを用いて合成した粒子径 13.2 nm の立方八面体 Pt 微粒子の j_k は 0.82 mA cm^{-2} であり，粒子径が小さくなるにつれ高活性化した.

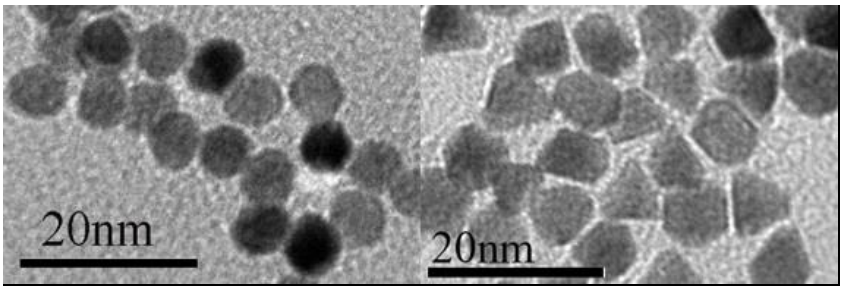


Fig. 1 TEM 像 (左: 5.2 nm，右: 7.8 nm)

立方八面体型 Pt 微粒子は，面に(111)および(100)構造，稜に(111)-(100)ステップと類似の構造を有すると考えられる．そこで，単結晶高指数面 *n*(111)-(100)系列の ORR 活性と比較した [2]．ナノ微粒子の稜原子密度が増加すると ORR 活性が向上し，高指数面のステップ原子密度と類似の相関性があることが分かった.

謝辞

本研究は NEDO 技術開発機構「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／低白金化技術」を委託を受けて実施された.

参考文献

(1) N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan and E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **377**, 249 (1994).

(2) N. Hoshi, M. Nakamura and A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta*, **112**, 899 (2013).

2B05

Pt 単結晶電極における吸着 OH 種の赤外分光：*n*(111)–(111)系列および *n*(111)–(100)系列

（千葉大院工[1]，日産自動車[2]）○上野 貴大[1]，中村 将志[1]，
田中 裕行[1,2]，菅原 生豊[2]，篠原 和彦[2]，大間 敦史[2]，星 永宏[1]

Infrared Spectroscopy of Adsorbed OH on the Single Crystal Electrodes of Pt: *n*(111)-(111) and *n*(111)-(100) Series

Takahiro Ueno[1], Masashi Nakamura[1], Hiroyuki Tanaka[1,2],
Seiho Sugawara[2], Kazuhiko Shinohara[2], Ohma Atsushi[2], Nagahiro Hoshi[1]
(Chiba Univ.[1], Nissan Motor Co.[2])

１．目的

燃料電池の電極触媒には主に Pt が用いられている．Pt 表面では PtOH や PtO などの Pt 酸化物が形成され，燃料電池で重要な酸素還元反応(ORR)の活性を低下させる一因となる[1]．ORR 高活性な電極触媒の開発には，活性支配因子の 1 つである Pt 酸化物の構造や形成機構の理解が必要とされる．Pt 基本指数面上を用いて IR 測定をしたところ，吸着した OH の面内変角振動(δ_{PtOH})を観測した．0.9 V vs RHE におけるδ_{PtOH}バンド強度の序列は，Pt (110) < Pt (111) < Pt (100)となり，同じ電極電位での ORR 活性序列と逆であった．よって PtOH は ORR の阻害種の 1 つと考えられる[2]．

ORR 活性は，ステップなどの欠陥サイトの構造にも大きく依存する[3]．そこで，本研究では Pt 高指数面の IR 測定を行い，δ_{PtOH}のステップ原子密度依存性や ORR 活性との関連性を調べることを目的とする．Pt 単結晶電極の中でも ORR に高い活性を持つ *n*(111)-(111)系列および *n*(111)-(100)系列を用いた．*n* はテラス原子列数である．

２．実験

Clavilier 法により Pt 単結晶を作製し，He-Ne レーザーを用いて表面を目的の面方位に調整し研磨した．電解液には 0.1 M HF を用いた．測定前には，電極を水素―酸素炎で処理し清浄表面とした．電極の表面構造が規整されていることを CV で確認後，電極を高分子フィルムで覆われた BaF_2 プリズムに押し付けし，IR 測定を行った[4]．参照電位は 0.1 V に設定し，電位変調法を利用した赤外反射分光(SNIFTIRS)で行った．

３．結果および考察

n(111)-(111)および *n*(111)-(100)系列の Pt 高指数面電極を用いて IR 測定を行うと，0.3 V 付近から 1080 cm^{-1} 付近にバンドを観測し，PtOH の面内変角振動(δ_{PtOH})に帰属した．Fig. 1 に *n*(111)-(111)系列の各電極における 0.9 V の δ_{PtOH} バンド強度と ORR 面積比活性値をプロットした．δ_{PtOH} バンド強度が増加すると ORR 活性が減少することがわかる．基本指数面と同様に *n*(111)-(111)系列においても ORR 活性とδ_{PtOH}バンド強度に相関関係があり，PtOH は ORR 活性を失活させる一因であることが考えられる．*n*(111)-(100)系列においても同様な測定を行い，PtOH と ORR 活性の関係を明らかにした．また，ステップ原子密度と δ_{PtOH} バンド強度についての関係も調べ，高指数面における OH の吸着挙動を議論する．

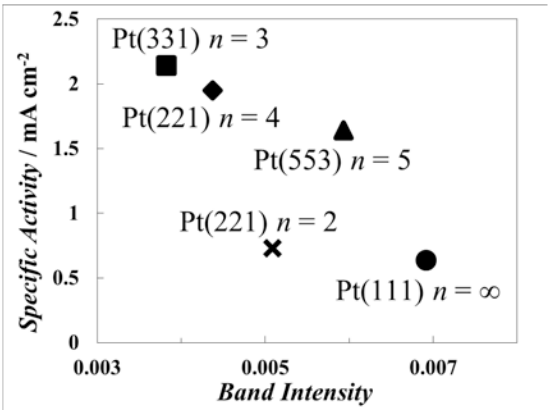


Fig.1　*n*(111)-(111)系列の PtOH バンド強度と ORR 活性の関係

参考文献

(1) N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, and E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **377,** 249 (1994).
(2) H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S, Suzuki, N. Hoshi, and M. Nakamura, *Electrocatal.*, DOI:10.1007/s12768-014-0245-7.
(3) N. Hoshi, M. Nakamura, and A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta.* **112**, 899 (2013).
(4) M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Hoshi, H. Tajiri, and O. Sakata, *ChemPhysChem.* **14**, 2426 (2013).

特 2B06

京セラにおける筒状平板形 SOFC の開発について

兒井　真，○堀　雄一（京セラ株式会社）
Development of flat-tube Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) at Kyocera
Makoto Koi[1] (Kyocera Corp.)

１．背景

近年化石燃料の枯渇や CO2 排出問題などが深刻化しており、地球環境を守る高効率な発電機が熱望されている。中でも固体酸化物形燃料電池（SOFC）は作動温度が高く，発電効率が高いことから，高効率発電システムの一つのアイテムとして重要な商品となると期待されている．京セラでは 1980 年代後半より SOFC 用の材料研究に着手し 2001 年より独自の 1kW 級 SOFC システムを開発した．2011 年に大阪ガス株式会社，アイシン精機株式会社，トヨタ自動車株式会社と共同開発し，世界で初めて商品化された家庭用 SOFC コージェネレーションシステムでは，その発電効率が 46.5%LHV，総合効率 90%LHV であった [1)]．このように家庭用 SOFC コージェネレーションシステムは限りある資源を有効に使う高効率エネルギー機器として，今後の市場での伸びが期待されている．京セラにおける SOFC 発電システムの開発について，セルの開発経緯等を交えて紹介する．

２．セルの開発状況

SOFC セルは平板型と円筒型に大別されるが，セルの機械的強度や熱応力，ガスシール性の観点から，高温で用いられる SOFC としては円筒型セルが適している．しかし円筒型セルではセル内の電流パスが周方向となるため電気的なロスが大きい．一方平板型セルでは電流パスがセル厚み方向となるため電流パスを短くすることができる．しかし燃料ガスと空気を遮断するために外周をシールする必要があり，起動停止等の熱履歴に対して信頼性が低いという欠点がある．京セラでは当初円筒型セルを開発していたが，セルの高性能化を検討した結果，円筒型セルに比べて電流パスが相対的に短く，かつガスシール性を担保した筒状平板形セルを設計し開発した [2)]．図１に京セラの SOFC セルの外観写真，および断面構造の模式図を示す．筒状平板形セルは筒状平板形状の多孔質支持体上に，燃料極，電解質，空気極，およびインターコネクタと呼ばれる薄いセラミックス層を積層した構造となっている．支持体には複数の孔が開いており，この孔へガスを流入することでガスが多孔質支持体内を拡散し，電解質付近にて発電反応が起きる．支持体を囲うように配置された電解質およびインターコネクタによってガスシール性は保たれており，温度変化や温度分布等による熱応力に対しても強い構造となっている．

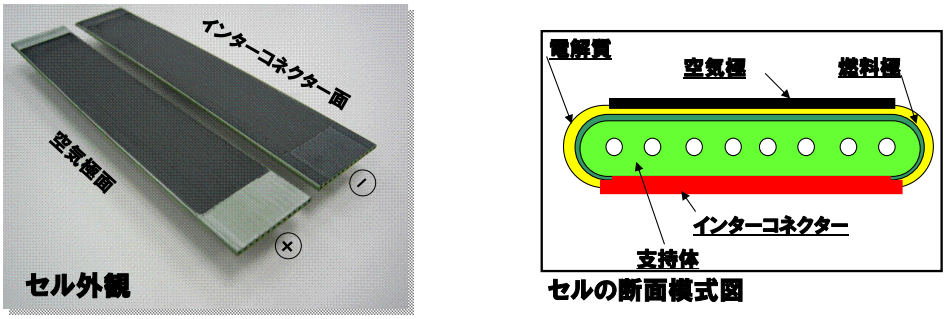


Fig. 1. SOFC セルの外観写真，および断面構造の模式図

３．今後の展開

セルの電極構造は燃料ガスの拡散や各部材の導電率を加味して電極の多孔性や接点の最適化が必要である．より高性能なセルの開発を行うために交流インピーダンス法を用いて抵抗成分を実抵抗成分と分極抵抗成分に分離し電極構造と発電性能の関係を確認している．今後は交流インピーダンス測定を耐久劣化メカニズムの解明にも利用し，信頼性の高い燃料電池システムの開発を進め，世の中に貢献していきたいと考える．

(1) 工匠 厚至，燃料電池, VOL.12, NO.1, p13(2012)
(2) T.Ono, et.al, abstract for oral presentation, p144 in Fuel Cell Seminar(2006)

特 2B09

トヨタ自動車における燃料電池車開発の現状と今後

小島　康一

Current Status and Future Outlook of Fuel Cell Vehicle Development in TOYOTA

Koichi Kojima (Toyota Motor Corporation)

１．概要

燃料電池自動車（FCV）はエネルギー、環境問題に対処する重要な技術である。

FCV の主な特質は走行中に有害な排出ガスがない（ゼロエミッション）、あるいは、燃料の水素は原料となる 1 次エネルギーの多様性があるという環境面、エネルギー面での優位性が知られている。また、モーターで駆動するため、静かでかつ低速からのレスポンスの良い加速などの楽しい走りは、大きな魅力である。更に、500km 以上の実用航続距離や、3 分程度での燃料充填など、次世代環境車でありながら、従来車並みの使い勝手を有している。また、非常時（災害時）に電源として家庭や避難所に電気を供給する能力は、EV に比べて 4～5 倍程度である。弊社の概算ではあるが、FCV では一般家庭へ 1 週間以上、また、FC バスでは避難所と想定される体育館に約 5 日間程度給電ができ、水素を補充すればさらに長期間の給電が可能である。

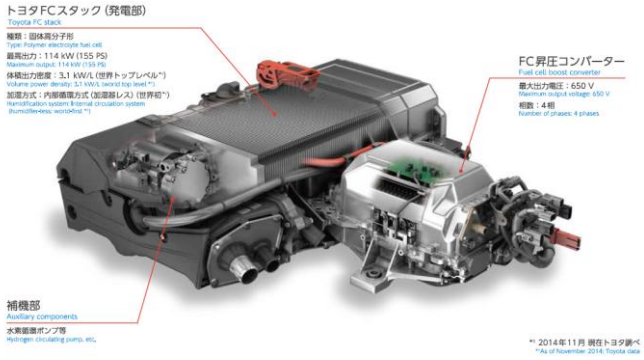


図１　FC スタックアッセンブリー

トヨタは、この FCV の開発を 1992 年から開始し、2002 年のリース販売以降、様々なお客様にお使いいただいた経験を活かし、2014 年 12 月より燃料電池車 MIRAI を発売しました。

MIRAI に搭載した「トヨタフューエルセルシステム」は、自社開発の FC システムや高圧タンクとハイブリッド技術を融合して実現しました。燃料電池スタックの開発において、セルの発電性能を向上させることが求められますが、中でも生成水の排水性を向上させ空気（酸素）の拡散性を促進させるため、３D ファインメッシュ流路構造および電極の革新により、セル面内の均一な発電と電極の反応性を向上させ、高電流密度化を実現し、高出力密度化（体積出力密度 3.1kW/9 ）を達成しました。また、発電で生成した水をセル内部で循環させ自己加湿を図り、セル外部からの加湿を不要とし、小型化と軽量化を図りました。大容量の FC 昇圧コンバータを開発し、モーターの高電圧化と FC スタックのセル数を低減させ、システムの小型・軽量化を図り、更には昇圧制御・ケース構造の工夫により優れた静粛性を実現しています。これにより現行ハイブリッドユニットを流用することを可能とし、信頼性の向上と大幅なコストダウンを図っています。高圧水素タンクは、プラスチックライナー形状の改良と積層パターンの効率化により炭素繊維使用量を約 40%低減し世界トップレベルのタンク貯蔵性能 5.7wt%を実現しました。また、燃料電池で発電させるときに発生する際、余剰な水は氷点下で凍結し、空気（酸素）供給および水素供給を阻害し、氷点下環境での発電性能を低下させる要因になります。-30℃からの始動性を可能にするために、セル内の水分量を計測し氷点下発電性能に適した水分量に制御する技術を確立すると同時に、スタックの小型化による熱容量の低減や燃料電池からの発熱を自由にコントロールし暖機時間を大幅に短縮する急速暖機制御技術を導入した結果、実使用上満足できる始動直後の出力を確保しました。

トヨタは日野自動車と共同でFCバスの開発も進めている。2003年の東京の路線バスを皮切りに、各種実証試験に使っていただき、現在はMIRAIのトヨタフューエルセルシステムを２セット使った燃料電池バスを2015年1月から豊田市のおいでんバスで運行を開始している。

FCV が普及するためには、車両の導入とインフラ構築の連携が欠かせない。2015 年度までに水素ステーション 100 基程度、4 大都市圏を中心に設置する計画が政府の補助金の支援を受け推進中である。

これからも燃料電池車の普及のために、継続して研究開発を続けて行きたいと考えている。

B 会 場

第 3 日

3B01-3B26

3B01

導電性チタン酸化物を用いた PEFC 用脱白金・脱炭素酸化物系酸素還元触媒の開発

○田村柚子[1]，石原顕光[2]，河野雄次[1]，松澤幸一[1]，光島重徳[1,2]，太田健一郎[1]
（横浜国大院工[1]，横浜国大 IAS[2]）

Development of oxide-based electrocatalysts using conductive titanium oxide without carbon as non-platinum cathode for PEFCs

Yuko Tamura,[1] Akimitsu Ishihara,[2] Yuji Kohno,[1] Koichi Matsuzawa,[1] Shigenori Mitsushima,[1,2] and Ken-ichiro Ota [1]
(Eng. Yokohama Nat. Univ.,[1] IAS Yokohama Nat. Univ.[2])

１．目的

筆者らはこれまで酸性溶液中で化学的に安定であり、安価で資源量豊富な 4,5 族遷移金属酸化物に着目し、PEFC 用の高活性非貴金属酸素還元触媒を開発してきた。従来は有機錯体を前駆体とした触媒作製を行っており、ナノサイズの酸化物微粒子が得られるものの、電子伝導パスとして多層カーボンナノチューブや有機錯体由来の析出カーボンを利用していた。特に析出カーボンは劣化が激しく耐久性が不十分であった。そこで、本研究では高耐久な触媒の開発のために、カーボンを含まない、酸化物のみで構成される脱白金・脱炭素酸素還元触媒の作製を目的とした。まず、Ti 酸化物に Nb をドープした複合酸化物をベースとして、還元熱処理を行い、酸素還元触媒能の発現に関する基礎検討を行った。

２．実験

2-メトキシエタノール 200 cm^3 にイソプロポキシチタン(99.99%, Aldrich)を約 30 cm^3、ペンタエトキシニオブ(99.95%, Aldrich)を約 4 cm^3 混合させた溶液を-50°C で保持し、この溶液に純水 15 cm^3、2-メトキシエタノール 15 cm^3 を滴下させた。その後 80°C まで昇温し、3 週間エージング処理した。得られた粒子を 2-メトキシエタノール中で分散させ Ti と Nb 複合酸化物の分散溶液を得た(高濃度ゾルゲル法[1])。この溶液をグラッシーカーボン(GC)ロッドに 3 μL 塗布し、大気中、600°C で 10 分間熱処理を行い、有機物及び残存カーボンを除去した。その後、電気炉にて 1050, 800, 700, 600°C で 10 分間、4%H_2/Ar 雰囲気で還元熱処理を行い、作用極とした。対極に GC プレート、参照極を RHE とした三電極式セルを用いて、0.1 M H_2SO_4 中 30°C で電気化学測定を行った。5 mV s^{-1}、0.2 - 1.2 V で電位走査し、酸素還元電流密度 i_{ORR} を算出した。電流密度は、窒素中での CV から算出した二重層充電電気量基準とした。

３．結果および考察

Fig.1 に、還元熱処理温度が、酸素還元反応の分極曲線に与える影響を示す。比較のために、600°C 大気中で熱処理した触媒の結果も示した。大気中で熱処理した触媒は 0.6 V まで酸素還元電流が観察できなかった。それに対して、還元熱処理を行った触媒では、高電位から酸素還元電流が観察できた。0.8 V で比較すると、i_{ORR} は還元熱処理温度が 700°C, 800°C 付近で大きくなった。これは、還元熱処理によって酸化物に酸素空孔が生じ、その酸素空孔が酸素還元反応の活性点として働いた[2]と考えられる。また、1050°C では i_{ORR} が減少していることから、還元熱処理を過剰に行うと酸素還元能が低下すると考えられる。特に、700°C, 800°C では 1.0 V 付近から i_{ORR} が流れ始めていることから、質の高い活性点が形成されていると考えられる。以上より、高濃度ゾルゲル法を用いて合成した、Ti 酸化物に Nb をドープした複合酸化物に、適度な還元熱処理を加えることによって酸素還元触媒能が発現することを確かめた。

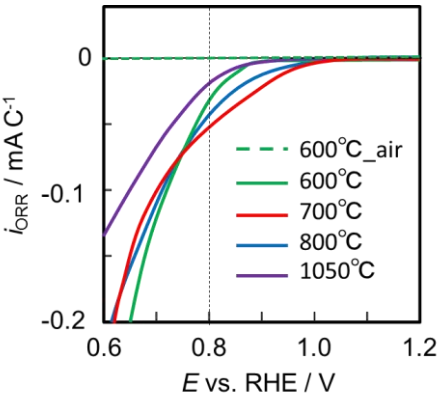


Fig.1 Potential-i_{ORR} curves of specimens prepared at 1050, 800, 700, and 600°C in 4%H_2/Ar and at 600°C in air.

謝辞

本研究は（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の援助のもとに行われている。関係各位に感謝いたします。

参考文献

(1) H. Matsuda et. al., *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 290 (1999).
(2) A. Ishihara et. al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18837 (2013).

3B02

Cs-STEM-EELS によるジルコニウム酸化物系燃料電池触媒の活性点構造解析

○荒尾正純[1]、松本匡史[1]、高橋洋平[1]、茂木昌都[1]、久保渕啓[1]、大脇創[1]、
石原顕光[2]、太田健一郎[2]、今井英人[1]（株式会社日産アーク[1]，横浜国立大学[2]）

Structure analysis of active sites in Zr-oxide-based oxygen-reduction electrocatalysts by Cs-STEM-EELS
Masazumi Arao,[1] Masashi Matsumoto,[1] Yohei Takahashi,[1] Masato Mogi,[1] Kei Kubobochi,[1] Tsukuru Ohwaki,[1] Akimitsu Ishihara,[2] Ken-ichiro Ota,[2] and Hideto Imai[1] (NISSAN ARC, LTD.,[1] Yokohama National University[2])

１．目的

Zr, Nb, Ta など４・５族遷移金属の炭窒化物や有機金属錯体を部分酸化して得られる酸化物は，高い酸素還元開始電位と耐久性を示すことから，固体高分子形燃料電池の白金代替触媒として期待されている．これら酸化物系触媒における酸素還元反応の活性点は，酸化物粒子の表面近傍に存在する酸素空孔であると考えられている．本研究では Zr 系酸化物触媒における活性点構造の詳細を原子レベルで検証するため，Cs-STEM および EDX，EELS 分析により触媒粒子表面近傍での酸素空孔や窒素の存在を直接的に調べることを試みた．さらに，通常の TEM 観察および XPS 分析により，触媒表面積や Zr 価数，窒素の化学状態と触媒活性との比較を行った．

２．実験

分析に用いた試料は，フタロシアニン錯体を熱分解して作製した Zr 酸化物とそれを部分酸化した試料である．これら試料の電気化学特性を評価した後，TEM 観察および XPS 分析，Cs-STEM 分析を実施した．TEM 観察には FEI 製 TecnaiG2 F20（加速電圧 200kV）を，XPS 分析には PHI 製 Quantum-2000 を用いた．Cs-STEM 分析は東京大学微細構造解析プラットフォームにて日本電子製 ARM-200F（加速電圧 200kV）を用い実施した．

３．結果および考察

図 1 には作製した酸化物触媒の部分酸化処理時間に対する酸素還元電流密度を示す．図から，0.85V 時の酸素還元電流密度は処理時間 2h で最大になることが分かる．図 2 は処理時間 2h の試料について，Cs-STEM を用い触媒 1 粒子の EDX 線分析を行った結果である．触媒粒子表面と内部で窒素の特性 X 線強度に顕著な違いは見られないことから触媒粒子表面に窒素の存在は確認されなかった．触媒活性の要因など詳細は講演にて報告する．

謝辞

本研究の一部は，NEDO 固体高分子形燃料電池実用化推進事業・酸化物系非貴金属触媒プロジェクトの委託，および文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム（プロジェクト番号 A-14-UT-0144）の支援を受けて実施された．

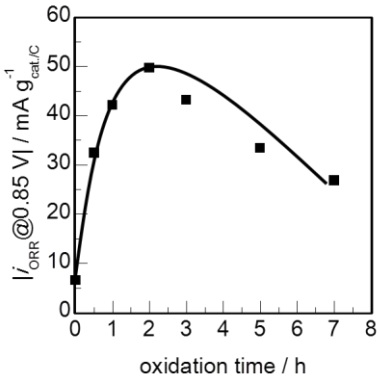


Fig. 1 Partial oxidation time at 900℃ in 2%H_2+0.05%O_2/Ar vs. i_{ORR} curves of the Zr-oxide catalyst.

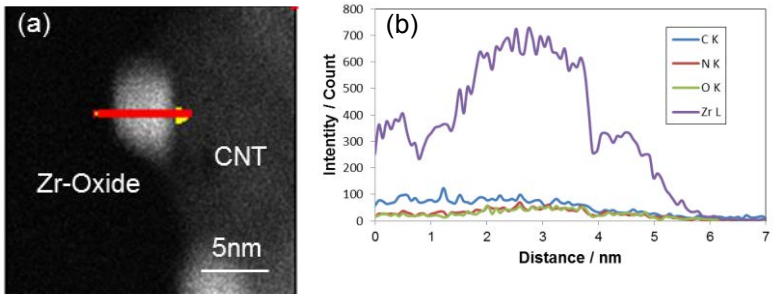


Fig. 2 (a)HAADF-STEM image and (b)EDX line profile of Zr-oxide catalyst obtained by partial oxidation with 6h at 900℃ in 2%H_2+0.05%O_2/Ar.

3B03

金属フタロシアニン触媒の構造制御と酸性溶液中での酸素還元特性

◯高瀬 聡子，池田 大貴、脇田 英明，清水 陽一（九工大）
Oxygen Reduction Reaction Properties of Structure Controlled Metal-Phthalocyaninde Catalysts in Acid Medium
Satoko Takase, Daiki Ikeda, Hideaki Wakita, and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. of Tech.)

１．目的

固体高分子形燃料電池用酸素カソード触媒として、金属フタロシアニン(MPc)に着目し、その構造制御法と触媒活性を検討した。種々の分子積層構造の金属フタロシアニン触媒の、酸性電解質中での酸素還元特性、作用機構と積層構造の関係を明らかとするために、ガス拡散型電極による酸素還元活性(ORR)及び、回転リング・ディスク電極(RRDE)法による測定を行った。

２．実験

MPc(M=Fe,Co,Ni,Cu,Zn)触媒は、市販粉末、または市販粉末を CF_3COOH/CH_2Cl_2 混合溶液に分散させ、NaOH 水溶液での中和(ND)法、電気泳動析出(EPD)法、および加熱処理により構造制御を行った。触媒構造は、XRD、UV-vis、IR 等により解析した。ガス拡散型カーボン電極(GDE)は、ガス拡散層と触媒層からなる二層構造とし、Ni 集電体上にホットプレスにより作製した。GDE の測定は、1M H_2SO_4 中 70℃で、電極の背面から主に純酸素を供給して行った。なお、参照極は同液組成の RHE、対極には白金板を用いた。また、RRDE 測定は、グラッシーカーボン製ディスク電極、Pt リング電極、対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl 電極を用い、25°C、0.5M-H_2SO_4 中、酸素飽和条件下で行った。ディスク電極上への MPc 触媒担持は、Nafion を結着剤とした溶液に MPc を分散させたインクを滴下・乾燥しておこなった。

３．結果および考察

XRD 分析より、市販の FePc 粉末はα相、それ以外の MPc は、β 相であり、CF_3COOH/CH_2Cl_2 系溶液から ND 法及び EPD 法で得られた MPc は、FePc が混相であったが、その他の MPc はα相であることが確認された。図１に、種々の触媒構造を有する CoPc 系 GDE の ORR 分極曲線を示した。α と β 相を比較すると α 相の触媒活性が高いことが分かった。α-と β-CoPc 系の RRDE 測定では、-0.35V~-0.45V の範囲で限界電流が見られ、リング電流より H_2O_2 生成が確認された。ディスク電流と回転数 ω には次の Koutecky-Levich 式(1,2)が成り立つ。

$$I^{-1} = I_K^{-1} + I_L^{-1} \cdots\cdot (1) \qquad I_L = 0.621nFAC_oD_o^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \cdots\cdot (2)$$

ここで、I_L：限界電流、I_K：活性化支配電流、n：反応電子数、F：ファラデー定数、A：ディスク面積、C_o：飽和酸素濃度、D_o：酸素拡散係数、ν：動粘度である。1/I と $1/\omega^{1/2}$ のプロットにより求めた反応電子数 n は、α-CoPc は 4.0、β-CoPc は 3.2 であった。これより、α-CoPc 触媒では、主に(3)式の４電子反応が、β-CoPc 触媒では、式(3)(4)の４電子と２電子反応が並行して進行することが示唆された。

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \cdots\cdot (3)$$
$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \cdots\cdot (4)$$

これはα型積層構造では、Co 上で酸素の Bridge 型吸着による、4 電子反応が、β 型では End-on 型吸着による 2 電子反応が進行するためと考えられる。また、FePc 系ではその積層構造に関わらず 4 電子還元反応が起こり、かつ過酸化水素の生成も少なかったため、Side-on 型の吸着による反応が示唆されたが、詳細は検討中である。

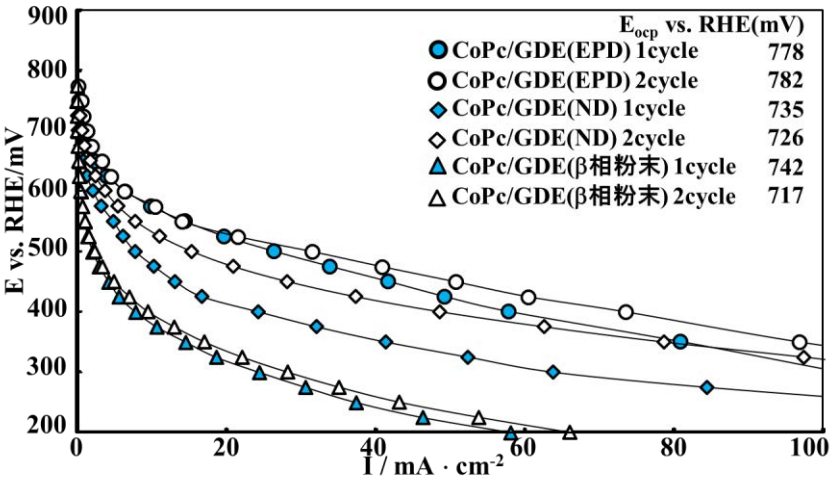


Fig. 1 ORR polarization curves of CoPc/GDE prepared by EPD method in 1M-H_2SO_4 at 70ºC.

3B04

鉄-ポリアニリン由来酸素還元反応触媒の XAFS 解析

○丹羽秀治[1,2]，黒木重樹[3]，原田慈久[1,2]，尾嶋正治[2]（東大物性研[1]，東大放射光機構[2]，東工大院理工[3]）

XAFS analysis of iron polyaniline-based oxygen reduction reaction catalysts

Hideharu Niwa,[1,2] Shigeki Kuroki,[3] Yoshihisa Harada,[1,2] and Masaharu Oshima[2]
(ISSP, the Univ. of Tokyo,[1] SRRO, the Univ of Tokyo,[2] Tokyo Institute of Technology[3])

１．目的

固体高分子形燃料電池の白金代替正極触媒として、高い酸素還元反応(ORR)活性を示す遷移金属を含む炭素系触媒材料に注目が集まっている[1]。白金に匹敵する ORR 活性を示す炭素系触媒合成の指針を得るためには、ORR 活性に寄与する元素・化学種を明らかにすることが必要である。そこで本研究では、異なる ORR 活性を持つポリアニリン(PANI)と塩化鉄の混合物由来の触媒を用いて X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行い、鉄の構造や化学状態から ORR 活性な鉄サイトの同定を試みた。

２．実験

4 種類の鉄-PANI 由来触媒を合成した。まず、PANI を窒素雰囲気下 800℃で焼成した後、$FeCl_3$ 処理をした(PANI-1)。更に窒素雰囲気下で 400℃(PANI-2)もしくは 800℃(PANI-3)で焼成した試料も作成した。また、初めに PANI を $FeCl_3$ 処理し、800℃の熱処理と酸洗浄を 2 回繰り返した後、アンモニア雰囲気下で 700℃焼成した試料を作成した(PANI-4)。

吸収端 Fe K-edge における蛍光法 XAFS 測定を SPring-8 の BL14B2 にて行った。測定は、上記の各粉末試料を BN で 7mmφに成形した錠剤＝＞ペレットを用いて、室温、大気中で行った。

３．結果および考察

ORR 活性を回転リング電極法で評価したところ、開始電位は PANI-4>3>2>1 の順に高かった。

X 線吸収端構造(XANES)領域の測定結果に対し、標準試料(Fe foil、Fe_3C、α-Fe_2O_3、Fe_3O_4、FeO、鉄フタロシアニン(FePc)、$(FePc)_2O$、$FeCl_3$)の XANES スペクトルを用いたフィッティングにより成分分析を行った。その結果、触媒に含まれる鉄サイトは Fe^{2+}及び Fe^{3+}の化学状態であり、0 価の金属鉄やカーバイド(Fe_3C)は含まれていないことが明らかになった。また、合成に用いた $FeCl_3$ と同じ化学状態はいずれの試料にも含まれていなかった。

図 1 に、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)測定の結果を示す。いずれの試料でも金属鉄、Fe_3C に特徴的な 2.1Å の Fe-Fe ピークが見られないことから、XANES と同様にこれらの試料には 0 価の鉄はほとんど含まれていないことが分かった。更に、鉄酸化物で見られる 2-3Å 間の Fe-Fe 由来の第二近接ピーク強度よりも、約 1.5Å の第一近接 Fe-N ピークが支配的であること、さらに開始電位が大きい PANI-4,3 では第二近接ピークが小さいことから、触媒中の主な鉄種は窒素原子と鉄が平面的に配位した $Fe\text{-}N_x$ 構造[2]であることが示唆された。当日は、XPS の測定結果などと合わせて ORR 活性点の構造について詳細に議論する予定である。

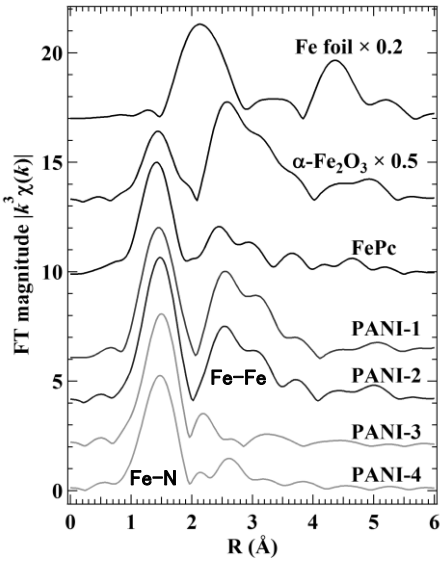


図 1. Fe-PANI 触媒の EXAFS スペクトル.

参考文献

(1) G. Liu *et al*., *Catal. Sci. Technol*. **1**, 207 (2011).
(2) U. Tylus *et al*., *J. Phys. Chem. C* **118**, 8999 (2014).

【謝辞】
本研究は新エネルギー・産業技術開発機構（NEDO）の「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/カーボンアロイ触媒」の一環として実施された。

3B05

鉄フタロシアニンを担持したペロブスカイトの酸素還元活性

○永井つかさ，山崎眞一，藤原直子，朝日将史，城間純，五百蔵勉（産総研）

Phthalocyanine Complex Modified Perovskite-Type Oxide Catalyst for Electroreduction of Oxygen

Tsukasa Nagai, Shin-ichi Yamazaki, Naoko Fujiwara, Masafumi Asahi, Zyun Siroma, and Tsutomu Ioroi (AIST)

１．目的

アルカリ電解質を用いた燃料電池の酸素極では白金以外の安価な材料を電極触媒として選択することが可能である。有望な触媒の一つとしてペロブスカイト型酸化物が多く研究されているが [1]、その活性は酸素の 4 電子還元反応だけではなく、HO_2^-の 2 電子還元反応もしくは不均化反応による分解の反応速度が大きいことが報告されている [2, 3]。これまでに、酸素から HO_2^-への 2 電子還元活性を示す Co ポルフィリン錯体（cobalt octaethylporphyrin: Co-OEP）をペロブスカイト/カーボン複合体上に担持することでペロブスカイトや CoOEP よりも優れた酸素還元活性が得られることを報告してきたが、この触媒の過電圧は Pt/C 等と比較すると大きく、また、回転リングディスク電極（RRDE）測定結果より算出した 2 電子還元率 [4]は 0.15-0.30 と比較的高かった。この原因は酸化物および錯体の活性が不十分であるためと考えられる。本研究では $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ の Mn サイトに Co を添加した $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 触媒を合成し、ペロブスカイトの酸素還元（ORR）活性向上を目指した。さらに、CoOEP よりも ORR 活性が高い鉄フタロシアニン（iron phthalocyanine: FePC）をペロブスカイト/カーボン上に担持し、その ORR 活性を RRDE 測定で調べた。

２．実験

各金属硝酸塩を所定の割合で超純水中に溶解し、ポリビニルピロリドン（PVP）を加え、加熱撹拌した。得られた前駆体を空気中 600℃で 6 時間焼成することによって、ペロブスカイト型酸化物（$La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$, BET 比表面積: 31 $m^2 g^{-1}$）を合成した。ペロブスカイトとカーボンブラック（Vulcan XC 72）を遊星型ボールミルで 30 分混合することによって、ペロブスカイトーカーボン複合体（$La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/C）を得た。ペロブスカイトとカーボンの混合比は重量比で 3:1 となるようにした。鉄フタロシアニン錯体を有機溶媒中に溶解し、$La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/C を担体として添加後、溶媒を蒸発させることで FePC 担持触媒とした。

調製した触媒をグラッシーカーボン電極上に固定し、25°C　0.1 M KOH 水溶液中での回転電極測定により ORR 活性を評価した。なお、対極には白金線、参照極には可逆水素電極（RHE）を用いた。

３．結果および考察

合成した $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/C（LSMC/C）触媒の ORR 活性を評価した結果、LSMC/C 触媒の酸素還元開始電位は Co をドープしていない $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$/C（$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ の比表面積: 32 $m^2 g^{-1}$）と比較して貴な電位にシフトした。また、過酸化水素発生量を示すリング電流値の低下も確認した。

図 1（a）に LSMC/C を用いた触媒の酸素還元活性の評価結果を示す。FePC を LSMC/C 複合体に担持した FePC/LSMC/C の酸素還元開始電位は FePC 担持前の LSMC/C と比較して貴な電位にシフトし、良好な酸素還元性能が得られた。RRDE 測定結果から 2 電子還元率（X_{H2O2}）を算出した結果（図 1（b））、FePC/LSMC/C の X_{H2O2} は 0.01-0.025 であった。これらの結果から、FePC を LSMF/C に添加した FePC/LSMC/C は高い 4 電子還元率を示す触媒であることがわかった。

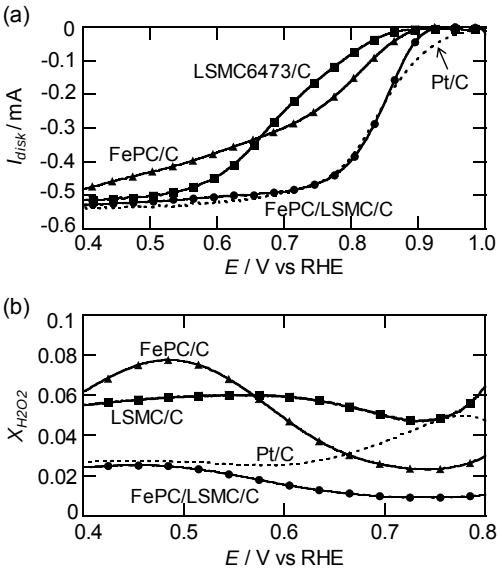


Figure1 (a) Hydrodynamic voltammograms of the catalysts in O_2 saturated 0.1 M KOH solution obtained at 10 mV s^{-1}, 900 rpm, and 25° C. (b) The fraction of HO_2^- production during oxygen reduction.

謝辞　本研究を行うに当たり（株）トクヤマよりイオン交換樹脂溶液をご提供いただきました。心より御礼申し上げます。

(1) D.B. Meadowcroft, *Nature*, **226**, 847 (1970).
(2) T. Poux et al., *Catal. Today*, **189**, 83 (2012).
(3) Y. Miyahara et al., *J. Electrochem. Soc.*, **161**, F694 (2014).
(4) U.A. Paulus et al., *J. Electroanal.Chem.*, **134**, 495 (2001).

3B06

非金属元素ドープカーボンナノチューブの酸素還元能評価

○保田諭[1,2]，金制憲[1]，古谷アトム[1]，村越敬[1]（北大[1]，JST-さきがけ[2]）

Evaluation of Oxygen Reduction Reaction of Non Metal Doped Carbon Nanotube

Satoshi Yasuda,[1,2] Kim JeHeon,[1] Atom Furuya,[1] and Kei Murakoshi[1] (Hokkaido Univ.,[1] JST-PRESTO.[2])

１．目的

窒素ドープカーボン材料は、高い酸素還元活性と繰返し耐久性から固体高分子形燃料電池のカソード電極触媒と期待されている。近年、窒素ドープメソポーラスカーボンが、アルカリ水溶液中だけでなく酸性水溶液下においても高い酸素還元活性能を有することが明らかとなっている。これまでの代表的な作製法として、ナノシリカなどのテンプレート材と N および C を含む前駆体分子を混合加熱し、フッ酸処理によりシリカを除去する手法が開発されているが、作製工程が煩雑であることが課題となっている。我々はこれまでに、カーボンナノチューブ(CNT)と鉄フタロシアニンを混合加熱することで、メソポーラス構造を有する酸素還元活性な Fe-N ドープ CNT 触媒を容易に作製可能であることを明らかにしてきた。本研究では、CNT 表面に N 原子供給源となるフタロシアニン分子 (Pc)を吸着させ加熱によるグラファイト化することで、窒素ドープ CNT 触媒を作製することを試みた。

２．実験

CNT は、ヘキサンを炭素源として化学気相蒸着法 (CVD)により合成した。得られた CNT を 1,2-Dichloromethane 中で超音波分散したのちフタロシアニン(Pc)を混合することで、CNT 表面に Pc が吸着した Pc/CNT を作製した。その後、Ar 雰囲気下で 900 ºC、1 時間加熱することで Pc をグラファイト化させた N ドープナノグラフェン構造を含む N-C/CNT 触媒を作製した。得られた触媒について、ラマン分光及び X 線光電子分光(XPS)、窒素ガス吸着測定により評価を行った。また、酸素還元反応(ORR)評価には回転リングディスク電極法を用いた。触媒をグラッシーカーボン電極上に滴下し作用極とし、対極には Pt を、参照極に RHE 電極を用い、酸素飽和 0.1 M KOH 水溶液中にて ORR 活性評価を行なった。

３．結果および考察

図 1 に、Pc/CNT および N-C/CNT の N1s の XPS スペクトルを示す。Pc/CNT においては Pc の-NH- (400.2 eV)および=N- (398.5 eV)由来の N1s ピークが観察される。一方、加熱した N-C/CNT においては、これらピーク強度は大きく減少し、それぞれの相対比が変化するのが観察された。ラマン分光の結果から、加熱後は Pc 由来のラマンバンドが消失していることから、ピリジン型及びグラファイト型の N-C 構造が CNT に新しく形成したものと考えられる。図 2 に酸素飽和 0.1 M KOH 水溶液中における N-C/CNT の分極カーブを示す。N ドープにより高い ORR 活性が観察され半波電位は 0.75V であった。また、酸素飽和 0.5MH_2SO_4 水溶液下においても半波電位は 0.5V であり、高い ORR 活性を有することが示された。以上、Pc を CNT 表面に物理吸着させ、加熱するだけで、アルカリ及び酸性溶液中で高い ORR 活性を有するカーボン触媒の合成が可能であることを示した。当日は、窒素吸着測定結果についても議論する。

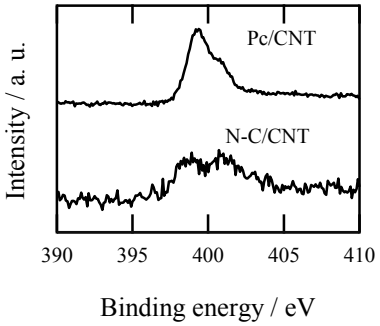


Fig. 1 N1s XPS spectra for Pc/CNT and N-C/CNT.

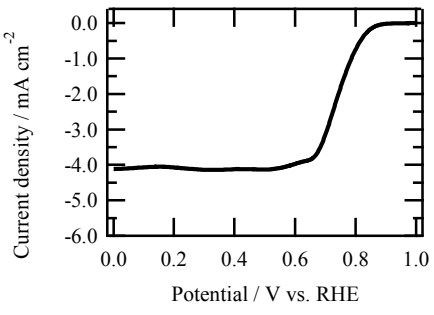


Fig. 2 Linear sweep voltammetry of CNT and N-C/CNT in O_2 saturated 0.1 M KOH at a scan rate of 10mV/s with a rotation rate of 1600 rpm.

3B07

ポリビニルホスホン酸被覆カーボンナノチューブ電極触媒の高活性化

○長嶋昌代[1]，藤ヶ谷剛彦[1,2]，中嶋直敏[1,2,3]（九大院工[1]，WPI-I2CNER[2]，JST-CREST[3]）

Improvement of activity of electrocatalyst based on poly(vinylphosphonic acid)-wrapped carbon nanotube

Akiyo Nagashima,[1] Tsuyohiko Fujigaya,[1,2] and Naotoshi Nakashima[1,2,3] (Kyushu Univ.,[1] WPI-I2CNER[2], JST-CREST[3])

１．目的

次世代エネルギー源として期待されている固体高分子電解質形燃料電池 (PEFC) において、80 ˚C から 150 ˚C と広い温度領域で利用できる PEFC が求められている。当研究室では、100 ˚C 以上の無加湿状態で使用可能な電極触媒としてカーボンナノチューブ (CNT) を担持体、白金ナノ粒子 (Pt) を触媒、ポリビニルホスホン酸 (PVPA) (**Fig. 1**) をアイオノマーとした複合体を開発した[1]。この電極触媒では CNT の使用による高耐久化[1]、低粒径化による低白金化[1]を実現している。しかし、いずれの系においても過電圧が大きいことが課題であった。この原因がアイオノマー不足によるプロトン拡散律速[2]にあると考え、PVPA 含有量が過電圧に及ぼす影響を検討した。

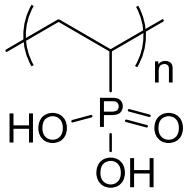


Fig. 1 Chemical structure of PVPA

２．実験

CNT (60 mg) と PBI (12 mg) をジメチルアセトアミド中で反応させ、3 時間超音波処理後、濾過洗浄し、乾燥後黒色の固体 (CNT/PBI) を得た。CNT/PBI (10 mg) を 60%エチレングリコール水溶液中でヘキサクロロ白金酸 6 水和物 (8 wt%水溶液) (40 ml) と 140 ˚C で 6 時間反応させることにより黒色の固体 (Pt 担持 CNT) を得た。Pt 担持 CNT (10 mg) に 30%PVPA 水溶液 (0.2 ml, 2.0 ml, 20 ml) を加え水中で 2 時間攪拌後、濾過洗浄し、黒色の固体 (PVPA 被覆触媒) を得た。作製した PVPA 被覆触媒の構造を X 線光電子分光法 (XPS)、熱重量測定 (TGA)、透過型電子顕微鏡 (TEM)により評価した。

３．結果および考察

PVPA 被覆触媒の構造解析

XPS 測定から PBI 由来の N_{1s}、PVPA 由来の P_{2p}、Pt $_{4f}$のピークが観察されたことから複合化を確認した。また、TGA 曲線より Pt 担持量は 45.0 wt%であり、TEM 観察で粒子サイズ約 3.7 nm で高分散に担持できているのが分かった (**Fig. 2**)。XPS による元素分析から PVPA 添加量を 0.2 ml, 2.0 ml, 20 ml と増加させることで、電極触媒層に含まれる PVPA は Pt に対してそれぞれ 5、10、20wt%であることが分かり、PVPA 含有量を制御できたと判断した。

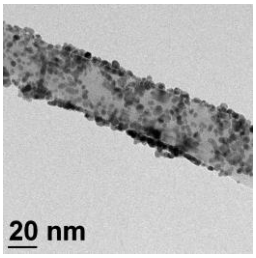


Fig. 2 TEM image of the catalyst.

電流電圧特性評価

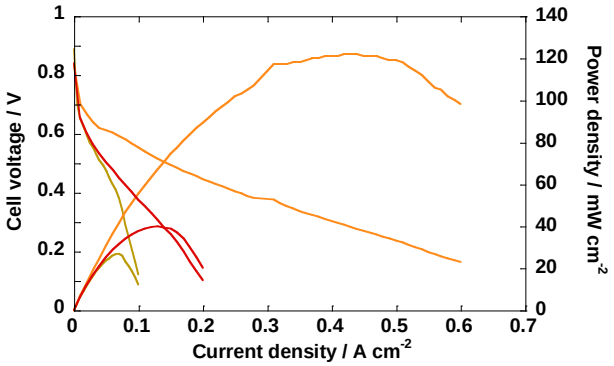


Fig. 3 I-V curves of the MEAs with various amount of PVPA (5,10,20%) measured at 80 ˚C under 100%RH, using H_2 (100 ml/min) and air (200 ml/min) at anode and cathode, respectively. (Membrane : Nafion)

電流電圧特性評価の結果は **Fig. 3** のようになり、PVPA 含有量により異なる挙動が観察された。PVPA 5wt%の場合は電流負荷に対する電圧低下が著しく、これはプロトン拡散律速由来だと考えられる。一方、PVPA 20wt%の場合はフリーのアイオノマーが電極触媒層中に多く存在することで、酸素の拡散が阻害され、過電圧が大きくなったと考えられる。PVPA 10wt%の場合がプロトン拡散、酸素拡散共に効率良く行われた結果、5wt%、20wt%の場合と比較して過電圧が低減できたと考察している。

(1) M. R. Berber, T. Fujigaya, K. Sasaki, N. Nakashima, *Sci. Rep.* **2013,** *3*, 1764.
(2) A. Miyamoto et al. *Int. J. Hyd. E.* **2011**, *36*, 2221.

3B08

ヘテロポリ酸を酸素還元媒体とする PEFC の性能評価

○森川瑛里[1]，岡西岳太[1]，室山広樹[1]，松井敏明[1]，平尾佳史[2]，江口浩一[1]（京大院工[1]，トヨタ自動車[2]）

Performance of PEFC employing heteroporyacids as a mediator for oxygen reduction

Eri Morikawa,[1] Takeou Okanishi,[1] Hiroki Muroyama,[1] Toshiaki Matsui,[1] Yoshifumi Hirao,[2] Koichi Eguchi[1] (Kyoto Univ.,[1] Toyota[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、高電流密度での運転及び小型・軽量化が可能であることから家庭用燃料電池や自動車動力源として期待されている。しかし、Pt 触媒使用によるコスト増大や膜劣化などの課題が残されている。本研究では、カソードとして Pt を含まないカーボンを使用し、カソード溶液にレドックス媒体としてヘテロポリ酸を空気酸化する PEFC を構築し、その電気化学特性を評価することを目的とした。

２．実験

カソード溶液に 0.05 M $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ を添加した 0.5 M H_2SO_4 水溶液、作用極にグラッシーカーボン電極及び Pt 電極、対極には Pt 線、参照極に塩橋を介した可逆水素電極(RHE)を用いてサイクリックボルタンメトリーを行った。

また、電解質に Nafion 膜、燃料極に Pt/C、空気極に Carbon black を使用した膜・電極接合体を作製した。スラリー状にした電極材料をガス拡散層にスクリーンプリント後、電解質膜にホットプレスした。相対湿度 100%に加湿した H_2 を燃料極に供給し、セル外部で O_2 バブリングをした 0.1 M $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ あるいは $H_3PMo_{12}O_{40}$ 水溶液を空気極に供給し、20 ºC 及び 80 ºC で電流–電圧(*I–V*)測定を行った。

３．結果および考察

カソード溶液に 0.05 M $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ を添加した場合のサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す。作用極としてグラッシーカーボン電極及び Pt 電極を用いた場合を比較すると、波形に大きな違いはみられなかったため、Pt をヘテロポリ酸の酸化還元反応の触媒として用いなくてよいことが明らかとなった。

次に 0.1 M $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ あるいは $H_3PMo_{12}O_{40}$ を空気極のレドックス媒体に用いた場合の *I–V* 測定結果を Fig. 2 に示す。空気極における反応として、$H_6PV_3Mo_9O_{40}$ では V^{5+}が V^{4+}に、$H_3PMo_{12}O_{40}$ では Mo^{6+}が Mo^{5+}に還元される。20 ºC、80 ºC ともに $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ の開回路電圧は $H_3PMo_{12}O_{40}$ に比べ約 0.15 V 高い値を示し、高い電流密度が得られた。これは $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ の還元電位が $H_3PMo_{12}O_{40}$ より約 0.14 V 高いことに起因すると考えられる[1]。また、セル温度上昇に従い性能向上が確認された。

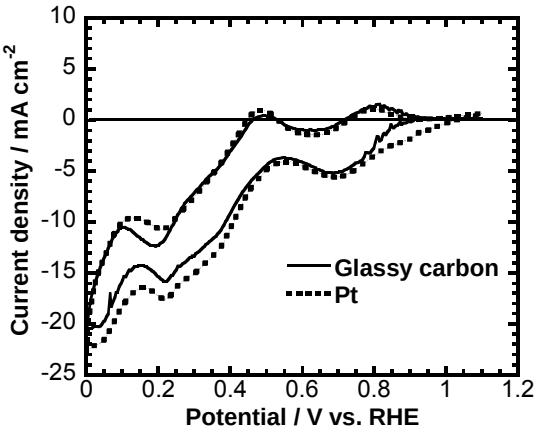


Fig. 1 Cyclic voltammograms of 0.05 M $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ in 0.5 M H_2SO_4 solution. Working electrode: glassy carbon electrode and Pt electrode, Operating temperature: 25 ºC, scanning rate: 20 mV sec^{-1}.

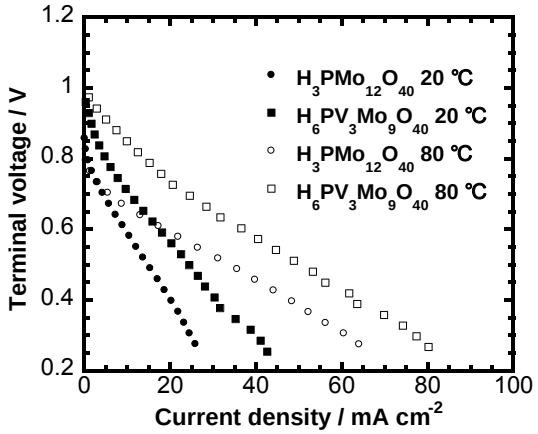


Fig. 2 *I–V* characteristics of PEFCs using heteropolyacids (HPAs) as mediators for oxygen reduction. Operating temperature: 20 and 80 ºC, catholyte: 0.1 M $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ and $H_3PMo_{12}O_{40}$, anode gas: H_2 (RH 100%), gas for reoxidation of HPA: O_2, scanning rate: 1 mV sec^{-1}.

[1] I. K. Song, M. A. Barteau, *J. Molecular Catalysis A: Chemical,* **212**, 229–236 (2004).

3B09

ヘテロポリ酸を水素酸化媒体とする PEFC の電気化学特性

○中田真太郎[1]，森川瑛里[1]，岡西岳太[1]，室山広樹[1]，松井敏明[1]，平尾佳史[2]，江口浩一[1]
(京大院工[1]，トヨタ自動車[2])

Electrochemical Characteristics of PEFC Using Heteropolyacids as a Mediator for Hydrogen Oxidation
Shintaro Nakada[1], Eri Morikawa[1], Takeou Okanishi[1], Hiroki Muroyama[1], Toshiaki Matsui[1], Yoshifumi Hirao[2], Koichi Eguchi[1] (Kyoto Univ.[1], Toyota[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は高効率であり起動性にも優れるため、新たな動力源として注目を集めている。しかし、電極触媒には高価な白金が使用されており、本格的普及を妨げる要因の一つとなっている。現在白金代替触媒の研究は盛んに行われているが、実用化には至っていない。そこで本研究では容易に酸化還元が進行するヘテロポリ酸を水素酸化媒体とする PEFC を構築し、その電気化学特性から白金使用量低減の可能性を検討した。また種々のヘテロポリ酸について、酸化還元特性と燃料電池性能の相関を調べた。

２．実験

0.1 M $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW)及び $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPMo)を添加した 0.5 M H_2SO_4 水溶液、作用極にグラッシーカーボン電極、対極に Pt 線、参照極に KCl 塩橋を介した可逆水素電極(RHE)を用いた三電極式セルを作製し、サイクリックボルタンメトリーを行った。

発電実験には電解質に Nafion 膜、空気極に Pt/C、燃料極に Carbon black を用いた膜−電極接合体を使用した。燃料極に 0.1 M 還元型 HPW または HPMo 水溶液を、空気極に加湿 O_2 を供給し、20ºC 及び 80ºC で *I–V* 測定を行った。なお、還元型 HPW、HPMo は、溶液に浸した多孔性カーボン電極をそれぞれ–0.38、0.24 V *vs.* RHE で定電位保持することにより得た。

３．結果および考察

Fig. 1 (a)、(b)にそれぞれ 0.1 M HPW、HPMo のサイクリックボルタモグラムを示す。ヘテロポリ酸の酸化還元は以下のように可逆な反応として表され、*n* 個の電子とプロトンが関与する。

$$PW_{12}{}^{VI}O_{40}{}^{3-} + ne^- + nH^+ \rightleftarrows H_nPW_n{}^{V}W_{12-n}{}^{VI}O_{40}{}^{3-} \quad (1)$$

$$PMo_{12}{}^{VI}O_{40}{}^{3-} + ne^- + nH^+ \rightleftarrows H_nPMo_n{}^{V}Mo_{12-n}{}^{VI}O_{40}{}^{3-} \quad (2)$$

走査電位内ではそれぞれ 3 対、4 対の酸化還元ピークが確認され、HPW ではより低電位側に現れた。また、これらの反応はグラッシーカーボン電極上で進行したことから、ヘテロポリ酸の酸化還元には白金触媒が不要であることが明らかとなった。

0.1 M の還元型 HPW、HPMo を燃料極に供給した場合の *I–V* 測定結果を Fig. 2 に示す。セルの運転温度上昇に伴い、ともに性能は向上した。HPW を用いた場合、HPMo 使用時より高い開回路電圧が得られ、より低電位で HPW の酸化還元反応が起こることを反映する結果となった。また、電流密度も HPW を供給すると高い値が得られた。以上の結果から、燃料極に白金を用いることなく PEFC の発電が可能であることが明らかとなった。

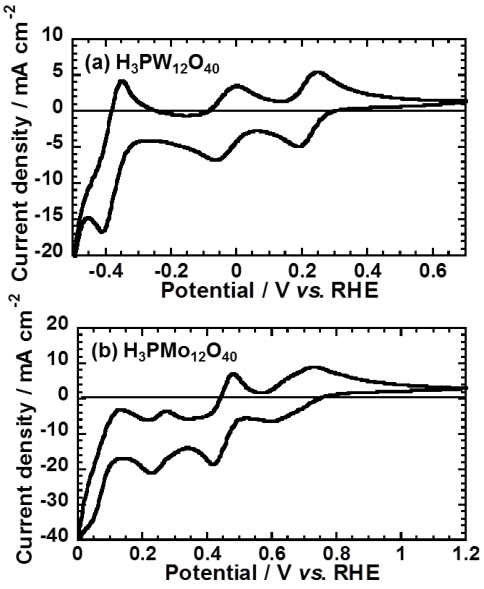


Fig. 1 Cyclic voltammograms of 0.1 M (a) $H_3PW_{12}O_{40}$ and (b) $H_3PMo_{12}O_{40}$ in 0.5 M H_2SO_4 aqueous solution using a glassy carbon electrode at 25ºC with a scanning rate of 20 mV s^{-1}.

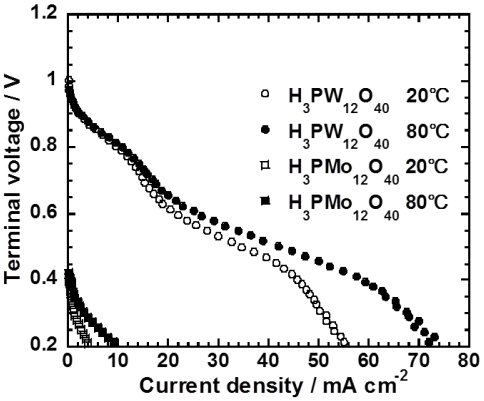


Fig. 2 *I–V* characteristics of PEFC using heteropolyacid as a mediator for hydrogen oxidation. Operating temperature: 20 and 80 ºC, anolyte: 0.1 M $H_3PW_{12}O_{40}$ and $H_3PMo_{12}O_{40}$ reduced by potentiostatic electrolysis method, cathoode gas: O_2, scanning rate: 10 mV s^{-1}.

3B10

湾曲した炭素網面を有するカーボンアロイ触媒の調製とその発電特性

○真家卓也[1]，市野塚将悟[1]，草処彩香[1]，岸本武亮[2]，今城靖雄[2]，尾崎純一[1]（群馬大学[1]，日清紡 HD[2]）

Preparation and power generation performance of carbon alloy catalysts with curved carbon layers

Takuya Maie,[1] Shogo Ichinozuka,[1] Sayaka Kusadokoro,[1] Takeaki Kishimoto,[2] Yasuo Imashiro,[2] and Jun-ichi Ozaki[1]
(Gunma Univ.,[1] Nisshinbo HD. Inc.[2])

１．目的

2014 年の 12 月に TOYOTA から燃料電池自動車（FCV）が発売され、その動力源である固体高分子形燃料電池（PEFC）が注目を集めている。しかし、PEFC はカソードでの酸素還元反応（ORR）が遅い。この問題に対し希少・高価な白金を触媒として用いることで対応しているが、このことが FCV の普及を妨げる一因になるとされている [1)]。このような背景から、白金使用量の低減や非白金触媒についての研究が行われている。そのなかで、当研究グループではカーボンアロイ触媒の開発を行ってきた [2)]。これまでのカーボンアロイに関する知見を集積することで、優れた発電特性を有する触媒を調製することを試みた。本発表では、高活性なカーボンアロイ触媒を調製することと、ORR 活性と炭素構造の関係を明らかにすることを目的とする。

２．実験

ポリアクリロニトリル（PAN）共重合体を N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）に溶解し、2-メチルイミダゾールと酸化鉄粉末を加え、減圧下 60℃で一昼夜乾燥した。これを窒素流通下において 800～1200℃で熱処理することにより炭素化を行った。これを、ボールミルを用いて粉砕し、塩酸によって表面の金属を除去した。さらに、窒素流通下において 700℃で再熱処理し、カーボンアロイ触媒を得た。触媒の ORR 活性は室温で酸素を飽和した 0.5 mol/L H_2SO_4 水溶液を電解液とした回転リングディスク電極（RRDE）法により、発電特性は空気を酸化剤として用いた I-V 測定によって検討した。構造的なキャラクタリゼーションは透過型電子顕微鏡（TEM）観察により行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に各試料の ORR ボルタモグラムを示す。今回調製したカーボンアロイ触媒は、限界拡散電流を示し、高い ORR 活性を有している。また、調製したカーボンアロイ触媒の ORR 活性は炭素化温度に依存して変化し、1000℃で炭素化して得た CA1000 が最も高い ORR 活性を示した。Fig. 2 に各試料の H_2/Air での MEA 発電特性を示す。RRDE の結果とは異なり、CA1100 が最も高い発電性能を示し、1.0 A/cm^2 において 0.6 V のセル電圧を与えた。この RRDE 測定と I-V 測定の差異は、粉体の導電性の寄与によるものであることが過電圧分離の結果から明らかになった。いずれの測定においても、今回のカーボンアロイ触媒が非常に高い ORR 活性を有していることが示された。

Fig. 3 に CA1000 の TEM 像を示す。TEM 観察では、低結晶性成分と高結晶性成分の 2 成分が確認された。いずれの試料においても、低結晶性成分が支配的であった。また、この低結晶性成分には湾曲した炭素網面が見られ、非平面性の成分の ORR 活性への寄与がうかがえた。

本発表では、電解酸化処理や酸素吸着を用いたキャラクタリゼーションを行い、カーボンアロイ触媒の活性点についての議論を行う。

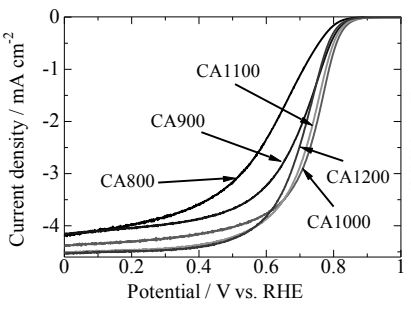


Fig. 1 ORR-voltammograms of the prepared samples.

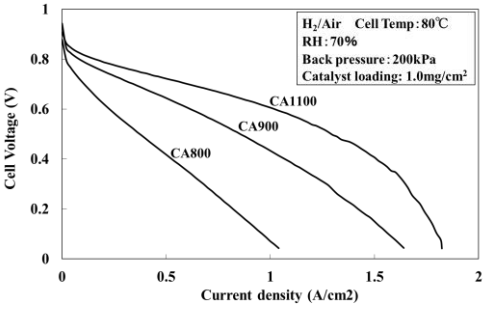


Fig. 2 I-V curves of the prepared samples.

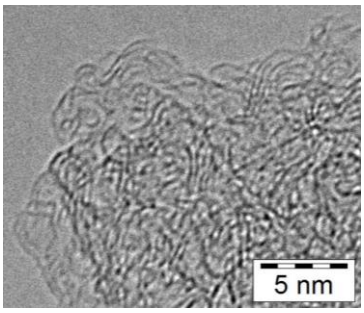


Fig. 3 The TEM image of the CA1000.

1) Y. Sun et al., *Int. J. Hydrogen Energ.* **36** (2011) 11116-11127.
2) J. Ozaki et al., *Electrochim. Acta* **55** (2010) 1864-1871.

3B11

触媒活性迅速評価法としてのリング・ディスクフロー法の開発と捕捉係数の評価

○岡田 達弘[1]，城石 英伸[2]，高橋 勝國[2]，中村 源一郎[2]（(株) つくば燃料電池研究所[1]，東京高専[2]）

Ring-Disk Flow Cell as a new simple Tool for Catalyst Evaluation and Measurement of Collection Efficiency

Tatsuhiro Okada,[1] Hidenobu Shiroishi,[2] Masakuni Takahashi,[2] Genichiro Nakamura[2] (Tsukuba Fuel Cell Laboratory, Inc.,[1] Tokyo National College of Technology[2])

１．目的

電極触媒など化学物質を電気化学セル内で評価する場合，溶液流動条件を安定させかつ再現性を維持する観点から，回転電極（及び回転リング・ディスク電極）法が最もよく使われる(1)．ただし装置が大型・重量物であり，また価格の点でも問題点が残されている．本研究では，回転機構を用いない小型で簡便な電気化学計測装置として，ディスク（D）電極とリング電極（R）を円筒型構造に配置し，溶液溜めから小型ポンプにより試験溶液を送液する新しいタイプの小型フローセルを設計し，実用化に向けた基礎データを得た．

２．実験

試作したリング・ディスクフローセルの構造を Fig. 1 に示す．セルは（1）フローセル外筒と（2）外筒内部に挿入される電極本体，（3）D-R 電極部，及び（4）一体化された対極と参照電極よりなる．D 電極はグラシーカーボン，R 電極は白金製である．試験溶液はガラス製液溜めに入れられ，ペリスタポンプを経てセルの底部から注入された後外筒と電極本体の隙間を流れ，頭頂部より排出されてもとの液溜めに戻る．液溜め内の試験溶液には N_2 や O_2 ガスをバブリングし，雰囲気ガスを調整することができる．また，対極及び参照電極には H_2 ガスが導入され，D-R 電極部に対する基準電位を与えるとともに、電流の供給源ともなり，セルの小型化を実現できる．

実験ではフェロシアン化カリウム／フェリシアン化カリウム系を用い D-R 電極間の捕捉係数（collection efficiency N），即ち D 電極で生成した物質が R 電極に到達する割合を評価した．その際に，外筒と電極の隙間，D 電極と R 電極の相対位置，D 電極と対極・参照電極との距離をパラメーターとして変化させ，フローセル構造の最適化を行った．

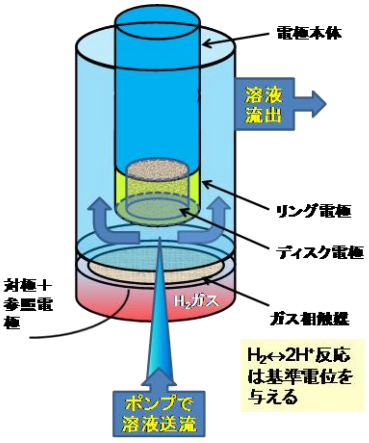


Fig. 1. Schematics of ring-disk flow cell.

３．結果および考察

Fe^{2+}/Fe^{3+}酸化還元系の電気化学測定を行った結果，外筒と電極本体の隙間が小さい方が電流−電位曲線及び捕捉係数 N の測定値が安定し，良好な運転ができた．また，D 電極と対極との距離は 4 mm 程度が好ましかった．

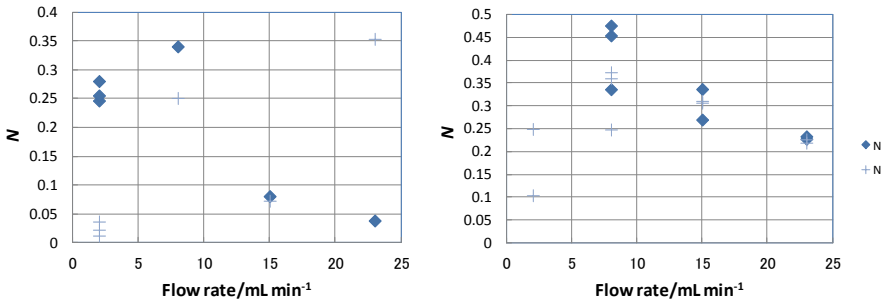


Fig. 2. Collection efficiency N vs. flow rate for D-R separation 0.5 mm (left) and 0 mm (right). Distance between disk and counter (and reference) electrode: 4 mm.

D-R 距離を種々変化させて捕捉係数 N の測定をおこなった 1 例を Fig. 2 に示す．D 電極と R 電極が同一平面に並んだ配置とした場合，期待された値 $N = 0.3$〜0.4 の値が得られ、流量依存性が大幅に小さくなった．理由として，D 電極と R 電極をすぐ近くに配置することにより生成物質の溶液沖合への散逸割合を極小にすることができたと考えられる．

(1) A. C. Riddiford, *The Rotating Disk Electrode,* in P. Delahay, C.W. Tobias Eds., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 4, Interscience, New York (1965).

3B12

白金に代わる空気極触媒の酸素還元能評価法に関する新提案

高橋 哲哉，小野 千里，○岡田 達弘（（株）つくば燃料電池研究所）

New Evaluation Method for Oxygen Reduction Activity of Non-Platinum Cathode Catalysts for Fuel Cells

Tetsuya Takahashi, Chisato Ono, and Tatsuhiro Okada (Tsukuba Fuel Cell Laboratory, Inc.)

１．目的

低温型燃料電池の実用化に伴い，システムの低コスト化の目標をクリヤーするためには，白金触媒の見直しが不可欠となってくる．また近年ではアルカリ型燃料電池や金属・空気二次電池の開発が進められており，非白金触媒を空気極に用いたシステム開発も進んでいる．今後上記の分野で種々の試作触媒が開発・検討される際には，それらの性能を数値化して客観的，相対的に比較できることが望ましい．本研究では，低分子量含窒素配位子を原料とした非白金触媒を開発する過程で，新しい性能評価手法を開発したので提案する．

２．実験

有機遷移金属錯体触媒として，錯体 N,N'-8-quinolyl-o-phenylenediamine（mqph）と種々の遷移金属酢酸塩から合成された M(mqph)を用い，これを炭素粒子に担持・熱処理することで触媒 20wt% M(mqph)/C を作製した．得られた非白金触媒の 0.05M H_2SO_4 及び 0.1M KOH 水溶液中における酸素還元（ORR）特性を，室温で回転リング・ディスク電極法により調べ評価した．

３．結果および考察

ORR 分極曲線の一例を Fig. 1 に示す．酸性溶液に比べアルカリ溶液では ORR 能が大きく改善し，白金に匹敵する性能が得られた．理由として，電極界面近傍での H_2O 分子の配置が反応速度に影響していると考えられるが，詳細な機構は調査中である．

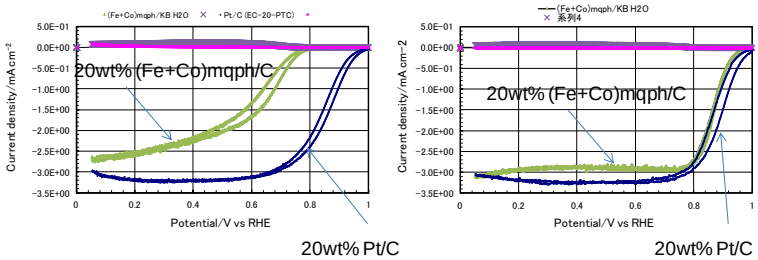


Fig. 1. Polarization curves of ORR on (Fe+Co)mqph/C and Pt/C in 0.05M H_2SO_4 (left) and 0.1M KOH (right) solutions.

試験した触媒の性能を評価するため，ORR 分極曲線における電流立ち下がり部分の変曲点に着目し，(1)変曲点の電位及び電流密度，(2)0.6V または 0.8V RHE における電流密度、(3)酸素の 4 電子還元率（%H2O）値などを評価の対象として，その値に沿って序列化した．その結果を Fig. 2 に示す．アルカリ溶液中における ORR 性能の評価結果は以下のようになった．

サンプル名	LSV Point	傾き最大値	傾き最大点	傾き最大点	LSV 0.6V	LSV 0.8V	%H2O
(Fe+Co)mqph/KB 400 1127	7288.97	35.55	0.88	−0.74	−2.99	−2.89	88.73
(Fe+Co)mqph/KB H2O	7283.21	29.49	0.90	−0.70	−2.88	−2.77	89.24
20% Pt	8069.40	22.98	0.89	−0.95	−3.23	−2.72	100.00
(Mn+Co+Zn)mqph/KB 400 1127	6589.46	33.44	0.87	−0.66	−2.77	−2.66	81.36
(Fe+Co)mqph/KB mf1009	6777.32	33.61	0.86	−0.80	−2.91	−2.61	88.44
(Fe+Co+Zn)mqph/KB 500 1127	6713.63	30.93	0.86	−0.80	−2.89	−2.53	78.12
(Fe+Co+Zn)mqph/KB 500 1127	6713.63	30.93	0.86	−0.80	−2.89	−2.53	78.12
(Mn+Co)mqph/KB 1002	6558.33	25.22	0.88	−0.73	−2.72	−2.52	100.00
Hira-D-Co-N/KB	6732.16	36.19	0.86	−0.62	−2.94	−2.51	90.76
Co(mqph(3)/KB	6511.68	26.21	0.88	−0.67	−2.69	−2.49	73.78
Co(mqph)/KB 1002	6408.68	26.22	0.88	−0.66	−2.64	−2.48	100.00
Co(Anthen)/KB ACN	6293.62	28.02	0.86	−0.75	−2.69	−2.36	82.41
(Mn+Co)mqph/KB 450 1127	6294.37	30.03	0.86	−0.81	−2.68	−2.35	88.50
(Mn+Co)mqph/KB 450 1127	6294.37	30.03	0.86	−0.81	−2.68	−2.35	88.50
(Fe+Co+Zn)mqph/KB EA 1004	6620.83	26.51	0.87	−0.75	−2.85	−2.34	100.00
Co(mqph)(3)/KB H2O 24H	6046.20	29.18	0.86	−0.75	−2.55	−2.34	78.84
Co(mqph)(3)/KB H2O 24H	6046.20	29.18	0.86	−0.75	−2.55	−2.34	78.84
Co(mqph)+Co(Anthen)/KB H2O	6306.06	30.00	0.85	−0.89	−2.78	−2.29	84.79
(Mn+Co+Zn)mqph/KB 300 1127	6217.40	35.46	0.85	−0.60	−2.77	−2.23	74.09
(Fe+Co)mqph/KB 450 1127	6330.13	32.00	0.85	−0.78	−2.79	−2.22	85.85
(Mn+Co+Zn)mqph/KB EA 1004	6124.67	27.74	0.86	−0.72	−2.67	−2.19	100.00
(Fe+Co(3))mqph/KB mf1114	6515.21	21.93	0.91	−0.47	−2.66	−2.16	84.93

Fig. 2. ORR evaluation table for transition metal mqph complexes measured by RRDE in 0.1M KOH.

1） Mn+Co, Fe+Co, Mn+Co+Zn, Fe+Co+Zn 中心金属の組み合わせにより ORR 能が著しく向上するシナジー効果が見られた(1)．

2） 0.8V の電流密度は，Pt/KB と (Fe+Co)mqph/KB は 3 $mAcm^{-2}$ でほぼ同等，以下(Mn+Co+Zn)mqph/KB > (Mn+Co)mqph/KB > Co(mqph)/KB >などとなったが、いずれも 2.8 $mAcm^{-2}$ 以上であり，良好な値を示した．

3） %H2O は Pt/KB で 100%，(Fe+Co)mqph/KB で 89%，(Mn+Co+Zn)mqph/KB で 81%，(Mn+Co)mqph/KB と (Fe+Co+Zn)mqph/KB で 100%であり，単独よりも複合化された錯体が良い性能を示した．

(1) 高橋，小野，岡田，電化第 81 大会要旨 3P11 (2014).

3B17

^{2}H, ^{17}O 固体 NMR によるパーフルオロ系電解質膜のプロトン伝導機構解析

○上口　憲陽[1]，今井　英人[1]，山口　猛央[2]（(株)日産アーク，東工大資源研[2]）

Proton conduction mechanism analysis of perfluorinated sulfonic acid membranes : ^{2}H and ^{17}O solid-state NMR investigation

Kazuhiro Kamiguchi,[1] Hideto Imai,[1] and Takeo Yamaguchi[2] (NISSAN ARC, LTD.,[1] Tokyo Tech[2])

１．目的

低加湿条件下においても優れたプロトン伝導度を示す新しいプロトン伝導機構として packed acid mechanism が提案されている[1]。この機構では、水分子の並進運動を必要とせず、スルホン酸基の回転運動を利用して、プロトンホッピングを可能とする。この様な機構を有する電解質膜の評価手法として、水が凍った領域で固体 ^{2}H, ^{17}O NMR を測定することで、プロトンと水の運動性を個別に評価し、プロトン伝導機構の詳細について有効な情報を引き出せることを提案している[2]。一方、パーフルオロ系電解質膜の研究においては、プロトン伝導度を上げるために高温や高加湿下での議論が多くなされ、低加湿下や不凍水領域下でのプロトン伝導にはあまり注目されていなかった。今回、パーフルオロ系電解質膜について、水が凍った領域で固体 ^{2}H, ^{17}O NMR およびパルス磁場勾配 NMR による解析を行ったところ、水の並進運動が止まってもプロトン拡散が起こり、packed acid mechanism 的な機構が起こりうる可能性を見出したので報告する。

２．実験

試料は Nafion117 を用いた。試料を真空乾燥後、室温で 100% RH および 33% RH 湿度雰囲気にて 3 日以上静置した後、密封試料管にサンプリングした。固体 NMR 測定は Agilent NMR system 400WB を用い、MAS 回転数は 12 kHz、パルス系列はシングルパルス法を用いた。サンプル温度の校正は KBr を用いて行った。パルス磁場勾配 NMR 測定は最大 12 T/m の強磁場勾配発生器の付属した、JNM LA-400 を用い、パルス系列は pulsed-field-gradient stimulated-echo 法を用いた。

３．結果および考察

Nafion117（100 %RH）中の水の凍結挙動を観測するために、固体 ^{17}O NMR 測定を行った。測定結果を Fig. 1(a)に示す。-35℃以下において ^{17}O NMR 信号は顕著に広幅化しており、膜中の水が凍結していることが観測された。次に、固体 ^{2}H NMR 測定により、凍結水温度領域における Nafion117 中のプロトンの運動性評価を検討した。測定結果を Fig. 1(b)に示す。Fig. 1(b) において、-35℃以下の凍結水温度領域においてもピークはシャープであり、プロトンの運動性が高いことが示唆される。これは、水が動かない状態においてもプロトンのみが移動性を保つ、プロトン伝導機構の存在を示唆している。発表では、パルス磁場勾配 NMR による解析結果と合わせて、プロトン伝導機構の詳細を議論する。

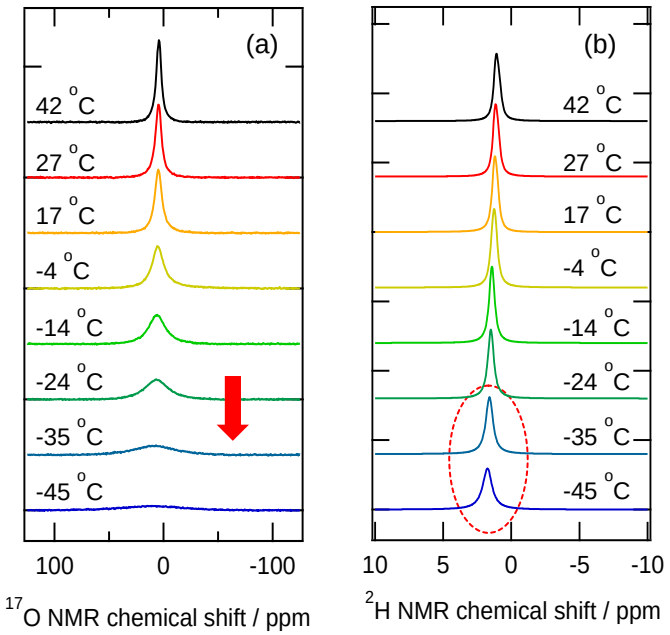


Fig. 1 (a) and (b) temperature variations of ^{17}O and ^{2}H MAS NMR spectra of Nafion 117 (100%RH).

参考文献

(1) T. Ogawa, T. Aonuma, T. Tamaki, H. Ohashi, H. Ushiyama, K. Yamashita and T. Yamaguchi, *Chem. Sci.*, **5**, 4878 (2014)
(2) T. Ogawa, K. Kamiguchi, T. Tamaki, H. Imai and T. Yamaguchi, *Anal. Chem.*, **86**, 9362 (2014)

3B18

新規イミドネットワークポリマの合成と物性

○津坂恭子，北野直紀，長谷川直樹，小岩井明彦，川角昌弥（豊田中研）

Synthesis and Properties of Novel Imide Network Polymer
Kyoko Tsusaka, Naoki Kitano, Naoki Hasegawa, Akihiko Koiwai, Masaya Kawasumi
(Toyota Central R&D Labs., Inc.)

１．目的

車載用燃料電池の冷却系、加湿系システムの小型化に向けて、電解質膜には低湿での高いプロトン伝導度が求められている。低湿高伝導化には電解質の酸基密度を上げることが有効であるが、水への溶解の問題がある。本報告では、低湿高伝導化を実現する、高酸基密度と水不溶性とを両立させる新規な電解質として、強酸基であるイミド基で架橋したイミドネットワークポリマ（INP）を創製し、その特性について報告する。

２．実験

図１に INP の合成スキームを示す。３官能アミドモノマと２官能スルホニルフロライドモノマとを不活性ガス雰囲気中、トリエチルアミン存在下で反応させた。その後、15wt%硝酸水溶液/エタノールの混合溶媒、水で洗浄し、不溶性の透明な膜を得た。構造解析は、^{19}F-NMR により行った。相対湿度に対する伝導度は、交流インピーダンス法により 25℃で膜平面方向に測定し、水の拡散係数は、^{1}H PFG-NMR 測定により求めた。

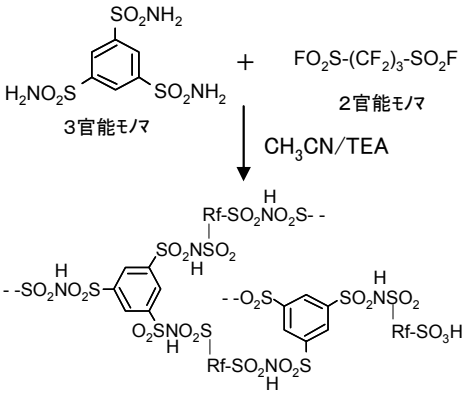


図１　イミドネットワークポリマ（INP）の合成スキーム

３．結果および考察

図２に得られた膜の ^{19}F-NMR スペクトルを示す。A のピークはイミド基の隣の CF_2、B はブランチングのスルホン酸基の隣の CF_2 と帰属され、そのピーク積分比から、イミド架橋とブランチングとの割合は、76.1%、23.9%であることが分かった。EW は 250g/eq. と超低 EW で、含水率は 380%と高かった。相対湿度に対する伝導度について、ナフィオン膜（N112）との比較を図３に示す。RH20～50%では、N112 に対して約 6～12 倍の伝導度を示した。また PFG-NMR 測定より N112 の 3 倍の水拡散係数を示すことが分かった。INP 膜は N112 に比べ重量当たり 4 倍以上の酸基密度（プロトン濃度）を有して含水率も高く、図４に示すようにイオンチャンネルパスの連続性が高いと推測される。この結果、低湿での高い水拡散性・プロトン伝導性を示すと考えられる。

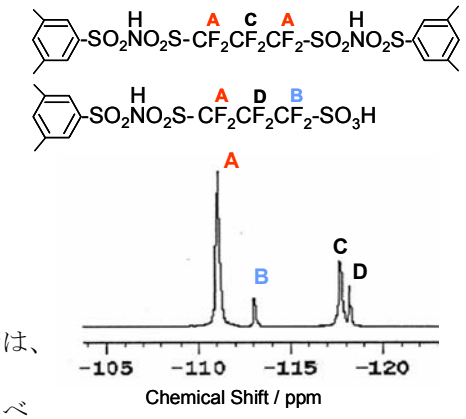


図２　INP の ^{19}F-NMR スペクトル

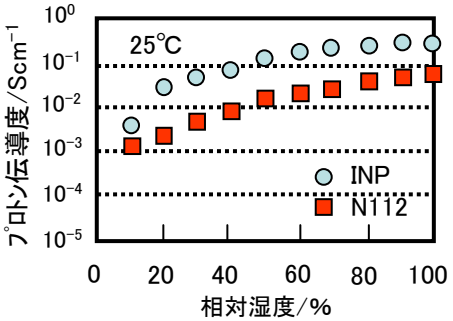


図３　相対湿度に対する伝導度

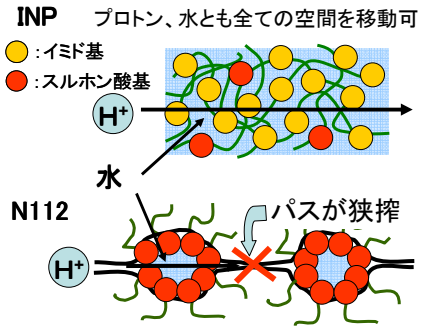


図４　低湿でのプロトン，水移動

3B19

イミドネットワークポリマ電解質複合膜の作製と物性評価

○ 北野直紀、津坂恭子、長谷川直樹、小岩井明彦、川角昌弥（豊田中研）

Preparation and Characterization of imide network polymer electrolyte composite membrane

Naoki Kitano, Kyoko Tsusaka, Naoki Hasegawa, Akihiko Koiwai,Masaya Kawasumi

(Toyota Central R&D Labs. Inc.)

１．目的

車載用燃料電池では、冷却システムの小型化、水管理システムの簡素化の観点から、高温で作動可能な電解質膜が求められている。しかし現在主に用いられているフッ素系電解質膜には、高温時の低含水状態でのプロトン伝導性や水透過性が低い問題がある。我々は強酸基であるスルホンイミド基で架橋することで、水不溶性と高酸基密度とを両立したイミドネットワークポリマ（INP）を創製した。本報告では、機械的特性向上を狙い、多孔膜基材と複合膜化した INP 複合膜の特性について報告する。

２．実験

INP 電解質の原料モノマ溶液に多孔膜基材（(DSMS　Solupor　製 5P09B）を浸漬し、塩基により架橋反応させることで複合膜を作製した。プロトン化し、得られた INP 複合膜の伝導度と水透過性を測定した。水透過性は小型 FC セルに INP 複合膜を組み付け、高湿／低湿極の間で 10%の相対湿度差をつけ、各極の出入口のガスの湿度を鏡面式露点計を用いて測定した。

３．結果および考察

図 1 に INP 電解質構造、複合膜の断面 SEM 像と膜外観を示す。INP 複合膜に目立ったボイドは見られず、多孔膜中に電解質が良好に充填された。INP 複合膜の 80℃での垂直方向の伝導度と、水透過性とを図 2、3 に示す。INP 複合膜の伝導度と水透過性は、Nafion 膜に比べて、全ての加湿条件で高い値を示した。その傾向は特に低湿度で顕著で、RH20% では INP 複合膜の伝導度は Nafion 膜の 2.3 倍、水透過性は 3.3 倍の値を示した。INP 電解質が有する高い低湿特性を維持した INP 複合膜が得られた。

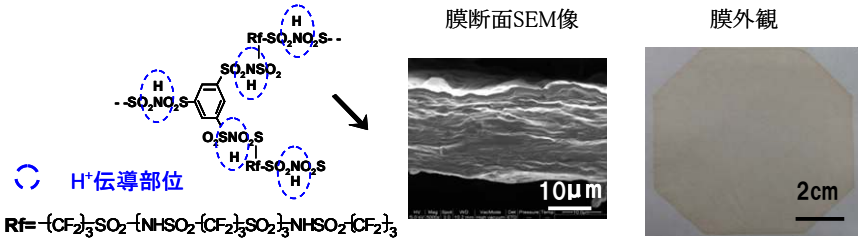


図 1　INP 電解質構造と INP 複合膜断面と膜外観

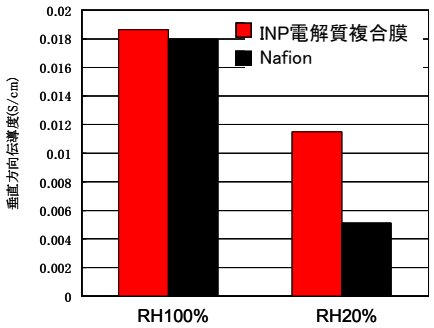


図 2　垂直方向伝導度@80℃

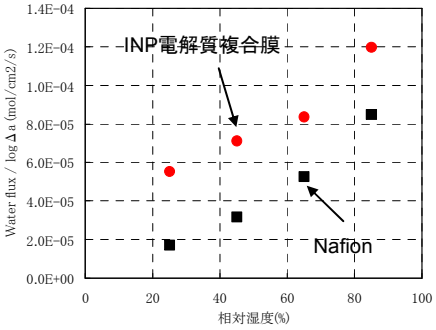


図 3　垂直方向水透過性@80℃

3B20

PEFC カソード側 GDL 内撥水剤分布が発電性能に及ぼす影響評価

○岩村　拓哉[1]，伊藤　博[2]，許　允[3]，石田　政義[3]，染矢　聡[2]，宗像　鉄雄[2]（東大[1]，産総研[2]，筑波大[3]）

Evaluation of Polytetrafluoroethylene Distribution in PEFC Cathode Side Gas Diffusion Layer
Takuya Iwamura,[1] Hiroshi Ito,[2] Yun Ho,[3] Masayoshi Ishida,[3] Satoshi Someya,[2] and Tetsuo Munakata,[2]
(Univ. of Tokyo,[1] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST),[2] Univ. of Tsukuba,[3])

1．緒言

固体高分子形燃料電池(PEFC)は，カソード側の還元反応による生成水が電極面あるいはガス拡散層(GDL)に滞留することでフラッディングを発生させ，発電性能の著しい低下を招く．これを抑制するため，一般的には撥水性に優れる四フッ化エチレン(PTFE)を GDL 内に添加する．Ito et al.[1)]は撥水剤添加処理過程の圧力条件が撥水剤の GDL 断面方向分布に影響を及ぼすことを示唆した．

本研究では PTFE 添加過程の圧力条件が異なる GDL を作製し，材料特性の一つである接触角の測定および PEFC 運転時のガス加湿条件を変化させた発電性能試験を行い，これらと走査型電子顕微鏡(SEM)・エネルギー分散型 X 線分析(EDS)により測定した GDL 断面方向 PTFE 分布との関係を明らかにした．また，PTFE 分布が異なる GDL にカーボン粉末と PTFE を主体とする微多孔質層(MPL)を応用した際の影響についても検討を加えた．

2．供試 GDL および実験条件

供試拡散層には Carbon Paper, TGP-H-090 (Toray 製 以下 CT)を用いた．PTFE を添加しない GDL (BA：bare)と約 5wt.%添加した GDL に大別し，後者では PTFE の分散媒乾燥過程における圧力条件を変化させ，大気圧乾燥(AD：Air-drying)と真空乾燥(VD：Vacuum-drying)の 2 条件で作製した．併せて，これら 2 種類の GDL に同じ組成を持つ MPL を塗布したサンプル(with MPL)も作製し，カソード側 GDL に適用した．

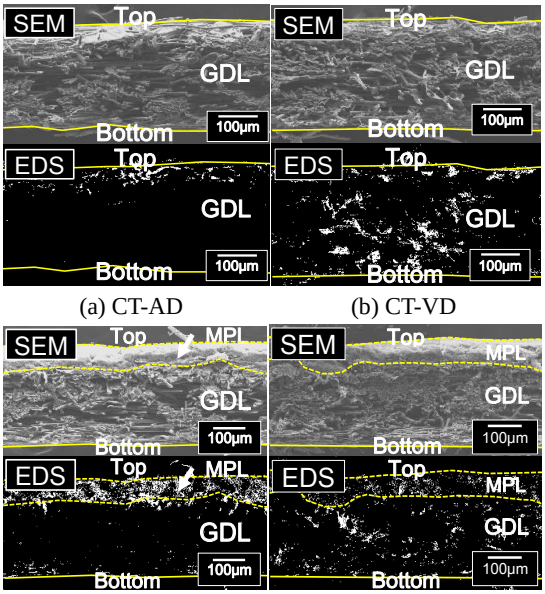
実験条件として電極面積 1[cm^2]の CCM を使用し，反応ガスは純水素および合成空気(O2：21%)を両極ともに流量 500[mL/min]で供給した．セル温度は 70°C にて固定し，反応ガスの加湿温度を 65°C から 80°C まで 5°C 刻みに上昇させ，ガス相対湿度(RH)を 80~152%の範囲で変化させた．

3．実験結果および考察

Fig. 1(a)~(d)には CT-AD，CT-VD および MPL 付き GDL の SEM・EDS 画像を示す．PTFE 分散溶液を大気圧下で乾燥させると Fig.1(a)の EDS 画像において白く表示される PTFE が GDL 表面付近で局所的な分布となり，真空減圧下だと Fig.1(b)に示すよう GDL 断面方向に均一な撥水剤分布となる．Fig.1(c)(d)では MPL 中の PTFE が GDL 表面に表れることがわかる．

Fig.2 に示す GDL 表面における接触角の測定では CT-AD, CT-VD の順で高い接触角を示し，PTFE 添加により接触角が増加する傾向ある．特に Fig.1(a)にて CT-AD の PTFE 分布は GDL 表面付近に集中したため，最も高い接触角を示したといえる．また MPL 付き GDL は，カーボン粉末が持つ親水性の影響で比較的低い接触角にて均一化したものと考えられる．

Fig.3 は実験結果の一例として，ガス加湿温度 70°C(RH 100%)における *i-V* 性能を示す．CT-AD と比較して CT-VD は高い電流密度を示した．これは GDL 断面方向で均一に PTFE が分布したため，GDL 全体で排水性能を向上させたことでフル加湿条件下においても運転領域を拡大させたものと考えられる．さらに MPL 付き GDL は PTFE 処理のみを施した場合と比較して CT-VD，CT-AD の順番で高電流密度側へシフトする傾向を示した．特に CT-VD は測定限界である 2[A/cm^2]を上回った．



(a) CT-AD　(b) CT-VD

(c) CT-AD with MPL　(d) CT-VD with MPL

Fig.1　SEM image and EDS map of fluorine.

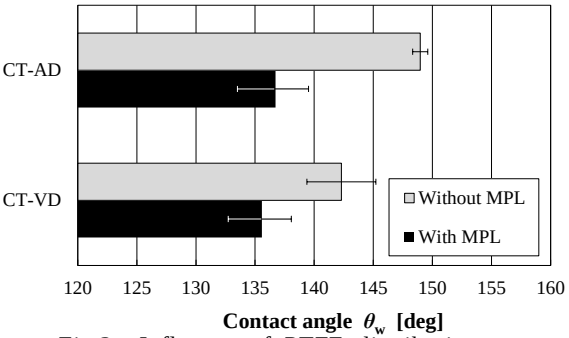


Fig.2　Influence of PTFE distribution on water contact angle.

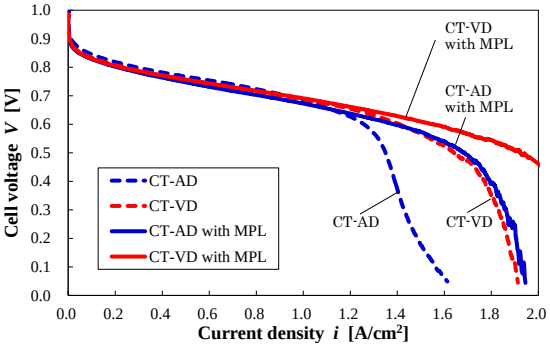


Fig.3　Influence of PTFE distribution on *i-V* performance.(Fuel 70°C, RH 100%)

(1) H. Ito et al., *J. Power Sources*, 248, 822 (2014).

3B21

脂肪族側鎖を有するブロック系電解質材料のカソード触媒層への応用(II)
-触媒層内の酸素輸送性評価-

○秋月 健[1,2], 大間 敦史[2], 松浦 豊聡[1], 藤田 正博[1], 竹岡 裕子[1], 陸川 政弘[1]（上智大[1], 日産自動車[2]）
Applications of block copolymers having aliphatic side chains to cathode ionomer (II) –Evaluation of oxygen transport-
Ken Akizuki,[1,2] Atsushi Ohma,[2] Toyoaki Matsuura,[1] Masahiro-Yoshizawa-Fujita,[1]
Yuko Takeoka,[1] and Masahiro Rikukawa[1] (Sophia Univ.[1], Nissan Motor Co. Ltd.)

1. 目的

固体高分子形燃料電池の高性能化には、膜電極接合体(MEA)に用いる触媒層の酸素還元反応活性や物質輸送性の向上が求められている。触媒層中のアイオノマーはプロトン輸送を担う一方で、酸素輸送の阻害因子であり、酸素輸送性の向上に向けた分子設計指針が望まれる。これまでに脂肪族側鎖を有するブロック系電解質材料は、電解質膜において Nafion®と同等の酸素透過性を示すことを報告しており、カソード触媒層への応用は興味深い。本研究では、これら電解質材料をカソード触媒層のアイオノマーに適応し、高加湿条件下での発電性能に与える影響を検証した。

2. 実験

1) MEA の作製　図 1 に示すポリフェニレン系ジブロックポリマー(SBuH)、及び Nafion®をアイオノマーとして用いた触媒インクをそれぞれ調整し、Nafion®NR211 膜にスプレー塗布することでカソード触媒層を作製した（表）。アノード触媒層とガス拡散層は同一のものを用いて各 MEA を作製した。2) MEA の評価　カソードの酸素濃度が異なる条件下での発電試験を行い、酸素輸送性を評価した。3) カソード触媒層の構造分析　作製したカソード触媒層の水銀ポロシメトリー計測を行い、SBuH が触媒層の空孔構造に与える影響を調査した。

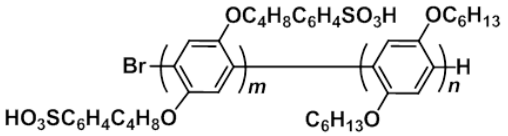


Fig. 1　Structure of SBuH.

Table　Specification of cathode catalyst layer.

	IEC (meq g^{-1})	*I/C*	Pt loading (mg cm^{-2})
SBuH	2.5	0.45	0.14
Nafion®	1.0	0.90	0.15

3. 結果および考察

図 2 に酸素濃度の異なる条件下の発電性能評価の結果を示す。SBuH をカソード触媒層に用いた MEA は、高電流密度下において Nafion®を用いた MEA と同等の性能を示した。一方、低電流密度下における発電性能は、Nafion®を用いた MEA に比べ低下した。図 3 に各触媒層の水銀ポロシメトリー計測の結果を示す。SBuH を用いた触媒層は、Nafion®を用いた触媒層と同程度の空孔径分布や容積を示した。触媒層の厚みはいずれも十数μm であることから、両者の触媒層構造はサブミクロン以上のスケールにおいて同等と考えられる。SBuH を用いた MEA が高電流密度下において Nafion®と同等な性能を示す要因は、SBuH 材料の酸素透過性あるいは SBuH による触媒層表面の親疎水性への影響と考えられる。

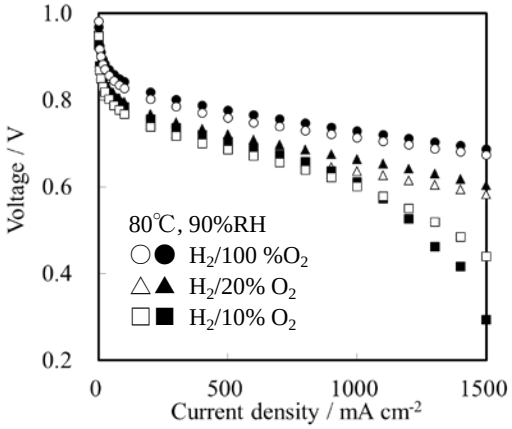


Fig. 2　I-V curves of MEAs composed of SBuH (open) and Nafion® (solid) as cathode ionomers.

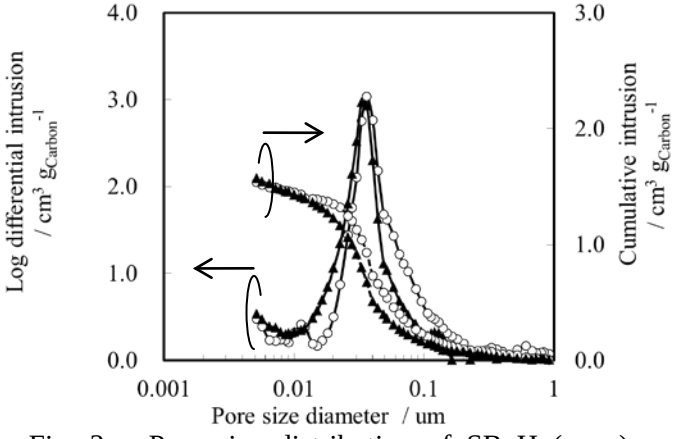


Fig. 3　Pore size distribution of SBuH (open) and Nafion® (solid) catalyst layers.

3B22

PEFC の高温耐久性試験における触媒層構造変化の検討

○北村晶彦[1]，南田靖人[1]，野田志云[1,2]，林　灯[2,3,4]，佐々木一成[1,2,3,4]
（九州大 工[1]，水素ｾﾝﾀｰ[2]，ｶｰﾎﾞﾝﾆｭｰﾄﾗﾙ･ｴﾈﾙｷﾞｰ国際研究所[3]，次世代燃料電池産学連携研究ｾﾝﾀｰ[4]）

Investigating structural changes of catalyst layers in PEFC on the durability test at higher temperature
Masahiko Kitamura,[1] Yasuto Minamida,[1] Zhiyun Noda,[1,2] Akari Hayashi,[2,3,4] and Kazunari Sasaki[1,2,3,4] (Kyushu Univ. Faculty of Engineering[1], International Research Center for Hydrogen Energy[2], WPI-I2CNER[3], NEXT-FC[4])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は，燃料電池自動車の市販が開始され，本格的な普及が期待される電池デバイスである．今後の自動車用 PEFC の研究ターゲットの一つとしては，反応過電圧の低減に向けた作動温度の高温化が挙げられている．NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2008[1] に示されるように，最終的には 120 ºC 程度までの高温化が望まれる．一方，100 ºC 以上の作動温度条件下では，通常高加湿条件を保持できないため，現状の Nafion®が使用できないことから，その発電特性や耐久性についての報告例がほとんどないのが現状である．そこで本研究では，高温化での触媒劣化における課題を抽出する目的で，作動温度 105 ºC，加湿度 57%の高温低加湿運転下で，MEA の耐久性の評価を行い，触媒層の構造変化について詳細に検討した．

２．実験

MEA については田中貴金属製の標準触媒（TEC10E50E）と Nafion®からなる一般的なものを作製した．耐久性に関しては，FCCJ が推奨するプロトコル[2] を用いて評価した．作動温度と加湿度の条件は 80 ºC-RH100%，105 ºC-RH57%と 80 ºC-RH57%の 3 パターンとし，これらのパラメータが MEA の耐久性に及ぼす影響について，IV 特性やカソード触媒層を FIB 加工した断面 SEM 画像をもとに評価した．

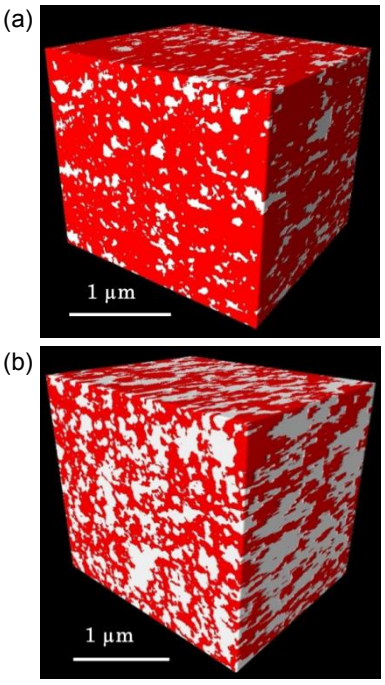


Fig. 1. 3D reconstructed images of the cathode layer (a) before and (b) after the 2000 potential cycle test at 105 °C-RH57%. Here, red and white portions indicate Pt / KB (+Nafion) and pores, respectively.

３．結果および考察

3 つの異なる条件下で，起動停止を模擬した耐久性試験（1.0 V ~ 1.5 V での電位サイクル試験）を行った．2000 サイクル耐久性試験前後の IV 性能を比較すると，105 ºC-RH57%の条件下で，最も劣化が促進されることが明らかになった．耐久性試験前後で，カソード触媒層断面の FIB 加工を行い，連続的に取得した FIB-SEM 画像を再構築することで，その構造を 3 次元的に評価した．105 ºC-RH57%の条件下における耐久性試験前後の構造変化を Fig. 1 に示している．2000 サイクル後では，細孔割合の増加が顕著であることがわかった．これは，高温で促進されたとカーボン酸化に由来する構造変化であると考えられる．他の 2 つの条件下でも同様の評価を行い，3 次元再構築画像から細孔体積を定量的に解析した．異なる条件での細孔分布の変化から，劣化度の相違について検討した結果について報告する．

(1) NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2008，www.nedo.go.jp/content/100079666.pdf
(2) 燃料電池実用化推進協議会（FCCJ），固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案，平成 23 年 1 月

3B23

MEA 型 ATR-FTIR セルを用いた Nafion-Pt/C 触媒界面構造の解析

○原　正則[1]，國松敬二[1]，内田裕之[2]，渡辺政廣[1]
（山梨大燃料電池ナノ材料研究センター[1]，クリーンエネルギー研究センター[2]）

Analysis of the structure of Nafion−Pt/C interface by use of MEA type ATR-FTIR cell

Masanori Hara,[1] Keiji Kunimatsu,[1] Hiroyuki Uchida,[2] and Masahiro Watanabe[1]
(Fuel Cell Nanomaterials Center,[1] Clean Energy Research Center,[2] University of Yamanashi)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)の高性能化には，触媒活性に大きな影響を与える高分子電解質 / 電極触媒の界面構造および吸着種の電位による変化を明らかにすることが重要である．本研究室ではこれまで MEA 型 ATR-FTIR セルを用いて室温における Nafion / Pt 電極界面での反応挙動の解析を行い，電極上での水分子や酸素種，Nafion の吸着挙動について報告している[1,2]．本研究では，燃料電池の実作動条件における Pt 電極上での反応挙動を解明するために，MEA を模擬した ATR-FTIR セルを用い，Nafion 被覆 Pt/C 触媒担持電極上において電極への吸着種（水および Nafion）の電位応答挙動の subtractively normalized interfacial Fourier transform infrared reflection spectroscopy (SNIFTIRS)測定を行った．

２．実験

Si 板に化学めっきした Au 薄膜電極上に 10 μg-Pt cm^{-2} の担持量で Pt/C 触媒を高分散した後、Nafion（膜厚：0.0125 μm）で被覆して試験極とした．対極には 50wt% Pt/C と Nafion バインダーを混合したスラリーを塗布した GDE を用い，参照極には RHE を用いた．MEA 型 ATR-FTIR セルは GDE と試験極間に電解質膜（NRE211）を挟み込み、試験極の背面（Si 面）に ZnSe 製 ATR プリズムを配置し，赤外光を 70°で入射する構成となっている．60 ℃，100% RH N_2 雰囲気，0.1 ~ 1.0 V の電位でスペクトルの測定を行い、0.1 V を参照スペクトルとして SNIFTIR スペクトルを取得した．

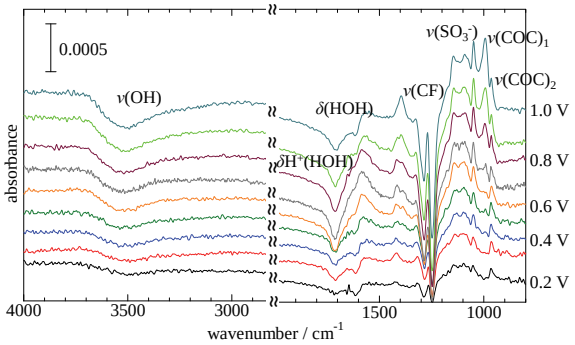


Fig. 1 SNIFTIR spectra observed on Pt / C supported on Au film electrode at various potential between 0.2 and 1.0 V at 60 ºC under 100% RH N_2 condition.

３．結果および考察

Nafion-Pt/C 上で得られた SNIFTIR スペクトルを Fig. 1 に示す．3000 ~ 3700 cm^{-1} および 1550 ~ 2000 cm^{-1} のバンドはそれぞれ OH 伸縮振動 ν(OH)および HOH 変角振動 δ(HOH)に帰属される．また，δ(HOH)は水和プロトン（1710 cm^{-1}）および Pt 上の吸着水（1610 cm^{-1}）の成分からなると考えられる[1,2]．1100 ~ 1300 cm^{-1}，1050 cm^{-1}，990 cm^{-1}，および 960 cm^{-1} のバンドはそれぞれ Nafion の C-F 伸縮 ν(CF)，スルホン酸基の伸縮 $\nu(SO_3^-)$，および側鎖中の 2 つ（主鎖側およびスルホン酸基側）のエーテル基の伸縮振動 $\nu(COC)_1$，$\nu(COC)_2$ に帰属できた．

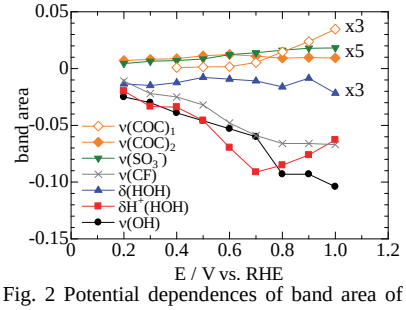


Fig. 2 Potential dependences of band area of ν(OH), δ(HOH), ν(CF), ν(COC), and $\nu(SO_3^-)$ at 60 ºC under 100% RH N_2 condition.

各バンドの積分強度の電位依存性を Fig. 2 に示す．電位が高電位になるに従い ν(OH)および δH^+(HOH)の強度が減少し，$\nu(SO_3^-)$および ν(COC)のバンドの強度が増加することから，高電位では電極表面上に Nafion の SO_3^-が特異吸着し，電極上に吸着していた水分子や水和した H^+が脱離すると考えられる．また、$\nu(COC)_1$ の増加が $\nu(COC)_2$ より高電位側で観察されることから，スルホン酸基が Pt 表面に吸着後に Nafion 主鎖の吸着が進むと考えられる．室温における測定結果[2]と比較すると，60 ℃では Nafion に由来するバンド強度の変化が大きく観察されることから高温においては Nafion の吸着・脱離が起き易いと考えられる．さらに、O_2 雰囲気での測定では、水分子に由来するバンド強度の変化が N_2 雰囲気より増加することも分かった．本研究は NEDO，HiPer-FC プロジェクトにより行われた．

(1) K. Kunimatsu, T. Yoda, D. A. Tryk, H. Uchida, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 621 (2010).
(2) H. Hanawa, K. Kunimatsu, M. Watanabe, and H. Uchida, *J. Phys. Chem. C* **116**, 21401 (2012).

3B24

希土類酸化物添加 Pt 電極触媒におけるアンモニア酸化挙動

○片山祐，岡西岳太，室山広樹，松井敏明，江口浩一（京大院工）

Electro-oxidation behavior of ammonia over rare earth oxide modified platinum catalysts

Yu Katayama, Takeou Okanishi, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui, Koichi Eguchi (Kyoto Univ.)

１．目的

発電時に二酸化炭素の排出がなく、製造、運搬方法も確立されている NH_3 は燃料電池の新たな燃料種として注目されている。これまでの検討の結果、Pt 電極でのアンモニア酸化反応活性向上には、被毒種である N 吸着種(N_{ad})の吸着抑制、および活性種である OH 吸着種(OH_{ad})の吸着促進が重要であると予想された[1]。

そこで本研究では、OH_{ad} の吸着促進を狙った新規電極触媒を開発し、NH_3 酸化活性の向上とその機構の解明を目的とした。具体的には、種々の希土類酸化物に着目し、Pt への添加効果を電気化学的手法、分光学的手法を用いて検討した。

２．実験

作用極として用いた CeO_2 添加 Pt ディスク電極は、超音波分散させた CeO_2 にアニオン伝導アイオノマー(トクヤマ製 AS–4)を加えた分散液を、Pt ディスク電極上に滴下、乾燥させることで作製した。電解質には 1 M KOH 溶液を用い、燃料種として NH_3 を 0.1 M となるよう加えた溶液で測定を行った。対極には Pt 線、参照極には可逆水素電極(RHE)を用いた。*In situ* ATR-IR 測定は Pt 薄膜電極または CeO_2 添加 Pt 薄膜電極を作用極、Pt 線を対極、Ag/AgCl 電極を参照極とし(結果は *vs.* RHE 表記)、電解質には 1 M KOH を用いた。IR の参照スペクトルには、各ブランク溶液における+0.05 V のものを使用した。

３．結果および考察

Figure 1 に 1 M KOH–0.1 M NH_3 中における各電極触媒のボルタモグラムを示す。得られる酸化電流値に大きな変化が認められ、CeO_2 添加による NH_3 酸化活性向上効果が確認できる。

種々の検討から、この NH_3 酸化活性の向上は OH_{ad} の供給促進によると予想された。そこで、*in situ* ATR-IR 測定により OH_{ad} の吸着挙動の観察を試みた。Figure 2 には OH_{ad} 由来と考えられる 1610 cm^{-1} 付近の吸収強度の電位依存性を、Pt 薄膜電極、CeO_2 添加 Pt 薄膜電極それぞれについて算出した結果を示す。まず、Pt 薄膜電極の OH 吸着挙動は、ボルタモグラムから予測される吸着挙動とよく一致していることが分かる(Fig . 2(a))。一方、CeO_2 添加 Pt 薄膜電極では、特に卑の電位掃引時にその挙動が大きく異なっており、CeO_2 添加による OH 吸着挙動の変化が確認できる。これらの結果から、CeO_2 添加による OH 吸着挙動の変化が NH_3 酸化活性に影響を与えていることが示唆された。

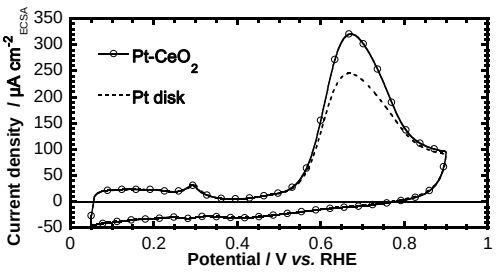


Fig. 1 Cyclic voltammograms of Pt disk and modified Pt disk electrodes in 1 M KOH–0.1 M NH_3 at 25ºC with a scanning rate of 20 mV s^{-1}.

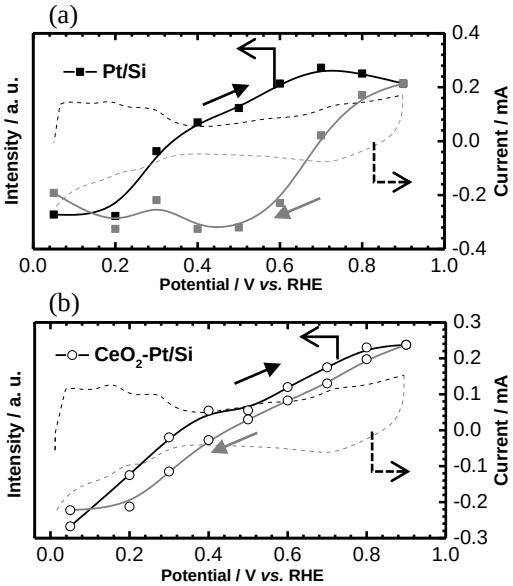


Fig. 2 Potential dependency of the band intensity at 1610 cm^{-1} for (a) Pt/Si prism and (b) CeO_2 modified Pt/Si prism in 1 M KOH. Data were taken from time-resolved IR spectra acquired simultaneously with the CV shown in broken line.

４．謝辞

本研究は総合科学技術・イノベーション会議の SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)「エネルギーキャリア」(管理法人:JST)によって実施された。

[1] A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, T. Vegge, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2304 (2008).

3B25

全固体アルカリ燃料電池カソード用極低白金合金ナノ粒子触媒の開発

○山田 祐介[1]、田巻 孝敬[1,2,3]、黒木 秀記[3,1]、山口 猛央[1,2,3] （東京工業大学[1], JST-CREST[2], KAST[3]）

Extremely low-platinum alloy nanoparticle catalyst for oxygen reduction reaction in Solid-state alkaline fuel cell (SAFC)

Yusuke Yamada,[1] Takanori Tamaki, [1, 2, 3] Hidenori Kuroki, [3,1] and Takeo Yamaguchi[1, 2, 3]
(Tokyo Tech,[1] JST-CREST,[2] KAST[3])

１．目的

全固体アルカリ燃料電池(SAFC)は、白金以外の多様な金属を触媒とし、メタノールやアンモニア等の液体燃料を利用できるため、注目を集めている。しかし、現状の非白金触媒の活性は白金と比べて低く、また系統的な触媒開発が行われていない。酸系の固体高分子形燃料電池では、Ni, Co, Fe 等の卑金属と Pt との合金化による高活性化が報告されている[1]。アルカリ条件下において白金を極少量のみ含む極低白金合金触媒が高い酸素還元活性を示せば、白金使用量の大幅な低減が可能となり、低コスト化が期待できる。本研究では、アルカリ条件で作動する極低白金合金触媒の開発へ向けて、合金ナノ粒子触媒を合成し、電気化学活性を評価した。酸処理により、アルカリでは安定な卑金属を溶出させて白金を露出させることにより活性の向上を図った。

２．実験

Ni と Pt の合金を、モル比で Ni/Pt = 3, 7, 15 ($PtNi_3$, $PtNi_7$, $PtNi_{15}$) と組成を変えて合成した。合成は、Carbon black と金属前駆体を混合し、800°C で 2 時間水素還元により行った。その後、0.1M $HClO_4$ 水溶液に入れ、1 時間撹拌することにより、酸処理を行った。得られた触媒を ICP、TEM、XRD により評価した。次に触媒インクを塗布した回転ディスク(RDE)電極を用いて、アルカリ溶液中で、窒素雰囲気下でサイクリックボルタンメトリー(CV)、酸素雰囲気下でリニアスイープボルタンメトリー(LSV)をそれぞれ行った。測定は、0.1 M NaOH 溶液中、掃引速度 20 mV/s、室温で行った。また、酸処理前後の EDX ラインマッピングにより、触媒粒子の金属組成分布を調べた。

３．結果および考察

XRD 測定の結果より、$PtNi_3$ では Ni 由来のピークも確認されたが、$PtNi_7$, $PtNi_{15}$ では主に合金由来のピークが得られた。また、TEM 画像より、数 nm の金属粒子が高分散に Carbon black 上に担持されていることを確認した。

酸処理後の触媒の RDE 測定の結果を Fig.1(a)に示す。比較として、田中貴金属社製 TKK-Pt/C (白金担持率 45.8%)の結果も示す。得られた分極曲線より、金属重量・白金重量あたりの質量活性を算出した。Fig.1(b)に白金重量あたりの質量活性を示す。いずれの PtNi 触媒においても、酸処理により酸素還元反応(ORR)活性が増加することが示された。白金重量あたりの質量活性は、TKK-Pt/C より高い値を示した。特に $PtNi_7$ は、4.1×10^3 mA/mg-Pt と 2.9 倍高い ORR 活性を示した。$PtNi_3$ は全金属重量あたりの質量活性においても、1.5×10^3 mA/mg-metal と TKK-Pt/C と同程度の値を示した。また、酸処理前後の EDX ラインマッピングの比較より、酸処理によって粒子表面の卑金属が溶解し、白金が表面に露出していることが示された。酸処理による活性向上は表面近傍の白金露出が要因であると考えられる。

以上の結果から、SAFC の酸素還元触媒における低白金化の可能性が示された。

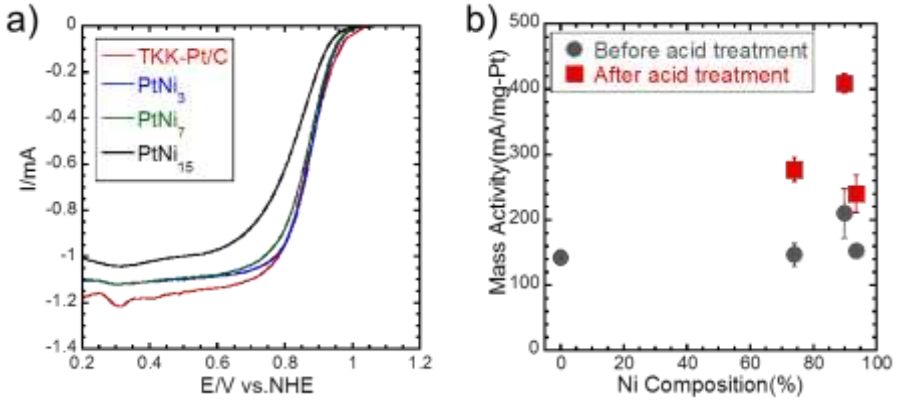


Fig. 1 (a) Polarization curves of TKK-Pt/C, $PtNi_3$, $PtNi_7$ and $PtNi_{15}$ after acid treatment in O_2 saturated 0.1 M NaOH at 1600 rpm.
(b) Mass Activity of TKK-Pt/C, $PtNi_3$, $PtNi_7$ and $PtNi_{15}$ catalysts.

(1) V. Stamenkovic, *et al.*, *Nature Materials*, **6**, 241-247, (2007).

3B26

全固体アルカリ燃料電池用膜-電極接合体における構造制御と発電特性の評価

○樋浦純矢[1]，大柴雄平[1,2]，山口猛央[1,2]（東工大[1]，JST・CREST[2]）

The Structural Control of Membrane Electrode Assembly for Solid-State Alkaline Fuel Cells

Junya Hiura,[1] Yuhei Oshiba,[1,2] and Takeo Yamaguchi[1,2] (Tokyo Tech.,[1] JST・CREST[2])

１．目的

全固体アルカリ燃料電池(SAFC)は、非白金触媒を利用可能であることから従来の燃料電池に代わる燃料電池として注目を集めている。しかし、現状では固体高分子形燃料電池(PEFC)に比べて発電性能が低い。その主な原因として Anode 触媒層でのフラッディングが挙げられ[1]、その解決には膜-電極接合体(MEA)の構造をフラッディングが起こりにくいように制御する必要がある。

そこで、本研究では触媒層の構造と MEA におけるアニオン交換膜の膜厚に着目し発電性能の向上を目指す。Anode 触媒層中の白金担持量、Ionomer 導入量やアニオン交換膜の薄膜化が発電性能に与える影響について検討を行った。

２．実験

アニオン交換膜として、ポリエチレン多孔質基材に(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride (VBTAC)を架橋重合充填した細孔フィリング膜(VBTAC 膜)を用いた。VBTAC 膜は 5μm と 25μm の膜厚を有するものを作製し、触媒層の作製にはデカール法を用いた。触媒には白金担持カーボン(Pt/C 触媒)を用い、Cathode には 45.8wt%、Anode には 9.9wt%の Pt/C 触媒を用いた。Ionomer として Poly(vinylbenzyl chloride)(p-VBC)、4 級化剤として Trimethylamine(TMA)を用いた。以上を用いてアニオン交換膜の膜厚が異なる 2 種の MEA を作製し、5μm の VBTAC 薄膜を用いた MEA を 5μm_MEA、25μm の VBTAC 膜を用いた MEA を 25μm_MEA とした。これら MEA について、セル温度 60℃、燃料は Anode に 70% R.H.の H_2 ガス(100 mL/min)、Cathode に 95% R.H.の O_2 ガス(500 mL/min)で発電試験を行った。発電試験の他には AC インピーダンス測定及び、水の透過度を算出するためにセル出口の露点測定を行った。露点測定時の条件はセル温度 60℃、Anode に 20% R.H.、Cathode に 90% R.H.の N_2 ガス(200 mL/min)とした。

３．結果および考察

各 MEA に対して発電試験を行い、得られた IV 曲線を Figure 1.に示す。発電試験の結果を比較して、25μm_MEA に対して 5μm_MEA は全電流密度領域において大幅な性能の向上が見られた。そこで、この 2 つの MEA について AC インピーダンス測定によるセル抵抗の測定を行った。その結果、25μm_MEA ではセル抵抗が 62mΩ であったが、5μm_MEA では 44 mΩ に減少しており、薄膜を用いた 5μm_MEA では膜抵抗が減少していることが分かった。更に、セル出口の露点を測定することで水の透過度を算出したところ、25μm_MEA では 4.4×10^{-6} kmol/s m^2 kPa に対して、5μm_MEA では 1.1×10^{-5} kmol/s m^2 kPa と約 2.4 倍となった。

以上の測定結果より、薄膜化により電極間の水の移動が起こりやすくなったことが発電性能の大幅な向上に寄与していることを明らかにした。発表では、白金担持量や Ionomer 導入量になど触媒構造の影響と発電特性についても報告する。

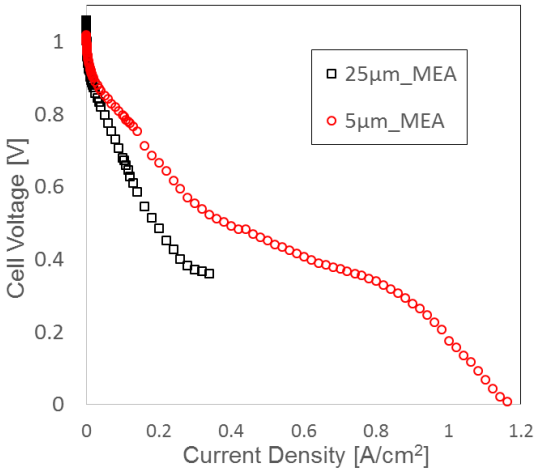


Figure 1. I-V performance of two kinds of MEAs

参考文献

(1) Han Zhang, Hidenori Ohashi, Takanri Tamaki, and Takeo Yamaguchi, *J Phys Chem C, 2012, 116 (14) 7650-7657*

C　会　場

第　1　日

1C02-1C32

1C02

SOFC におけるガス雰囲気が Ni シンタリングへ与える影響の理論的検討

○中尾和英[1]，石元孝佳[1,2]，古山通久[1,2]（九州大[1]，JST-CREST[2]）

Theoretical Study for the Effect of Gas Composition on Ni Sintering in SOFC Anode

Kazuhide Nakao,[1] Takayoshi Ishimoto,[1,2] and Michihisa Koyama[1,2] (Kyushu Univ.,[1] JST-CREST[2])

１．目的

SOFC 燃料極において Ni のシンタリングによる劣化は長期的な発電性能の劣化に関連し，その劣化挙動は水蒸気量の変化や硫化水素の混入といった燃料極内のガス雰囲気に影響されることが実験的に知られている[1,2]．しかし，ガス雰囲気影響を与えるメカニズムやどの程度影響を与えるのかは十分に明らかになっておらず，このことを理解することはシンタリングによる劣化を予測するために重要となると考えられる．このようなシンタリングへのガス雰囲気の影響を解析することは実験だけでは難しく，原子スケールでの解析が有効な手法であると考えられる．そこで本研究では，Ni の表面拡散に着目し，密度汎関数理論(DFT)計算を用いて表面に吸着した原子が Ni 表面拡散へ与える影響の解析を行った．

２．計算方法

本研究の全ての計算は VASP を用いて行った．交換相関汎関数には GGA-PBE を使用し，平面波のエネルギーカットオフは 400 eV に設定した．モデルには 3 層の Ni(111)面スラブモデルを使用し，底面は固定して計算を行った．k 点は 4×4×1 に設定し，表面吸着種として硫黄を考慮した．Ni の表面拡散係数Dは拡散種の形成エネルギーΔG_{form}と活性化障壁E_{diff}を用いて次のように表現できる．

$$D = D_0^{ad} \exp\left(-\frac{\Delta G_{form}+E_{diff}}{RT}\right)$$

ここでD_0^{ad}は拡散種自身の持つ拡散の前指数因子，Rは気体定数，Tは絶対温度である．活性化障壁は CI-NEB 法を用いた遷移状態探索により計算し，前指数因子は拡散の始状態と遷移状態での振動数解析によって得られた振動周波数を用いて算出した．拡散種の形成エネルギーは振動数解析に基づいてエンタルピー・エントロピーを計算することで，温度の影響を考慮する．

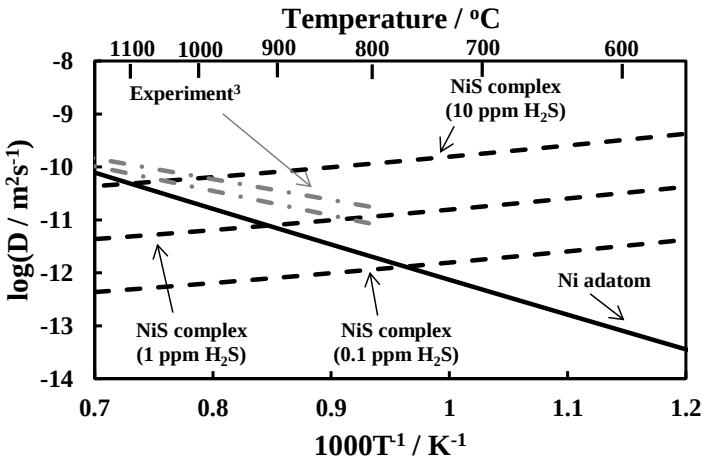


Fig. 1 Arrhenius plot of Ni surface diffusion coefficient mediated by Ni adatom and NiS complex depends on H_2S concentration and experimental values.

３．結果および考察

Fig. 1 に Ni アドアトムと吸着した硫黄原子と Ni アドアトムとが結合した NiS 複合体の 2 つを拡散種とした場合の Ni 表面拡散係数の Arrhenius プロットを真空中で測定された実験値[3]とともに示す．図から，Ni アドアトムによる Ni 表面拡散係数は実験値と 1 桁以内の差で比較的一致していることが分かる．また，NiS 複合体による Ni 表面拡散は見かけ上活性化エネルギーが負となる挙動を取っていることが分かる．これは NiS 複合体の形成エネルギーと拡散障壁の和が負となっているためであり，温度の低下と H_2S 濃度の上昇による NiS 複合体の形成エネルギーの低下によって表面拡散係数が増加する．より詳細な報告ついては当日行う．

謝辞

本研究の一部は日本学術振興会科研費特別研究員奨励費の助成を受けて行われました。関係各位に感謝いたします。

(1) Y.-H. Lee, H. Muruyama, T. Matsui, and K. Eguchi, *J. Power Sources*, **262**, 451 (2014).
(2) P. Lohsoontorn, D. J. L. Brett, and N. P. Brandon, *J. Power Sources*, **183**, 232 (2008).
(3) J. Blakely and H. Mykura, *Acta Metall.*, **9**, 23 (1961).

1C03

First-principles study of surface reactions near Ni-YSZ-Vacuum triple phase boundary of SOFC anode

Shixue Liu (PD),[1,2] Takayoshi Ishimoto,[1,2] and Michihisa Koyama[1,2] (Kyushu Univ.,[1] JST-CREST[2])

1. Objective

The oxidation reactions of fuel in solid oxide fuel cell (SOFC) anode are considered occurring at the Ni-YSZ-gas triple phase boundary (TPB). To understand the reaction mechanism on SOFC anode, simplified pattern electrodes have been experimentally tested [1] and theoretical simulated by kinetic modelling [2]. In the kinetic modelling, the parameters of elementary reactions on the Ni or YSZ surface can get from DFT calculation or fitting experimental catalytic performance. While the reactions at the TPB, usually named as charge transfer reactions, are more complex than surface reactions. A few DFT studies have focused on the TPB reactions [3-7]. In this work, we calculated the oxidation reactions on TPB together with the oxygen transfer process from YSZ bulk to Ni side.

2. Method

The Ni-YSZ model is shown in Fig. 1a. YSZ(111) slab with 3-layer Zr/Y and 6-layer O is used as substrate, and unit cell is (6x3). The total numbers of Zr, Y and O atoms are 36, 46, 8 and 104, according to the 8mol% yttria doped ZrO_2. The Ni prism model used in this work includes 36 atoms and is faced by two (111) and two (100) surfaces, as shown in Fig. 1a. The contact surfaces of the Ni prism and the YSZ slab are (100) for Ni and (111) for YSZ. The width of vacuum layer is set to 18.0 Å from the YSZ top surface to the next periodic bottom surface of YSZ slab.

The DFT calculations are performed by VASP 5.3.3. Exchange-correlation functional of PBE with the generalized gradient approximation is used with K-points of 1x1x1. The cutoff energy of plane wave is 400 eV. Spin polarized setting is used because of the ferromagnetism of nickel material. In the transition state (TS) calculations, the climbing-image nudged elastic band (CI-NEB) method is used to search the saddle points.

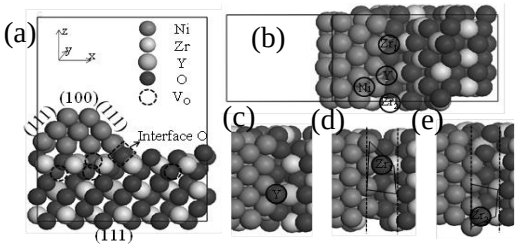


Fig. 1. The Ni-YSZ-Vacuum model with a Ni prism deposited on the YSZ slab. (a) Side view of the model, (b) view perpendicular the active (111) surface to show the TPB sites labeled as Y, Zr_1 and Zr_2, and local structure of O adsorbed on (c) Y TPB site, (d) Zr_1 TPB site and (e) Zr_2 TPB site.

3. Results and discussion

Fig. 2 shows the relative energy and transfer barrier along the designed oxygen transfer path. The first step of O from YSZ surface to the TPB site has the highest barrier about 2.72 eV, which is more than double of hydrogen oxidation barriers. The O diffusion on the YSZ(111) surface of the model, the second step, has barriers about 1.10 eV and 0.91 eV for forward and backward direction. The third step of bulk to surface has small barrier of 0.51 eV. The fourth step of oxygen from the TPB site to the Ni surface site has a small barrier of 0.46 eV. This value includes the surface diffusion barrier on the Ni surface. The high barrier of oxygen transfer indicates that the oxygen transfer process is quite important in the discussion of the multi-physics processes near TPB, for example in the kinetic modelling. Detailed oxidation reaction results will be shown in the conference.

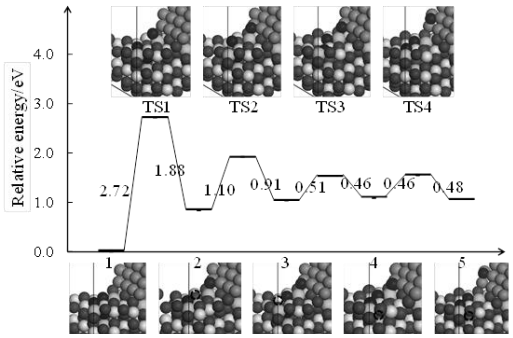


Fig. 2. Energy profile along the oxygen transfer path together with the corresponding structures.

(1) J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, T. Yamamura, *Solid State Ionics* **70/71**, 52 (1994).
(2) M. Vogler, A.Bieberle-Hütter, L. Gauckler, J. Warnatz, W. G. Bessler, *J. Electrochem. Soc.* **156**, B663 (2009).
(3) M. Shishkin, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. C.* **113**, 21667 (2009).
(4) M. Shishkin, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. C.* **114**, 11209 (2010).
(5) C. S. Cucinotta,; M. Bernasconi, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 206103 (2011).
(6) S. C. Ammal, A. Heyden, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2767 (2012).
(7) Z. Fu, M. Wang, P. X. Zuo, Z. Yang, R. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 8536 (2014).

1C04

スマート燃料電池社会実証：燃料電池を核にした「水素社会」具現化

○佐々木一成[1,2,3,4]、谷口俊輔[1,2]、白鳥祐介[1,2,3,4]、林灯[1,2,4]、大嶋敏宏[3]、
西原正道[4]、立川雄也[4]、大尾岳史[3]、川畑勉[3]、藤田美紀[2]、財津あゆみ[2,4]
（九州大学・1 次世代燃料電池産学連携研究センター（NEXT-FC）、2 水素エネルギー国際研究センター、
3 工学研究院、4 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所）

Smart Fuel Cell Demonstration Project: Towards realizing a fuel-cell-powered hydrogen society

K. Sasaki[1,2,3,4], S. Taniguchi[1,2], Y. Shiratori[1,2,3,4], A. Hayashi[1,2,4], T. Oshima[3],
M. Nishihara[4], Y. Tachikawa[4], T. Daio[3], T. Kawabata[3], M. Fujita[2], and A. Zaitsu[2,4]
(Kyushu University, [1]Next-Generation Fuel Cell Research Center (NEXT-FC),
[2]International Research Center for Hydrogen Energy, [3]Faculty of Engineering, [4]WPI-I2CNER)

多くの関係者の長年の努力が実を結んで、燃料電池・水素エネルギー技術の普及が始まろうとしている。改訂された「エネルギー基本計画」で水素が電気や熱と並ぶ二次エネルギーに位置付けられたとともに、国の戦略が「水素・燃料電池戦略ロードマップ」として明確化されたことは、諸外国にはない大きな進歩である。他方、燃料電池を本格的に社会に普及させるためには、未来社会の姿を一般市民の方々を含め、率先して広く社会に見せていくことが欠かせない。

次世代型の燃料電池を核にした未来のエネルギー社会実現を加速するための事業として、平成 26 年度に「スマート燃料電池社会実証」（内閣官房・内閣府所管「グリーンアジア国際戦略総合特区」、研究責任者：佐々木一成、単年度事業）が実施されている。未来社会を示す「実証実験キャンパス」と位置付けられる九州大学伊都キャンパスにおいて、将来の水素エネルギー社会の姿を今年度中に具現化する取り組みである。Fig. 1 に示すような、燃料電池の電気が普通に電力系統で使われ、水素を使った機器が普通に使われる社会が今年度中に実現できる。再生可能電力の接続保留問題などが表面化する中で、水電解を用いた「水素蓄エネ」が実現でき、また、「再エネ水素」で走る FCV での「ゼロエミッションモビリティー」の実現も可能となる。設置予定の SOFC をベースにした燃料電池システムをフル稼働させると、伊都キャンパス全体の電力の 5%程度を賄えることになる。これらは、普及度的には「水素・燃料電池戦略ロードマップ」で 2030 年頃の実現を目指す目標に相当するが、これを今年度中に伊都キャンパスで具現化することになる。講演では、本社会実証研究の進捗や最新成果について報告する。

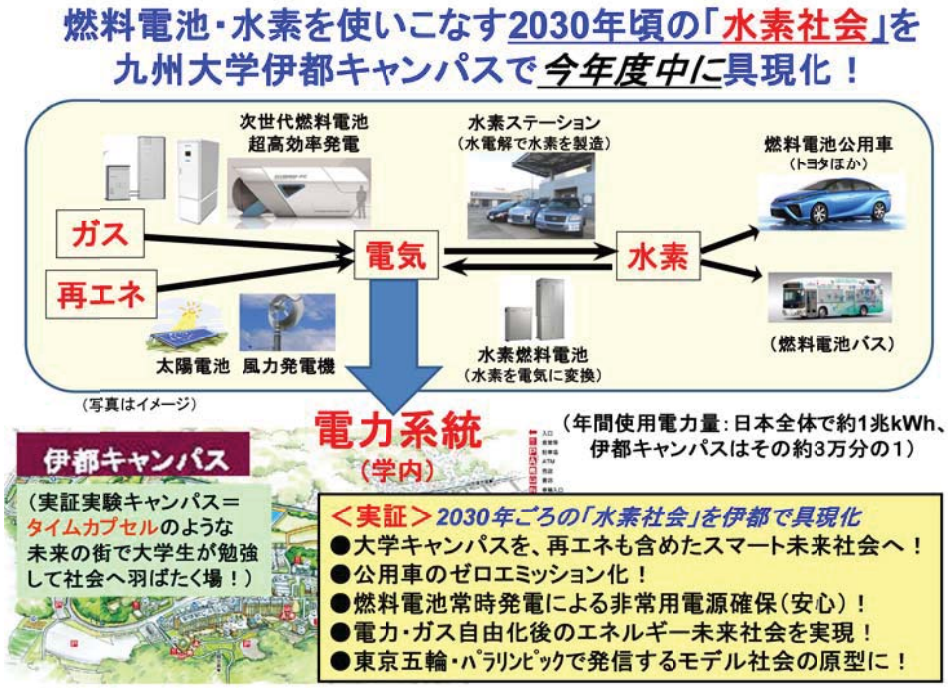


Fig. 1: “Hydrogen Energy Society” to be realized at Kyushu University Ito Campus

1C05

燃料多段供給型 SOFC システムの超高効率化に向けたシステムプロセス解析

○立川雄也[1]，松崎良雄[2]，波多江 徹[2]，谷口俊輔[3,5]，佐々木一成[1,3,4,5]
（九大 WPI-I^{2}CNER[1]，東京ガス[2]，九大水素センター[3]，九大工[4]，九大 NEXT-FC[5]）

Process Analysis on Multi-stage Fuel Supply SOFC System for Enhancing Energy Conversion Efficiency

Yuya Tachikawa,[1] Yoshio Matsuzaki,[1] Tohru Hatae,[1] Shunsuke Taniguchi, [1] and Kazunari Sasaki[2]
(Kyushu Univ. WPI-I^{2}CNER,[1] Tokyo Gas,[2] Kyushu Univ. Hydrogen Research Center,[3]
Kyushu Univ. Faculty of Eng.,[4] Kyushu Univ. NEXT-FC[5])

1．目的

定置型固体酸化物形燃料電池(SOFC)は将来の分散型発電の核となる技術の一つである．このシステムのさらなる高効率化は，今後の次世代エネルギー普及を見据えた分散型発電の重要性の高まりに伴って重要になると考えられる．SOFC での発電に利用される燃料の利用率は，耐久性の観点から現状 75~80%であるが，これを高く設定できれば，より電気を多く取り出せる．そこでスタックを 2 段に分け，後段に燃料を追加で供給する燃料多段供給型 SOFC[1] を新たに考案し，より高い燃料利用率で運転した場合のシステムプロセス最適化と熱収支解析を行うことで，システムの発電性能の超高効率化を目指す．

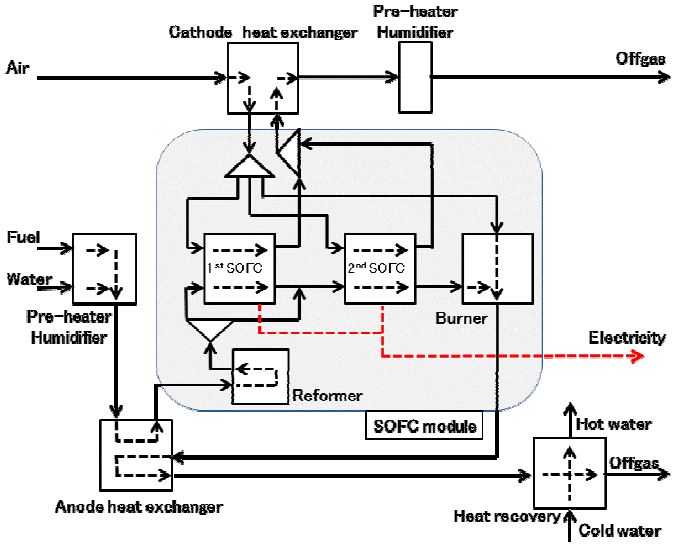


Fig. 1 Schematic drawing of multi-stage fuel supply SOFC system

2．実験

Fig.1 に本研究で検討する燃料多段供給型 SOFC のシステム概略図を示す．本システムにおける特長として，SOFC の発電部にあたるスタックを 2 分割し後段の入口に燃料を追加供給することで，前段で電気化学反応により生成した水蒸気をそのまま後段の水蒸気改質に利用することが可能となる．その結果，前段で供給する改質用の水蒸気量を少なく抑えることが可能となるため，より多くの燃料を電極の耐久性を保持したまま，運転することが可能となる．さらに水蒸気供給抑制に伴いシステム内の熱循環量を低く抑制することが可能であるため，燃料が持つエンタルピーをより多く電気に変換することができる．本解析のパラメータとして，前段と後段のサイズ比，燃料の追加供給量を検討し，それぞれの条件でシステムの熱自立や発電効率，熱回収効率がどのように変化するかを物質収支，熱収支に着目して評価した．解析にはプロセス解析ソフトウェア AspenPlus Version.7.3 を用いた．

3．結果および考察

プロセス解析の結果，燃料の多段供給により，前段への水蒸気供給量の削減が可能であり，その削減量は前段後段のサイズ比に関係している．しかし，水蒸気量の変化に伴うエンタルピー変化量の大部分は，電気としてではなく，熱として系の外に出力されていることが解析の結果，明らかになった．前段後段のサイズ比の影響に関する詳細な数値については当日併せて報告する．

謝辞

本研究は，独立行政法人科学技術振興機構の研究成果展開事業センター・オブ・イノベーション（COI）プログラムにより，助成を受けたものである．

参考文献

(1) 東京ガス，九州大学，燃料電池システム，特願 2014-235053 (2014).

1C06

セル高効率化に向けた電極界面最適化の研究

○染川貴亮[1,2]，松崎良雄[1,2]，立川雄也[3]，谷口俊輔[2]，佐々木一成[2]
（東京ガス株式会社[1]，九州大学[2]，九州大学 WPI I2CNER[3]）

A Study on Electrode Interfacial Optimization for Higher Efficiency of SOFC Cells

Takaaki Somekawa[1,2], Yoshio Matsuzaki[1,2], Yuya Tachikawa[3], Shunsuke Taniguchi[2], and Kazunari Sasaki[2]
(Tokyo Gas Co., Ltd.,[1] Kyushu Univ.,[2] WPI I2CNER Kyushu Univ.[3])

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の最大の特長は、高効率運転が可能なことである。既に商用化されているSOFC システムの発電効率は、カタログスペックで 46.5%(LHV)[1] であり、更なる高効率化の可能性を有している。SOFC の高効率化のためには、様々なアプローチ方法があるが、高効率化の早期実現には、電池性能を決定する SOFC セルが有する課題を解決することが重要である。SOFC セルが有する課題の一つに、電解質・空気極側中間層部において、その構成元素が相互拡散することによって生じる、電解質・空気極側中間層材料の導電率低下が挙げられる[2]。本研究では、SOFC の更なる高効率化に向けて、最適な電極界面構造を実現することを目的とし、一般的に電解質材料として使用されているイットリア安定化ジルコニア(YSZ)と、空気極側中間層材料として多く使用されている各種セリア系材料(LnDC)と、その混合体について、導電率を測定した。また、YSZ・LnDC の拡散対を作製し、拡散挙動の解析を実施した。

２．実験

導電率測定用サンプルとして YSZ に対し、CeO_2 に異なる元素をドープした $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}$(LDC)、$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$(GDC)、$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$(YDC)、$Ce_{0.8}Yb_{0.2}O_{1.9}$ (YbDC)を、それぞれ、0 mol%、10 mol%、20 mol%、50 mol%、80 mol%、90 mol%、100 mol%混合した後十分撹拌した粉末をプレスし、1500℃で 10 h 焼成させた固溶緻密体を用いた。導電率は、空気中で 750～950℃の範囲で 4 端子法を用いて測定した。次に、拡散挙動を把握するために、1500℃10 h 焼成後の YSZ と LnDC において、接触面を鏡面研磨した拡散対を作製した。作製した拡散対を 1500℃10 h 焼成し、EPMA を用いて断面を観察することで、YSZ・LnDC の各元素の相互拡散挙動を分析した。

３．結果および考察

図 1 に、YSZ-LnDC 固溶緻密体のうち、一例として YSZ と GDC についての空気中における導電率測定結果を示す（750～950℃）。挙動については Tsoga らの研究[2]で示されたデータと整合する結果であった。YSZ に対し GDC の固溶濃度が 0 mol%から増加するに従い導電率が低下し、GDC が 50 mol%付近で最小の値を示した後、GDC の濃度が増加するに従い、再び導電率が上昇した。また、温度上昇と共に全体に導電率が上昇した。LnDC として LDC、YDC、YbDC を用いた場合についても傾向は同様であった。しかし、ドープ元素(Ln)により、固溶起因導電率低下の割合や温度依存性、拡散挙動に違いが存在した。詳細については当日報告する。

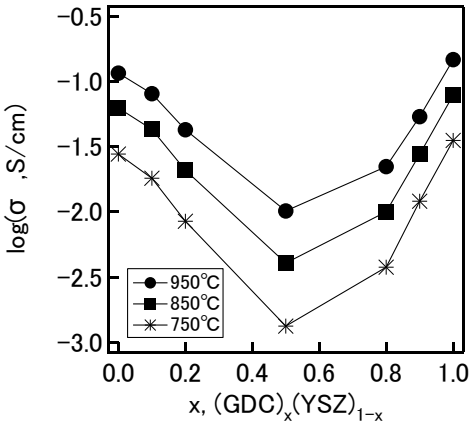


Fig.1. Dependence of total electrical conductivity as a function of x

参考文献

(1) アイシン精機ホームページ「ENE・FARM」,(http://www.aisin.co.jp/cogene/enefarm.html) (アクセス日：2015/2/5)
(2) A.Tsoga, A. Naoumidis, and D. Stover, *Soid State Ionics* **135**, 403 (2000).

謝辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構の研究成果展開事業センター・オブ・イノベーション（COI）プログラムにより、助成を受けたものである。

1C07

$Pr_2NiO_{4+\delta}$空気極特性およびセリア層との反応性

○千葉玲一，石井寛人，五老海伸行，七尾 祐基，菅野浩紀，折笠大樹（日本大学）

$Pr_2NiO_{4+\delta}$ cathode properties and phase compatibility with ceria interlayer

Reiichi Chiba, Hiroto Ishii, Nobuyuki Isami, Yuuki Nanao, Hiroki Sugeno, Daiki Orikasa (Nihon University)

１．目的

$Pr_2NiO_{4+\delta}$ などは、混合導電体であり、空気極材料として高い活性が期待できる[1]。また、Sr や Mn を含まない化合物ため高い Cr 被毒耐性を持つ可能性がある。これまで B サイトに Ni を持つ ABO_3型空気極である LNF と比較したところ、粒径が大きいにも拘わらず優れた特性を持つ事を明らかにした[2]。今回は微細化した $Pr_2NiO_{4+\delta}$ および $Pr_2NiO_{4+\delta}$空気極の特性、そして電解質との界面安定性について検討した。

２．実験

空気極材料となる $Pr_2NiO_{4+\delta}$, $La_2NiO_{4+\delta}$粉末を固相反応法(1300°C)により合成し、ボールミルにより微細化(約 1μm)した。セルは 8YSZ 基板に $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC)中間層をスピンコート法で塗布後、$Pr_2NiO_{4+\delta}$, $La_2NiO_{4+\delta}$ ペーストを塗布し 1100°C で 2 時間焼成し空気極とした。燃料極と参照極は白金ペーストを用いた。800℃にて三端子交流インピーダンス法により界面抵抗を測定した。各測定は直流通電(106mA/cm^2、354mA/cm^2)を停止後 30 分経過した後に行った。また、空気極と電解質（8YSZ または $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$)の粉末を(2:1 のモル比で)混合し 1100°C、2 時間で焼成後、粉末 X 線法により生成された相の同定を行う事で電解質材料との界面安定性を評価した。

３．結果および考察

Fig.1 に通電後に測定した空気極 $Pr_2NiO_{4+\delta}$, $La_2NiO_{4+\delta}$の交流インピーダンスプロットを示す。$Pr_2NiO_{4+\delta}$ 空気極は $La_2NiO_{4+\delta}$。空気極に比べ界面抵抗が小さく特性が優れていた。また SDC 中間層の無い空気極（$Pr_2NiO_{4+\delta}$ および $La_2NiO_{4+\delta}$いずれの場合も）の方が優れた特性を示した。この様に SDC は界面の安定性向上には全く寄与しない。

Fig.2 に $Pr_2NiO_{4+\delta}$と $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$(CGO)またはジルコニア(8YSZ)との混合物の焼成後の X 線回折パターンを示す。CGO と $Pr_2NiO_{4+\delta}$との組み合わせでは、蛍石相（$Ce(Pr)O_{2-\delta}$)と NiO 相のみとなっており、元の空気極の相は全く残っていない。これら空気極材料は 1100℃でもセリアと容易に反応するので、セリアとの界面は非常に不安定である事が分かった。一方、8YSZ との組み合わせでは、$Pr_2Zr_2O_7$ などが生成されたがペロブスカイト構造は残っており、ジルコニア電解質との界面は比較的安定である事が分かった。以上の結果より、SDC 中間層は空気極と接する界面において反応劣化し界面付近の空気極の破壊が起き、界面抵抗の上昇を招いたと考えられる。

参考文献

(1) J.C.Grenier, et al. *ECS Transactions, **Vol.57** (1), pp.1771-1779 (2013).*

(2) 草野裕貴、斎藤知大、千葉玲一、*2014 電気化学会第 81 回大会講演要旨集, p99(2014).*

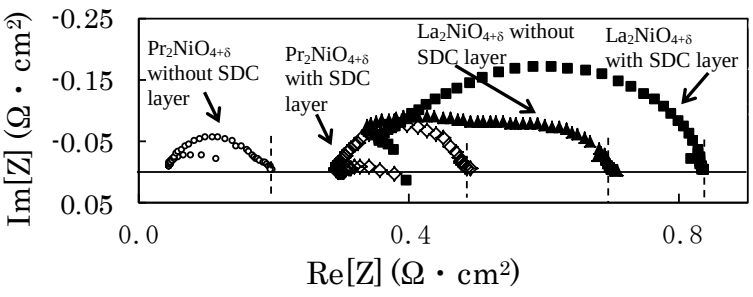


Fig.1. AC impedance plots for $Pr_2NiO_{4+\delta}$, $La_2NiO_{4+\delta}$ cathodes after 354mA/cm^2 current loading at 800°C.

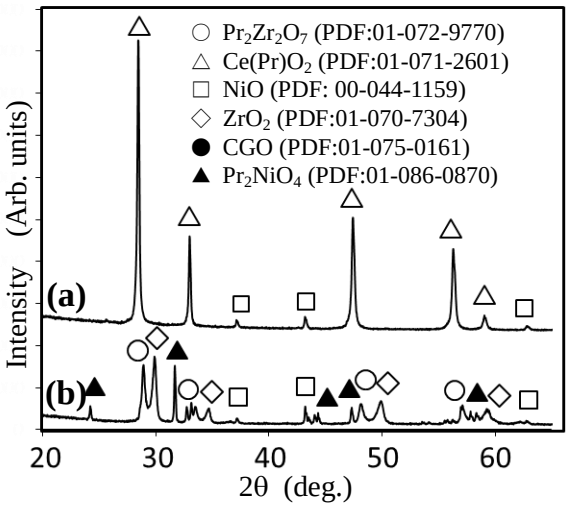


Fig.2. XRD patterns for the mixtures of **(a)** $Pr_2NiO_{4+\delta}$ and CGO powders, **(b)** $Pr_2NiO_{4+\delta}$ and 8YSZ powders. They were fired at 1100°C for two hours.

1C08

$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$緻密膜パターン電極を用いた酸素同位体交換による電極反応場の定量的評価

○藤巻義信[1]，中村崇司[1]，K. Develos-Bagarinao[2]，山地克彦[2]，八代圭司[1]，川田達也[1]，井口史匡[1]
湯上浩雄[1]，雨澤浩史[1]（[1]東北大，[2]産業技術総合研究所）

Quantitative analysis of electrochemically active area in a dense $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ patterned electrode by oxygen isotopic exchange

Y. Fujimaki[1], T. Nakamura[1], K. Develos-Bagarinao[2], K. Yamaji[2], K. Yashiro[1], T. Kawada[1]
F. Iguchi[1], H. Yugami[1], and K. Amezawa[1] ([1]Tohoku Univ., [2]AIST)

１．目的

SOFC 多孔質電極では、電極の微細構造や材料の物性に応じて、電極内の部位によって反応量が変化する。特に電極の表面反応係数および化学拡散係数は、実際に電極反応が進行する領域である電極反応場の広がりを支配する重要な因子と言われている。多孔質電極の高性能化・高信頼性化を達成するには、電極反応の分布を正しく評価し、反応場形成に及ぼす各因子の寄与を把握した上で、構造、材料を最適化することが求められる。本研究では、表面反応係数および化学拡散係数が電極反応場形成に及ぼす影響を解明することを目的として、電極反応場の定量的評価を行った。微細構造による影響を排除するため、柱状電極を模擬した緻密膜 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (LSC64)パターン電極を作製した。この電極を用いて、分極下で $^{16}O/^{18}O$ の同位体交換を行い、二次イオン質量分析(SIMS)測定により得られた ^{18}O の分布から、電極反応場を評価した。

２．実験

LSC64 緻密膜電極/$Gd_{0.9}Ce_{0.1}O_{1.95-\delta}$ 電解質間の一部に絶縁体 Al_2O_3 を挿入し、電極/電解質の接触面（ゲート部 1.5 μm）を間隔 300 μm の格子状に配置した LSC64 緻密膜パターン電極を作製した。この電極を温度 873 – 973 K、$^{16}O_2$ 分圧 1 – 10^{-1} bar、Cathodic 220 mV の条件下で 1 時間保持した。続けて、同一温度、分極条件下で、雰囲気を同一酸素分圧の $^{18}O_2$ に置換し、5 分間保持することで $^{16}O/^{18}O$ の同位体交換を行った。同位体交換後の試料に対して SIMS 測定を行い、LSC64 緻密膜パターン電極上の ^{16}O、^{18}O の分布を評価した。

３．結果および考察

973 K、$P(O_2)$ = 1 bar、Cathodic 220 mV の条件下で、5 分間の $^{16}O/^{18}O$ 同位体交換を行った試料における ^{18}O および ^{16}O の分布を、それぞれ図 1 (a)と(b)に示す。図 1 に示される通り、ゲート部近傍で ^{18}O の減少と ^{16}O の増加がみられた。これは、電極表面から取り込まれた ^{18}O がゲート部を通って電解質に拡散する一方で、電解質内の ^{16}O の一部が電極に拡散している様子を表している。同一試料の酸素同位体比の変化を、ゲート部中央からの距離に対してプロットした結果を図 2 に示す。図 2 には開回路状態の電極で得られた結果も合わせて示した。^{18}O の濃度比は、ゲート部から 20 μm 程度離れた位置からゲート部に近づくにつれて徐々に増加した後、ゲート部近傍約 5 μm で急激に減少した。開回路状態の結果には見られない、ゲート部近傍約 20 μm での ^{18}O の増加は、電極反応によってより多くの酸素が電極内部に取り込まれたためと考えられる。以上の結果から、LSC64 電極での反応が電極/気相の二相界面で進行する場合、用いた実験条件下における電極反応場は、電極/電解質界面近傍約 20 μm と見積もられた。

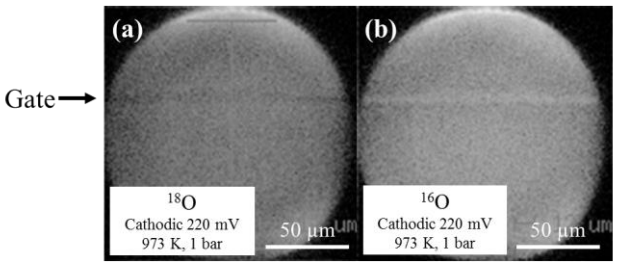


Fig. 1. Distribution of ^{18}O and ^{16}O in the dense $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ patterned electrode after annealing under cathodic polarization of 220 mV in $P(O_2)$ = 1 bar at 973 K.

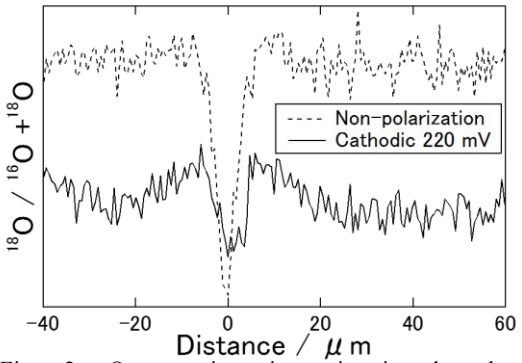


Fig. 2. Oxygen isotopic ratio in the dense $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ patterned electrode with/without cathodic bias in $P(O_2)$ = 1 bar at 973 K.

謝辞

本研究は、JST-CREST ならびに科学研究費補助金の助成を受けて実施された。ここに謝意を表す。

1C09

$La_4Co_3O_{10}$ の導電率測定、及び導電率緩和法による酸化物イオンの拡散係数と酸素の表面交換反応係数の評価

○足立善信，畑田直行，宇田哲也（京大院工）

Electrical conductivity measurement of $La_4Co_3O_{10}$ and evaluation of its oxygen diffusion coefficient and surface exchange coefficient by electrical conductivity relaxation method.

Yoshinobu Adachi, Naoyuki Hatada, and Tetsuya Uda (Kyoto University)

１．目的

ペロブスカイト型酸化物の一種である $LaCoO_3$ は電子と酸化物イオンの混合伝導体であるため、SOFC や PCFC のカソード材料として注目されている [1]。同じく La-Co-O 系に属し、類似した層状ペロブスカイト型構造を有する $La_4Co_3O_{10}$ も混合伝導性を有する可能性があるが、これまでにその導電率や電荷担体は調査されていない。そこで、$La_4Co_3O_{10}$ の導電率を測定し、更に導電率緩和法を用いて酸化物イオンの拡散係数や表面交換反応係数を調査した。

２．実験

$La_4Co_3O_{10}$ は固相反応法により作製した。La_2O_3 と Co_3O_4 を化学量論比となるよう秤量しボールミルを 5-10 時間行った後、40 MPa で一軸成形した。成型体は、酸素分圧を ~10^{-3} atm に制御した Ar 中で 5 時間熱処理した。その後、再度ボールミルを行い同様の熱処理を 2 から 4 回繰り返すことで $La_4Co_3O_{10}$ を合成した。得られた粉末はボールミルを 20 時間行った後 200 MPa で平板状に一軸成形し、Fe_2O_3/Fe_3O_4 の平衡を利用して酸素分圧を ~10^{-1} atm に制御した Ar 中で、 1400 °C で 10 時間焼結した。焼結体の表面を鏡面研磨した後、種々の酸素分圧の Ar/O_2 混合ガス中で直流四端子法により導電率を測定した。

３．結果および考察

1400 °C での焼結の結果、相対密度 92-94% の $La_4Co_3O_{10}$ の緻密体が得られたが、緻密体の中には微量の La_2CoO_4 を含むものもあった。

導電率測定の結果 (図 1)、$La_4Co_3O_{10}$ の導電率は温度や酸素分圧と共に上昇し、酸素分圧 1 atm の 800 °C で約 210 S cm^{-1} に達した。活性化エネルギーは約 0.14 eV となった。また導電率の大きさは $LaCoO_3 > La_4Co_3O_{10} > La_2CoO_4$ の順となった。

酸素分圧を 0.2 atm から 1 atm に切り替えて導電率緩和測定を行った (図 2)。その際、フィッティング値の妥当性を検証するため、厚さの異なる 2 つの試料で緩和測定を行った。挿入図に示されるように分圧切り替えにより導電率は増加し、酸素不定比性の変化が示唆された。緩和過程に純粋な表面反応律速を仮定した場合、2 つの試料で表面交換反応係数 (k) のフィッティング結果 (黒塗りシンボル) がよく一致したのに対し、拡散律速を仮定した場合の拡散係数 (D_{chem}) は 2.5 から 5 倍程度の相違があった。この結果から、測定を行った 500-700 °C の範囲では表面反応が主な律速過程である可能性が示唆される。従って、今回の測定結果から精度の高い D_{chem} の値を得ることは難しいと推測される。そこで、厚さか比表面積の大きいペレットを用いて緩和測定を行うことで D_{chem} を評価し学会当日に発表する予定である。また $La_4Co_3O_{10}$ の k は $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ に比べ 5 分の 1 程度であった。

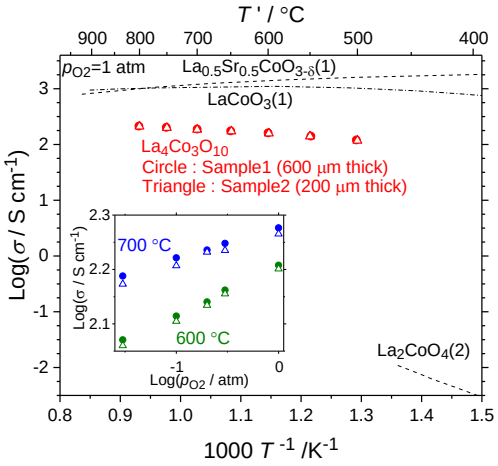


図 1 酸素分圧 1 atm における導電率の温度依存性及び導電率の酸素分圧依存性

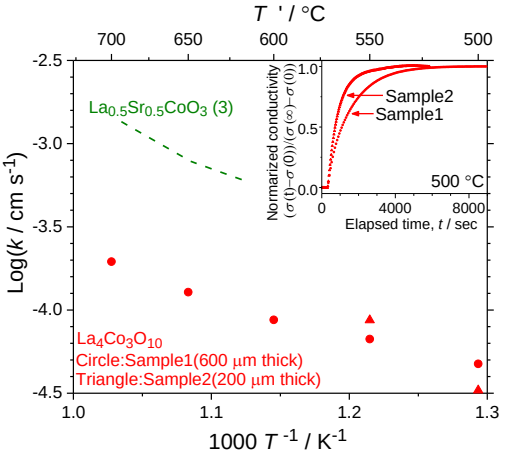


図 2 酸素の表面交換反応係数の温度依存性、及び導電率緩和曲線

(1) J. Mizusaki *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2082 (1989).
(2) L. R. Le Coustumer *et al.*, *Nouv. J. Chim.*, **6**, 7 (1982).
(3) S. Wang *et al.*, *Solid State Ionics*, **140**, 125 (2001).

1C10

$(Sm,Sr)CoO_3$ 系酸化物の電極活性におけるヘテロ界面の影響

○金澤秀幸，室山広樹，松井敏明，江口浩一（京大院工）

Effect of heterointerface on performance of $(Sm,Sr)CoO_3$–based electrodes

H. Kanazawa, H. Muroyama, T. Matsui, and K. Eguchi (Kyoto Univ.)

１．目的

電子導電性とイオン導電性を併せ持つ混合導電体は高い酸素還元反応活性を持つため、中温作動固体酸化物形燃料電池(IT–SOFC)のカソード材料として検討されている。混合導電体電極における反応速度には酸素交換反応が影響を与えることが知られており、この反応を促進することが作動温度の低下につながると考えられる。先行研究において混合導電体の $(La,Sr)CoO_3$ と $(La,Sr)_2CoO_4$ の界面で酸素交換反応が促進されることが報告されている。[1]そこで本研究では、さらなる SOFC の作動温度低下を目的として、同じく混合導電体である $(Sm,Sr)CoO_3$、$(Sm,Sr)_2CoO_4$ に着目し、それらが形成するヘテロ界面が空気極性能に与える影響について検討した。

２．実験

$Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ (SSC113)、$SmSrCoO_4$ (SSC214)、及び SSC113 と SSC214 の混合物(SSC comp.)は Pechini 法により調製した。作用極に SSC113、SSC214、SSC comp.、電解質に $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (GDC)ディスク、対極に SSC113−GDC 混合物(SSC113:GDC = 50:50 wt.%)を用いて単セルを作製した。作動温度を 550–800 ºC とし、作用極、対極に 79% N_2−21% O_2 を供給しながら、交流インピーダンス測定を行った。また、SSC comp.ペレットを走査型電子顕微鏡により観察し、SSC113/SSC214 ヘテロ界面長さの算出を行った。

３．結果および考察

SSC113 と SSC214 の混合が酸素還元反応に与える影響を検討するため、SSC113 と SSC214 の混合比が異なる作用極について交流インピーダンス測定を行い、界面導電率を算出した。700 ºC における各作用極の界面導電率は SSC113 の割合が 80 wt.%の作用極で最大となった後、SSC113 の割合が減少するにつれて減少した。この結果は $(Sm,Sr)CoO_3$–$(Sm,Sr)_2CoO_4$ 系においてヘテロ界面形成により性能が向上し、最適な混合比が存在することを示している。Table 1 に二次電子像の結果を基に算出した SSC113/SSC214 ヘテロ界面長さを示す。SSC113、SSC214 の組成比は仕込み量の組成と大まかに一致しており、SSC113 と SSC214 の識別は十分に可能であった。また、ヘテロ界面長さの値の序列は SSC comp. (SSC113:SSC214 = 30:70 wt.%) ≈ SSC comp. (50:50 wt.%) > SSC comp. (80:20 wt.%)となった。これは Fig. 1 に示す全界面導電率の序列と一致しない。したがって、空気極性能にはヘテロ界面の形成だけでなく、SSC113 の割合も重要であることが明らかとなった。

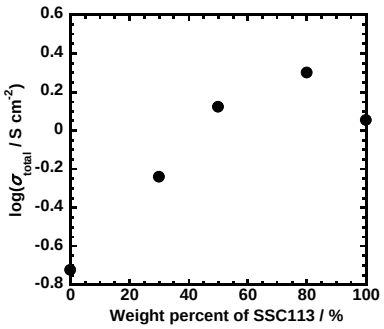


Fig. 1 Total interfacial conductivity of SSC113, SSC comp., and SSC214 at 700ºC as a function of weight percent of SSC113.

Table 1 Sample region, composition, heterointerface length for each SSC comp.

Sample		SSC113:SSC214 (wt.%)		
		80:20	50:50	30:70
Region (μm)	*x*	57.3	57.2	57.2
	y	39.2	39.1	39.3
Composition* (wt.%)	SSC113	83.6	47.2	26.5
	SSC214	16.4	52.8	73.5
Heterointerface length (μm)		8.84×10^2	1.98×10^3	1.96×10^3

*Composition was calculated from the assumption that the particle thickness in images was 1 nm.

謝辞

本研究の一部は JST CREST の成果である。関係各位に謝意を表す。

[1] K. Yashiro *et al., Electrochem. Solid–State Lett.,* **12**, B135–137 (2009).

1C11

ナノ構造を有する $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$膜における酸素表面交換反応

○バガリナオ　カテリン [1,2]，岸本治夫 [1,2]，堀田照久 [1,2]，山地克彦 [1,2]（産総研 [1]，JST-CREST[2]）

Oxygen surface exchange in nanostructured $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$ films

Katherine Develos-Bagarinao,[1,2] Haruo Kishimoto, [1,2] Teruhisa Horita, [1,2] and Katsuhiko Yamaji[1,2] (AIST,[1] JST-CREST[2])

---

1. Purpose of the study

Lanthanum strontium cobalt iron oxide (LSCF) is a mixed ionic-electronic conducting perovskite (ABO_3) material most commonly used as a cathode at intermediate temperatures (500–750°C) and has been developed as a promising material for thin film solid oxide fuel cell (SOFC) applications. The purpose of this study is twofold: 1) to show a simple and reproducible method for tailoring LSCF nanostructures, and 2) to evaluate the effect of varying the nanostructure of LSCF on its oxygen surface exchange property. Understanding this mechanism will help in designing efficient cathode materials with enhanced performance.

2. Experimental

LSCF having nominal composition of $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$ and 10mol%Gd_2O_3-doped CeO_2 (GDC) films were prepared using pulsed laser deposition on (100)-oriented single crystal yttria-stabilized zirconia (YSZ) substrates using the following deposition parameters: 10 Hz laser repetition rate, 200 mJ laser energy, 10 Pa oxygen ambient pressure, and 675°C (heater setting) deposition temperature. LSCF films were deposited on ~1-μm-thick as-grown GDC and annealed GDC films (1300°C for 5 hours). The surface morphology of the films was examined using various microscopy techniques including AFM, SEM and TEM/STEM, whereas the crystalline structure was confirmed by XRD. $^{18}O/^{16}O$ oxygen isotope exchange was performed at 600ºC and $p(O_2)$ = 20 kPa. Secondary ion mass spectroscopy (SIMS, AMETEK-Cameca ims 5f) analysis was used to obtain depth profiles of the ^{18}O fraction and metal-oxide ions.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows that the LSCF nanostructure can be modified simply by tailoring the underlying GDC thin film microstructure through high-temperature annealing prior to LSCF deposition. Specifically, LSCF films with relatively rough surfaces comprised of densely packed columnar nanostructures and random crystalline orientation can be obtained on as-grown GDC thin films (Fig. 1(a)) whereas dense and flat LSCF films (~0.3 μm thickness) with quasi-layer characteristics and single crystalline orientation can be obtained on annealed GDC films (Fig. 1(b)).

To clarify the effect of the microstructure on the oxygen surface kinetics, we employed the $^{18}O/^{16}O$ oxygen isotope exchange technique in conjunction with SIMS depth profile analysis to evaluate this phenomenon in LSCF films having significantly different microstructures. Fitting of the measured ^{18}O fraction to the solution of the diffusion equation yielded up to four times higher oxygen surface exchange coefficient k^* for the LSCF film having columnar nanostructures (i.e., deposited on as-grown GDC), suggesting possible effect of increased active surface area on oxygen surface exchange. Further details will be discussed during the presentation.

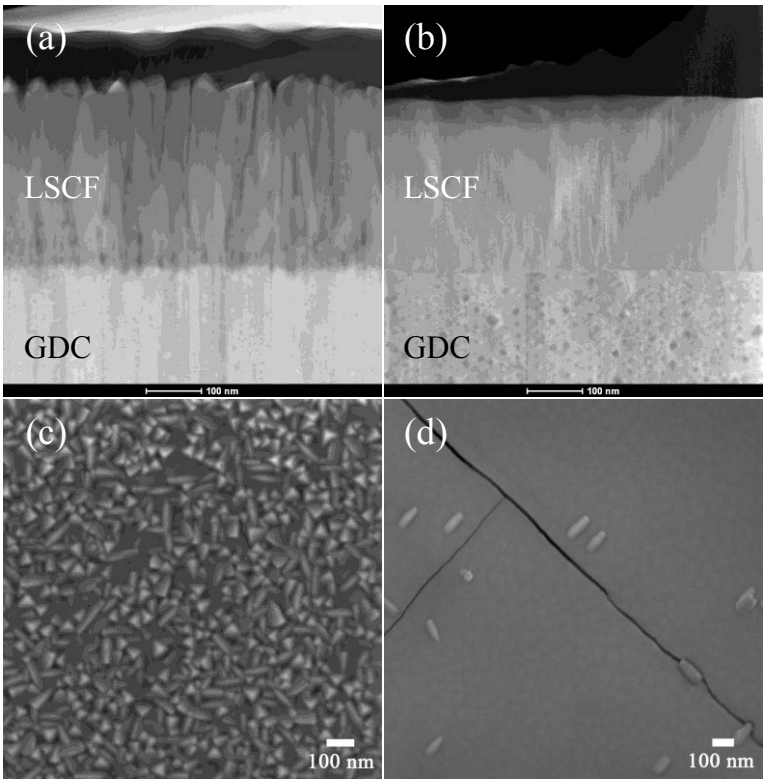


Fig. 1. Cross-sectional STEM-HAADF images of LSCF films deposited on (a) as-grown GDC and (b) annealed GDC. Corresponding plan-view SEM images are shown in (c) and (d).

1C12

ダブルペロブスカイト型酸化物を用いた固体酸化物形燃料電池用カソードの開発

○寺田亮介，室山広樹，松井敏明，江口浩一（京大院工）

Development of double perovskite oxides as cathode materials for solid oxide fuel cells

Ryosuke Terada, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui, and Koichi Eguchi (Kyoto Univ.)

１．固体酸化物形燃料電池の低温作動化

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は作動温度が 700–1000ºC と高く、その低温化が求められている。現在、SOFC 用カソードとしてイオン-電子混合伝導性(MIEC)酸化物が広く使用されているが、中温域(500–700ºC)での性能や安定性は不十分であり、新規電極を開発する必要がある。近年、ダブルペロブスカイト型構造を有する $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, etc.)などの MIEC 酸化物がカソード材料として注目されている[1]。$LnBaCo_2O_{5+\delta}$ は LnO_δ 層が高速の拡散経路となることで高い酸化物イオン伝導性を示し[2]、中でも伝導性の高さから $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ (PBC_{double})がカソード材料として有望である。しかし、PBC_{double} は他の材料との反応性が高く、一般的な電解質材料よりも熱膨張係数が高い。PBC_{double} 中の Co を Fe に置換することで材料安定性の向上が期待できるが、従来の調製法では無秩序構造(シングルペロブスカイト型)を有する $Pr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_3$ (PBF_{single})が得られ、その導電率や電極性能は低かった[3]。そこで本研究では、PBF_{single} に熱処理を施すことで秩序型層状構造を有する $PrBaFe_2O_{5+\delta}$ (PBF_{double})を新たに作製し、結晶構造が導電率や電極性能に与える影響を評価した。

２．実験

PBF_{single} は各種金属硝酸塩を用いてクエン酸錯体法によって調製した。得られた PBF_{single} と還元雰囲気で熱処理を施した試料について XRD 測定を行った。PBF_{single} および、還元熱処理によって得られたダブルペロブスカイト型構造を有する PBF_{double} について熱重量測定、熱膨張率測定を行った。PBF_{single} および PBF_{double} を 200 MPa にて静水圧プレスしたペレットを 1100ºC にて焼結させ、空気中において直流 4 端子法により導電率の温度依存性を測定した。また、$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$(GDC)電解質に作用極と対極として PBC_{double}、PBF_{single} または PBF_{double}、参照極として Pt を焼き付けたセルを作製し、酸素分圧 $p(O_2)$ = 0.10–1.0 atm、700ºC における交流インピーダンス測定により電極性能を評価した。

３．結果および考察

PBF_{single} に 5% H_2–95% N_2 中 1100ºC、10 h の還元熱処理を施すことでダブルペロブスカイト型構造を有する PBF_{double} を得ることができた。PBF_{double} は PBF_{single} と昇温時の重量変化や熱膨張挙動は一致したが、PBC_{double} よりも熱膨張率は低く、既存の電解質材料と組み合わせた使用が期待できる。

Fig. 1 に示すように導電率の大きさは PBC_{double} > PBF_{double} > PBF_{single} の序列となった。昇温に伴う導電率の変化は、電荷の移動度の向上と格子酸素濃度の低下に伴う Fe^{4+}, Co^{4+}から Fe^{3+}, Co^{3+}への還元によるホールの減少以外に、結晶構造にも依存すると考えられる。また、分極抵抗は PBF_{single} > PBF_{double} > PBC_{double} の序列となった。分極抵抗の酸素分圧依存性を評価したところ、構造変化が影響をもたらす反応過程は、電極に吸着した酸素のイオン化反応や酸素の表面拡散・バルク拡散などの過程であることが示唆された[3]。これらの結果より、ダブルペロブスカイト型構造を有する PBF_{double} を用いることで電池性能の向上を見込める事が示唆された。

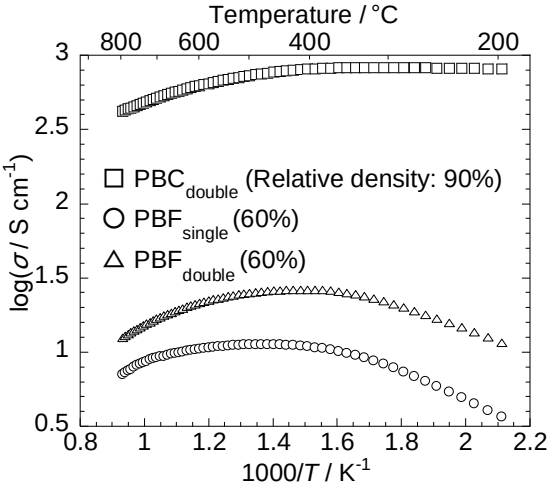


Fig. 1 Temperature dependence of electric conductivity of PBC_{double}, PBF_{single} and PBF_{double} measured in air.

1) D. Seymour, A. Chroneos, J. A. Kilner, R. W. Grimes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 15305 (2011).
2) D. Chen, F. Wang, H. Shi, R. Ran, Z. Shao, *Electrochim. Acta*, **78**, 466 (2012).
3) D. Chen, R. Ran, K. Zhang, J. Wang, Z. Shao, *J. Power Sources*, **188**, 103 (2009).

1C17

$(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_3$ 空気極における Cr 蓄積量と Cr 被毒挙動への運転温度の影響

○趙　度衡[1]，岸本　治夫[1]，Katherine Develos-Bagarinao[1]，山地　克彦[1]，堀田　照久[1]，横川　晴美[2]
（産総研[1]，東京大[2]）

Effect of operating temperature on the Cr amount and poisoning behavior in LSCF cathode

D.H. Cho,[1] H. Kishimoto,[1] K. Develos-Bagarinao,[1] K. Yamaji,[1] T. Horita[1] and H. Yokokawa[2] (AIST,[1] UTokyo[2])

1．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、構成部材等に利用する合金に由来した Cr 蒸気によって空気極の性能劣化が生じる。この現象は Cr 被毒として知られている。当グループでは、SOFC の長期耐久性の確立及び信頼性の向上を目標に、Cr 蒸気を故意に供給し空気極の劣化を加速させる加速劣化試験を適用してきた[1,2]。本報告では微細な劣化機構を調査するため、低濃度の Cr 蒸気供給下で異なる運転温度で運転した $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_3$ 空気極内部に蓄積された Cr の分布と量と性能劣化との関連性について評価した。

2．実験

空気極材料に$(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_3$ (Noritake Co. Japan)を、電解質材料に $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ (Shinetsu Co. Japan)を使用した。セルは電解質をペレット状に成型・焼結し、その上に直径 10 mm、厚み 35 μm の空気極を作製した。対極と参照極には Pt を使用した。Cr 蒸気源には表面に Cr_2O_3 膜を生成させた Cr 金属を使用し、加湿空気の供給によって Cr 蒸気を供給した。Cr 蒸気源はセル運転中に出し入れが可能なため、セル試験途中に Cr 蒸気を供給開始できる。Cr 蒸気源とセル温度は個別に制御可能であり、今回の運転条件下の Cr 蒸気圧は 1.5×10^{-10} atm (実測値)程度であった。セル試験は参照極と空気極の間に一定値の電流を流した状態で、電圧や交流インピーダンスの経時変化を観測した。Cr 蒸気はセル性能が安定になった後に供給した。試験後は EDX、WDS にて空気極内部の元素分布の評価を行い、二次イオン質量分析計(SIMS)により空気極の深さ方向元素分布と蓄積した Cr 量(濃度)を評価した。

3．結果および考察

Cr 蒸気の供給によって空気極の電圧値は徐々に増加し、性能低下が生じた。Cr 蒸気の供給と共に 150 h 通電運転した試料の空気極表面から深さ方向の Cr 濃度分布を SIMS によって評価した結果を Fig.1 に示す。測定は空気極の中心部と外周側の二か所に分けて行った。運転前の LSCF 空気極に比べ空気極全体で Cr 濃度が増加しており、800 ℃運転試料においては Cr 蒸気の供給口がある中心部の表面側で 10000 wtppm 以上の高濃度の Cr が確認された。また、700 ℃運転試料では供給した Cr 蒸気の排出口がある外周側の表面近傍で 3500 wtppm 以上の高濃度の Cr が検出された。この Cr 分布の違いは、運転温度による LSCF と Cr との反応速度の違いに起因すると考えられる。800℃では反応速度が速く、Cr 蒸気の供給口近傍で Cr 化合物が生成される。一方、700℃では反応速度が遅いため、Cr 蒸気の供給口から離れた外周側で Cr が蓄積されたものと考える。この結果についてより詳細な検討と LSCF/GDC 界面近傍の Cr 蓄積及び LSCF 空気極の性能低下との関係については発表当日に報告する。

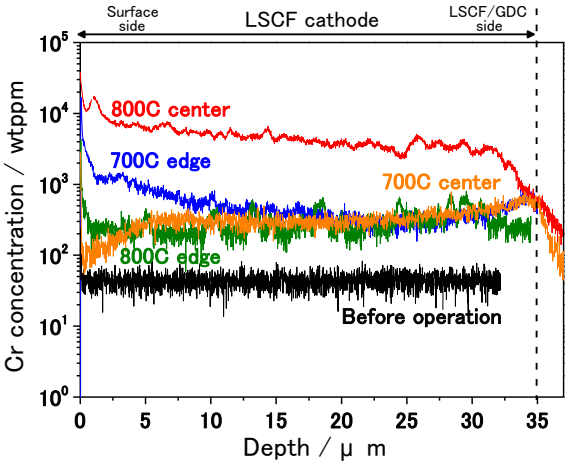


Fig.1 SIMS depth profiles of Cr^+ inside LSCF cathode exposed to Cr vapor under 700 and 800℃ operating condition. The y-axis was converted to Cr concentration based on calibration with standard samples measured by SIMS.

謝辞：本研究の一部は、NEDO 技術開発機構「SOFC 等実用化推進技術開発／SOFC の耐久性迅速評価方法に関する基礎研究」の成果である。

(1) D.H. Cho *et al.*, *ECS Trans.*, **57**(1), 1865 (2013)　　(2) D.H. Cho *et al.*, 電気化学秋季大会 講演要旨集, p38 (2014)

1C18

Effect of applied current on sulfur poisoning of LSCF6428 cathode by 0.1ppm SO_2

○Peiling Lv,[1] Do-Hyung Cho,[1] Haruo Kishimoto, [1] Katherine Bagarinao, [1]Teruhisa Horita , [1]Katsuhiko Yamaji, [1] and Harumi Yokokawa [1,2] (AIST,[1] Tokyo University[2])

1. Introduction

$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$(LSCF6428) has received much attention in recent decades as excellent candidate of cathode materials for intermediate temperature SOFC. However, several reports showed that electrochemical performance degradation of cathode occurs during long term operation in air containing sulfur(1-3). Accelerated poisoning (0.1ppm SO_2) test was carried out in this work to estimate sulfur poisoning mechanism in real stacks (ppb level sulfur, 600-800℃). The effect of applied current on the electrochemical performance degradation of LSCF cathode in air with 0.1ppm SO_2 at 700℃ is investigated.

2. Experimental

10% gadolinia doped CeO_2 (GDC, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) powder was compressed by CIP under 390Mpa for 5min, fired at 1550℃ for 6h as electrolyte with thickness of 1mm, and polished with 1μm diamond slurry. For cathode, LSCF6428 (Noritake Co., Ltd.) slurry was prepared on GDC by screen printing and then sintered at 1200℃ for 2h. Thickness of cathode was 35μm. Porous Pt-paste was painted on the opposite site of the GDC as counter electrode, and a Pt line was attached around the GDC as reference electrode. The Pt paste electrode and the Pt line reference electrode were co-sintered at 1000℃ for 2h.

The electrochemical measurements were carried out using Solartron 1287 and 1260 frequency analyzer. During testing, air or 0.1ppm SO_2 with flow rate of 50ml/min mixed air was respectively fed to the cathode and counter electrode. A ceramic ring was used to concentrate gas at center of the cathode with a gold ring as sealant. Air with 0.1ppm SO_2 was fed to the LSCF cathode until the voltage curve became stable. SEM and EDX were used to characterize the LSCF/GDC interface region and the elemental distribution across the cross-section respectively.

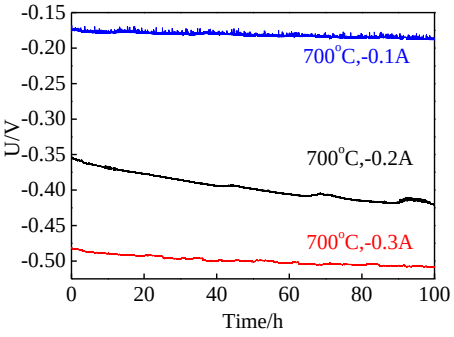


Fig.1. Electrochemical performance degradation curves for different applied current at 700℃.

3. Results and Discussion

Fig.1 shows the performance degradation curves of 3 cells under 0.1A, 0.2A and 0.3A poisoned by 0.1ppm SO_2 at 700℃. The degradation rate was 7.6% when the applied current is 0.1A, and increased to 19% at 0.2A. For 0.3A, the degradation rate decreased to 5.7%. To examine whether this is caused by the change of overpotential during the process of feeding the SO_2 to the cathode, we evaluated the change of overpotential with time calculated using Eq.(1) according to the equivalent circuit shown in Fig.2(a).

$$U_{overpotential} = U_{applied} - IR_e \quad (1)$$

Where: I is the constant current, R_e is the ohmic resistance, $U_{applied}$ is the applied voltage, $U_{overpotential}$ is the overpotential. As shown in Fig.2(b), the overpotential slightly increased at 0.1A and 0.3A, and significantly increases at 0.2A. The change of overpotential agrees well with the electrochemical performance degradation.

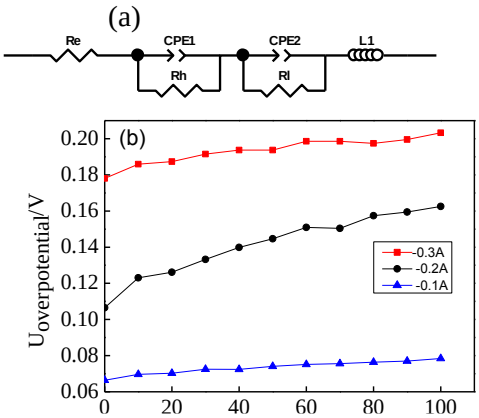


Fig.2. (a) Equivalent circuit for fitting electrochemical impedance spectroscopy results. (b) Change of overpotential during feeding SO_2 to the cathode.

(1) Yueping Xiong, *et al.*, J. Electrochem. Soc., 156 (5), 2009, B588.
(2) Fangfang Wang, *et al.*, J. Electrochem. Soc., **158(11)**, 2011, B1391.
(3) L. Peiling, *et al.*, The 22nd Symposium on SOFCs in Japan, 2013, Tokyo, 132.

1C19

Influence of microcrack and pore formation in GDC interlayer on cation diffusion in LSCF/GDC/YSZ triplets

○J. De Vero[1], K. Develos-Bagarinao[1], D.H. Cho[1], H. Kishimoto[1], K. Yamaji[1], T.Horita[1], H. Yokokawa[1,2]
([1]AIST, [2]Univ. Tokyo)

1. Introduction

Understanding the influence of microstructure of gadolinia-doped CeO_2 (GDC) barrier layer on cation diffusion in $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$(LSCF)/GDC /yttria-stabilized zirconia (YSZ) triplet is critical for the enhanced performance of the LSCF cathodes at the required operating temperatures of SOFCs. GDC interlayer is usually employed to mitigate direct reaction between LSCF and YSZ thereby minimizing the formation of unwanted phases such as $SrZrO_3$. In this work, we seek to understand the influence of microcrack density and pores in GDC interlayer on the cation diffusion in LSCF/GDC/YSZ triplets. For this purpose, a model heterostructure consisting of a dense layer of LSCF, and GDC films were prepared on polycrystalline YSZ substrates using pulsed laser deposition (PLD).

2. Experimental

To grow the model heterostructures for diffusion experiments, PLD technique was employed. Both GDC (~1.0 μm thick) and LSCF (~0.3 μm thick) films were prepared at the following growth conditions: 200 mJ laser energy per pulse, 10 Pa oxygen partial pressure, and 675°C deposition temperature. Prior to the deposition of LSCF layer, the GDC were pre-annealed at 1300°C for 5h. The triplets were then subsequently annealed between 800°C and 1000°C for 168 hr to 2,000 hr in a tube furnace with 50 mL/min airflow. The microstructure, composition and cation diffusion behavior of LSCF/GDC/YSZ triplets were comprehensively investigated using a variety of characterization techniques including AFM, SEM-EDS, XRD, and SIMS.

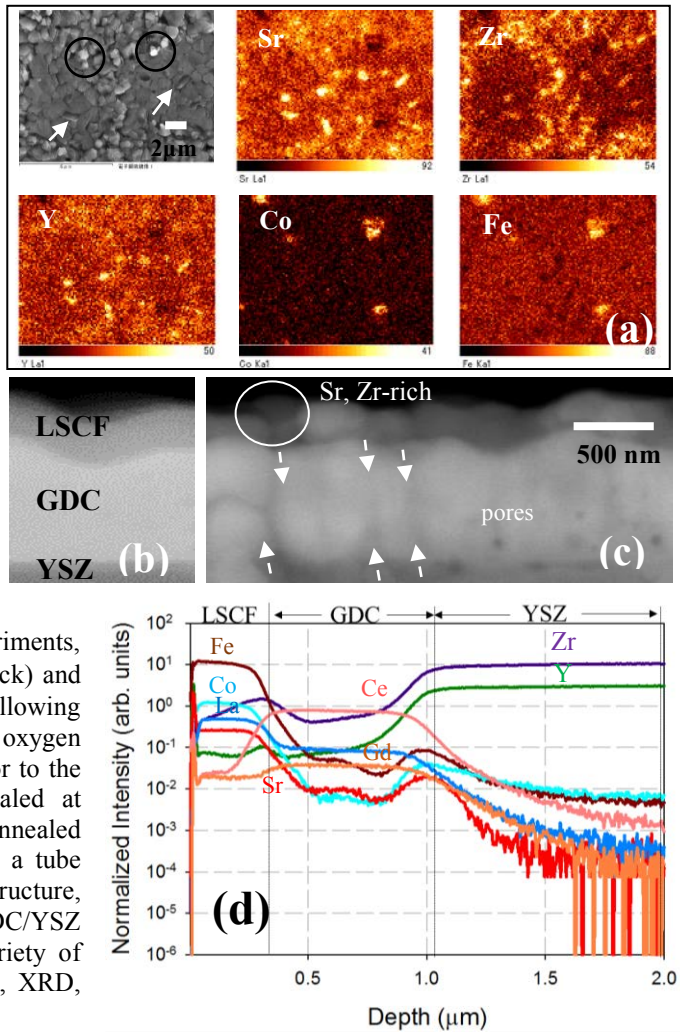


Fig. 1 (a) Surface microstructure and EDS composition map of annealed LSCF/GDC/YSZ triplets after 1000°C annealing for 168 hours, (b,c) cross-sectional image of as-grown and annealed sample and (d) SIMS elemental depth profile of LSCF/GDC/YSZ triplets after 1000°C annealing for 168 hours.

3. Results and Discussion

Fig. 1a show the surface microstructure and composition map of dense LSCF/GDC/YSZ triplets annealed at 1000°C for 168 hours. The surface of the annealed LSCF showed significant modification as indicated by roughening and formation of secondary phase particulates. EDS mapping revealed that these particulates were Sr and Zr-rich (arrows) indicating possible formation of $SrZrO_3$ while others contain both Fe and Co (encircled area). Fig. 1b and c show the cross-sectional image of LSCF/GDC/YSZ triplets before and after annealing at 1000°C for 168 hr. The LSCF and GDC interface are clearly observed, however, pores and microcracks became extensive across the GDC interlayer after annealing. Fig.1d shows the SIMS elemental depth profile of LSCF/GDC/YSZ triplet annealed at 1000°C for 168 hours. The high density of microcracks in GDC after annealing maybe a fast diffusion path for the movement of Sr and Zr into LSCF/GDC and GDC/YSZ interface. The formation of additional pores within the vicinity of GDC/YSZ interface corroborates the diffusion of Y and Zr from YSZ to GDC interlayer. Mass transfer of Co and Fe from LSCF into GDC and GDC/YSZ interface also occurred due to the granularity of GDC interlayer after annealing. Further details including SIMS analysis and characterization results for samples annealed at lower temperatures at various durations will be discussed during the presentation.

1C20

Effect of ceria on suppressing interfacial reaction between doped yttrium chromite anode and YSZ electrolyte

K. Yan[1], H. Kishimoto[1], K. Develos-Bagarinao[1], K. Yamaji[1], T. Horita[1], and H. Yokokawa[1,2]
(AIST[1], Univ.Tokyo[2])

1. Introduction

$Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.8}Co_{0.2}O_3$ (YCCC) oxide is one of potential anode materials for using coal syngas as fuel in SOFC, because it has high electrical conductivity, high redox-stability and good tolerance to S-poisoning. [1,2] However, similar to the well-known chromite-based materials $La_{0.7}Ca_{0.3}CrO_3$ (LCC),[3] the YCCC was also found having chemical reaction with YSZ, which would degrade its performance.[4] Inserting intermediate layer is a useful way to prevent interfacial reaction between two compounds. In this work, we employed GDC as an interlayer between YCCC and YSZ to prevent the interaction of YCCC/YSZ. Furthermore, to understand the effect of GDC on the interfacial reaction between YCCC and YSZ, YCCC-GDC composite anode was also investigated. We find that the GDC has obvious effect on suppressing the interfacial reaction and subsequently influence their electrochemical properties.

2. Experimental

The $Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.8}Co_{0.2}O_3$ (YCCC) powder was synthesized by solid state reaction method using high purity (> 99.9%) Y_2O_3, Cr_2O_3, Co_3O_4, and $CaCO_3$. A commercial $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC) nano powder (Shin-Etsu chemical Co. Ltd., Japan) was used as GDC raw material. The GDC interlayer was prepared by PLD. The pure YCCC and GDC powders were mixed using ball milling to prepare the YCCC-GDC composite powders. The YCCC and YCCC-GDC composite anode slurries were screen printed on YSZ electrolyte and fired at 1000-1350°C for 2 h in air. The phase and microstructure were characterized by X-ray diffraction (XRD, Rigaku, Japan) and scanning electron microscopy (FE-SEM, JEOL, Japan). The performance of the single cells with different anode composition was evaluated in H_2 with 1.2%H_2O (humidified at 10°C) at 700 - 900°C. Impedance spectra of the cells were measured under OCV condition using a potentiostat with an internal frequency response analyzer (VersaSTAT4, Princeton Applied Research, USA).

3. Results and Discussion

A reaction layer with composition of $CaZrO_3$ is observed at the interface between single phase YCCC and YSZ, [Fig. 1(a)] which is also confirmed in XRD characterizations. It indicates that the YCCC reacts with YSZ at their interface during the cell fabrication at high temperature in air. On the other hand, after insert GDC interlayer between YCCC and YSZ, the reaction layer disappear, although a little of Ca diffuse from YCCC into YSZ. Moreover, for the YCCC-GDC composite anode, there is a very clean interface between anode and electrolyte and no obvious cation diffusion occurs [Fig. 1(b)]. The GDC and YCCC mixing particles form anode frameworks with a large amount of triple phase boundary (TPB). It suggests that the GDC has some effect on suppressing the interaction between YCCC and YSZ.

The anode performance results show that the YCCC-GDC composite anode has significantly better performance than the single phase YCCC anode. After mixing with GDC, the anode's ohmic and polarization resistance reduced from 7 and 32 Ωcm^2 to 0.6 and 1.2 Ωcm^2, respectively. The current density of the composite anode also improved more than 20 times at 900°C. Consequently, GDC has two effects: one is suppressing the interfacial reaction between YCCC and YSZ due to excess CaO dissolving in GDC; the other is improving the catalytic activity of anode and leads to large performance enhancement.

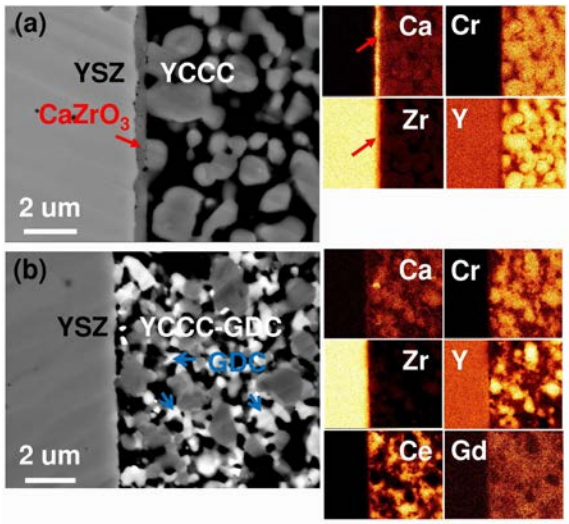


Fig. 1 SEM images and EDX maps of cross sections of the interface between YSZ electrolyte and (a) YCCC single phase anode and (b) YCCC-GDC 1:1 composite anode.

(1) W. Y. Li, *et. al*, Journal of Power Sources **241**, 494 (2013).
(2) K. J. Yoon *et. al*, Marina, Electrochemistry Communications **13**, 1400 (2011).
(3) T. Kawada, *et. al*, Solid State Ionics **79**, 201 (1995).
(4) K. YAN, *et. al*, Japan Electrochemical Fall Symposium, Hokkaido Sep. 27-28 (2014).

1C21

アパタイト型ランタンシリケートの電気伝導度の低下とその原因

○丸山拓[1,2]，岸本治夫[2]，バガリナオ　カテリン・デベロス[2]，堀田照久[2]，山地克彦[2]，山﨑淳司[1]，（早大[1]，産総研[2]）

Decrease in electrical conductivity of apatite-type lanthanum silicates and its mechanism

Hiraku Maruyama,[1,2] Haruo Kishimoto,[2] Katherine Develos-Bagarinao,[2] Teruhisa Horita,[2] Katsuhiko Yamaji,[2] and Atsushi Yamazaki[1] (Waseda Univ.,[1] AIST.[2])

１．目的

アパタイト型ランタンシリケート($La_{9.33+x}Si_6O_{26+1.5x}$:oxyapatite)は酸化物イオン伝導体であり、700 °C 以下でジルコニア系電解質よりも高い酸化物イオン伝導度を示す[1]。そのため、500-700 °C で作動可能な SOFC 用の電解質材料として注目されている。作動温度近傍でのランタンシリケートの電気伝導度の安定性を評価するために、本研究で 600-1000 °C の乾燥空気中でランタンシリケート焼結体の電気伝導度を測定した結果、電気伝導度が時間とともに低下することが明らかとなった。ランタンシリケートの電気伝導度低下現象について、平衡状態図に基づいた検討を行った。

２．実験

$La_{10}Si_6O_{27}$ (LSO) を固相反応法で作製した。La_2O_3 と SiO_2 を遊星ボールミルで混合した後，1400 °C 10 h で仮焼成した。仮焼成後は遊星ボールミルにて粉砕し、1700 °C 10 h の条件で本焼成を行った。試料の同定には XRD を用いた。また，SEM-EDX を用いて試料の微構造の観察・組成分析を行った。Pt ペーストを電極として 1000 °C、2 h で焼き付けた試料を用いて、2 端子・交流インピーダンス法にて電気伝導度測定を行った。伝導度は乾燥空気下(露点:-30 °C)にて、600 °C、800 °C、1000 °C で測定した。

３．結果および考察

XRD 測定の結果より，作製した LSO には oxyapatite 型構造相の他に、第二相として La_2SiO_5 相が存在していることが確認された。電気伝導度測定結果を Fig. 1 に示す。100 時間後の電気伝導度は、測定開始直後(0 h)の電気伝導度に比べて 600 °C では 5 %、800 °C では 11 %、1000 °C では 29 %低下した。これより、電気伝導度の低下は高温ほど顕著であることがわかった。Fig. 2 に 800 °C での測定前後の焼結体表面の反射電子像を示す。EDS 測定の結果、暗部は oxyapatite 相、明部は La_2SiO_5 であった。800 °C で測定した後の oxyapatte 相表面には、1 μm 以下の微粒子が析出していた。試料表面の XRD 結果では、La_2SiO_5 の(012)反射のピーク強度が増大していた。LSO を乾燥空気中、1100 °C 10 h と 1500 °C 20 h でアニール処理した結果、oxyapatite 相表面にファセットのある粒子が多数析出しており、粒子の大きさはアニール温度が高いほど大きくなっていた。また、La_2SiO_5 の(012)反射のピーク強度の増大が確認されたことから、1500 °C までは試料内で同じ現象が起きたと判断した。1500 °C 20 h でアニールした試料表面の EDX 分析から、析出物は La_2SiO_5 と同定された。よって、電気伝導度測定時に析出した粒子は La_2SiO_5 である可能性が高い。以上の結果から、高温の乾燥空気中で保持するとランタンシリケートの oxyapatite 相から La_2SiO_5 が相分離を起こすことが示唆された。ランタンシリケートは La 濃度の減少に伴い酸化物イオン伝導度が減少する[2]ことを考慮すると、高温雰囲気中での電気伝導度の低下は相分離に伴う oxyapatite 相での La 濃度の減少が原因であると考えられる。

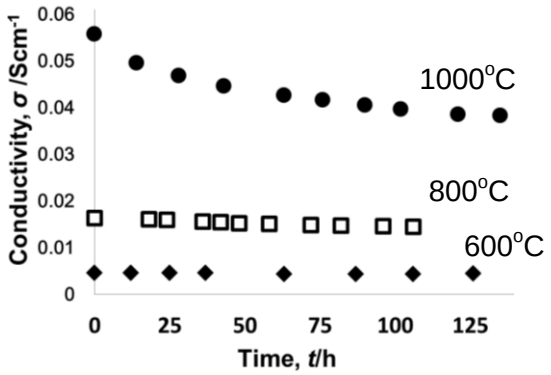


Fig. 1 Electrical conductivity as a function of time

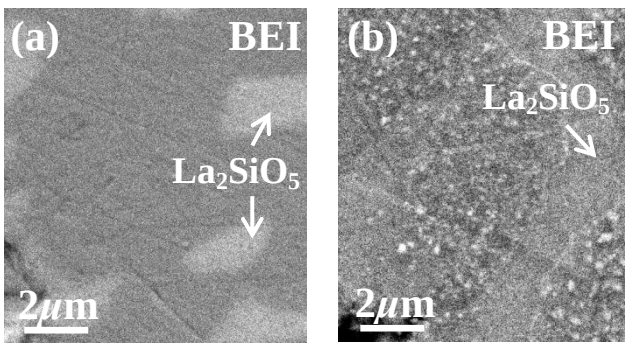


Fig. 2 Plan-view SEM image of LSO surface (a) before annealing and (b) after measurement at 800 °C, 106 h

(1) S. Nakayama and M. Sakamoto, *Journal of the European Ceramic Society*, **18**, 1413-1418 (1998)
(2) 嶺重　温, 燃料電池, **Vol.13**, No.2, 15-19 (2013)

1C22

ビスマスバナジウム酸化物を焼結助剤に用いた YSZ の低温焼結と電気化学特性評価

○長尾征洋，小林和代，日比野高士（名古屋大）

Low-temperature Sintering and Electrochemical Property of YSZ with Bismuth-Vanadium Oxide as a Sintering Aid.
Masahiro Nagao, Kazuyo Kobayashi, and Takashi Hibino (Nagoya Univ.)

１．目的

セラミックス材料は 1000°C 以上での焼結が一般的であり，固体酸化物形燃料電池（SOFC）に用いられる安定化ジルコニア（YSZ）は 1400°C を必要とする．特に，金属や異種セラミックスとの複合化や省エネルギー化の観点から，焼結温度の低温化が求められている．焼結温度の低温化には，焼結助材の添加や原料粉体のナノ化が検討されており，900°C 程度まで実現している．YSZ の低温焼結に関しては，Bi_2O_3 を焼結助剤に用いることで焼結温度を 1400°C から 900°C に低下させることに成功している．(1)　ただし，添加した Bi_2O_3 の還元雰囲気における不安定化の課題があり，燃料電池雰囲気における導電率の評価も十分ではない．一般に，焼結助剤を用いた低温焼結体では電気特性に影響が出ることが知られている．そこで本研究では，高酸素イオン導電体として知られるビスマスバナジウム酸化物（$Bi_2Cu_{0.1}V_{0.9}Ox$: BCV）(2)を焼結助剤に用いた YSZ のさらなる低温焼結化について報告する．

２．実験

BCV の合成には，Bi_2O_3，V_2O_5，CuO を用い，これらを所定量秤量し，遊星型ボールミルを用いてエタノール溶媒中で粉砕混合した後，800°C にて 2 時間熱処理を行った．得られた粉末を再び 800°C，2 時間熱処理することで目的とする $Bi_2Cu_{0.1}V_{0.9}Ox$ 粉末を得た．YSZ の焼結においては，原料に 8mol%イットリア安定化ジルコニア（8YSZ : Tosoh, TZ-8Y）を用い，これに 0-4.5mol%の BCV およびエタノール溶媒を加え，遊星型ボールミルで 200rpm，2 時間粉砕混合した．得られたスラリーを乾燥，成型後，200MPa にて静水圧プレスを行った．これを大気中 700-900°C にて焼結した．導電率測定には，膜厚 1mm に研磨したペレットに Pt 電極を焼き付けたセルを用いた．導電率の酸素分圧依存性を測定することで，電解質の還元雰囲気における安定性を評価した. また, 低温焼結した YSZ を電解質に用いた水素空気燃料電池セルの開回路電圧を測定した.

３．結果および考察

Figure 1 に BCV を添加した YSZ の 800°C 熱処理による収縮率を示す．1.5mol%の BCV 添加により YSZ が焼結収縮し，1400°C で焼結した YSZ と同程度まで収縮したことがわかる．BCV を 1.5mol%添加したサンプル(YSZ-1.5BCV)の熱収縮測定の結果から，743°C 付近で収縮し始めることがわかる（Fig.2）．YSZ-1.5BCV の導電率測定の結果，700°C で 0.019S/cm であり，YSZ（0.03S/cm）と比較して若干の低下が見られた．BCV の導電率は，0.15S/cm 程度であることから，BCV による酸化物イオン導電経路は形成されておらず，導電率の低下は粒界抵抗によるものであるとわかった．還元雰囲気において導電率を測定した結果，YSZ-1.5BCV は導電率に変化は見られなかった．粒界に存在する BCV は一部還元されるが，電子導電経路を形成するには至っていないと考えられる．水素空気燃料電池の OCV 測定の結果からも，安定した OCV が得られたことから，本研究で得られた低温焼結 YSZ は，SOFC の電解質に適用可能であると考えられる．

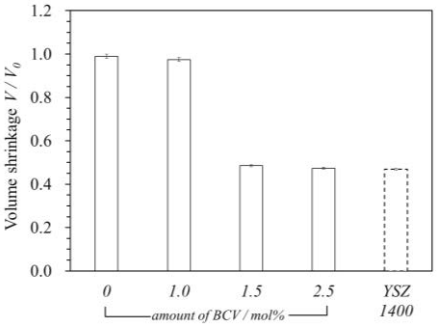


Figure 1　Volume shrinkage of YSZ and YSZ-BCV heated at 800ºC.

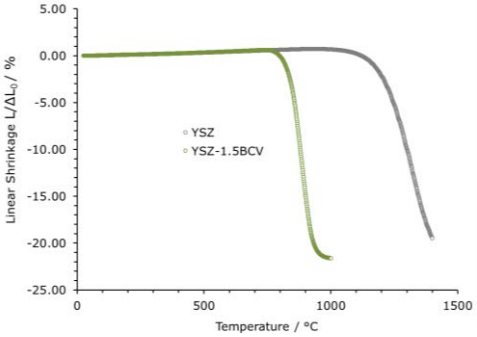


Figure 2 Linear Shrinkage of YSZ-1.5BCV composite.

(1) H. Kim, PhD Thesis, The Ohio State University (2004).
(2) M. Nagao, K. Kobayashi, and T. Hibino, *Chem.Lett.*, **43** 1887 (2014).

1C23

プロトン伝導性固体電解質を用いた Pd、Ru 系電極触媒による アンモニア電解合成反応の検討

○野田 直人，大友 順一郎（東京大学）

Electrochemical Synthesis of Ammonia with Pd and Ru-based Electrode Catalysts using Proton Conducting Solid Electrolyte

Naoto Noda and Junichiro Otomo (The Univ. of Tokyo)

１．目的

現在再生可能エネルギーの普及促進が図られているが、出力変動が大きく、余剰電力の取扱いが大きな課題となっている。そのため大量で安定的に電力を貯蔵できるエネルギーキャリアの開発が非常に重要となっている。アンモニア(NH_3)は加圧液化状態で貯蔵輸送が容易なエネルギーキャリアであり、圧縮水素やリチウムイオン電池と比較して理論エネルギー密度が高い。NH_3 合成法は工業的にハーバー・ボッシュ法が広く利用されているが、プロトン伝導性固体電解質を用いた NH_3 電解合成法は、生成時のエネルギー消費量の低減が見込まれ、オンサイトな合成法として近年注目が集められている [1,2]。しかし、電極触媒材料や構造に関する最適化の知見や電極反応機構まで詳細に解析した報告例は少なく、分散型電源として応用していくためには更なる反応速度の向上と機構の解明が必要である。本研究では、NH_3 高効率合成と反応促進因子の抽出を目指し、プロトン伝導性固体電解質を用いた NH_3 電解合成における電極触媒の開発及び電極反応評価を行った。触媒材料としては水素吸着と窒素解離活性がそれぞれ期待される Pd と Ru を使用し、構造(ナノ粒子触媒)やプロトン・電子輸送特性に着目し、電極触媒開発の合成と NH_3 電解合成反応について検討を行った。

２．実験

電解質には中温域(400～600°C)で高いプロトン伝導性を有する $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$(BCY10)を固相法で合成した。電極触媒として、カソードには AgPd または $Sr(Ti,Ru)O_{3-\delta}$、$(La,Sr)(Ti,Ru)O_{3-\delta}$ と $Ba(Ce,Y,Ru)O_{3-\delta}$ の各サーメット電極を用い、アノードには Pt を使用し、動的水素電極(DHE)を想定した二極式で測定を行った。作製した電解質膜-電極接合体を反応装置に設置し、測定温度 500°C において、作用極に N_2、対極兼参照極に H_2/Ar を供給し、電圧印加により NH_3 電解合成の電極反応評価を行った。電気化学測定は、サイクリックボルタンメトリー(CV)、交流インピーダンス、定電位測定を行い、NH_3 定量分析はイオンクロマトグラフを用いた。

３．結果および考察

高い電子伝導性を有し還元雰囲気でも安定なペロブスカイト型酸化物として$(La,Sr)TiO_{3-\delta}$ 及び $SrTiO_{3-\delta}$ に着目し、自己再生型触媒による Ru ナノ粒子化を試みた。自己再生型触媒は酸化還元の雰囲気制御により、結晶格子に固溶していた貴金属がナノ粒子として析出する触媒のことである [3]。Fig. 1 には B サイトに Ru を 40%固溶させた $SrTi_{0.6}Ru_{0.4}O_{3-\delta}$(STRO40)の還元後 N_2 雰囲気焼成を施した試料の TEM 像を示す。図より、粒径 2 ~ 4 nm の Ru 粒子がペロブスカイト結晶表面に高分散に析出している様子が観測され、Ru ナノ粒子化に成功した。Ru ナノ粒子の析出が観測された STRO40 とプロトン・電子混合伝導体である $BaCe_{0.8}Y_{0.1}Ru_{0.1}O_{3-\delta}$(BCYR10)を混合したサーメット電極による NH_3 電解合成の結果を Fig. 2 に示す。図より、NH_3 生成量 1.1×10^{-11} mol s^{-1} cm^{-2}(-806 mV)を観測し、ファラデー効率は 1.9%(-393 mV)であった。これは Ru/MgO を用いた既往研究 [4] や AgPd をカソード電極に用いた本研究での値よりも高く、Ru ナノ粒子化による構造最適化や窒素解離活性が有効であることを示唆する結果が得られた。

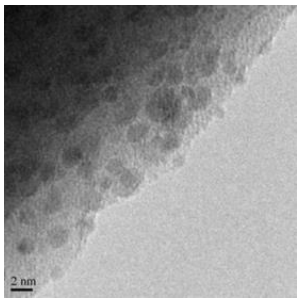


Fig. 1 STRO40 の TEM 像

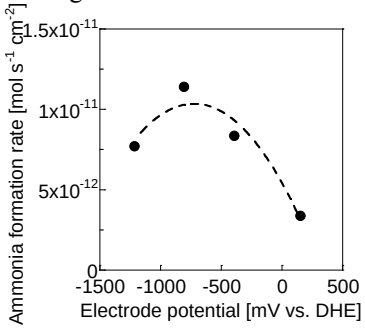


Fig. 2 電極電位と NH_3 生成量

謝辞: 本研究は、CREST「プロトン伝導性固体電解質を用いた中温作動燃料電池によるアンモニア合成の速度論的解析」の支援を受けて実施した。

(1) I. Garagounis *et al*., *Frontiers in Energy Research*, **2**, 1 (2014). (2) D. Miura and T. Tezuka, *Energy*, **68**, 428 (2014). (3) Y. Nishihata *et al*., *Nature*, **418**, 164 (2002). (4) A. Skodra and M. Stoukides, *Solid State Ionics*, **180**, 1332 (2009).

1C24

RF スパッタ法による $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 電解質薄膜の作製と、それを用いた水素膜燃料電池の評価

○小林昌平[1]，青木芳尚[2,3]，辻悦司[2]，幅崎浩樹[2]（北大総化院[1]，北大工院[2], JST さきがけ[3]）

Fabrication of the $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ electrolyte film by the RF sputtering and evaluation of this fuel cell Electrochemical

Shohei Kobayashi,[1] Yoshitaka Aoki,[2,3] Etsushi Tsuji,[2]and Hiroki Habazaki[2]
(Graduate School of Chemical and Engineering, Hokkaido Univ.,[1] Faculty of Engineering, Hokkaido Univ..[2], JST-PRESTO[3])

1．目的

近年、400-600℃の中温領域で作動する燃料電池システムの実現をめざし、電解質バルク抵抗低減を目的として無機電解質薄膜を用いた燃料電池の開発が活発に行われている。高い水素透過率を有する Pd 金属箔を固体アノード支持基板として用いた水素透過膜燃料電池[1] (HMFC) は、電解質薄膜を容易に積層できるため、多孔質アノードを用いた従来のセルに代わる新構造薄膜セルとして期待されている。本研究では、Pd 箔アノード上に RF スパッタ法によって $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 電解質薄膜を作製し、600℃付近において水素またはアンモニア燃料を用いた時の発電特性を調べた。

2．実験

研磨したアノード支持基板 Pd (50 μm)上に、RF スパッタ法によって $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCY)薄膜(1 μm-thickness)を蒸着した。この際組成・結晶性の観点から、基板温度・プロセス雰囲気等を最適化した。この電解質膜上に、カソード電極として $La_{0.6}St_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ をスクリーン印刷法によって塗布してセルを作製し、600℃付近において水素またはアンモニア燃料を用いた時の発電特性を調べた。また、比較として、$BaCO_3$, CeO_2, Y_2O_3 粉末を所定の割合で混合・焼結することで 3 mmd, 15 mm φ のペレットを作製し、同様に発電特性を調べた。

3．結果および考察

まず RF スパッタ法によって作製した BCY 電解質膜の組成が Ba : Ce : Y = 1.0 : 0.8 : 0.2 となるような条件を探索した。その結果、スパッタ時に導入するガスとグロー放電の向きを垂直にした場合は Ce(Y)-rich な薄膜が生成したのに対し、導入ガスとグロー放電の向きを平行にした場合は、BCY ターゲットと同じ金属組成比の薄膜を作製することができた。これは、導入ガスとグロー放電の向きが垂直の場合、Ba 種の平均自由行程が短かくなり、蒸着速度が遅くなるからと考えられる。またプロセスガスには、酸素混合ガスよりも純アルゴンガスを用いた方が、金属組成の制御が容易であることもわかった。このようにして作製した薄膜セルについて、水素およびアンモニア燃料を用いたときの発電特性を調べた(Fig. 1)。水素燃料を用いた場合、OCV 約 1.0 V、ピーク出力密度 300 mW cm^{-2} が得られた。アンモニア燃料を使用した場合、約 0.95 V の OCV が観察されたが、電流密度が増加すると急激に電流が減少した。これは Pd 表面でのアンモニア分解が遅いため、Pd 水素膜アノード中の水素濃度が低下したためと思われる。

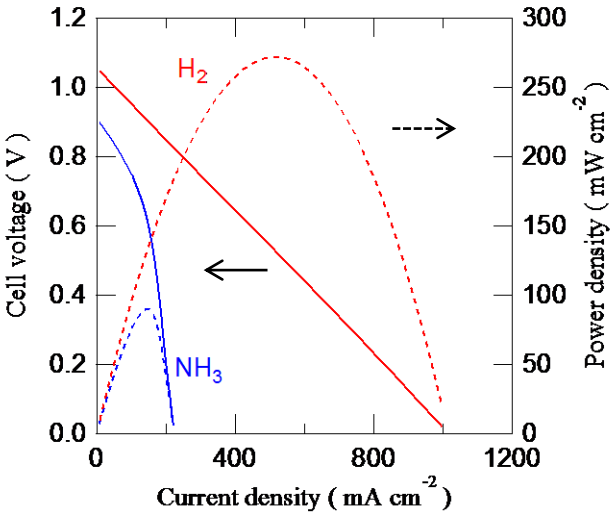


Figure1. *I-V* and *I-P* characteristic of BCY base HMFC using H_2 and NH_3 fuel at 600℃.

(1) N. Ito, M. Iijima, K. Kimura and S Iguchi, *Journal of Power Source*. **152**, 200 (2005).

1C25 Effect of microstructure on performance of double-layer hydrogen electrodes in reversible SOFC/SOEC

○Pramote Puengjinda,[1] Kohei Miyano,[2] Hanako Nishino,[3] Manuel E. Brito,[1] Masahiro Watanabe [3] and Hiroyuki Uchida,[1,3] (Clean Energy Research Center,[1] Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering,[2] Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi.[3])

1. Introduction

Effective implementation of solid oxide fuel cells (SOFCs)/solid oxide electrolysis cells (SOECs) reversible system requires the development of high-performance electrodes. Over the years, our group has engaged in the R & D of hydrogen and oxygen electrodes with novel architecture. The hydrogen electrode provides the electrochemically active sites with sufficient diffusion rates of hydrogen and steam. We have previously proposed a double-layer (DL) hydrogen electrode consisting of a mixed conducting samaria-doped ceria (SDC) with highly dispersed Ni catalysts as a catalyst layer (CL), on which Ni-SDC cermet was attached as a current collecting layer (CCL) [1]. Here, we present further experimental evidences that support our design and demonstrate that the microstructure of DL hydrogen electrode plays an important role in reducing the ohmic and polarization losses under reversible SOFC/SOEC operations.

2. Experimental

A commercial disk of 8 mol% yttria-stabilized zirconia (YSZ, 13 mm in diameter and 0.5 mm in thickness) was used as the solid electrolyte for a single cell fabrication. A porous SDC scaffold was prepared by screen-printing the SDC paste onto the YSZ disk, followed by firing in air at 1150ºC for 4 h. NiO-SDC CCL (60 vol.% Ni) was prepared by tape-casting the paste onto the top of the SDC scaffold and fired at 1150ºC for 4 h. Ni nitrate solution was impregnated into the CL, followed by calcination at 400ºC for 30 min to obtain the Ni loading at 8 vol.%. The set-up for the test cell for reversible SOFC/SOEC was described in our previous report [2]. The area specific ohmic resistance and steady state IR-free polarization characteristics of the electrodes were measured by a current interruption method in a three-electrode configuration (with Pt/air reference electrode and Pt counter electrode) in humidified hydrogen ($p[H_2O]$ = 0.4 atm) at T_{cell} = 800ºC.

3. Results and discussion

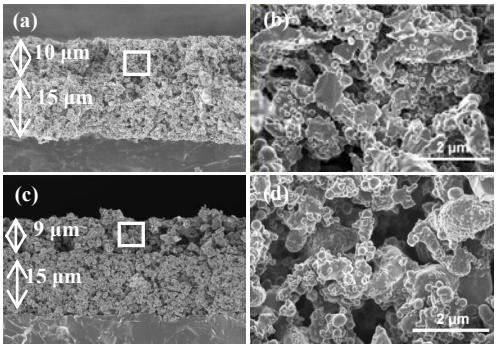


Figure 1 Cross-sectional images of DL Ni/SDC electrode, in which the CCL was prepared onto the CL by using **(a, b)** PMMA and **(c, d)** carbon black (CB) as the pore former, after reduction at 800°C for 1 h.

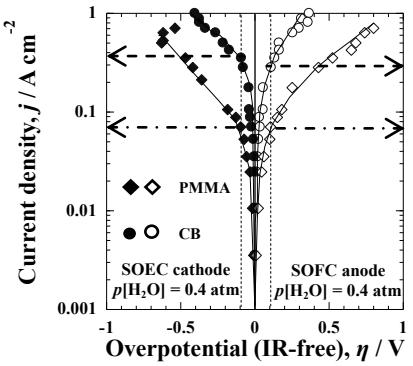


Figure 2 Polarization curves (IR-free) of the DL Ni/SDC H_2 electrodes (shown in Fig. 1) measured in SOFC and SOEC modes at 800°C.

Figure 1 shows cross-sectional microstructure of DL Ni/SDC electrodes. The CCL was prepared onto the CL (thickness = 15 μm) by using PMMA (d = 1 μm) and carbon black (CB, d = 0.1μm) as a pore former in the NiO-SDC paste. The CCL with uniform thickness of 9 to 10 μm and the apparent porosity of 69 to 70 % were obtained, irrespective to the types pore former. It is noted that relatively large size pores were formed in the CCL prepared with CB, compared with that with use of PMMA. Figure 2 shows IR-free polarization curves for two DL Ni/SDC electrodes measured in the reversible SOFC/SOEC operations at 800ºC. The performances in both SOFC/SOEC operations were found to be noticeably improved by the use of CB as the pore former. At the ovepotential η =0.1 V, the current densities increased by about 5 times in both SOFC and SOEC modes. In contrast, the area-specific ohmic resistance of each cell was nearly identical. Such a large increase in the current density can be ascribed to high gas diffusion rate through the CCL into the electrochemically active sites in the CL (Ni-dispersed SDC). It was also found that the control of the CCL thickness provided a significant effect in reducing both polarization loss and ohmic loss.

References

(1) H. Uchida, S. Watanabe, Y. Tao, N. Osada, and M. Watanabe, *ECS Trans*., **7** (1), 365 (2007).
(2) N. Osada, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc*., **153**, A816 (2006).

1C26

カーボン酸化触媒による SOFC 燃料極の耐久性向上

○香山智之[1]，八代圭司[2]，中村崇司[2]，雨澤浩史[2]（豊田中央研究所[1]，東北大学[2]）
Improving durability of SOFC anode by depositing carbon oxidation catalyst
Tomoyuki Kayama,[1] Keiji Yashiro,[2] Takashi Nakamura[2] and Koji Amezawa[2]
(Toyota Central R&D Labs., Inc.,[1] Tohoku Univ.[2])

１．目的

高効率電源として、固体酸化物形燃料電池(SOFC)への期待が高まっている。SOFC の特徴の一つは、水素に限らず天然ガスの主成分であるメタンも燃料として利用可能な点である。しかし、SOFC で一般的に用いられている燃料極材料 Ni-YSZ では、メタンが直接導入されれば、Ni 上での炭素析出による劣化が生じる。そこで、本研究では、カーボン酸化触媒として開発した CeO_2-Ag 触媒[1]（図 1）を燃料極に担持することによるメタン耐久性向上の可能性を検討した。

２．実験

評価用 SOFC セルは、YSZ 電解質支持型セルを用い、Ni-YSZ（燃料極）、LSCF（空気極）及び GDC（空気極保護層）の構成とした。CeO_2-Ag 触媒は文献[1]と同様の方法により得た。CeO_2-Ag 触媒の燃料極への担持は、本触媒とエタノールの混合液を燃料極に滴下、乾燥させることにより得た。メタンガスによる発電試験は、温度 800℃、ガス条件 9.8%CH_4- 1.7%H_2O- Ar(S/C=0.17)とし、セル電圧 0.7V（定電圧）で実施した。

３．結果および考察

図 2 はメタンガスによる発電評価結果を示す。Ni-YSZ 燃料極（CeO_2-Ag 触媒なし）では 8 時間経過後に電流が急激に減少し、その後は不安定となる（図 2a）。それに対して、CeO_2-Ag/Ni-YSZ 燃料極では、徐々に電流値が低下しているものの、70 時間以上発電可能である（図 2b）。すなわち、燃料極に CeO_2-Ag 触媒を担持することによりメタン耐久性が大幅に向上することがわかる。図 3 は耐久評価後の CeO_2-Ag/Ni-YSZ 燃料極破断面（SEM 像）を示す。球状の CeO_2-Ag 触媒は燃料極（厚さ約 30 μm）の表層約 3 μm に多く観察される。一般的に燃料極の反応活性領域は電解質近傍と考えられているが、本実験では CeO_2-Ag 触媒がそれより約 30 μm 離れた表層に担持されているにもかかわらず耐久性向上効果があることを示す。本触媒は燃料極雰囲気中に存在する H_2O, CO_2 などの含酸素化合物から活性酸素種を生成させ、燃料極全体の炭素析出を抑制した可能性が考えられる。

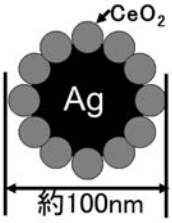


図 1 CeO_2-Ag 触媒

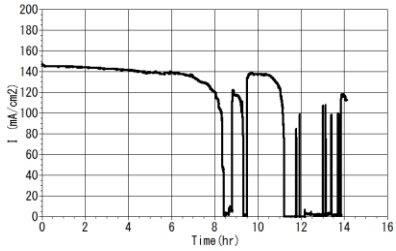


図 2a　Ni-YSZ メタン耐久試験

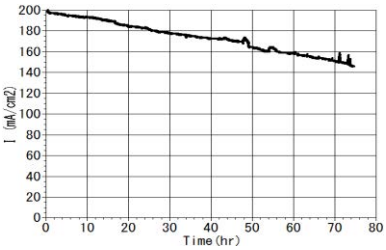


図 2b CeO_2-Ag/Ni-YSZ メタン耐久試験

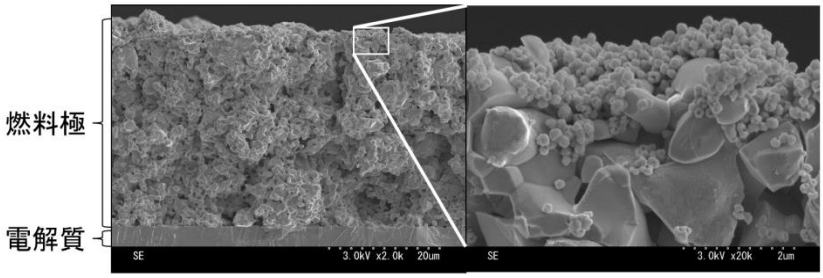


図 3　CeO_2-Ag/Ni-YSZ 燃料極 SEM 像

(1) T. Kayama, K. Yamazaki, H. Shinjoh. *J. Am. Chem. Soc*., **132**, 13154-13155 (2010).

1C27

Suppression of Carbon Deposition on Ni-YSZ Cermet by Loading CeO_2-Ag Catalyst

Saefuludin[1], Tomoyuki Kayama[2], Takashi Nakamura[1], and Koji Amezawa[1]
(Tohoku University[1], Toyota Central R&D Lab.[2])

1. Introduction

Ni-YSZ cermet, the most widely used anode for solid oxide fuel cells (SOFCs), has low durability under operation with low humidified hydrocarbon fuel due to carbon deposition. In recent SOFC systems, sufficient amount of steam was supplied to prevent carbon deposition. However, shortage of the steam supply may occur at the starting-up and shutting-down procedures or at unexpected accidents. Thus, improving the durability of Ni-YSZ cermet against carbon deposition is required. On the other hand, rice-ball like shaped CeO_2-Ag catalyst was reported to have good catalytic ability for carbon oxidation[1]. This work aims to study the effect of this catalyst to suppress carbon deposition on Ni-YSZ cermet, and to compare its performance with other catalysts having the same metal and/or metal-oxide compound, which are Ag, CeO_2, and Ag/CeO_2 respectively.

2. Method

Porous NiO-8YSZ (Ni40%v/v) was prepared by the conventional solid state reaction and cut into cubes of 2x2x2 mm size. The rice-ball like shaped CeO_2-Ag catalyst was dispersed in ethanol, and the sample cube was dipped into the solution for the catalyst loading. The Ag, CeO_2, and Ag/CeO_2 catalysts were loaded with the same procedure. TG measurement was performed to observe carbon deposition. The sample was first exposed to 5% H_2-N_2 and heated to 800°C to reduce the sample into Ni-YSZ. After the complete reduction, the sample was exposed to 10% CH_4-N_2 having steam with the carbon ratio of 0.1 at 800°C with the total flow rate of 100 ml/min.

3. Results and Discussion

Ni-YSZ cermet with the CeO_2-Ag catalyst loading of 0, 0.05, 0.18, 0.29, 0.42, and 0.68%wt (catalyst/Ni) were tested to investigate the effect of the catalyst loading. It was found that the increase of the loading amount of catalyst decreased the mass gain, suggesting the decrease of deposited carbon. No carbon deposition was observed on Ni-YSZ cermet with the catalyst loading of 0.68%wt. As the catalyst was loaded only near the sample surface, the carbon deposition was observed at the inner part. Meanwhile, Ni-YSZ located up to a specific distance from the catalyst showed resistance to carbon deposition. The resistant distance became larger with the increase of catalyst loading. These facts suggested that the catalyst may have a certain effective distance per unit mass of catalyst.

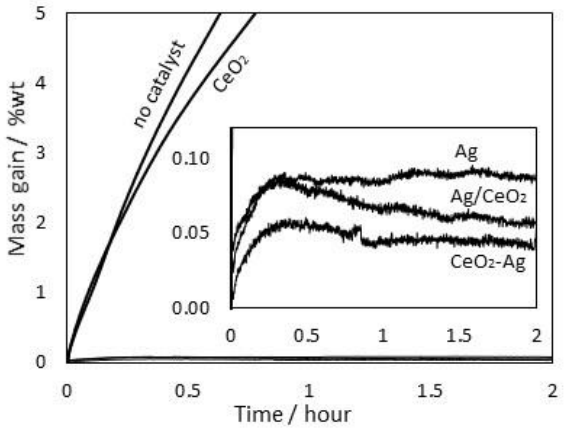


Fig. 1. TGA curves of Ni-YSZ cermet with loading of different types of catalyst during the exposure to 100 ml/min of 10%CH_4 (S/C=0.1) at 800°C.

Figure 1 shows the comparison of the special rice-ball like shaped CeO_2-Ag catalyst with other types of catalyst. The amount of loaded catalyst was made to be ≥ 0.68%wt. Despite small mass gain was observed, addition of Ag, Ag/CeO_2, and CeO_2-Ag could suppress carbon deposition on Ni-YSZ cermet, but not for the case of CeO_2. This result suggested that silver plays an important role in inhibiting carbon deposition reaction on Ni-YSZ cermet in methane gas. Even though the Ag nanoparticle showed comparable performance with the special rice-ball like shaped CeO_2-Ag catalyst, it was found that the Ag nanoparticle was agglomerated after the exposure to methane gas at the operating temperature of 800°C, while the CeO_2-Ag catalyst did not show such an agglomeration. In CeO_2-Ag catalyst, the Ag nanoparticle was surrounded by the CeO_2 nanoparticles. This special structure may prevent the agglomeration of silver and the catalyst is expected to have better durability.

Reference

(1) T. Kayama, K. Yamazaki, H. Shinjoh. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13154-13155 (2010).

1C28

フレキシブル SOFC の模擬バイオガス直接供給時の発電特性

○楽 豪[1]，白鳥 祐介[1,2,3,4]，内田 友美[1]，坂本 美緒[1]，佐々木 一成[1,2,3,4]
（九大[1]工，[2]水素ｴﾈﾙｷﾞｰ国際研究ｾﾝﾀｰ，[3]ｶｰﾎﾞﾝﾆｭｰﾄﾗﾙ･ｴﾈﾙｷﾞｰ国際研，[4]次世代燃料電池産学連携研究ｾﾝﾀｰ）

Electrochemical performance of flexible-SOFC in the direct feed of simulated biogas
○H. Le[1], Y. Shiratori[1,2,3,4], T. Uchida[1], M. Sakamoto[1] and K. Sasaki[1,2,3,4]
(Kyushu University [1]Faculty of Engineering, [2]Int. Res. Center for Hydrogen Energy, [3]WPI-I[2]CNER, [4]NEXT-FC)

１．目的

高温作動の固体酸化物形燃料電池（SOFC）においては、直接内部改質型（DIR）の作動が原理的に可能である。しかしながら、従来のセル構成では、内部改質に伴う熱応力に対する脆弱性 [1] や燃料極内炭素析出 [2] 等のために、長時間耐久性は期待できない。本研究は、無機繊維ネットワークからなるフレキシブル改質反応場を SOFC の燃料極側に適用し、これと高靭性電解質フォイルを組み合わせることにより改質機能を有するフレキシブルセルを得て、DIR-SOFC の課題解決を目指すものである。

２．実験

Al_2O_3 ドープ 12 mol% CeO_2-ZrO_2 固溶体粉末（第一稀元素化学工業製）をスラリー化後、塗工・焼成プロセスにより厚さ約 20 μm の 2 cm 角高靭性電解質フォイルを得た。上記電解質フォイルの片面に燃料極ペースト（NiO:ScSZ = 56 wt%:44 wt%）をドット状（ϕ =2 mm x 16 個）に塗布し、反対面には燃料極と同形状の空気極ペーストを塗布して 1200 ºC で焼成し、フレキシブル SOFC とした。一方、フレキシブル改質反応場（PSC）は以下のように作製した。SiO_2-Al_2O_3 無機繊維およびハイドロタルサイト（HDT）粉末を水に分散し、高分子凝集剤、ジルコニアゾルおよびパルプを加えて得られたスラリーを抄紙装置に注ぎ込み、生シートを得た。これを 800 ºC で 5 時間焼成後、2cm 角に加工し、含浸法により Ni を担持（9 wt%）した。Fig. 1 は、当改質反応場を取り付けたフレキシブルセルである。

Fig. 1: Flexible-SOFC with flexible reforming reaction field.

３．結果および考察

Fig.2 に PSC を適用しなかった場合のフレキシブルセルのインピーダンスプロットを示す。図のように、模擬バイオガス（$CH_4/CO_2 = 1$）供給時のインピーダンスが、低周波数領域において、水素供給時に比較して大きく増大した。これは、通常のサーメットアノードでは改質能が低く、発電反応に寄与する水素の生成が不十分であることを示唆している。

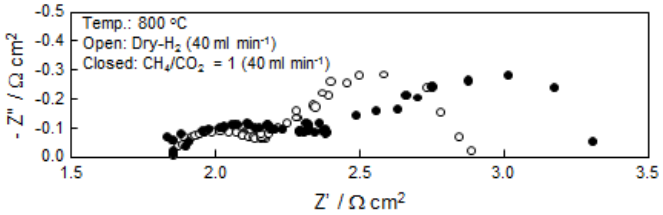


Fig. 2: Impedance spectra of the flexible cell without flexible reforming reaction field.

試作した PSC は、メタンドライリフォーミング（$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$）に対して高い触媒機能を示すことが確認されている。Fig. 3 に、PSC を適用したフレキシブル SOFC のドライ水素および模擬バイオガス（$CH_4/CO_2 = 1$）供給時の発電特性を示す。本研究ではシールレスで試験を行っており、開回路電圧は低い値を示しているが、模擬バイオガス供給時に水素供給時を大幅に上回る出力密度が得られた。これは、触媒能の高いフレキシブル改質反応場が、アノード近傍で H_2 および CO を生成する内蔵型改質器として機能するため、炭化水素直接供給時に、電気化学反応場への燃料供給が効率よく行われるためである。

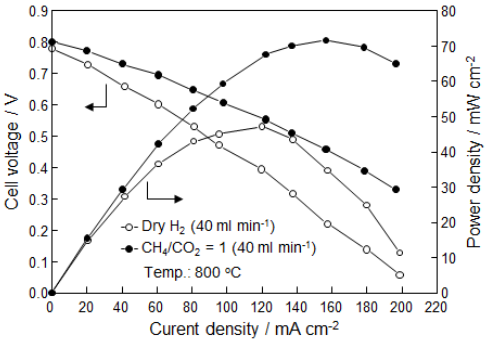


Fig. 3: IV and IP curves of flexible-SOFC with flexible reforming reaction field.

謝辞

本研究の一部は、科研費・基盤研究（B）の助成を受けて実施されました。関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

(1) H. Yakabe et al., Journal of Power Sources 102 (2001) 144-154.
(2) C.M. Finnerty, Catalysis Today 46 (1998) 137-145.

1C29

固体酸化物形電解セルを用いた光アシスト水蒸気電解

○伊田進太郎[1,2]，宮崎歩[1]，細井浩平[1]，酒井孝明[1]，石原達己[1,2]（九大院工[1]，九大 I²CNER[2]）

Photoassist Steam Electrolysis Using Solid Oxide Electrolysis Cell
Shintaro Ida,[1,2] Ayumu Miyazaki,[1] Kohei Hosai [1], Takaaki Sakai,[1] and Tatsumi Ishihara [1,2] (Kyushu Univ.,[1] I2CNER [2])

１．目的

水蒸気電解反応は⊿S が正であるため、高温ほど T⊿S という形で周囲から熱を吸熱し、この熱エネルギー分だけ⊿G（電解に必要な理論電圧）を低減できる。例えば、400℃では、1.09V, 800℃では 0.98V と 1.0 V 以下の電圧で水を分解することができる。そのため高温の水蒸気電解は高効率電解技術として期待されている。このような水蒸気電解技術は熱の有効利用技術として位置づけられ、1990 年頃より検討されており、特に核熱の水素への変換プロセスとして検討されてきた。しかしながら、熱源が無いと動作しないという課題がある。水を理論分解電圧よりも小さな電圧で分解できるその他の方法としては、半導体電極を用いた水の光分解がある。我々は p 型半導体である $CaFe_2O_4$(CFO)と Pt 電極を接続した CFO-Pt システムを開発し、1.0V 以下で水が光分解することを確認している[1]。本研究では、CFO を水蒸気電解のカソードに用いた水蒸気電解セルを開発し、CFO 電極側に光を照射することで水の光電気化学的な分解が進行するか調査した。また、水蒸気電解セルの熱源として太陽光が利用できるか検討した。

２．実験

電解質として $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$(LSGM)、カソード電極として $CaFe_2O_4$(CFO)、アノード電極として $Ba_{0.6}La_{0.4}CoO_3$(BLC)を用いて水蒸気電解を行った。LSGM と BLC は固相法を用いて、CFO は錯体重合法を用いて調製した。カソード側の水蒸気は Ar をキャリアガスとして 3%もしくは 20%の水蒸気を 80mL/min の流速で導入し、アノードには空気を用いた。集電には Au ペーストを用いた。光源としてはソーラシュミレータ、Xe 光(500W)、赤色のレーザー(650nm,100mW)と緑色のレーザー(532nm,100mW)を用いた。500 - 900℃の範囲で水蒸気電解を実施し、CFO 電極側に上記の光源を照射することで電流 - 電圧曲線の変化を観察した。電解セルから発生した水素はガスクロマトグラフにより分析した。また、反応後の電極を XRD、SEM 等で分析し CFO がカソードとして安定に動作するかについて検討した。その他、ソーラシュミレータの光を集光して光のみで電解セルが動作するかについても検討した。

３．結果および考察

Fig. 1 に BLC/LSGM/CFO 電解セルの電流密度 - 電圧特性（H_2O:3%）を示す。1.4V において 700℃では約 200mA/cm², 800℃では約 450mA/cm² であった。集電体として用いた Au のみを電極に用いた場合は殆ど電流が引けなかったことから、CFO が水蒸気電解のカソードとして機能していると判断した。また、水素生成の電流効率を測定したところ、ほぼ 100%であり、電解時における水素生成反応以外の反応は殆ど起こっていないと考えられる。また、800℃（H_2O:3%）の条件で 250mA の定電流で 24 時間の反応実験を実施したところ、電圧値の変化は 1.2V～1.35V の範囲であった。水蒸気量依存性を評価したところ、800,700℃いずれにおいても 20%水蒸気が 3%水蒸気に対して 1.7 倍程度の電流密度を示した。CFO が比較的安定して水素生成極として動作することが示されたので、次に光照射効果について調査した。水蒸気電解セルに 1.4V を印加した状態で、CFO のバンドギャップ（1.9eV）以上の光である緑色レーザーを照射した際の暗電流値に対する変化率を測定したところ、700℃では 0.4～0.42%の変化を示した。光照射により電極表面で光電気化学的な水分解が起こっている可能性があることが示唆された。

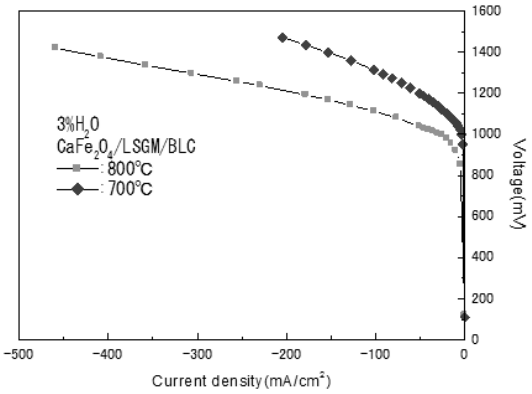


Fig. 1 Current-potential curves of BLC/LSGM/CFO steam electrolysis cell.

(1) S. Ida, K. Yamada, T. Matsunaga, H. Hagiwara, Matsumoto, Y., Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17343 (2010).

1C30

多孔質電極のインピーダンス法による界面容量の評価

○武田未来[1]，八代圭司[1]，橋本真一[1]，川田達也[1]（東北大[1]）

Evaluation of Electrode Capacitance on Porous Electrode by Impedance Measurements

Mirai Takeda,[1] Keiji Yashiro,[1] Shinichi Hashimoto[1] and Tatsuya Kawada[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)において，長期的耐久性が大きな課題となっている．耐久性の改善には運転時にどのようにセルが劣化していくのかを解明する必要がある．一般的な燃料極である Ni/YSZ においては，劣化メカニズムと微細構造情報とは密接に関わっており，特に三相界面との関係が重要になることはよく知られている．FIB-SEM を用いて直接的に三相界面長を求めることで，試験前後の性能変化と三相界面長の相関の報告はなされている[1]．しかし，電極性能を決める微細構造は材料の粒径や粒子形状，製造方法，運転履歴に大きく依存するため，後観察だけでは劣化挙動と微細構造の相関の時間変化を追うことは難しい．

そこで，我々は電気化学インピーダンス測定のみにより，Ni/YSZ 多孔質電極における性能，構造劣化などの評価を簡便に行うことが可能かどうかを検討した．

２．実験

Ni/YSZ サーメット電極の作製には，粒径，粒子形状の異なる二種類の NiO 粉末(A,B)と YSZ 粉末(東ソー，TZ-8Y)を用いた．YSZ 粉末を 1473 K で仮焼した後にボールミルで一度粉砕したものを，NiO 粉末と混合して，ペースト化して使用した．電極の焼結温度は 1673 K で行った．交流インピーダンス測定は，Ni/YSZ|YSZ|Ni/YSZ の対称セルを用いた．Pt 参照極を焼き付けることで，三端子法で測定を行った．2.3%H_2O-H_2 混合ガス流通下，交流印加電圧は 10 mV，測定周波数は 1M-0.01 Hz とした．1073 K の開回路電位で行い，電極の劣化を意図的に速めるために，1073 K- 473 K の間で温度サイクル試験を 10 回行った．短期的試験のときは，炉内温度が 1073 K に達してから 40 h 経過したところで終了した．

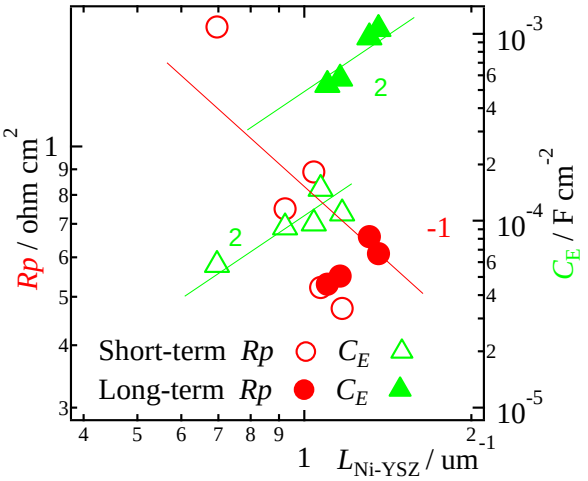


Fig.1 TPB length dependence of *Rp* and C_E

電気化学インピーダンスと微細構造との関連については，二次元断面より求めた構造情報と，電気化学測定の結果を照らし合わせて評価を行った．電極の構造情報として，FE-SEM で観察した断面 SEM 像を三値化することで三相界面長を得た．

３．結果および考察

電極の初期性能に注目した測定(Short-term)では，電極抵抗(*R*p)は三相界面長($L_{Ni\text{-}YSZ}$)と $Rp \propto L_{Ni\text{-}YSZ}^{-1}$ で表される相関を，電極容量(C_E)は二相界面との相関 $C_E \propto L_{Ni\text{-}YSZ}^{2}$ を持つことが示唆された[2]．本研究では長期的耐久性を評価するため，温度サイクル試験を行うことで，意図的に劣化を加速した試験における評価を行った(Long-term). 電極抵抗と電極容量の二次元 SEM 像より求めた三相界面長 $L_{Ni\text{-}YSZ}$ 依存性を Fig.1 に示した．電極抵抗に注目すると，長期的試験の結果を合わせても，$Rp \propto L_{Ni\text{-}YSZ}^{-1}$ の相関をある程度もつことがわかった．これは，主な反応場である三相界面長と電極抵抗に重要な関係があることが示唆された．電極容量に着目すると，長期的試験の結果のみで考えたとき，$C_E \propto L_{Ni\text{-}YSZ}^{2}$ の関係をもつことがわかった．この傾向は短期的試験の結果のみを考えた場合でも，同様であった．ただし，それぞれの結果を比較すると，電極容量の絶対値に差があった．そこでモデル電極を用いることで，電極容量の由来を明らかにすることを目指した．

(1) H. Iwai *et al*, *Journal Power Sources* **195**(2010)955-961.
(2)武田 未来、 第 40 回固体イオニクス討論会講演要旨集、179(2014)

1C31

Suppression of Carbon Deposition on Ni films Using GDC Oxide Substrate

F. Wang[1,2], H. Kishimoto[1,2], K. Develos-Bagarinao[1,2], K. Yamaji[1,2],
T. Horita[1,2], and H. Yokokawa[3] (AIST,[1] CREST, JST,[2] UTokyo,[3])

1. Introduction

In solid oxide fuel cells (SOFCs), the deposited carbon on Ni surface for anode materials degrades the cell performance. A large number of researchers have investigated the various effects and tried to find a good approach to suppress the carbon deposition on Ni. Yoshinaga et al have found that GDC can suppress the carbon deposition on Ni film for Ni/GDC under dry condition.[1] However, in our previous results[2], we reproduced the suppression of carbon deposition on Ni film using GDC substrate under annealing condition (I) (Ni/GDC was annealed at 900°C for 2 h, the cooled-down sample was taken out from furnace and exposed to air over 24 h at room temperature; the sample was heated up to 700 °C or 800 °C again under dry 1% H_2/Ar and then exposed to dry 5% CH_4/Ar for 1 h.). However, this behavior disappeared under annealing condition (II) (Ni/GDC was annealed at 900 °C for 2 h under dry 1% H_2/Ar, cooled down to 700 °C or 800 °C, subsequently exposed to dry 5% CH_4/Ar for 1 h). Besides the Ni surface condition, the different annealing condition also influences the non-stoichiometry of GDC, and consequently changes its oxygen vacancy concentration. In this work, we chose two types of GDC substrates, as-sintered and redox processed. The annealing condition II, which causes the carbon deposition on Ni film was used. Our propose is to understand the effect of the non-stoichiometry of GDC on the carbon deposition on Ni film and clarify, under what circumstances, GDC can suppress the carbon deposition on Ni film and examine the origin of this behavior.

2. Experimental procedure

Two types of $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC) substrates were prepared, (1) as-sintered GDC, namely GDC-I, and (2) GDC was reduced in dry 1% H_2/Ar at 900 °C for 2 h and thereafter exposed to air for 3 days, namely GDC-II. The Ni film (~500 nm) was deposited on GDCI and GDCII by using magnetron sputtering. The samples were annealed at 900 °C for 2 h under dry 1% H_2/Ar to obtain the Ni network structure, and subsequently cooled down to 800 °C with flowing dry 5% CH_4/Ar and held at that temperature for 1 h. The furnace temperature decreased naturally to room temperature under dry 1% H_2/Ar atmosphere. The carbon deposition experiment was performed for the two types of samples, respectively.

3. Results

Figure 1 shows the SEM and EDX results (a) for Ni/GDC-I and (b) for Ni/GDC-II after exposure to dry 5% CH_4/Ar at 800 °C for 1 h. As shown in Fig. 1(a), Ni surface was almost fully covered by the dark gray or black precipitations for Ni/GDC-I, which was attributed to the large amount of carbon. While for Ni/GDC-II as shown in Fig. 1(b), Ni film kept clean surface, there was no morphology change and no precipitation. EDX result shows that no carbon was observed on Ni film, while there were small amounts of carbon on the GDC-II substrates. Based on our experimental result, it seems that the GDC substrate after a single redox processing helps to suppress the carbon deposition on Ni film. Further details will be discussed during the presentation.

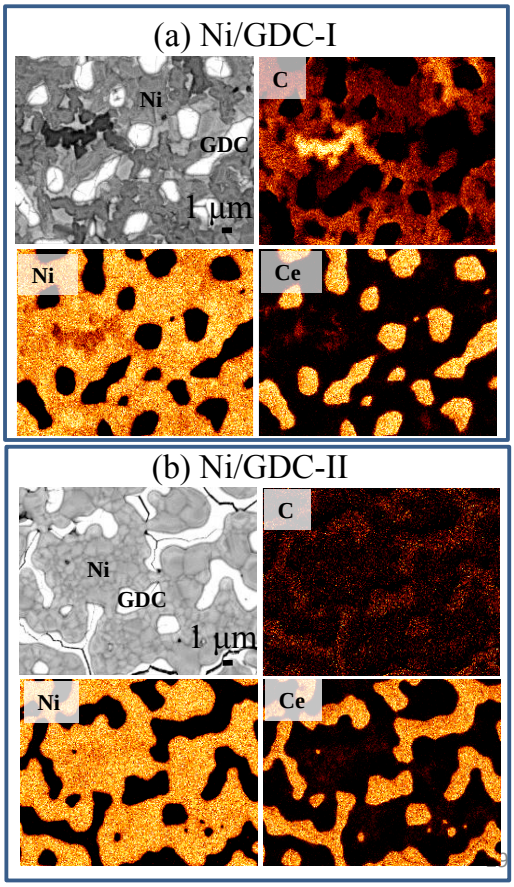


Fig. 1 SEM and EDX results of the samples after exposure to dry 5% CH_4/Ar at 800 °C for 1 h, (a) Ni/GDC-I, large amount of carbon on Ni film, and (b) Ni/GDC-II, almost no carbon deposition on Ni film.

(1) M. Yoshinaga, H. Kishimoto, K. Yamaji, Y-P. Xiong, M. E. Brito, T. Horita, H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, **192**, 571 (2011).
(2) F. Wang, H. Kishimoto, K. Develos-Bagarinao, K. Yamaji, T. Horita, and H. Yokokawa, Extended abstract of the 40th Symposium on Solid State Ionics in Japan, (2014).

1C32

非水溶媒中における錯体水素化物のアノード触媒活性

○西田康大[1,2]，妹尾 博[1,2]，坂口奈津美[1,3]，清林 哲[1]，近藤亮太[3]，竹下博之[3]（産総研[1]，関大院[2]，関大[3]）

Electrocatalytic Activity for Anodic Reaction of Complex Hydrides in Non-Aqueous Solvents
Yasuhiro Nishida,[1,2] Hiroshi Senoh,[1,2] Natsumi Sakaguchi,[1,3] Kiyobayashi Tetsu,[1] Ryota Kondo[3] and Hiroyuki T. Takeshita[3] (AIST,[1] Kansai Univ. Grad. School,[2] Kansai Univ.[3])

１．目的

Direct Borohydride Fuel Cell のように水素化物イオン(H^-)を含む高エネルギー密度の錯体水素化物をアノード側の燃料として用いるには，アノード反応で効率よく電子を発生させる触媒を見つける必要がある．これまで Borohydride ($LiBH_4$等)の水溶液中でのアノード触媒については多くの研究がなされているが，酸化電位が可逆水素電位(RHE)より卑なため，アノード反応は非電気化学的加水分解によって妨げられて正確な評価が困難である．

そこで我々は電位窓の広い非水溶媒に着眼し，この溶媒中で錯体水素化物のアノード反応を評価することを試みた．これまでにテトラヒドロフラン(THF)中で $LiBH_4$ のアノード反応について，貴金属のみならず水中で酸化しやすい金属についても BH_4^-イオンに対する触媒活性を評価してきた[1]．本研究では，さらに Alanate ($LiAlH_4$)についても同様に評価し，AlH_4^-イオンに対する金属種と電極触媒活性の関係を明らかにする．そして，H^-から H_2 へのアノード反応を H^+から H_2 へのカソード反応[2]と比較しつつ，触媒開発への指針を探る．

２．実験

アノード触媒には，4-11 族の金属 19 種類を選択した．この金属線(φ:0.5 mm：高純度化学)の側面をガラスで被覆して溶液との接触面積を一定(0.2 mm^2)にし，金属表面は測定前に Ar 雰囲気中で研磨した．1 mol dm^{-3} に調製した $LiBH_4$/THF 溶液または $LiAlH_4$/THF 溶液を電解液として 3 極式セルを構成し，作用極にアノード触媒，参照極に金属 Li，対極に Ni メッシュを用いた．溶液はマグネットスターラーを用いて撹拌しながら，1 atm の Ar 雰囲気中かつ 298 K の条件で Cyclic voltammetry 法，Tafel 分極法，交流 Impedance 法にて電気化学的特性を評価した．

３．結果および考察

結果の一例として Fig. 1 に THF 中の $LiAlH_4$ のアノード反応における Tafel 分極曲線を示す．各金属での過電圧を比較すると，11 族の金属(Cu, Ag, Au)は最も過電圧が小さい領域で Tafel 分極曲線が得られた．

本実験では，$LiAlH_4$ および $LiBH_4$ のアノード反応を下式の様に仮定し，理論電位を熱力学データから計算した．

$LiAlH_4 \rightarrow AlH_3 + 1/2H_2 + Li^+ + e^-$ (0.946 V vs. Li/Li^+)

$LiBH_4 \rightarrow 1/2B_2H_6 + 1/2H_2 + Li^+ + e^-$ (1.746 V vs. Li/Li^+)

Fig. 1 における Tafel 分極曲線とアノード反応の理論電位との交点を交換電流密度 j_0 として算出した．得られた各金属の j_0 の値を金属 M と水素原子(M-H)の結合力[2]に対してまとめたものを Fig. 2 に示す．$LiBH_4$ のアノード反応における分極曲線[1]から得た各金属の j_0 の値も併せて示す．$LiAlH_4$ および $LiBH_4$ のどちらの系でも 4-10 族の金属は M-H 結合力が増加するほど電極触媒活性が減少した．これは水溶液中での H^+から H_2 へのカソード反応[2]と同じ傾向であることから，金属表面の吸着水素が脱離する段階($H_{ad}^0 \rightarrow 1/2H_2$)が律速であると考えられ，その触媒活性には金属の *d* 電子状態との相関がある．他方 11 族の金属は $LiAlH_4$ および $LiBH_4$ にて M-H 結合力の増加による電極触媒活性の増減が異なった．これには反応の律速段階が異なることが考えられる．

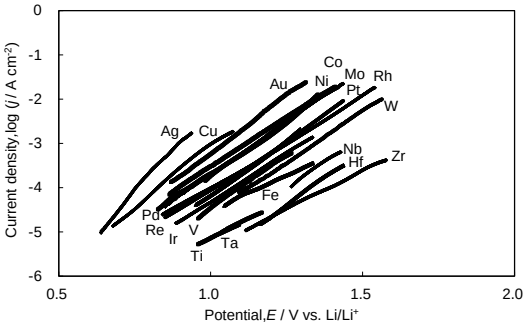


Fig. 1 Tafel polarization plots in $LiAlH_4$/THF solution on various electrodes.

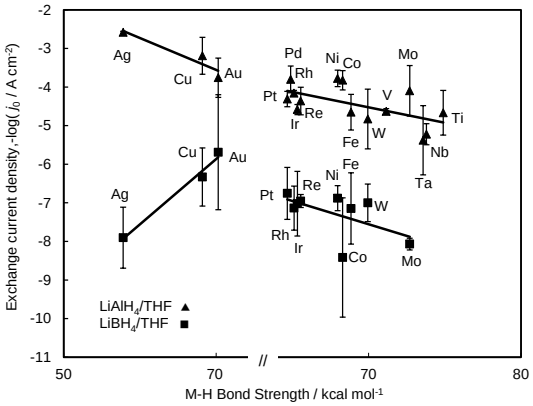


Fig. 2 Volcano curves of $LiAlH_4$/THF and $LiBH_4$/THF solutions at 298 K.

(1) 西田ら，電気化学会第 81 回大会 PS22.
(2) S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **39**, 163-184 (1972).

C 会 場

第 2 日

2C02-2C04

2C02

SOFC アノード内部の残留応力と微細構造の関係

周　雲帆，赤座　由樹，○井口　史匡，清水　信，湯上 浩雄（東北大）

Relationship between residual stress and microstructure in SOFC anode

Takaho Syu, Yoshiki Akaza, Fumitada Iguchi, Makoto Shimizu, and Hiroo Yugami (Tohoku Univ.)

１．目的

固体酸化物形燃料電池（SOFC）の機械的構造や微細構造の健全性や電気的特性の劣化に関する議論を行う上で，様々な要因により内部に発生するひずみ，応力を考慮することは，SOFC が比較的クリープ速度が早く元素の拡散が生じやすい環境で使用されるため重要である。2 つの電極，電解質などからなるマクロなセル構造内部におけるひずみ，応力に関する議論は，セル作製やスタックに組み込んだ際の破壊に直結するため開発初期から行われており，シミュレーション技術の発達に伴い大規模なスタック内部における応力，ひずみの分布までを計算できる水準まで進んでいる。それに対して，微細構造内部における応力とひずみ，特に多孔体であるカソード，アノード内部におけるそれに関する議論は現在までのところ行われていない。

我々は SOFC アノードが一般的に酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニア（YSZ）の複合体からなり，作製時内部に双方の熱膨張係数の差に起因する大きな残留応力を内包していると考えられることから，アノードに着目した。本研究ではアノードにおける残留応力を実際に評価可能か，また微細構造と残留応力間に相関関係が見られるかどうかについて検討するために，試料作製方法を変えた NiO-YSZ 複合体を用意し，X 線回折法を用いてその残留応力の評価を行った。

２．実験

NiO-YSZ 複合体は NiO（和光純薬）と TZ-8Y（東ソー）より作製した。体積比率が 64.7：35.3 となるように所定量計量後，乳鉢，ボールミル，遊星ボールミルのいずれかを用い粉砕，混合し得た粉末を一軸，静水圧プレスにより成型し大気中において 1400℃10 時間焼結することで目的とする試料を得た。

作製した試料の応力，ひずみは PANalytical X’Pert Pro（CuKα）を用いた X 線回折法により得られた YSZ(620)と NiO(511)からの回折ピークのピーク形状を解析することで求めた。

３．結果および考察

作製した NiO-YSZ 複合体の一部を 800℃水素雰囲気下で還元し Ni-YSZ サーメットを得た。さらに硝酸を用いて Ni を溶かした YSZ のみの試料を用意し，その XRD パターンを計測した（Fig.1）。NiO-YSZ からの X 線回折パターン中に現れる YSZ(620)の回折ピークに注目すると元はα1 とα2 によるピークが観察されないブロードなピークであったのが，NiO を還元し，最終的に除去した結果，ピークの幅が減少，2 つのピークが現れ，同時にピークの位置が低角度側にシフトした。焼結温度と還元温度には 600℃の差があり，結晶子の成長は起き難いことを考えると，このピーク幅の減少は酸化ニッケルが除去されたことにより熱応力による残留応力が減少し YSZ のひずみが解消され面間隔の分布が無くなった結果であると考えられる。

NiO と YSZ の熱膨張係数は NiO の方が大きいことから考えると YSZ に対して熱応力は圧縮すなわち体積が減少する方向へ加わる。観察された低角度側へのシフトはこの体積減少が解消された結果であると考えられる。解消されたひずみ量は 10^{-3} 程度であり，応力値換算だと数百 MPa となった。講演ではこの応力値の妥当性について検討した結果や微細構造と応力値の関係について述べる予定である。

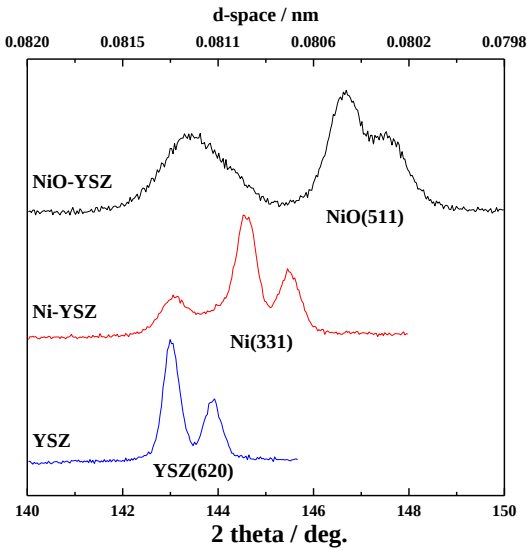


Figure 1 XRD patterns of prepared specimens

2C03

大規模分子動力学法を用いた Ni/YSZ 燃料極における粒径がシンタリング及び劣化に及ぼす効果の検討

○許 競翔[1]，樋口 祐次[1]，尾澤 伸樹[1]，佐藤 一永[1]，橋田 俊之[1]，久保 百司[1]（東北大[1]）

Nanoparticle Size Effect on Sintering and Degradation in Ni/YSZ Anode by Large-scale Molecular Dynamics Method
Jingxiang Xu,[1] Yuji Higuchi,[1] Nobuki Ozawa,[1] Kazuhisa Sato,[1] Toshiyuki Hashida,[1] and Momoji Kubo[1]
(Tohoku Univ.,[1])

１．目的

固体酸化物形燃料電池の燃料極である Ni/YSZ は，作動中に Ni 粒子のシンタリングによって，Ni/YSZ 多孔質構造が変化し，電極の特性が劣化する．シンタリングは多数の YSZ 粒子が集まった粒子骨格の構造に依存することが知られている[1]．骨格の構造は YSZ 粒子の粒径等で決定されることから，YSZ 粒子の粒径がシンタリングに与える影響を解明できれば，劣化を制御するための知見を得ることができると考えられる．そこで，本研究では大規模分子動力学法を用い，YSZ 粒子の粒径がシンタリング及び劣化に与える影響を検討した．

２．実験

YSZ の粒径がシンタリングに与える影響を調べるために、我々が開発した多孔質構造のモデリング法[2]に基づいて，Ni 粒子の粒径を 40 Å，YSZ 粒子の粒径を 20 Å と 60 Å とした二つの Ni/YSZ 多孔質モデルを作成した。各モデルにおいて，原子数は約 300 万原子となった．また，シンタリングシミュレーションには，我々が開発した分割統治法に基づく大規模分子動力学シミュレータを使用した．

３．結果および考察

YSZ 粒子の粒径が 60 Å のモデルにおける大規模シンタリングシミュレーションの結果を図 1(a)，(b)に示す．図 1(b)から，図中の丸で示されるように，Ni 粒子が接触し，粒子が凝集している様子が観察された．また，粒径が 20 Å のモデルでも同様に Ni 粒子の凝集が見られた．次に，YSZ の粒径を 60 Å と 20 Å とした二つのモデルにおけるシンタリングの度合を比較するために，シンタリングの度合を表す表面積減少割合（初期状態の Ni 粒子の表面積に対する減少した表面積の比）を計算した．図 1(c)は YSZ の粒径を 60 Å と 20 Å とした二つのモデルにおける Ni 粒子の表面積減少割合の時間変化を表す．この二つのモデルにおいて，最初に Ni 粒子の表面積減少割合が増加していることは，シンタリングが起こっていることを示している．500 ps の時，YSZ 粒子の粒径が 60 Å のモデルの場合は，Ni 粒子の表面積減少割合が 0.21 となった．一方で，YSZ 粒子の粒径が 20 Å のモデルの場合は，Ni 粒子の表面積減少割合が 0.05 となった．これは，YSZ の粒径を 20 Å としたモデルにおけるシンタリングの度合は，YSZ の粒径を 60 Å としたモデルの場合より小さいことを表している．YSZ の粒径が 60 Å のモデルでは YSZ 骨格は太く空孔が大きいため，Ni 粒子は自由に動けシンタリングが起こりやすい．一方で，YSZ の粒径が 20 Å のモデルでは，YSZ 骨格は細いが空孔は狭く，Ni 粒子は YSZ の骨格に挟まれ，動きが抑制されることでシンタリングの度合が減少したと考えられる．この二つの多孔質モデルにおけるシンタリングによる劣化を明らかにするために，多孔質構造における空孔及び燃料拡散パスの変化を調べたので当日発表する．

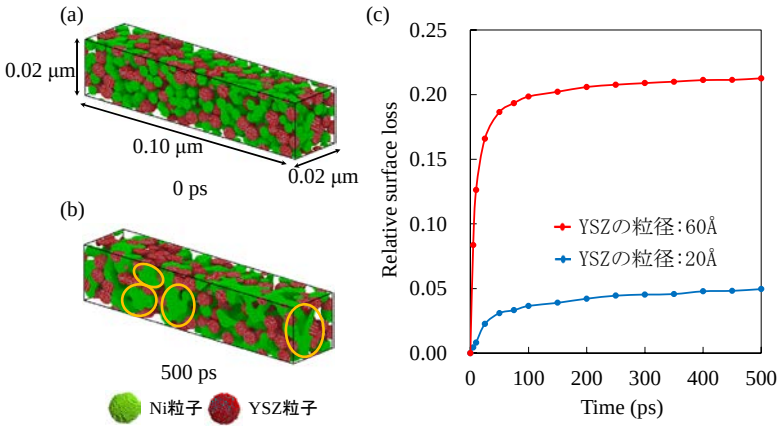


図1 YSZの粒径60 Å のモデルにおける(a)0 psと(b)500 psのときのNiシンタリングのスナップショット．(c) YSZの粒径が60 Åと20 Åの場合のモデルにおけるNi粒子の表面積減少割合の時間変化．

(1) S. P. Jiang, *J. Mater. Sci.* **38**, 3775 (2003).
(2) J. Xu, R. Sakanoi, Y. Higuchi, N. Ozawa, K. Sato, T. Hashida, and M. Kubo, *J. Phys. Chem. C* **117**, 9663 (2013).

2C04

$BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(BCY)-$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$(GDC)複合体の水素透過特性評価

○平岡 明典，板垣 吉晃，青野 宏通，八尋 秀典（愛媛大）

Hydrogen permeation properties of $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(BCY)-$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ dual phase composites

Akinori Hiraoka, Yoshiteru Itagaki, Hiromichi Aono, Hidenori Yahiro (Ehime Univ.)

１．目的

固体イオン導電体は，ガスセンサ，ガス分離，燃料電池などに利用されている．中でも酸化物プロトン導電体は，活性化エネルギーの低さから中温(500～800℃)でも高いプロトン導電性を示し，水素を選択的に透過するため水素分離に有用である．さらに，プロトン導電性に電子伝導性を加えれば水素分離に際して外部電源が不要となり，装置の小型化が期待できる．現在，プロトン/電子混合伝導体としてはプロトン導電体を母体として Ni を添加したものが報告されている [1]．しかし，Ni の酸化及び還元の際の体積変化による破損などが懸念される．そこで本研究では，よく知られたプロトン導電体の 1 つである $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(BCY)を母体として，あらゆる雰囲気下で安定な酸素イオン/電子混合伝導体である $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$(GDC)を様々な体積比で添加したプロトン/電子混合伝導体の作製を試みた．さらに，作製した BCY/GDC 二相膜の水素透過特性をガスクロマトグラフ法及び電気化学インピーダンス分光法により評価した．

２．実験

BCYと23vol%，47vol%，73vol%のGDCをよく混合した．得られた混合粉体を一軸プレスによりペレット成形し，空気中1450℃で5時間焼結した．BCY/GDC二相膜の同定は，XRDを用いて行った．焼結体の両面に白金電極を取り付けた2端子セルを作製した．焼結体のプロトン導電率は，加湿水素中で電気化学インピーダンス分光法によって求めた．また，電圧無印加時の水素透過量をガスクロマトグラフ法で定量評価した．

３．結果および考察

空気中1450℃で5時間焼結したBCY/GDC焼結体のXRD測定結果をFig.1に示す．この結果から，焼結体はBCY/GDCの二相膜になっていることが確認された．また，焼結度は82-89%であったが，Heリークが認められなかったことから開気孔はほとんど存在しないと考えられる．

Fig.2 に，各温度における BCY/GDC 二相膜の電圧無印加時の水素透過量を示す．全ての BCY/GDC 二相膜において，非ガルバニック水素透過特性が確認された．中でも，BCY/47vol%GDC が 900℃において最もよく水素を透過した．その水素透過量は約 0.30mL $min^{-1}cm^{-2}$ であった．これは，GDC が還元雰囲気中で電子伝導性を示すことから，GDC が電子伝導パスとなり，また BCY がプロトン導電パスとなったことで，プロトン/電子混合伝導性を示したためと考えられる．講演では，GDC 添加による水素透過特性の変化をプロトン導電率及び電子伝導率の変化と関連づけて考察した結果を述べる．

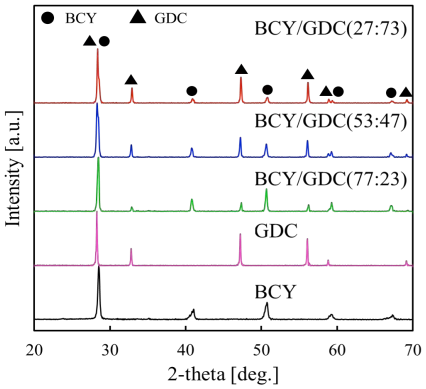


Fig.1 X-ray diffraction patterns of BCY/GDC dual phase membranes.

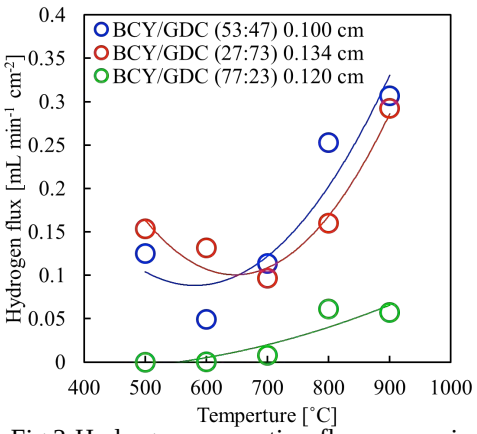


Fig.2 Hydrogen permeation fluxes examined for the BCY/GDC dual phase membranes with the described thicknesses.

1) G. Zhang, *Solid State Ionics*,**159**, 121 (2003).

D　会　場

第　1　日

特1D17-1D34

特 1D17

再生可能エネルギーとエネルギー貯蔵

○諸住　哲[1]（(独）新エネルギー・産業技術総合開発機構）

Role of Energy Storage for Penetration of Renewable Energy

Satoshi Morozumi (New Energy and Industrial Technology Development Organization)

１．背景

世界的な再生可能エネルギーの普及とともに、電力貯蔵のニーズが高まりつつある。本講演では、世界での再生可能エネルギーの導入状況と，それに伴うさまざまな課題の顕在化、その上での電力貯蔵のニーズと利用方法について説明する。あわせて、その背景の元に展開されている NEDO の国際実証について解説する。

２．再生可能エネルギーを巡る世界情勢

世界的に、再生可能エネルギーが導入されているが、太陽光発電の価格低下に伴い 2010 年頃から電力会社の電力購入より有利になる地域が随所で出始めて、イタリア、アメリカ西部、オーストラリアで爆発的な普及が始まり、一斉に発電する太陽光発電の弊害が電力系統や電力市場に出始めてきた。このため、需要そのものを変化させるデマンドレスポンスや、電力貯蔵のニーズが高まっている。カリフォルニアでは、ダックカーブ問題と呼ばれる，昼間の火力負荷の落ち込み、夕方にかけての火力負荷の急増に対処するため 2020 年まで、１．３GW の電力貯蔵を入札し調達することを私営電力会社に州政府から通達されている。

３．NEDO の海外実証

NEDO では、このような背景を予想し、2009 年頃から海外実証を展開している。特に、再生可能エネルギー大量普及時代に対応したいくつかの実証についてフォーカスして紹介する。

（１） ニューメキシコでのスマートグリッド実証

2009 年から 2015 年 3 月まで、ロスアラモス、アルバカーキの２箇所で展開された、最初のスマートグリッド実証。ロスアラモスでは、３～５MW 規模の配電フィーダーに１MW の PV を設置し、人工的に OV が昼間に需要を削るダックカーブ状態を作り、さらに１MW のナトリウム硫黄電池、0.８MW の鉛蓄電池を設置して、フィーダーへ流れ込む電力を計画値に制御するマイクログリッド運転を実証した。

Fig.1 Mega Solar in Los Alamos

（２） ハワイ・マウイ島の実証

ハワイ州のマウイ島は 200MW 規模の電力需要の島であるが、40MW 規模の風力が設置され、風況の急変で１Ｈｚ近い周波数の低下がしばしば観測されている。この風力が 70MW に増設されるため、周波数低下が系統崩壊に繋がるリスクが増大しています。今回、マウイ島では急速な負荷遮断の対象として電気自動車の充電などを考え、周波数脱落に対処するとともに、電気自動車を電力貯蔵と見立てた V2G の実証も予定しています。

（３） マンチェスターでの実証

暖房熱源を天然ガスから急速に拡大する風力などの再生可能エネルギーに転換したいイギリスの課題は、再生可能エネルギー拡大時の電力システムでの需給バランスの確保にある。系統運用者によるバランシング市場では、特に需要側での調整能力の拡大を図りたい中、NEDO ではマンチェスター市に 600 台のヒートポンプ式給湯器を導入し、これらを短時間に入りきりすることで、バランシング市場での需要側の調整能力を高める技術を実証する予定である。

（４） そのほか実証前の調査段階の技術

現在、NEDO ではそのほかの地域で、次の実証を計画する実証前調査を行っているが、その中には風力発電が相加する送電系統での蓄電池を交えた接続可能量拡大の技術の実証や、電力会社の買い取り価格が電気料金より下回った条件での自己消費拡大のための需要家サイドのエネルギー貯蔵の利用についての実証などを現在計画している。

特 1D20

圧縮空気による電力貯蔵

○蓮池　宏（エネルギー総合工学研究所）

Compressed Air Energy Storage
Hiroshi Hasuike (The Institute of Applied Energy)

１．はじめに

圧縮空気エネルギー貯蔵は 1978 年と 1991 年に実用プラントが 1 基ずつ建設され，その後は広がりが見られなかったが，近年，新しい方式の提案もあり開発が活発化している．当研究所では NEDO の委託により MW 級プラントの実証試験を計画している．本稿では，各種方式の特徴や開発の動向を紹介する．

２．CAES-G/T（ガスタービン発電との組み合わせ）

ガスタービン発電の圧縮工程で製造される圧縮空気を抜き出して一旦貯蔵し（発電出力減少），再利用時に圧縮工程に戻すことで圧縮動力が低減されて発電出力が増加する．ドイツと米国に 1 ヵ所ずつ実用プラントが稼働している．国内でも 1990～2001 年に実証試験が行われた．課題は，ガスタービンが専用設計となるため汎用機より割高になること，小容量機は発電効率が低いこと，燃料供給が立地制約要因になることである．

３．A-CAES（断熱圧縮）

ガスタービンは用いず，電動圧縮機と空気膨張発電機のみで構成する方式が提案されている．空気を圧縮すると温度が上昇するが，保温のために空気貯槽全体を断熱化するのは不経済である．このため，熱を蓄熱媒体に移して貯蔵し，膨張工程の直前に高圧空気を加熱して動力を取り出す．単純な圧縮・膨張では効率が低いため，モータや発電機の損失により発生する熱も回収して効率を高める方式が検討されている．

４．I-CAES（等温圧縮）

圧縮により生じる熱を効率的に除去することができれば圧縮に要する動力が大幅に減少する．近年，米国の SustainX 社が，空気と水を混合して微細な泡を形成することにより空気から水への伝熱性を高める技術を開発した．米国政府の補助を受けて 1.5MW の実証装置を建設し 2013 年から運転を行っている．

５．高圧空気貯蔵

貯蔵方式は以下の 3 種類に大別される。貯蔵圧力はシステムの提案者によって 1～20MPa と様々である．

(1) 地下空洞

岩塩層は気密性が高く，ドイツと米国の CAES-G/T は，いずれも岩塩層内の地下空洞を利用している．国内には岩塩層が存在しないため，水封式やゴムや金属によるライニング方式が検討されている．国内における CAES-G/T 実証試験ではゴムライニングが用いられた．水封式は定圧貯留が可能であり，変圧方式より貯槽の容積を小さくできる．日本には地圧を利用した高圧ガス貯蔵の設計・建設に関する技術基準がなく，技術基準の確立を目指した活動も検討されている．

(2) 海中貯槽

水圧と空気圧をバランスさせることができれば，貯槽は安価になる．立地点の自由度に制約がある．

(3) 地上タンク

一般的な圧力容器を地上に設置する方式で，立地制約は最も小さい．貯蔵圧力が 1MPa 程度であっても太陽光発電より出力密度の高い CAES は実現可能で，設置スペースは大きな制約にはならないと考えられる．最大の課題は容器コストである．2014 年に圧力容器の設計に関して従来（安全率 4.0）より小さい安全率 2.4 に基づく設計基準が制定され，コスト低減に効果があると期待される．

６．電力貯蔵システムとしての特性

効率（蓄電池の充放電効率に相当）は方式によるが，現状は 55～70%程度で，更なる向上の可能性がある．部分負荷効率特性も圧縮機・膨張機の形式によって異なり，容積型は部分負荷での効率低下が小さい．圧縮機や膨張機は一般に最低出力の制約があり，一定以下の小出力では運転できない．この問題は複数ユニットの台数制御により軽減できる．A-CAES や I-CAES 応答性は 0→100%出力が数秒～数十秒程度である．

特 1D23

大型蓄電池試験評価施設の整備について（グローバル認証基盤整備事業）

○石垣宏毅　製品評価技術基盤機構

Overview of testing facility for the large-scale storage battery

Hiroki Ishigaki　National Institute of Technology and Evaluation

１．背景

経済産業省では国内認証基盤の強化を目指し、グローバル認証基盤整備事業として、蓄電システム、風力、高度部素材において海外に通用する認証基盤の構築を進めている。

製品評価技術基盤機構（NITE）では、再生可能エネルギーの導入やスマートグリッドの構築に資する大型蓄電池について、国内メーカーの海外市場における競争力確保のため、その性能の優位性及び安全性に関し、グローバルな試験評価拠点の整備を行っている。

２．NITE 大型蓄電池試験評価施設の紹介

NITE は平成２８年４月に開所に向けて、大阪府住之江区において大型蓄電池の試験評価施設を整備中である。この施設は屋内一定温度環境下で盤サイズ（ラック）やコンテナサイズの大型蓄電池の安全性及び特性試験を行う世界最大級の試験施設である。

大型蓄電池試験評価施設には主試験棟と副試験棟の２つの試験棟がある。主試験棟にある主試験室では４０ｆｔコンテナサイズの大型蓄電池を３台収納することができ、充放電試験や耐類焼試験を行うことができる。充放電試験は２MW/２MWｈ蓄電池を１Ｃで充放電を行うことができる。また、試験体の爆発などに対処できる防爆構造になっている。主試験室ではコンテナサイズの大型蓄電池以外にも爆発の危険を伴う試験を安全に行うことができる。

副試験棟には複数の試験室があり、主に盤サイズの蓄電池を対象としている。試験内容は内部短絡試験をはじめ約１０項目の試験を行うことができる。特に阪神淡路大震災や東日本大震災などの地震を再現し、充放電を行いながら振動試験を行いうる装置を国内で初めて導入する。

fig1 大型蓄電池評価施設のイメージ図

３．将来の展望

以上の試験設備を整備することで大型蓄電池に対応した安全性試験等を行っていくとともに、国内メーカーの海外進出を促進するために国内外の認証機関のテストラボとしての活用を期待している。

また、研究機関やメーカーと連携し、国際標準の開発拠点として活用するなど、各ステークホルダーのグローバル競争力強化のためのプラットフォームとして着実に整備を進めていく。

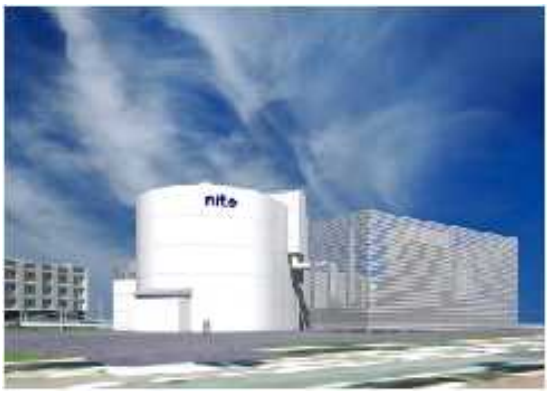


fig2 主試験棟イメージ図

特 1D27

定置用リチウムイオン電池の長期寿命試験における容量変化の定量的評価

○吉田洋之，小林　陽，三田裕一，宮代　一（電中研）

Quantitative Evaluation of Capacity Change during Long-term Stability Test of Lithium-ion Battery for Stationary Use

Hiroyuki Yoshida, Yo Kobayashi, Yuichi Mita, and Hajime Miyashiro (CRIEPI)

１．目的

10 年以上の長期で運用する大型の蓄電設備のコスト低減と信頼性確保のためには、電池劣化要因を踏まえて性能低下量を推定し、設置蓄電池容量を適切に設定する必要がある。本研究では、系統安定化における多様な運転条件における電池寿命の予測を可能にするため、リチウムイオン電池の寿命試験により長期的な電池性能の変化として容量変化を把握するとともに、その要因を定量的に分析することを試みた。

２．実験

定格容量 20 Ah の SCiB™ 単セルを用いて電池試験を行った。このセルは負極にチタン酸リチウム（LTO）が使われているのが特徴である。各電池の初期容量試験を行った後、サイクル劣化試験（45℃、10%≦SOC≦90%、0.5 C, 1 C, 2 C rate）と保存劣化試験（45℃、SOC=50%）を行った。各劣化試験は 3 ヶ月ごとに中断し、容量確認試験（25℃、0%≦SOC≦100%、0.2 C, 0.5 C rate）を行った。

３．結果および考察

ここでは全て容量確認試験により得られた放電容量で議論する。図 1 に、サイクル劣化試験の劣化要因の分離フロー図を示す。電池の劣化要因を充放電の繰り返しによる劣化（以下通電効果）と保存による劣化（以下エージング効果）からなると仮定し、これらを分離した。保存による劣化をエージング効果とすると、サイクル劣化試験の容量変化量（ΔQ）から保存劣化試験による容量変化量（ΔQ_t）を差し引くことにより、通電効果（ΔQ_e）を求めた[1]。その結果、通電効果のサイクル依存性は、従来のルート則には依存せず、サイクルに対し直線的な増加傾向がみられた。

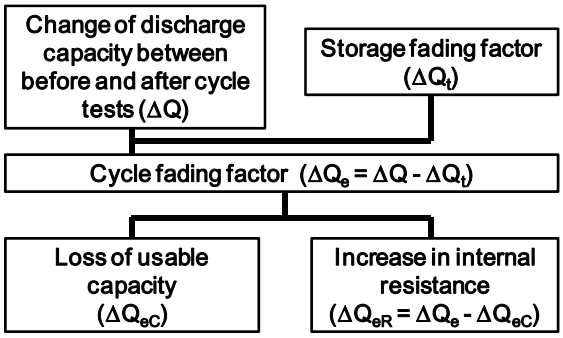


Fig. 1. Flow chart of the requirement of the capacity fading factors.

ΔQ_e を内部抵抗に起因するものとそれ以外の要因に起因するものとに分離した。容量確認試験での 0.2 C と 0.5 C のデータから外挿して電流 0 A の見かけの容量を算出し、初期からの差分を内部抵抗の影響を受けない容量変化量（以下ΔQ_{eC}）とすると、通電効果による容量変化量はΔQ_{eC}と内部抵抗の変化による容量変化量（以下ΔQ_{eR}）の和で表されると仮定した。その結果、現時点ではいずれも充放電速度には依存せず、ΔQ_{eC}はサイクル数に、ΔQ_{eR}は運転時間の 1/2 乗に比例した（図 2, 3）。以上の分析手法より、サイクル数と運転時間から電池の劣化要因を分離して推定できる可能性を見出した。

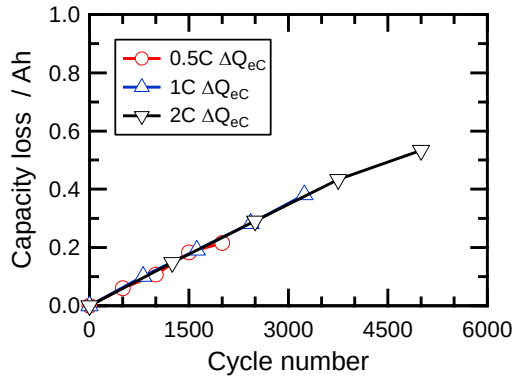


Fig. 2. The variations of the capacity losses of usable capacity (ΔQ_{eC}) with cycle number.

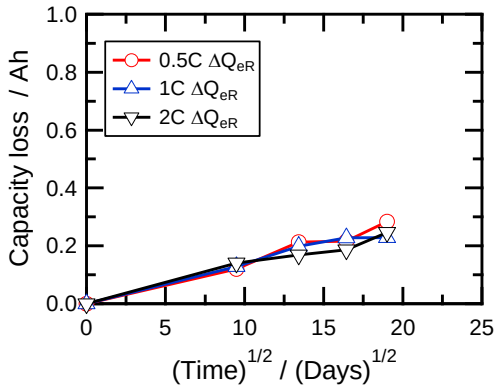


Fig. 3. The variations of the capacity losses by increasing in internal resistance (ΔQ_{eR}) with square root of operation time.

(1) 小林　陽、宮代　一、三田 裕一、*電中研報告* **Q11015** (2011).

特 1D30

多価金属イオン蓄電池としてのアルミニウム利用の可能性の追求

○桑畑　進[1]・津田哲哉[1]・山縣雅紀[2]・石川正司[2]（大阪大[1]，関西大[2]）

Possibility of Fabrication of Multivalent Metal Ion Battery with Aluminum

Susumu Kuwabata,[1] Tetsuya Tsuda,[1] Masaki Yamagata,[2] Masashi Isikawa[2] (Osaka Univ.,[1] Kansai Univ.[2])

１．目的

エネルギー・クライシスの到来が叫ばれる中、再生可能エネルギー特別措置法を設定した我が国において、自然エネルギーで発電した電気を蓄えることの重要性は、これから益々高まるいっぽうである。その方法として大量の電気を蓄えることのできる蓄電池の開発への注目度は高い。金属イオンのレドックスを利用する場合、リチウムのような一価のイオンよりも価数の金属イオンのレドックス反応を用いることが注目されている。Mg^{2+}イオンを用いた電池は有望視されて開発が進められていると同時に、資源の豊富さと価数の多さから Al^{3+}も使いたいイオンとして挙げられながら、まだ利用法の具体性が見えてきていない。

室温溶融塩として開発されたハロアルミネートは、アルミニウムのめっきも可能とすることから注目度が大きい。その研究を行っている当研究室としては、Al^{3+}イオンの電池開発の皮切りとして、これを用いた蓄電池の試作を開始している。

２．実験

60.0-40.0 mol% $AlCl_3$-[C_2mim]Cl、あるいは 60.0-40.0 mol% $AlCl_3$-[C_2mim]Cl を電解質に用いた。Cu 金属負極、活性炭素布電極を正極に用いて充放電反応を行った。３極セルで計測を行う場合は、Al 金属を参照電極に用いた。

３．結果および考察

ルイス酸性のブロモアルミネート系イオン液体中では次の反応により、アルミニウムが析出・溶解し、通常、その電流効率は 100 %となる。

$$4[Al_2X_7]^- + 3e^- \rightleftarrows Al + 7[AlX_4]^- \qquad (1)$$

本研究では 60.0-40.0 mol% AlX_3-[C_2mim]X (X = Br or Cl を電解液として、その析出形態を調査した結果、アルミニウムはデンドライト析出せず、その析出・溶解の電流効率はほぼ 100 %であった。一方、活性炭布電極を用いて AlX_4^- の酸化反応を行ったところ、X 種の酸化と考えられる反応が進行し、酸化種が活性炭に吸着していることを示す結果が得られた。すなわち、この酸化反応では以下の２つの反応が進行していると予測される。

$$4[AlX_4]^- \rightleftarrows X_2 + 2[Al_2X_7]^- + 2\,e^- \qquad (2)$$
$$6[AlX_4]^- \rightleftarrows X_3^- + 3[Al_2X_7]^- + 2e^- \qquad (3)$$

これらの反応を組み合わせた場合、充電によって Al の析出と臭素の酸化種の吸着が起こり、放電時にはその逆反応が起こる電池が構成できる可能性があり、セパレータが不要の蓄電池が出来る可能性がある。その考えを基に、実際に電池を作って試験を行った[2]。

Fig. 1 に、60.0-40.0 mol% $AlBr_3$-[C_2mim]Br を電解液として、銅電極を負極、活性炭繊維布を正極に用いて 2 mA の電流を通電した際の充放電サイクルとクーロン効率の関係を示している。100 サイクルの間、ほぼ安定した高いクーロン効率で充放電が可能であった。電流値を□5.0 mA に上げて充放電を行っても、電流値の上昇によるクーロン効率の低下は殆ど観察されなかった。

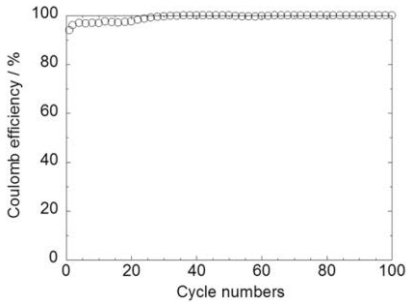


Fig. 1 Coulomb efficiency of the Al rechargeable battery using 60.0-40.0 mol% AlBr3-[C2mim]Br at each cycle number. The cutoff voltages were 1.7 and 0.3 V at 298 K, the applied current was 2.0 mA.

(1) T. Tsuda, I. Kokubo , M. Kawabata, M. Yamagata, M. Ishikawa, S. Kusumoto, A. Imanishi, and S. Kuwabata, *J. Electrochem. Soc.* **161**, A908 (2014).

1D33

レドックスフロー電池の SOC の計測方法について

○金子祐司，成田あゆみ，根岸明，野崎健，佐藤縁，嘉藤徹（産業技術総合研究所）

Measurement methods of SOC for Redox flow battery

Yuji Kaneko, Ayumi Narita, Akira Negishi, Ken Nozaki, Yukari Sato and Tohru Kato (AIST)

１．目的

レドックスフロー電池（RFB）は、電解液内の活物質の濃度比（レドックスイオンの組成比、例えば、V^{2+}/V^{3+}から）で電池の充電状態（SOC）、すなわち、電池の残存容量が直接推定可能な数少ない電池である。RFB 以外の電池では、所定の完全充電状態から所定の放電終始電圧までの電気量の百分率で放電深度（DOD）を定義し、これから、SOC＝100－DOD（%）を定義するので、残存容量を直接推定することは困難である。ところが、RFB の場合、①負極液の組成比に基づく「負極液の SOC」、②正極液の組成比に基づく「正極液の SOC」、③初期条件の異なる正・負極液を組み合わせた場合の「単セルの SOC」、④「大型の実用システムの SOC」（上記の通常電池の SOC に該当）、などが考えられる。

以上に基づき、本発表では③の「単セルの SOC」について文献値[1]と計算値を比較し（図 1）、実際に小型フローセル（ミニセル）使用して充放電実験した結果と対比したので報告する。

２．実験

充放電用の小型フローセル（ミニセル）と OCV 測定用のセル（マイクロセル）は市販品を使用した[2]。また、幅 1 cm、長さ 5cm の炭素フェルト電極とイオン交換膜は住友電気工業(株)殿から提供を受けた。2 個のマイクロセルをミニセルの送液出入口にそれぞれ設置した（図 2）。電解液は、負極側に 3 価、正極側に 4 価のバナジウム硫酸溶液を用いた[3]。

３．結果および考察

前述のように RFB は、正負極側の電解液の組成比から電池の起電力を推測することができ、逆に起電力の実測値から SOC を知ることができる。図 1 にバナジウム系 RFB の起電力の文献値[1]と Nernst の式から計算された起電力の計算値を示す。文献値の SOC は、Nernst の式固有のカーブが認められるが、計算値（SOC 5～95%の範囲内）はほぼ直線的に変化している。また、両者には 0.1V ほどの差があるが、これだけでは原因がはっきりしない。

そこでミニセルの出入口に同じ構造のマイクロセルをそれぞれ設置し（図 2）、OCV から電解液の SOC を求めるとともに、マイクロセルの正負極の参照極電位からそれぞれの電解液の SOC を求め検討した。

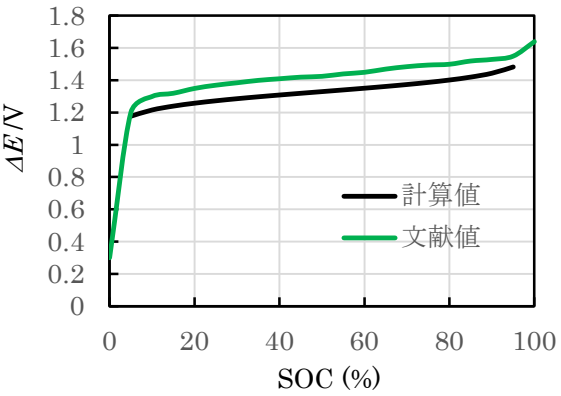


図1. RFBの起電力特性：文献値[1]と計算値

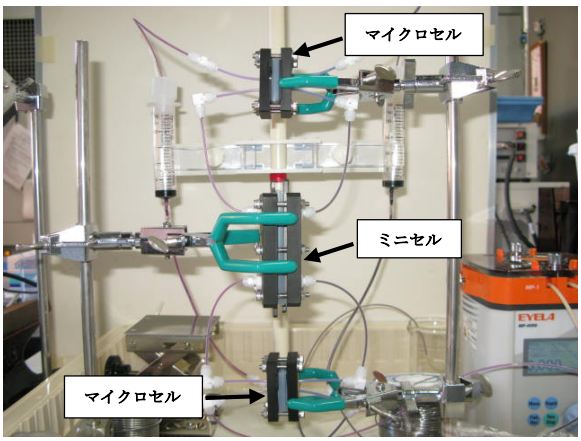


図 2. 充放電実験システム

謝辞：本報告は資源エネルギー庁、平成 26 年度「再生可能エネルギー余剰電力対策技術高度化事業費補助金」補助事業に係るものであり、心からの謝辞を述べる。

(1) 電力貯蔵技術研究会編：大規模電力貯蔵用蓄電池 初版、図 3.8、p.74、日刊工業新聞社（2011）
(2) http://www.tmil.co.jp/（(有)筑波物質情報研究所）
(3) 太細、堀米、野崎、金子、根岸、和田、第 31 回電池討論会講演論文集、3C10、pp.301（1990）

1D34

Fe–N_4 サイト含有炭素薄膜の被覆によるジオキソバナジウムイオン還元反応の促進

○丸山　純[1]，長谷川貴洋[1]，岩﨑　訓[1]，福原知子[1]，折笠　有基[2]，内本　喜晴[2]
（阪市工研[1]，京大[2]）

Carbonaceous Thin Film Coating with Fe–N_4 Site for Enhancement of Dioxovanadium Ion Reduction

Jun Maruyama,[1] Takahiro Hasegawa,[1] Satoshi Iwasaki,[1] Tomoko Fukuhara,[1] Yuki Orikasa,[2] and Yoshiharu Uchimoto[2]
(Osaka Municipal Technical Research Institute,[1] Kyoto University[2])

１．目的

バナジウムレドックスフロー電池(VRFB)は、大規模エネルギー貯蔵のための有望なシステムとして最近注目を集めている。しかし、炭素電極における正極放電反応が遅い欠点を有している。これまで、貴金属もしくは金属酸化物を担持した炭素材料、窒素ドープ炭素などを触媒として検討した研究例があるが、コスト、製造法、活性に問題があった。最近、Fe–N_4 サイト含有する炭素薄膜にジオキソバナジウムイオン還元反応に対する触媒活性があることが明らかになっている[1]。本研究では、活性向上のため、炭素薄膜のカーボンナノチューブへの被覆量と、ジオキソバナジウムイオン還元反応の促進効果の関係について調べた。

２．実験

VRFB の電極材料として現在一般的に用いられているカーボンフェルト繊維のモデルとして、また、高い分散性を有するカップスタック型カーボンナノファイバー(CSCNT)を基材とし、鉄フタロシアニン(FePc)とともにるつぼに入れ、蓋をした上で 800 ºC で熱処理した。CSCNT と FePc の割合は 1:*m* (*m* = 0.1, 0.2, 0.5, 1)とした。酸洗浄を行い、触媒を得た。以後 CFePc*m*-800 とする。得られた触媒を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、窒素吸着等温線測定により細孔構造を評価した。また、光電子分光分析法(XPS)により表面組成を調べ、Fe-*K* 殻の X 線吸収微細構造(XAFS)の測定を行った。

触媒と固体電解質(Nafion)から触媒層を作製して、グラッシーカーボン回転電極上に固定し、Ar 雰囲気下、1 M H_2SO_4 水溶液においてサイクリックボルタモグラムを測定し、また、VO^{2+}、VO_2^+を 5 mM ずつ含む 1 M H_2SO_4 水溶液(VO_2^+(5 mM)–VO^{2+}(5 mM)–H_2SO_4(1 M))において、25 ºC、Ar 雰囲気下、2000 rpm で回転させながら電流電位曲線を測定した。

３．結果および考察

Figure 1 に CSCNT と CFePc1-800 の TEM 像を示す。Fe の凝集体のほか、FePc 由来の炭素薄膜が CSCNT 上に生成していることが観察された。

Figure 2 に VO_2^+(5 mM)–VO^{2+}(5 mM)–H_2SO_4(1 M)電解液中における電流電位曲線を示す。VO^{2+} 酸化電流は炭素薄膜の被覆前よりも減少し、*m* の増加とともに半分程度まで減少したが、VO_2^+ 還元電流は大きく増加し、*m* = 0.2 において最大となった。この被覆量依存性について、比表面積、XPS から求められる表面 Fe 濃度、XAFS、サイクリックボルタモグラムから求められる電気化学的に有効な表面積などに基づき考察を行った。

(1) 丸山，長谷川，岩﨑，福原，折笠，内本，第 41 回炭素材料学会年会講演要旨集，p. (2014).

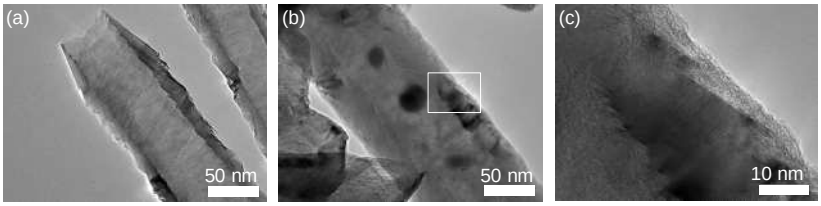


Figure 1. TEM images of (a) CSCNT and (b) CFePc1-800. Figure 1(c) shows an expanded image of the enclosed area in Figure 1(b).

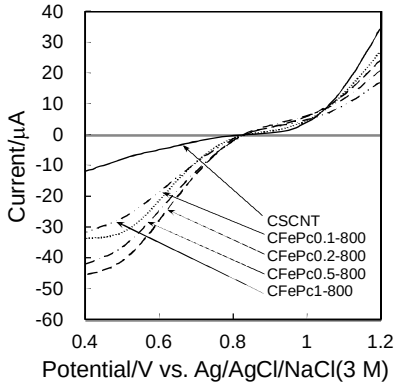


Figure 2. Relationships between electrode potential and current measured in Ar-saturated VO_2^+(5 mM)–VO^{2+}(5 mM)–H_2SO_4(1 M) at 25 ºC for catalyst layers formed from CSCNT, and CFePc*m*-800. The amount of the sample fixed on the electrode was 20 μg. The geometric electrode surface area was 0.071 cm^2. The potential scan rate was 10 mVs^{-1}. The rotation rate of the electrode was 2000 rpm.

D　会　場

第　2　日

特2D05-2D12

特 2D05

固体照明用窒化物蛍光体の熱劣化

解栄軍[1]，○末廣隆之[1]，王春曇[1,2]、武田隆史[1]、広崎尚登[1]（物材機構[1]，北海道大[2]）

Thermal Degradation of Nitride Phosphors for Solid State Lighting

Rong-Jun Xie,[1] Takayuki Suehiro,[1] Chunyun Wang,[1,2] Takashi Takeda,[1] and Naoto Hirosaki[1] (NIMS,[1] Hokkaido Univ.[2])

1. Introduction

Thermal stability of phosphors for solid state lighting is usually studied by in-situ measuring the thermal quenching behavior of the sample heated up to ~ 300°C and held at each temperature for several minutes. However, thermal quenching does not have the same meaning with thermal degradation, which thus cannot evaluate the stability of the phosphor against thermal attacks comprehensively. In this work, we attempted to evaluate the thermal degradation of nitride phosphors (*e.g.*, $SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$) by baking the powders in air at high temperatures. The degradation mechanism was discussed and clarified by carrying out the surface state analysis using various techniques.

2. Experiments

$SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ was prepared by firing the powder mixture of $SrCO_3$, Si_3N_4 and Eu_2O_3 at 1500°C for 6 h under the flowing 5% N_2/H_2 atmosphere in a tube furnace. The phosphor was then baked in air for 2 h at temperatures of 25-600°C. Ca-α-sialon:Eu^{2+} was used as a comparison. Photoluminescence spectra, particle morphology, high temperature in-situ XRD, TGA/DAT and XPS were measured and investigated to understand the thermal degradation and its mechanism.

3. Results and Discussions

The PL intensity of $SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ decreases as the baking temperature rises, which implies the thermal degradation occurs during heating in air (Fig.1). The luminescence efficiency of the phosphor degrades by 10 and 30% when the samples baked at 500 and 600°C, respectively. In comparison with Ca-α-sialon:Eu^{2+} that retains its luminescence up to 800°C, $SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ shows a very serious thermal degradation.[1]

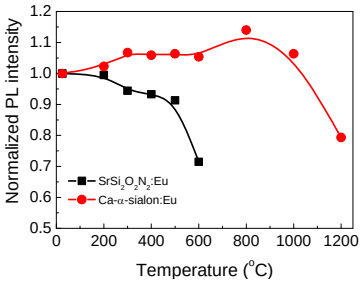


Fig.1 Thermal degradation of $SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ (3 mol%) and Ca-α-sialon:Eu^{2+}.

By conducting the high-temperature *in-situ* XRD analysis and TEM observations, an impurity phase of $SrSiO_3$ was identified additionally, as a result of the oxidation of the host $SrSi_2O_2N_2$. In addition, the activator ions were also oxidized during baking in air, with divalent Eu^{2+} changed into trivalent Eu^{3+}, reading from the XPS spectra. It indicates that both of the oxidation of host and activators leads to the thermal degradation of $SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ that is an irreversible decrease of luminescence (Fig. 2).

The mechanism for thermal degradation implies that the luminescence degradation can be minimized by enhancing the oxidation resistance of phosphors. The surface coating is often considered as an effective way to prevent the phosphor from oxidation. In this work, the surface modification of $SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ was also done by coating a thin film of TiO_2 through a sol-gel method. Although the TiO_2 coating resulted in a reduced initial luminescence, it greatly enhanced the thermal stability of the phosphor. The thermal degradation at 600°C was reduced from 30% for the uncoated sample to 11% for the coated sample.

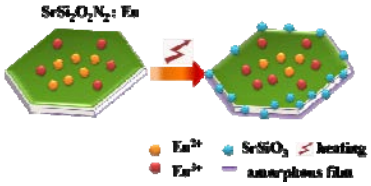


Fig.2 A schematic description of the thermal degradation mechanism.

(1) C.Y. Wang, R.-J. Xie, F.Z. Li, and X. Xu, *J. Mater. Chem. C.* **2**, 2735 (2014).

2D07

層状複水酸化物を前駆体とする蛍光材料の構造と発光特性

○吉田 怜史[1], 小笠原 佳孝[2], 高木 啓多[2], 園山 範之[2]（名工大 工[1], 院工[2]）

The structure and photo luminescence properties of binary metal oxides using layered double hydroxides as precursors

Satoshi Yoshida, Yoshitaka Ogasawara, Keita Takagi, Noriyuki Sonoyama (Nagoya Institute of Technology)

１．目的

Eu^{3+}は空気中焼成において安定した価数を有し、また容易に付活することが可能であるため多くの材料中での発光中心として利用されている。その発光は $^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ 遷移により多数の線状発光を示し、$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$(580 nm 近傍)の遷移では磁気双極子遷移、$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$(600 nm 近傍)の遷移では電気双極子遷移を示す。優れた赤色蛍光体を開発するためには赤色純度の高い電気双極子遷移を促し、磁気双極子遷移を抑制する必要がある。この 2 つの発光の強度比は母体の局所構造に大きく依存し、反転非対称な構造では電気双極子遷移が中心となる。そこで本研究では、局所構造中に反転対称を含まない構造を形成するために Eu^{3+}をドープした層状複水酸化物(LDH)を前駆体として利用して、他価金属を固溶させた金属酸化物を合成し、その構造および発光特性の相関を調査した。

２．実験

$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Eu(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ を Mg : Al : Eu = 66 : 33: 1 の割合で蒸留水に溶かし、$NaOH \cdot Na_2CO_3$ 混合溶液を一定の pH で滴下する共沈法にて LDH を合成した。

合成した LDH を 500℃で 12 時間焼成し、目的の金属酸化物を得た。得られた試料の構造は XRD および XAFS により評価し、蛍光特性は蛍光分光光度計により評価した。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構(KEK) Photon Factory BL-7c または BL-9A において行った。

３．結果および考察

合成した LDH を 500℃で焼成し、XRD を測定したところ、LDH 特有の 003, 006 反射が消滅し、新たに MgO 岩塩型構造に由来する 200, 220 反射が現れた。また、XAFS 解析結果から LDH を 500℃で焼成して得られた金属酸化物の局所構造は Fig. 1 に示した様な岩塩型構造の Mg^{2+}サイトに Al^{3+},Eu^{3+},陽イオン欠陥がランダムに分布した構造を有すると思われる。

得られた試料の蛍光スペクトルのを Fig. 2 に示す。250 nm で励起すると、▽に示す位置に電気双極子遷移によると思われる発光極大が 613 nm に現れる。一方で、▼で示した磁気双極子遷移によると思われる発光が 580 nm 近傍に現れるが、その発光強度は電気双極子遷移のものの 1/2 程度であった。本来、MgO 型構造は反転対称性を有するため電気双極子遷移による発光は大きく現れない。しかし、本研究で得られた試料は電気双極子遷移による発光が磁気双極子遷移による発光よりも高い強度を示した。これは、他価金属を複数固溶させている LDH を焼成することにより、Mg^{2+}サイトに Al^{3+}がランダムに分布して固溶体を形成することで反転対称性が失われるため、電気双極子遷移が許容されたものと考えられる。

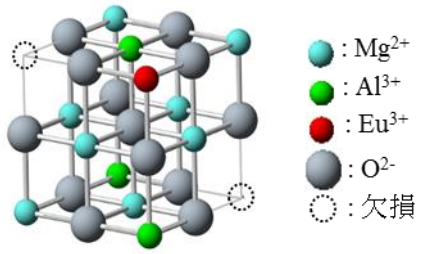


Fig. 1 予想される $Mg_{4/7}Al_{2/7}O : Eu^{3+}$の構造モデル

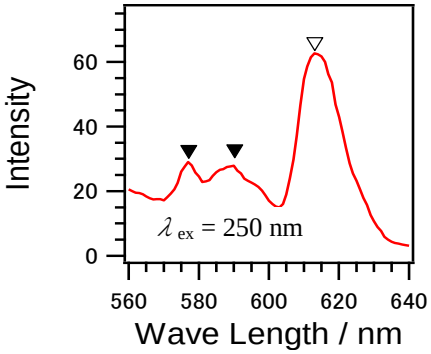


Fig. 2 $Mg_{4/7}Al_{2/7}O : Eu^{3+}$の蛍光スペクトル

2D08

応力発光による水素用蓄圧器の損傷診断

○藤尾侑輝[1]，徐　超男[1,2]，寺澤佑仁[1]，坂田義太朗[1]，山辺純一郎[2]，上野直広[3]，渡邊正五[4]，村上敬宜[1,2]
（産総研[1]，九州大[2]，佐賀大[3]，HyTReC[4]）

Health Diagnosis of Hydrogen Storage Cylinder by Using Mechanoluminescence
Yuki Fujio,[1] Chao-Nan Xu,[1,2] Yujin Terasawa,[1] Yoshitaro Sakata,[1] Junichiro Yamabe,[2] Naohiro Ueno,[3] Shogo Watanabe,[4] and Yukitaka Murakami[1,2] (AIST,[1] Kyushu Univ.,[2] Saga Univ.,[3] HyTReC[4])

１．目 的

近年，水素エネルギー・燃料電池システムに関する研究開発が精力的に進められている．水素ステーションに用いられる蓄圧器としては，鋼製容器と複合容器が候補に挙げられているが[1]，いずれの場合も燃料電池車充填時の減圧と蓄圧の繰り返しによる金属疲労や水素脆化の影響が懸念され，蓄圧器の健全性を確保することが喫緊の課題である．これに対して，我々は，微小な力学的刺激により繰り返し発光する応力発光体をセンサとして、蓄圧器の損傷診断技術の研究開発を進めている[2,3]．

本発表では，水素ステーションの鋼製蓄圧器として候補に挙げられている Cr-Mo 鋼製容器の損傷診断技術として応力発光センサを適用した結果について報告する．

２．実 験

Cr-Mo 鋼製容器の水圧サイクル疲労試験は，水素エネルギー製品研究試験センター（HyTReC）において実施した．Cr-Mo 鋼製容器（長さ 300 mm、外径 270 mm、内径 210 mm）の切欠きは，図 1 に示すように，深さ 24 mm，幅 5 mm となるように加工した．応力発光センサは，固相反応法により合成した $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ と樹脂から成る混合ペーストを用いて，スクリーン印刷法により塗膜化した．作製した応力発光センサは，鋼製容器外側表面の切欠き周辺に接着剤により接着し，水圧サイクル試験中に得られる応力発光パターンを CCD カメラにより撮影した．水圧サイクル試験は，最大荷重 45 MPa，周波数 0.03 Hz の正弦波となるようにプランジャーポンプを制御して，き裂貫通により漏水が起こるまで行なった．

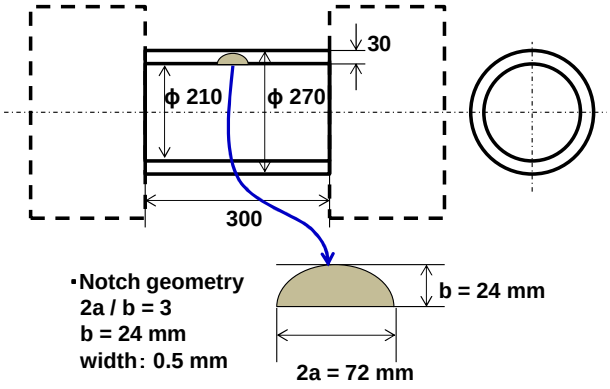


Fig. 1　Structure and notch geometry of Cr-Mo steel specimen.

３．結果および考察

Cr-Mo 鋼製容器のサイクル疲労試験の結果，3653 サイクル目の試験において容器外部への漏水を確認した．図 2 には，容器内圧が約 45 MPa に達したときの 38 サイクル目の応力発光パターン（疑似カラー画像）を示す．図 2 より，画像中央部に赤色で示す発光強度が高い部分が 2 箇所あることがわかる．応力発光センサから得られる発光分布はひずみ分布を示すため，この強い応力発光強度を示す領域は，内部き裂の存在にともなう応力集中を示していると考えられる．本試験条件を用いて理論解析をおこなったところ，容器の外側表面には同様なひずみ分布が得られることがわかった．すなわち，応力発光センサは，容器外観から観察できない内部き裂を可視化でき，水素ステーション用蓄圧器の損傷診断技術として有望であることが示された．

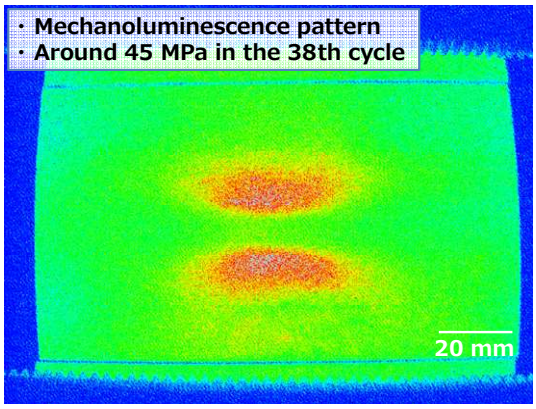


Fig. 2　Mechanoluminescence pattern of Cr-Mo steel specimen with a notch.

（参考文献）
(1) H. Barthélémy, *Int. J. Hydrog. Energy*, **37**, 17364 (2012).　(2)徐超男ら，応力発光による構造体診断技術, NTS 出版 (2012).　(3) N. Ueno, C.N. Xu, and S. Watanabe, *2013 IEEE SENSORS Proceedings*, 1851 (2013).

2D10

Fe^{3+}を発光中心とする無機赤色蛍光体の合成

高橋秀明，渡邉啓介，○松嶋雄太（山形大学）

Inorganic red phosphors using Fe^{3+} as the luminescent center

Hide-aki Takahashi, Keisuke Watanabe, and Yuta Matsushima (Yamagata Univ.)

１．目的

無機蛍光体は，蛍光灯や白色 LED をはじめとする照明やディスプレイ分野で広く用いられている．そして，それら蛍光体の多くには，発光中心あるいは母体化合物成分として希土類元素が使用されている．希土類元素は，化学的性質がお互いに類似していることから分離精製の際のコストが高く，また，生産地が偏っていることから安定供給が不安視されている．豊富な元素による機能材料開発は，経済・資源・国際競争力などを含むさまざまな面でメリットが大きいだけでなく，持続的発展社会実現の鍵となる重要な技術である．筆者らはこれまで，豊富な元素による機能材料開発の一環として，第 4 周期の 3d 遷移金属であるバナジウム(バナジン酸)を発光中心に用いたレア・アースフリー蛍光体の研究に取り組んできた [1]．本研究では赤色蛍光体の発光中心としての鉄に着目した．既往の文献 [2] によれば，赤色の発光中心としての鉄は，アルミン酸塩化合物，リチウム，フッ素などの元素との相性が良いことが考えられたため，アルミン酸リチウムを蛍光体ホスト材料とし，Al/Li 比の変化やフッ素の添加が生成物相やその蛍光特性に与える影響を調査した．

２．実験

Al 源として水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)およびフッ化アルミニウム(AlF_3)，Li 源として水酸化リチウム(LiOH)およびフッ化リチウム(LiF)を使用した．水酸化アルミニウムについては，硝酸アルミニウム九水和物(99.0%, 関東化学)水溶液にアンモニア水(28.0～30.0%, 関東化学)を滴下して得られたゾル状沈殿物を遠心分離で回収した後，洗浄・乾燥することで調製した．フッ化アルミニウムおよびフッ化リチウムについては，それぞれ水酸化アルミニウムと炭酸リチウムを重量で 10 倍量の PTFE (Polytetrafluoroethylene)ともに，フタ付きのアルミナルツボ中で 500℃, 3 時間の条件で焼成することで作製した．水酸化リチウムには市販の試薬・水酸化リチウム一水和物(98%, 関東化学)を使用した．これらの原料を，(1) $LiF+Al(OH)_3$，(2) $LiOH+AlF_3$，(3) $LiF+AlF_3$，(4) $LiOH+Al(OH)_3$ の 4 パターンの組み合わせで調合し，フッ化物原料が生成物に与える影響を調査した．なお，全ての試料において Fe^{3+}/Al^{3+} = 0.005 となるように鉄を添加した．鉄源には硝酸鉄九水和物(99.9%, 和光純薬)を使用した．Al 源および Li 源の粉末をアルミナ乳鉢中で混合し，そこに所定量の硝酸鉄エタノール溶液を滴下して練りこんだ後，乾燥した混合物を白金ルツボ中で 800～1200℃, 6 時間の条件で焼成した．生成物の結晶相は XRD(Rigaku MiniFlex)で評価し，紫外線ランプとマルチチャンネル分光器(浜松ホトニクス PMA-11)を用いて蛍光測定を行った．

３．結果および考察

今回の合成条件では主に $LiAlO_2$ 組成のアルミン酸リチウムが得られた．また，$Al(OH)_3$ を Al 源とした「(1) $LiF+Al(OH)_3$」と「(4) $LiOH+Al(OH)_3$」において Fe^{3+}に由来する良好な深赤色蛍光が確認された．Fig. 1 に，いくつかの条件で作製した $LiAlO_2:Fe^{3+}$の蛍光スペクトルを示す．合成条件によりα相とγ相の異なる結晶相が生成し，Fig. 1 中で，710 nm 付近にピークトップを持つスペクトルはα相に起因するもので，736 nm 付近にピークトップのある 2 本はγ相によるものであった．水酸化物およびフッ化物原料組み合わせのうち，(1) $Al(OH)_3$+LiF を出発としたときに最も高い輝度で蛍光が得られた．原料の LiF を過剰量加えた系では，電子顕微鏡観察において自形が発達した結晶性粒子の生成が確認されており，焼成の際に LiF がフラックスとして働いていることが考えられた．

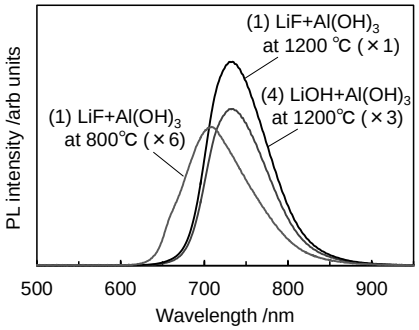


Fig. 1 PL spectra of $LiAlO_2:Fe^{3+}$ prepared at 800 and 1200 °C from (1) $LiF+Al(OH)_3$ and at 1200 °C from (4) $LiOH+Al(OH)_3$ (λ_{ex} = 254 nm). The intensity of the spectra was multiplied by the numbers in the parentheses for comparison.

(1) Y. Matsushima et al., J. Am. Ceram. Soc., in press; (2) S. Shionoya, W.M. Yen (Eds.), Phosphor handbook, CRC Press, Boca Raton (1999).

2D11

Eu および Ce を発光イオンとする酸化物蛍光体における長波長発光

○戸田健司，金　善旭，長谷川拓哉，上松和義，佐藤峰夫（新潟大）

Long wavelength emission of Eu or Ce-doped oxide phosphors

Kenji Toda, Sun-Woog Kim, Takuya Hasegwa, Kazuyoshi Uematsu, Mineo Sato (Niigata Univ.)

１．目的

Eu^{2+}および Ce^{3+}イオンは外殻軌道である 5d 軌道の電子が発光に直接関与するため，その発光特性は結晶場に強く依存する。結晶場理論に基づけば、低配位数で高い対称性を持ち、配位子との相互作用が大きい場合により大きな d 軌道の分裂を得られるはずである。このアイデアに基づき、近紫外 LED～青色 LED(400～460 nm)で励起可能な LED 用蛍光体として有望な新規酸化物蛍光体の開発を行った。

２．実験

青色光で励起可能な赤色蛍光体オリビン型 $NaMgPO_4:Eu^{2+}$は、メルト法により合成した。出発原料として用いられている高純度の Na_2CO_3、MgO、$NH_4H_2PO_4$、および Eu_2O_3 を化学量論比で混合し、空気中にて 400℃で 4 時間仮焼した後に粉砕し、キセノンアークランプを光源とする集光炉により、還元雰囲気下 (Ar + 5 vol% H_2) で加熱急冷した。黄色～赤色蛍光体$(Ba,Sr)_3Sc_4O_9:Ce^{3+}$および橙色蛍光体 $SrY_2Al_4O_{15}:Ce^{3+}$は、一般的な固相反応法で合成した。

３．結果および考察

粉末 X 線回折測定により、メルト法で合成した $NaMgPO_4:Eu^{2+}$はオリビン型相の結晶構造をとることが確認された。Fig.1 に合成した $NaMgPO_4$:2.5 mol%Eu^{2+}の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す。$NaMgPO_4$:2.5 mol%Eu^{2+}の励起スペクトルは 280~500 nm において非常に幅広く、近紫外から可視光領域まで励起光として利用が可能である。また、発光スペクトルは 628 nm を最大ピークとする幅広い赤色発光が確認された。

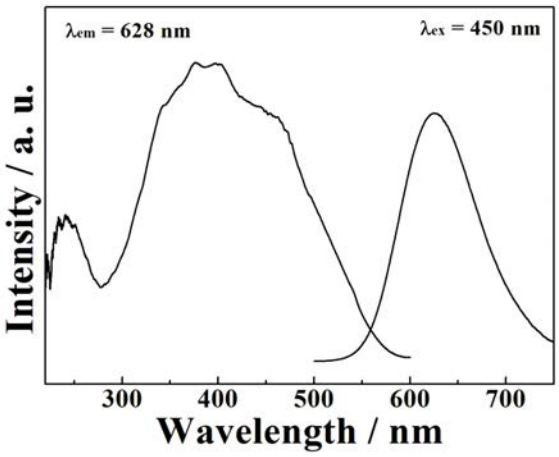


Fig. 1. Excitation and emission spectra of $NaMgPO_4$:2.5 mol%Eu^{2+}.

Ce^{3+}を発光イオンとする $Ba_3Sc_4O_9:Ce^{3+}$は、583 nm を中心波長とする赤みを帯びた黄色発光を示した。Sr への置換により発光波長はレッドシフトし、$Sr_3Sc_4O_9:Ce^{3+}$は 620 nm の赤色発光を示した。

$SrY_2Al_4O_{15}:Ce^{3+}$は、Ce^{3+}濃度が 10 mol%を超えると、発光イオンの存在する主たるサイトが Sr サイトから Y サイトへ変化するため、青色発光から 600 nm 付近の橙色発光に変化する。これらの化合物の全てとも発光イオンサイトは八面体配位を持っており、Eu^{2+}および Ce^{3+}イオンに共通して、対称性に基づく構造設計が重要であることが確認された。

謝辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)希少金属代替プロジェクト「高速合成・評価法による蛍光ランプ用蛍光体向け Tb,Eu 低減技術の開発」として実施された。

(1) S-W. Kim, T. Hasegawa, T. Ishigaki, K. Uematsu, H. Takaba, K. Toda, and M. Sato, *ECS Solid State Lett.* **2**, R49 (2013).
(2) T. Hasegawa, S-W. Kim, T. Ishigaki, K. Uematsu, H. Takaba, K. Toda, and M. Sato, *Chem. Lett.* **43**, 828 (2014).
(3) Y. Kawano, S. W. Kim, T. Ishigaki, K. Uematsu, K. Toda, H. Takaba, and M. Sato, *Opt. Mater. Exp.* **4**, 1770 (2014).

2D12

$Na_2CaSn_2Ge_3O_{12}$:Ln(Ln:希土類元素)蛍光体における残光特性

(新潟大)　○伊藤大貴，板谷篤司，上松和義，戸田健司，佐藤峰夫

The afterglow characteristics in $Na_2CaSn_2Ge_3O_{12}$:Ln(Ln: rare-earth element) phosphor

Hirotaka Ito,Atsushi Itadani, Kazuyoshi Uematsu, Kenji Toda, Mineo Sato

１．目的

長残光蛍光体は、一度エネルギーを与えることで発光し続けるという性質を持つため、時計の文字盤などに用いられている。最近、Sm^{3+}を賦活した$Na_2CaSn_2Ge_3O_{12}$(NCSG)が赤色残光を示すことが報告された[1]。この蛍光体は母体中に不活性電子対効果を示すSnとGeが含まれている。これらの元素は高温焼成下で低原子価に還元され、それによって生じる格子欠陥は残光蛍光体におけるエネルギートラップになると考えられる。また、Eu^{2+}やCe^{3+}を中心とした残光蛍光体は多数報告されてきたが、f-f遷移に由来する希土類ドープ蛍光体は比較的少なく、その残光メカニズムには不明な点が多い。そこで、本研究ではこの母体結晶に注目し、ドーパントとして3価希土類元素を発光中心とした残光蛍光体を合成し、特にSnとGeの不活性電子対効果から生じると考えられるエネルギートラップの観点からこの蛍光体の残光メカニズムを検討した。

２．実験

試料の合成は固相法によって行った。出発原料はNa_2CO_3、$CaCO_3$、SnC_2O_4、GeO_2、Dy_2O_3、Pr_2O_3、Tb_4O_7を用いた。これらの各原料をそれぞれ化学量論比になるように秤量し、メノウ乳鉢中でエタノールによる湿式混合を行った。得られた混合物をアルミナ製ボートを用いて、空気中で、1250℃、5h、空気雰囲気の条件で焼成することにより目的物質を得た。焼成後、得られた試料について、同定に粉末X線回折(XRD)、励起、発光スペクトルは分光光度計を用いて測定し、さらに熱蛍光測定(TL)の測定を行った。

３．結果および考察

粉末XRD回折の測定の結果、NCSGは主相で合成された。また、Tb、Dy、Prを賦活したいずれの場合においてもそれぞれのf-f遷移に由来する発光を示し、残光を示した。Fig.1はTbを賦活した場合の励起・蛍光スペクトルである。励起スペクトルでは250nm付近に最大励起バンドが観測され、これは酸素の2pバンドからSnあるいはGeのsバンドへの吸収端への遷移に相当するものと考えられる。

次に、Fig.2はTbを賦活した場合における残光の減衰曲線である。時定数τはI(t)=I_0exp(-t/τ)の式を用いて求めた。ここでI(t)は時間tでの発光強度、I_0はt=0での発光強度である。すでに報告されているSm^{3+}を賦活した場合では時定数はτ=6.32sと報告されている[1]。本研究でのTbを賦活した場合の時定数は2.39sであった。ドーパント濃度などの条件を踏まえた合成条件の最適化により残光特性は向上するものと考えている。

残光に寄与するトラップ準位を推定するために、TL測定を行っている。昇温速度30℃/minにおいて、約20℃付近にブロードなTLピークが観測された。現在、種々の昇温速度下でのTL測定を進行中であり、この結果を踏まえて、本蛍光体の残光メカニズムについて考察する予定である。

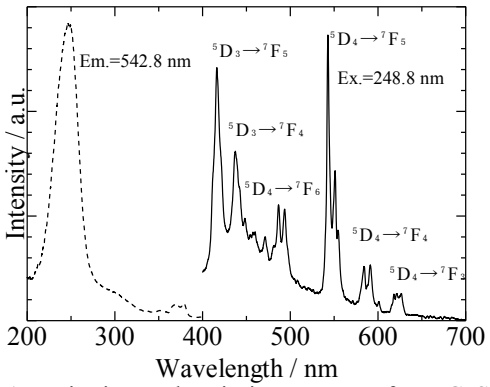


Fig.1 Excitation and emission spectra of $Na_2CaSn_2Ge_3O_{12}:Tb^{3+}$

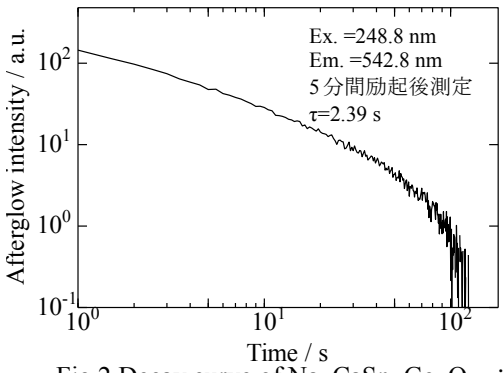


Fig.2 Decay curve of $Na_2CaSn_2Ge_3O_{12}:Tb^{3+}$

1)J. Xu, Z. Ju, X. Gao, Y. An, X. Tang, W. Liu, $Na_2CaSn_2Ge_3O_{12}$: A novel host lattice for sm^{3+}-doped long-persistent phosphorescence materials emitting reddish orange light, Inorg. Chem. 52 (2013): 13875−13881

D　会　場

第　3　日

招3D17-3D29

招 3D17

金属電着型エレクトロクロミズムの新展開

○小林範久（千葉大院融合）

New Development on Electrodeposition Based Electrochromism

Norihisa Kobayashi (Chiba Univ.)

１．目的

電気化学的酸化還元反応によって物質の可逆な色変化を誘起するエレクトロクロミズム(EC)は，明瞭な色変化，反射型で視野角依存性が無い，メモリー性などの様々な優れた特徴を有しており，電子ペーパー，スマートウインドウ，調光ミラー等への展開が期待されている。EC を示す材料系は種々報告されており，その中でも金属電着(電解析出)は簡単に言えば金属イオンの電解還元，いわゆる金属の電気メッキであるが，電気化学反応を利用して電極の光学状態を変化させる観点から広義の EC ということができる。これまで金属電着型 EC というと，黒表示など色調変化が限られていたが，近年，電着金属の表面状態や粒径，その分布や金属粒子間結合状態を任意制御することで黒や鏡状態のみならず，無彩色から有彩色まで複数の光学状態を安定・可逆に発現できるようになっている [1-3]。特に，電着された金属ナノ粒子が示す局在表面プラズモン共鳴（LSPR）を利用することで，多段階の酸化還元反応を用いなくても単一素子から多色発色の安定的な発現が可能となっている。本発表では特に銀イオンの電着型 EC に関して，その多色発現機構から応用展開まで紹介する。

２．透明・鏡・黒状態を発現可能な銀電着型 EC 素子

銀イオンの電着に起因する EC 素子は古くから知られているが，本の代替電子媒体である電子ペーパーへの期待が関連技術を活性化させた 2000 年ごろから研究が再度活発化した。一般に，銀イオンの電着は支持電解質のアニオンの影響を大きく受け，たとえば過塩素酸塩等を用いて銀イオンの電着を行うと黒状態が得られるが，ハロゲン化物イオンのもとでは明瞭な鏡状態となる。銀イオンはハロゲン化物イオンと錯形成することが知られているため，電解液中での銀イオンの錯形成状態が電着金属の光学状態に影響を与えることを示している。これらの知見と EC 素子としての繰返し安定性向上への方策，ならびに電解析出形状が電着銀の光学状態に影響を及ぼすことを有機的に結び付け，透明・鏡・黒状態を可逆的に発現できる銀電着型 EC 素子を開発した (図 1)[1]。銀の電着溶解のみを利用しているため良好な繰返し安定性を示す。

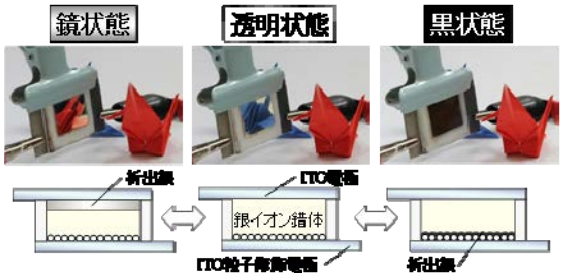


図 1　透明･鏡･黒状態を示す銀析出型 EC 素子

３. 銀電着を利用した LSPR 制御型マルチカラーEC 素子

銀粒子は粒径に特徴的な LSPR 帯を可視域に持つ。電着による銀粒子の粒径制御技術を確立できれば，LSPR 帯の可逆な制御に繋がり，さらには電着のみで EC 素子の多色発色が実現可能となる。そこで，ステップ電圧の印加により電着銀粒子の LSPR 帯制御を試みた。その結果，電極上に均一な粒径で析出した銀粒子の LSPR 帯が長波長シフトし，銀析出型 EC 素子において赤や青の発現を確認した [2]。さらに，電極表面形状, 電圧印加方法に検討を加えることで，銀電着のみを利用した単一素子でありながら透明状態から，鏡，黒のみならず，シアン，マゼンタ，イエローの減法混色系 3 原色を含むマルチカラー発現可能な EC 素子の構築に成功した [3]。

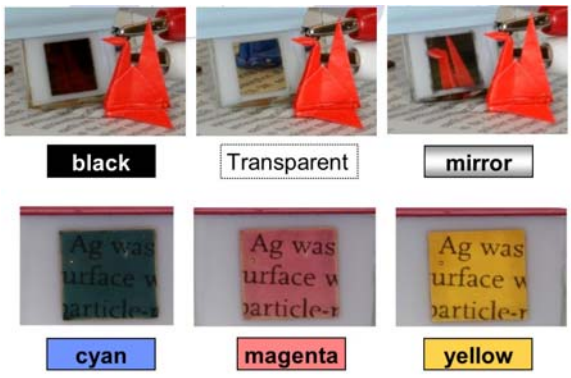


図 2　銀析出型 LSPR 制御マルチカラーEC 素子

(1) S. Araki et al., *Adv. Mater.,* **24**, OP122 (2012). (2) A. Tsuboi et al., *Adv. Mater.,* **25**, 3197 (2013). (3) A. Tsuboi et al., *Chem. Mater.,* **26**, 6477 (2014).

3D20

銀析出型 EC 素子の鏡面化特性にハロゲン化銀錯体の安定性が与える影響

○木村遼太郎，坪井彩子，中村一希，小林範久（千葉大院融合）

The Effects of Stability of Silver Halide Complexes on The Coloration Properties of Silver Deposition-based Electrochromic Device

Ryotaro Kimura, Ayako Tsuboi, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi
(Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba Univ.)

１．目的

エレクトロクロミズム(EC)とは、電気化学的な酸化還元反応により可逆な色調変化を示す現象であり、低消費電力デバイスとして表示素子や調光素子へ利用されている。近年我々は、銀イオンの電解析出を用いて、透明から鏡や黒状態を可逆に発現可能な EC 素子を報告した[1]。また、析出銀粒子径を制御することで、シアン、マゼンタ、イエローの発現も可能としている[2]。この銀析出型 EC 素子では、電解質として用いるハロゲン化物イオンと銀イオンがハロゲン化銀錯体を形成することが鏡面化反応に重要と考えられる。そこで本研究では、3 種類のハロゲン化物イオン(Cl^-, Br^-, I^-)を用いてハロゲン化銀錯体の安定性の違いによる EC 素子の鏡面化特性の影響を検討した。

２．実験

硝酸銀($AgNO_3$)を 1 mM、支持電解質として過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム(TBAP)を 50 mM、錯形成剤として①TBACl、②TBABr または③TBAI を 2 mM の濃度でジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解させ電解液①~③を調製した。これらの電解液を用い、作用極を ITO 電極、対極を白金線、参照電極を Ag/Ag^+として、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。また、指示電極を硫化銀線、参照電極を Ag/Ag^+として、$AgNO_3$ を 1 mM、TBAP を 50 mM の濃度で溶解させた $AgNO_3$・DMSO 溶液 10 ml に、①'TBACl、②'TBABr または③'TBAI を 10 mM の濃度で溶解させた DMSO 溶液①'~③'をそれぞれ滴下することで電位差滴定を行った。さらに、文献(1)を参考とし、$AgNO_3$ を 50 mM、塩化銅(Ⅱ)を 10 mM、支持電解質(TBACl、TBABr または TBAI)を 250 mM、ポリビニルブチラールを 10 wt.%の濃度で DMSO に溶解させたゲル電解液を用いた 2 極 EC 素子を作成し、その EC 特性について検討を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に電解液①~③の 3 極 CV 測定結果を示す。いずれの電解液を用いた場合でも、電位を負方向へ掃引すると銀イオンの還元に伴う電流が観測された。同時に透過率が減少し、ITO 電極上に析出銀による鏡面が形成された。Ag の析出電位は、ハロゲン化物イオンとして Cl^-を用いた電解液が–1.20 V、Br^-において–1.25 V、I^-において–1.30 V であり、Ag の析出に要する電位は $I^- > Br^- > Cl^-$の順に高電位側にシフトすることが明らかとなった。

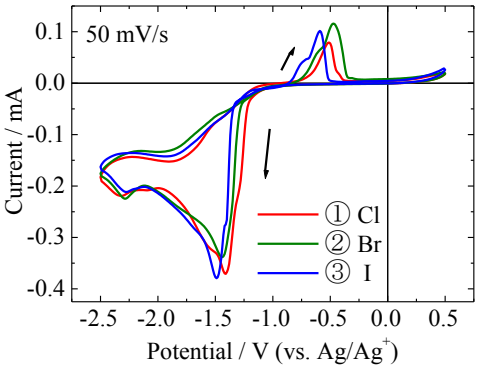


Fig. 1 Cyclic voltammograms of the electrolyte solution ①, ② and ③.

Fig. 2 に DMSO 溶液①'~③'をそれぞれ $AgNO_3$・DMSO 溶液に滴下し、電位差滴定を行った際の Ag^+濃度変化を示す。縦軸は検量線を用いて電位を Ag^+濃度に変換した。いずれの溶液を用いた場合でも、DMSO 溶液①'~③'の滴下に伴い Ag^+濃度が減少した。これは溶液中の Ag^+が滴下したハロゲン化物イオンとハロゲン化銀またはハロゲン化銀錯体を形成したためと考えられる。DMSO 溶液①'~③'を 2.0 ml 滴下した点で比較すると、溶液中のフリーな Ag^+濃度は $I^- < Br^- < Cl^-$であることがわかった。すなわち、DMSO 溶液中でのハロゲン化銀錯体の濃度は、ハロゲン化物イオンが $I^- > Br^- > Cl^-$の順に高く、ハロゲン化銀錯体の安定性を反映していると考えられる。この様に、ハロゲン化銀錯体の違いによる Ag の析出電位とハロゲン化銀錯体の安定性の序列が一致したことから、ハロゲン化銀錯体の安定性が EC 素子の鏡面化特性に影響を与えていることが示唆された。

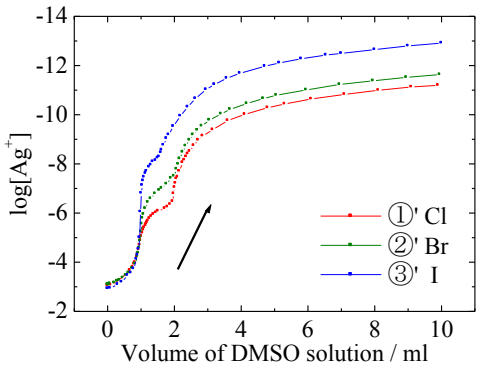


Fig. 2 Potentiometric titration curves of the $AgNO_3$・DMSO solution with the solution ①', ②' and ③'.

また、2 極 EC 素子においては、いずれの素子も Ag 析出電圧、溶解電圧の印加により鏡状態、透明状態への変化を可逆的に繰り返したが、ハロゲン化銀錯体種によってその挙動に違いがみられた。発表では、これらハロゲン化銀錯体の安定性と EC 特性についても議論する。

(1) S. Araki et. al., *Adv. Mater.*, **24**, OP122(2012).
(2) A. Tsuboi et. al., *Adv. Mater.*, **25**, 3197(2013).

3D21

超高速エレクトロクロミック表示を目指したナノ構造電極の応用

○山田勝実[1]，田中優貴[1]，秋本紗希[1]，水越康裕[2]（東京工芸大学[1]，東京工芸大学大学院[2]）

Application of Nano-structured Electrodes for Ultra-fast Electrochromic Response

Katsumi Yamada,[1] Yuki Tanaka,[1] Saki Akimoto,[1] and Yasuhiro Mizukoshi[2] (Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University,[1] Graduate School of Engineering, Tokyo Polytechnic University [2])

１．目的

我々は空孔直径が 200 nm の陽極酸化アルミナ多孔質板をテンプレートとして用いて、金ナノロッドアレイ膜(Au-NRM)を作製した。さらに、これを電極して酸化ニッケル(NiO)薄膜を固定化し、その反射エレクトロクロミック(EC)特性を評価した。その結果、発消色ともに 1 秒以下の応答性を実現した。(1)　高速な応答性を得る方法として、NiO 膜を薄膜化してきたが、これ以上の薄膜化は反射率の変化を目視できなく恐れがあるため限界がある。ポリカーボネート多孔質膜を用いた過去の研究から、得られた Au-NRM のロッドの径やアスペクト比により、反射光にプラズモン散乱が現れることが明らかとなっている。(2) そこで、本研究では空孔直径 20-200 nm のアルミナテンプレートを用いて、金ナノ構造膜を作成した。さらに、それを電極として表面に NiO の薄膜を固定化して、EC 特性を評価した。

２．実験

金ナノ構造膜を得るために、市販の陽極酸化アルミナ多孔質板（空孔直径 20 nm）を用いた。アルミナ板の片面に金薄膜をスパッタリングで成膜したものを作用電極として、亜硫酸金イオンを含む水溶液中で、定電位電解モードにて金を還元析出させた。水酸化ナトリウム溶液で、アルミナを溶解除去し、金ナノ構造を露出させた。NiO 薄膜の固定は、得られた金ナノ構造電極を塩化ニッケルを含む電解液に浸し、定電位電解モードにて、還元析出させて行った。

３．結果および考察

得られた金ナノ構造の表面状態を評価するために、FE-SEM 観察を行った。得られた画像を図 1 に示した。金の下地膜から直径 20 nm のロッドがあり、その上部に 50 nm のロッド、さらに上部に 100 nm、200 nm と分岐した構造のナノロッドが得られた。我々は、この構造を金ナノスタンプ膜（Au-NSM)と呼ぶことにした。図 2 には、分岐なしの Au-NRM および Au-NSM に同じ厚み（約 50 nm）の NiO 膜を固定化したものを酸化還元した際の反射スペクトル変化を示した。図 2 の波長域において、Au-NSM 上の NiO は、Au-NRM の場合と比べて強い EC 着色を示した。Au-NSM において波長 520 nm の反射率変化量（Δ Ref.）は最大となり、同波長の Au-NRM の約 1.6 倍の変化となった。これらの EC 着色の差と電極形状の関係を明らかにし、より高速な EC 変化が得られる実験条件を検討した。

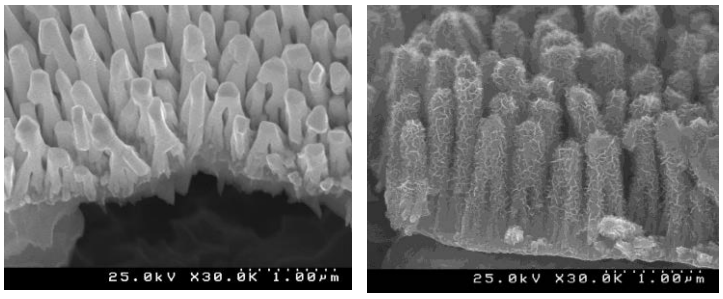


Fig.1 FE-SEM images of Au-NSM, before (left) and after (light) NiO immobilization.

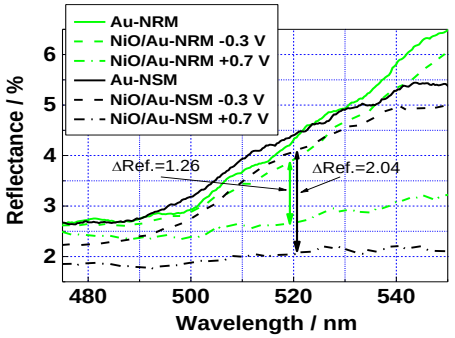


Fig.2 Reflectance spectra of NiO/Au-NRM and NiO/Au-NSM. These spectral changes were induced by electrolysis (-0.3 and +0.7 V vs. Ag-AgCl) in 1.0 M KOH aqueous solution.

(1) Y. Mizukoshi, and K. Yamada, Bulletin of the Society of Photography and Imaging of Japan, **24**,12 (2014).

3D22

ビオロゲン誘導体修飾低抵抗多孔質電極のエレクトロクロミック特性

○渡邉雄一，末森浩司，星野　聰（産総研）

Electrochromic properties of viologen derivative-modified low-resistance porous electrode

Yuichi Watanabe, Kouji Suemori, and Satoshi Hoshino (AIST)

１．目的

エレクトロクロミック（EC）素子は透明状態から印刷物に近い鮮やかなカラー表示が可能であるが，反射型ディスプレイに応用するには着消色の応答速度と低消費電力性を改善する必要がある．これには EC 材料を修飾固定し非拡散系で反応を行う多孔質作用電極の低抵抗化を主とした特性向上が重要となる．我々は EC 素子に利用されている TiO_2 多孔質電極に関して，金属薄膜と複合化することによって従来の微粒子を堆積させた多孔質電極に比べて大きく抵抗を下げることに成功した[1]．本研究では EC 材料としてビオロゲン誘導体を修飾固定した低抵抗多孔質 TiO_2 電極の EC 応答の詳細について報告する．

２．実験

TiO_2 微粒子分散液 SP210（昭和電工）を FTO ガラス電極（10 Ω/□）にスピンコート製膜し，120 °C で 1 時間アニールし膜厚 1 μm の多孔質 TiO_2 電極を作製した．また多孔質 TiO_2 電極上に，RF マグネトロンスパッタで Ag，TiO_2 をそれぞれ 30 nm 積層して低抵抗多孔質 TiO_2 電極を作製した．EC 材料として片末端にホスホン酸基を有するビオロゲン誘導体（VD）を用い，各電極を VD 10 mM 水溶液に 24 時間以上浸漬することで TiO_2 上に VD を修飾固定した．各電極を作用極として，1 cm 角のキュベットセルと Pt 線対極，Ag/AgCl 参照電極，$LiClO_4$ を 100 mM 溶解させた γ-ブチロラクトン電解液を用いて 3 極構成セルを構築した．0 V から–1.5 V までのサイクリックボルタンメトリー（CV）測定と同時に 600 nm における吸光度変化を測定し，各多孔質 TiO_2 電極上での VD の電気化学応答を比較した．

３．結果および考察

Fig.1 に VD を修飾固定した(a) Ag/TiO_2 積層低抵抗多孔質 TiO_2 電極，(b) 120 °C アニール多孔質 TiO_2 電極の CV 及び吸光度変化の 2 週目の測定結果を示す．VD の基本骨格はベンジルビオロゲンであり，–0.3 V から第一還元による青色着色，–0.7 V から第二還元による青色の退色が起こる．(a)では負方向掃引時，–0.3 V から VD の第一還元電流が流れ吸光度が増加し，その後–0.7 V から第二還元電流と吸光度の減少が確認できた．–1.2 V 以降の吸光度変化は TiO_2 の酸化還元による着消色に起因する．正方向掃引時も–0.7 V を過ぎると第二還元体から第一還元体への酸化反応による吸光度上昇，–0.3 V からは第一還元体からニュートラルに戻る酸化反応による吸光度減少が確認でき，良好な VD の EC 応答を得られた．一方(b)では VD に起因する電流及び吸光度変化が非常に小さく，特にニュートラルと第一還元との間の酸化還元反応はほとんど確認できなかった．

(a)と(b)とで VD の吸着密度に差がほとんどない事を確認しており，この反応挙動の違いは多孔質 TiO_2 電極の電気抵抗特性の差に帰属される．電極の表面抵抗は(a)が 9.2 Ω/□と FTO 基板と同等の低抵抗膜であるのに対し(b)は 5.3×10^8 Ω/□で，７桁の差があることが確認された．(b)では抵抗が非常に大きいため，多孔質 TiO_2 電極内での電位降下が著しく，吸着した VD が FTO 基板近傍でのみしか反応していないと考えられる．一方(a)では TiO_2 粒子表面の低抵抗 Ag/TiO_2 薄膜を介して多孔質電極全体で VD の電極反応が進行するため，より多くの VD が反応可能になったと考察される．以上の結果から，多孔質電極の低抵抗化によって EC 応答の大幅な向上を達成した．

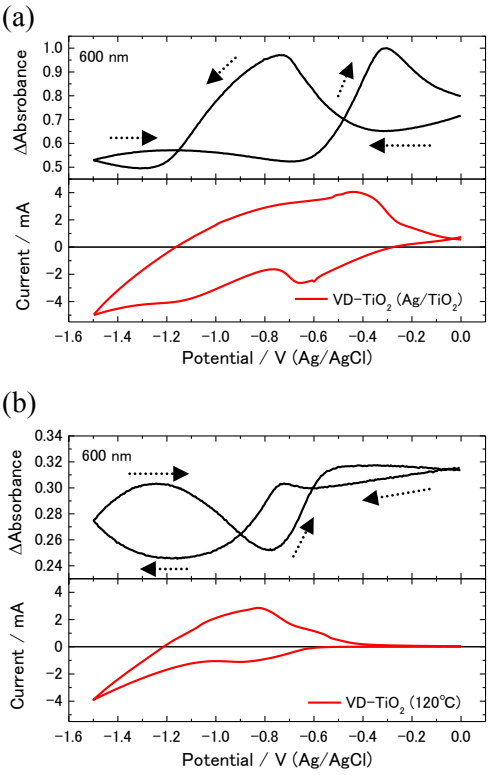


Fig.1 Change in absorbance (top) and cyclic voltammogram (bottom) of VD-modified (a) low-resistance porous TiO_2 electrode and (b) porous TiO_2 electrode.

(1) 渡邉雄一,末森浩司,星野聡, 2014 年電気化学秋季大会, 2E12.

3D23

電位スイッチングサイクルに対する PEDOT 電解重合膜の耐久性評価

○水野雄介, 青木　純（名工大）
Electrochemical Durability for Electropolymerized PEDOT Film against Potential Switching Cycle
Yusuke Mizuno, and Atsushi Aoki (Nagoya Inst. of Tech.)

１．目的

ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)は 3,4 位に酸素原子が付いているため炭化水素置換基に比べ脱プロトン化が起こらないことから、酸化ドープ状態が安定な導電性高分子として知られ、有機薄膜太陽電池や有機電界発光素子の正孔輸送材料として使用されている。また、PEDOT は酸化還元状態に対応して呈色変化するため、エレクトロクロミック材料のひとつとして検討されている。しかし、スイッチングサイクルを繰り返すと退色する問題がある。本研究では、様々なスイッチング電位による耐久性評価を行い、退色の原因を究明し、耐久性の向上について検討を行った。

２．実験

電解重合 PEDOT 膜の作製は ITO 電極を用いて 10mM EDOT を含む 0.1M テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸($TBA^+PF_6^-$)を支持電解質としたアセトニトリル溶液にて 60 秒間 1mA で定電流電解して作製した。その後、Ag/Ag^+参照電極および白金メッシュ対極を用いた三電極系において分光電気化学測定を行い、各電位における吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルから種々の酸化・還元電位を決めて矩形波サイクルを印加してその時の応答電流値から PEDOT 膜の耐久性を調べた。

３．結果および考察

分光電気化学測定から還元状態の PEDOT 膜は 623nm にπ−π*遷移に基づく吸収ピークを示し、酸化状態ではこの吸収が無くなり、新たに近赤外領域にポーラロン吸収に起因するピークが現れる。623nm の吸光度を電極電位に対してプロットした図 1 から電位スイッチングサイクルに対する耐久性(図 2)を調べるための酸化・還元電位を 3 種類決定した。それらは完全な酸化・還元状態となる±1.2V,酸化・還元状態の吸光度変化が定常状態となる±0.7V および吸光度変化が定常状態になり始める±0.5V vs. Ag/Ag^+である。±1.2V vs. Ag/Ag^+の矩形波サイクルを印加したところ、初期スイッチング電流値は±10mA 近く流れていたが、900 サイクル目で±70μA まで低下し、PEDOT 膜の退色が起こり、4000 サイクルまで行ったところ、PEDOT 膜の剥離が起こった。次に±0.7V vs. Ag/Ag^+で行ったところ、初期スイッチング電流値は＋4mA および−6mA と減少した。これは電位の違いによる PEDOT 膜への充電電流分の違いと考えられる。この電流値はスイッチングサイクルと共に減少し、4000 サイクルでは約半分の＋2mA および−3mA まで減少した。±1.2V の場合に比べ耐久性は改善したことになる。そこで、コントラストがでる±0.5V vs. Ag/Ag^+の矩形波サイクルを印加して耐久性評価を行った。初期スイッチング電流値は±2mA と±0.7V の場合とほぼ同じとなったが、耐久性についてはこれまでと異なり、14000 サイクルまで電流値の低下がほとんど無く、サイクル数を伸ばすことができた。そこで、次に±0.7V 印加した際に酸化電位または還元電位のどちらが PEDOT 膜の劣化を起こすかを明らかにするため、＋0.7V と−0.5V の組み合わせと＋0.5V と−0.7V の組み合わせの矩形波を印加して耐久性評価を行った。すると、−0.7V vs. Ag/Ag^+を印加した方がサイクル数に対するスイッチング電流の減少率が高くなった。

以上のことから、PEDOT 膜の酸化ドープ状態は安定であるが、還元状態は化学的に不安定であり、溶存酸素による不可逆な酸化が起こり、電気化学的な酸化還元反応に伴う電荷量の減少と共に退色を起こすことになる。しかし、−0.5V vs. Ag/Ag^+と完全には還元しない状態では、スイッチングサイクル数を 14000 サイクルまで伸ばすことができた。

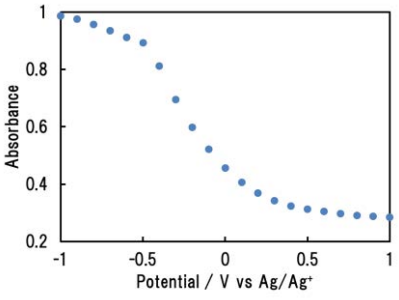


Fig. 1 Plot of Absorbance vs Potential.

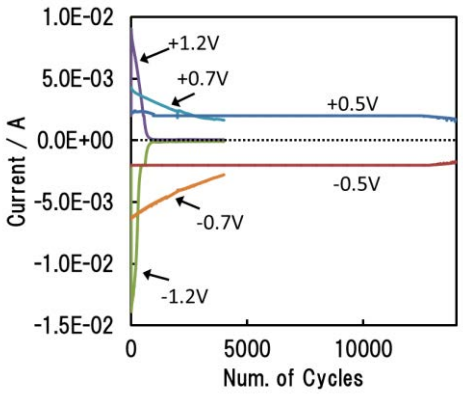


Fig. 2 Plot of Peak current vs Number of cycles.

3D24

ゼラチンをゲル化剤として用いる有機ゲル電解質

○小池洋輔，柴史之，大川祐輔（千葉大）

Organic Gel Electrolytes Using Gelatin as a Gelling Agent

Yosuke Koike, Fumiyuki Shiba, and Yusuke Okawa (Chiba Univ.)

１．緒言

ゼラチンは天然物由来で環境負荷の低い動物性タンパク質であり，水系では優れたゲル化剤として知られている．ゼラチンは一部の有機溶媒についてもゲル化剤として働くことが知られているが，有機ゲル電解質への応用例は少ない．本研究ではジメチルスルホキシド(DMSO)/ゼラチン系で有機ゲル電解質を作製し，その可能性を検討した．ここでは基本的なゲル化特性と電気伝導性，さらには，ジメチルテレフタレートを用いるエレクトロクロミック表示系にこの有機ゲル電解質を適用した結果について報告する．

２．実験

【ゲル化の観察及び電気伝導度測定】

電解質として過塩素酸リチウム($LiClO_4$)を 100 mM の濃度で溶解させた DMSO に，24 h，100 ℃で加熱乾燥した写真用ゼラチン(アルカリ処理牛骨, 脱イオンタイプ)を 70 ℃で溶解させた. 溶液中のゼラチン濃度(wt.%)は 1，5，10，20，30 と変化させた．ゼラチン溶解後，室温で静置して状態変化を観察した．

ゼラチン溶解後の電解液を，1 cm×1 cm の窓を開けた 100 μm のスペーサーを介して ITO 電極で挟んだ．交流インピーダンス法で測定を行い，電気伝導度を求めた．測定は 30 ℃の恒温器内で，電気伝導度の経時変化を調べた．また 30~70 ℃の範囲で電気伝導度の温度依存性についても調べた．

【エレクトロクロミズム(EC)への応用】

EC 材料としてジメチルテレフタレート(DMT)を 50 mM, 支持電解質として過塩素酸リチウム($LiClO_4$)を 100 mM，対極反応材料としてフェロセンを 25 mM の濃度で DMSO に溶解し，EC 溶液を調製した．電気伝導度測定と同様に，ゼラチンを加えて試料ゲルとし，ITO 電極で挟んだ． これに対しサイクリックボルタンメトリー測定と吸収スペクトルの変化からエレクトロクロミック挙動を観察した．

３．結果

【ゲル化挙動】

ゼラチン濃度 10，20，30 wt.%のサンプルで，室温静置後ゲル化を確認した．20，30 wt.%のサンプルは，ゼラチン溶解後はほとんど流動性がなくなり，5 日程度で完全にゲル化した．10 wt.%のサンプルはゼラチン溶解後も高粘度液体であったが, 約 2 ヶ月後にゲル化した．いずれの場合も塩や溶媒の分離・析出は見られなかった．

【電気伝導度】

電気伝導度は 30 ℃で 10^{-4}~10^{-3} Scm^{-1} で，ゾルからゲル変への状態変化で値は大きく変わらなかった(Fig. 1). 電気伝導度の温度依存性を示す Arrhenius プロットを Fig. 2 に示す．ゼラチン濃度の違いによらず，温度依存性は同等な結果となり，活性化エネルギーは約 20 $kJmol^{-1}$ となった．検討したゼラチン/DMSO 系有機ゲル電解質は実用レベルに近い電気伝導性を示すことがわかった．

【エレクトロクロミズム】

Fig. 3 の左が電圧印加前，右が印加後の様子である．電気化学反応をスムーズに起こすことができ, 電気伝導度測定の結果を裏付けることができた．

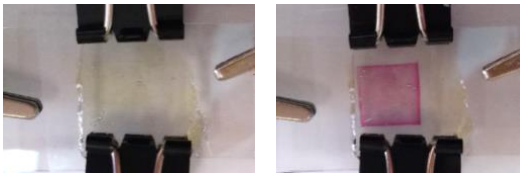


Figure 3　The images of electrochromism (EC). The EC material is dimethyl terephthalate. H. Urano *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 14, 2366, (2004).

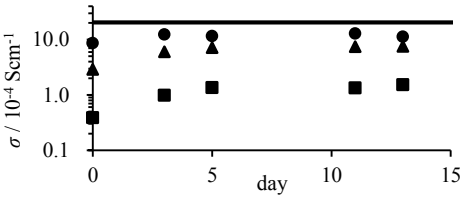


Figure 1　Time dependence of electrical conductivity for gelatin-DMSO/$LiClO_4$ electrolytes. Gelatin concentration (wt.%): Solid Line 0, (●) 10, (▲) 20,(■) 30.

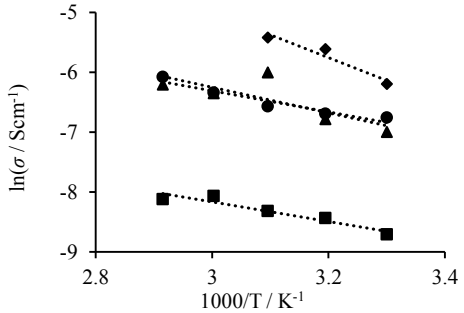


Figure 2　Temperature dependence of electrical conductivity for gelatin-DMSO/$LiClO_4$ electrolytes. Gelatin concentration (wt.%): (◆) 0, (●) 10, (▲) 20, (■) 30.

3D25

発光性ユウロピウム(III)錯体-ビオロゲン複合系におけるエレクトロフルオロクロミズム

○小宮　友太[1]，金澤　賢司[2]，中村　一希[2]，小林　範久[2]（千葉大工[1]，千葉大院融合[2]）

Electrofluorochromism of luminescent Europium(III) complex based on redox reactions of viologen derivatives

Yuta Komiya,[1] Kenji Kanazawa,[2] Kazuki Nakamura[2] and Norihisa Kobayashi[2]
(Fac. Eng., Chiba Univ.[1], Grad. Sch. Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.[2])

１．目的

これまで我々は、電圧印加により可逆な色変化を示すエレクトロクロミック(EC)材料と素子の発光を担う希土類錯体を組み合わせることで、EC 反応による光励起エネルギー移動のコントロールが可能になることを明らかにしてきた[1)]。本研究では、EC 材料としてシアン、マゼンタ、緑色にそれぞれ発色する 1,1'-ジヘプチル-4,4'-ビピリジニウムジブロミド(HV^{2+})、1,1'-ジヘプチル-4,4'-ビニレンビピリジニウムジブロミド($HVPB^{2+}$)、1,1'-ビス(2,4-ジニトロフェニル)-4,4'-ビピリジニウムジクロリド($BNPPC^{2+}$)と、発光性希土類錯体であるユウロピウム錯体($Eu(hfa)_3(TPPO)_2$、Eu(III)錯体)との複合系において、電気化学反応に基づく Eu(III)錯体の発光制御(エレクトロフルオロクロミズム)に関して検討を行った。

２．実験

発光材料として Eu(III)錯体(5 mmol/L)、支持電解質として過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム(200 mmol/L)を溶解させたジメチルスルホキシド溶液に、EC 材料として HV^{2+} (溶液①)、$HVPB^{2+}$ (溶液②)、または $BNPPC^{2+}$ (溶液③)を 5 mmol/L それぞれ溶解させた。溶液①~③をそれぞれスペーサー(75 μm)を介して ITO 電極で挟み込み、二極型素子を構築した。この素子①~③に対して各 EC 材料の発色電圧(HV^{2+}: -2.1 V 50 秒、$HVPB^{2+}$: -1.9 V 100 秒、$BNPPC^{2+}$: -1.7 V 50 秒)印加前後における発光スペクトルおよび吸収スペクトル、発光寿命を測定した(励起波長 337 nm)。

３．結果および考察

Fig.1 に素子①~③の発色電圧印加前後における吸収スペクトル (Fig.1 左図)および発光スペクトル(Fig.1 右図)の結果を示す。吸収スペクトルにおいて、発色電圧印加後、各 EC 材料の発色種に基づく吸収帯が新たに観測され、素子は無色からシアン、マゼンタ、緑色にそれぞれ色調変化した。また発光スペクトルにおいて、発色電圧印加前では、全ての素子から Eu(III)錯体由来の波長 613 nm をピークとする赤色発光が得られたのに対し、発色電圧印加後には発光が消光した。発光量子収率から算出した消光効率は 99~100 %にもおよび、効果的なエレクトロフルオロクロミズムが可能であることが明らかとなった。

Eu(III)錯体の発光制御メカニズムを検討するため Eu(III)錯体および各 EC 材料の発色電圧印加前後におけるエネルギー準位を見積もった(Fig.2)。発色電圧の印加により、各 EC 材料の最高被占軌道(HOMO)－最低空軌道(LUMO)間のエネルギーギャップ(HV^{2+}: 28000 cm^{-1}、$HVPB^{2+}$: 26000 cm^{-1}、$BNPPC^{2+}$: 21000 cm^{-1})が、EC 反応に伴って Eu(III)錯体の基底準位と発光準位間のエネルギーギャップ(17000 cm^{-1})より小さくなった($HV^{+\cdot}$: 13000 cm^{-1}、$HVPB^{+\cdot}$: 11000cm^{-1}、$BNPPC^{+\cdot}$: 7000 cm^{-1})。また、発色電圧印加前と比較して発色電圧印加後は発光寿命が全ての素子において短くなった(素子①: 813 μsec→6 μsec 、素子②: 803 μsec→9 μsec 、素子③: 248 μsec→20 μsec)。この発光寿命の短寿命化および、Eu(III)錯体の発光スペクトルと EC 材料の発色状態における吸収スペクトルの重なりより、本系におけるエレクトロフルオロクロミズム機構は、フェルスター型のエネルギー移動によることが示唆された。

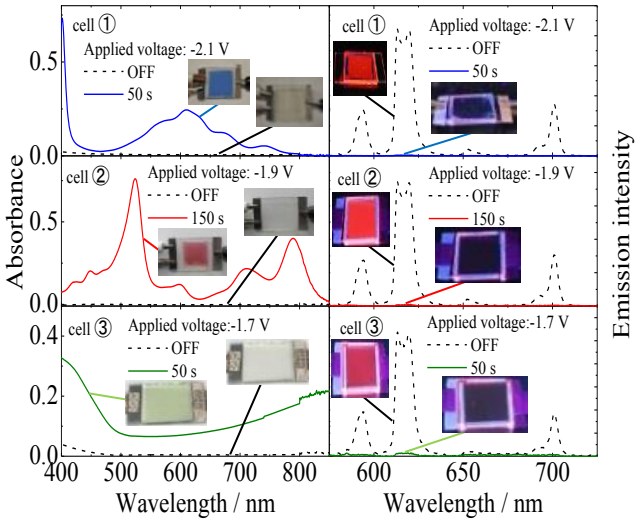


Fig.1 Absorption spectra (left) and emission spectra (right) under open-circuit condition (dashed line) and a bias voltage of -2.1 V (50 s) or -1.9 V (150 s), -1.7 V (50 s) (solid line) to the cell of ①, ② and ③, respectively.

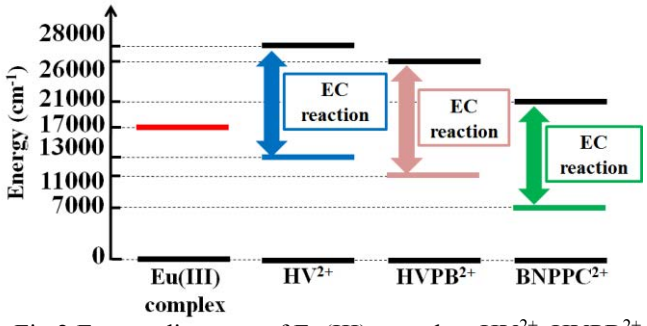


Fig.2 Energy diagrams of Eu(III) complex, HV^{2+}, $HVPB^{2+}$ and $BNPPC^{2+}$ in dication (black solid line) and cation radical state (colored solid line).

1) K. Nakamura et al., *Chem. Commun.*, **47**, 10064 (2011).

3D26

湿式法によるガスクロミック調光膜の新規作製法

○西澤かおり，山田保誠，田嶌一樹，吉村和記（産総研）

New preparation method of gasochromic switchable films by wet process

Kaori Nishizawa, Yasusei Yamada, Kazuki Tajima and Kazuki Yoshimura (AIST)

１．目的

水素ガスに応答し、光透過率が可逆的に変化する白金(Pt)あるいはパラジウム(Pd)を担持した酸化タングステン（WO_3）系ガスクロミック調光膜に関する研究が数多く行われているが、その作製にあたっては、スパッタリング法やレーザーアブレーション法等の物理的手法が用いられることが多い。しかし、これらの方法では高額な設備投資が必要であり、また、膜作製に時間がかかるためコストが嵩む等という問題点がある。一方、高価な装置を必要としない湿式法を用いた方法としては、WO_3 膜を作製する際に、これの原料溶液に Pt あるいは Pd 化合物を混合し、加熱処理することによって金属微粒子を膜中に還元析出・分散させる方法が報告されている。しかし、この方法では、金属微粒子が WO_3 膜中に埋もれてしまう可能性があり、効率よく触媒活性を発現しにくいだけでなく、WO_3 膜の保護膜としての機能も発現できない恐れがある。

本発表では、既報の方法の問題点を改良することを目標とした、湿式法による Pt 触媒を担持させた WO_3 系ガスクロミック調光膜の新規作製方法について報告する。

２．実験

まずは、0.25M 濃度の WO_3 前駆体溶液を調製した。乾燥窒素雰囲気下、氷冷しながら塩化タングステン（WCl_6）にアルコールを滴下し、着色状態になった反応液が無色透明になるまで室温下で攪拌を行った。これを WO_3 前駆体溶液とし、洗浄済みのガラス基板上にスピンコーティング、その後 100℃で 10 分間熱処理を行った。この一連の成膜操作を繰り返し、所望の膜厚に調整した。次に、0.01M 濃度の Pt 前駆体溶液を調製した。ビス（アセチルアセトナト）白金（$Pt(acac)_2$）にエチレングリコールモノメチルエーテルを添加し、室温下で攪拌したところ $Pt(acac)_2$ は完全に溶解した。この Pt 前駆体溶液を WO_3 前駆体膜上にスピンコーティングし、その後、Ar ガスで希釈した 4% H_2 ガス（4% H_2/Ar ガス）を流しながら、室温下で 15 分間、紫外線を照射した。この成膜–紫外線照射の一連の操作を 5 回繰り返した。得られた膜に 4% H_2/Ar ガスを 100 ml/min の流量で流し、これを 60 秒間隔で ON-OFF しながら 670 nm 光透過率を測定し、水素ガス応答性を評価した。

３．結果および考察

図 1 に、WO_3 前駆体溶液をガラス基板上に 10 回繰り返し成膜し、この上に Pt 前駆体溶液の成膜–紫外線処理の工程を 5 回繰り返した膜の水素ガス応答性を評価した結果を示した。得られた膜の初期透過率は約 80%であり、良好な透明性を有していた。この膜に 4% H_2/Ar ガスを流したところ、膜は即座に着色し、濃青色に変化した。その後、約 60 秒間 4% H_2/Ar ガスを流した後にガスを止め大気を導入したところ、濃青色の膜はすぐさま脱色し、初期膜とほぼ同じ透過率の透明状態の膜に戻ることが確認された。水素ガス応答性が安定状態になった時点での 670 nm 光の光透過率は 82%ー9%の間で大きく変化し、応答幅 70%超と大きな水素ガス応答性を示した。水素ガスに対する応答速度も速く、4%H_2/Ar ガスの ON-OFF の繰り返し耐久性も 2000 回以上と良好な値を示すことが確認された。本手法により良好な水素ガス応答性能が発現した原因については、現在検討中である。

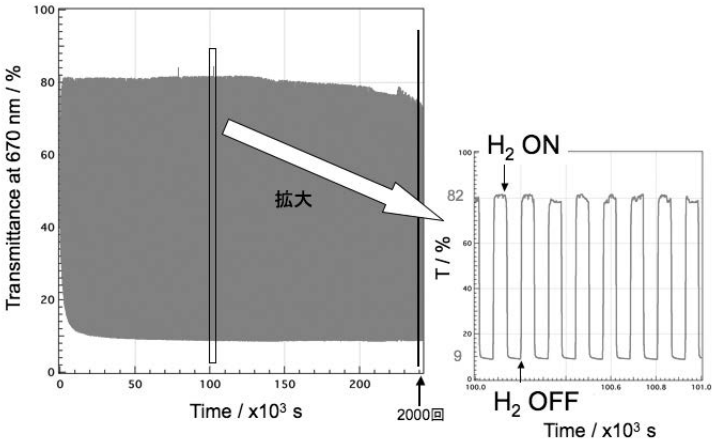


図 1　Pt/WO_3 非晶質膜の 4% H_2/Ar ガスの ON-OFF に対する 670 nm 光の光透過率経時変化

3D27

反射防止膜を用いることによる Mg-Y 合金系調光ミラーの光学特性の向上

○山田保誠，北村駿太郎，三浦真由，吉村和記（産総研）

Improving the optical properties of switchable mirrors based on Mg-Y alloy using antireflection coatings

Yasusei Yamada, Shuntaro Kitamura, Mayu Miura, Kazuki Yoshimura (AIST)

１．目的

我々は、Mg-Y 合金を用いた調光ミラーの特性向上に関する研究を進めている。第 81 回大会で、Pd 層と Mg-Y 合金層の間に Ta の薄い中間層を挿入することで Pd の Mg-Y 合金層への拡散を防ぎ、Pd 層厚を薄くしても鏡状態と透明状態間の高い繰り返し耐久性を有し、Pd 層厚を 7.5 nm から 3 nm へ減らすことにより透明状態における透過率も 35%から 40%以上に向上することを報告した。本研究では、調光ミラー表面に反射防止膜をコーティングすることで、さらなる透明状態における透過率の向上を目指した。

２．実験

ポリカーボネートおよびガラス基板上に Mg と Y の金属ターゲットを同時スパッタリングし、さらに Ta 層、Pd 層を蒸着することにより、Ta 中間層を挿入した Mg-Y 合金を用いた調光ミラーを作製した。反射防止膜として最適な透明物質の屈折率と膜厚をシミュレーションによって見積もり、調光ミラーの表面に適した反射防止膜をコーティングし、鏡状態および透明状態における光学特性を調べた。

３．結果および考察

シミュレーションの結果、屈折率 2.1、膜厚 60 nm の場合に可視光透過率が 74 %に達することがわかった。屈折率 2.1 の材料として安価で汎用性のある酸化チタンを選択し、Mg-Y 合金薄膜(50 nm)、Ta 中間層(2 nm)、Pd 触媒層(3 nm)から構成される 3 層膜の表面にコーティングした。この調光ミラーの鏡状態と透明状態の透過率スペクトル、コーティング面および基板面側からの反射率スペクトルを図 1 に示す。また、図 1 には反射防止膜をコーティングしていない試料の透明状態における透過率および調光ミラー面側からの反射率スペクトルも併せて示す。これらのスペクトルから、反射防止膜を表面にコーティングすることで、コーティング面側の可視光域での反射率が大きく減少し、透過率が大きく増加していることがわかる。また、透明状態での可視光透過率（*T*vis）は 68 %、また鏡状態での *T*vis はそれぞれ 8 %と見積もられ、非常に大きな調光幅を持っていることが確認された。以上から酸化チタンを用いた反射防止膜は調光ミラーの光学特性向上に有効であることがわかった。

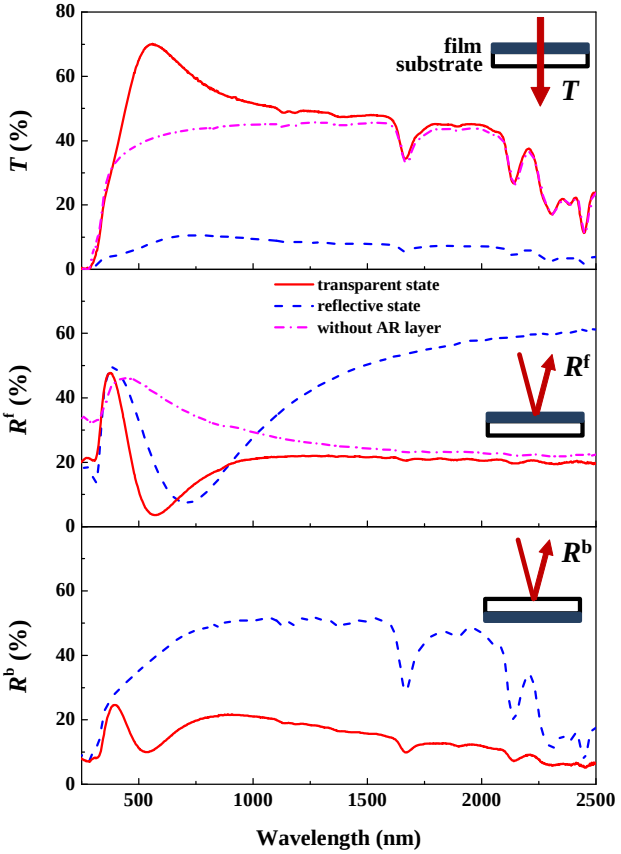


Fig. 1 Optical spectra of transmittance, *T*, reflectance from film side, R^f, and reflectance from substrate side, R^b, of a prepared switchable mirror covered with a TiO_2 thin layer in the reflective and transparent states.

3D28

水熱合成による VO_2 粒子の金属-絶縁体転移とサーマルヒステリシスの検討 (II)

○岡田昌久[1]，吉村和記[1]，田澤真人[1]，金　平[1,2]
（産業技術総合研究所中部センター[1]，中国科学院上海珪酸塩研究所[2]）

Metal-insulator transition and thermal hysteresis in VO_2 nanoparticles synthesized by the hydrothermal method (II)
Masahisa Okada,[1] Kazuki Yoshimura,[1] Masato Tazawa,[1] and Ping Jin[1,2] (AIST Chubu,[1] SICCAS[2])

１．目的

二酸化バナジウム（VO_2）は、金属－絶縁体転移（MIT）に起因する近赤外領域のサーモクロミック特性を示す材料であり、環境温度に応じて自律的に日射制御する Smart Window への応用が期待されている。我々は、様々なシート基材に塗布することを想定した VO_2 粒子の水熱合成技術の開発を行っている。ナノサイズの VO_2 粒子では、スパッタ法やゾルゲル法等によって作製された VO_2 薄膜材料と比較して、光透過率の温度変化のヒステリシス幅が非常に大きくなる。そのため、MIT 温度近傍では昇温時と降温時の光透過率が同一温度においても大きく異なり、所望の日射制御性が得られにくくなるという問題がある。我々は、ヒステリシス幅を小さくするための VO_2 ナノ粒子への種々の元素ドーピング条件を検討しており、前回は Ti ドーピングの効果について報告した。今回は、ヒステリシス幅をさらに小さくするための検討を行った。

２．実験

還元剤であるヒドラジン一水和物溶液を適量滴下した 10ml 水溶液中に、出発物質である五酸化バナジウム（V_2O_5）粉末 0.3 g を加えて撹拌し、pH 値 4～5 程度の懸濁液を調整した。また、Ti 等のドーピングを行う場合は適量のドーパント化合物粉末を V_2O_5 粉末とともに加えた。この懸濁液を 25ml 容積のオートクレーブ（三愛科学製 HU-25）内に入れ、270℃で 48 時間保持することで水熱反応させて VO_2 ナノ粒子を合成した。反応溶液から粒子を分離・洗浄・乾燥させた後、透明樹脂粘着テープの一表面に塗布し、スライドガラスに張り付けて光学特性測定用試料とした。

３．結果および考察

スパッタ法やゾルゲル法等では、VO_2 薄膜への Ti ドーピングによってヒステリシス幅が小さくなるが、その際には MIT 温度が上昇するという問題がある。一方、前回報告したように水熱合成による VO_2 ナノ粒子への Ti ドーピングでは、MIT 温度を上昇させることなくヒステリシス幅を小さくできる。即ち、ノンドープ VO_2 ナノ粒子試料のヒステリシス幅は約 20°C であるが、Ti ドープナノ粒子試料では約 8°C になる。しかしながら、Ti ドーピング量をさらに増やしてもヒステリシス幅はこれよりも小さくならず、光透過率変化幅が著しく小さくなることがわかった。そこで Ti ドーピングの場合よりもヒステリシス幅を小さくできる新たなドーピング条件を詳細に調べた。図 1 に、VO_2 粒子試料の波長 1500 nm における光透過率の温度変化を示す。今回作製したドーピング試料では、ノンドープの場合よりも MIT 温度がやや低下し、且つヒステリシス幅が 4°C 程度まで小さくなった。

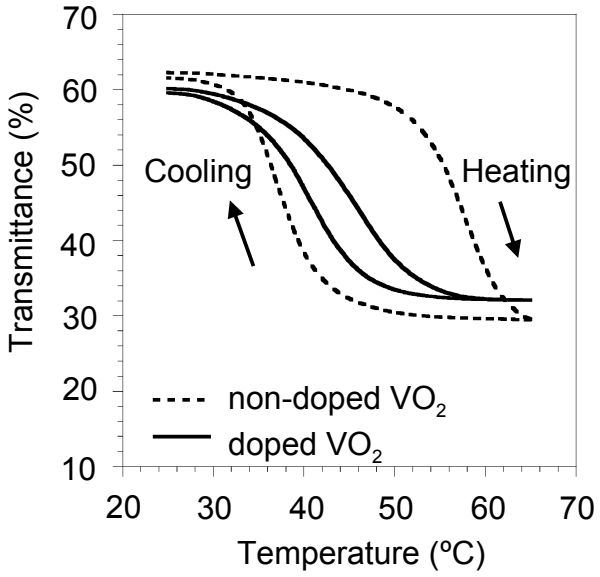


Fig.1. Transmittance vs temperature diagrams at a wavelength of 1500 nm recorded for various VO_2 samples.

3D29

高分子分散液晶のメゾ相分離形成の制御とサーモトロピック特性のデザイン

○垣内田 洋[1]，吉村 和記[1]，荻原 昭文[2]（産総研[1]，神戸高専[2]）

Control of meso phase separation in formation of polymer dispersed liquid crystal and design of thermotropic behavior

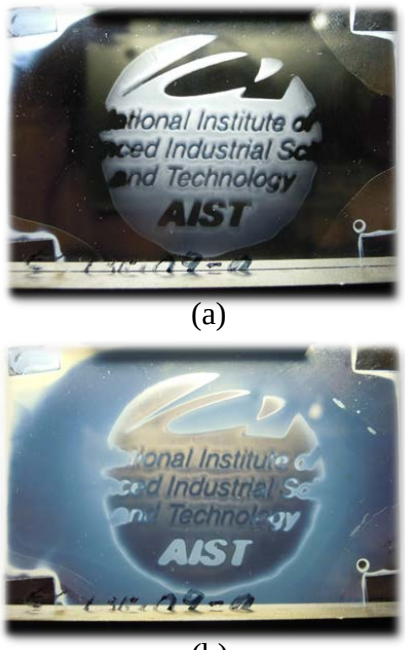
Hiroshi Kakiuchida,[1] Kazuki Yoshimura,[1] and Akifumi Ogiwara[2] (AIST,[1] Kobe C.C.T.[2])

１．目的

液晶は、温度に応答して配向秩序が変わる特性を有し、その際の屈折率変化を利用した感温型の光波制御素子へ応用が期待される。例えば、本研究で用いるネマティック液晶では、低温側で分子は高い配向秩序を有し、昇温してある温度を上回ると秩序は失われ、光学的には、低温の異方相と高温の等方相の間で可逆的に切り換えられる。このような液晶を他の材料と複合構造にすると、光の伝播方向を直接変調する素子とすることができる。我々は、メゾスケール(ここではサブミクロン～数ミクロン)で液晶と高分子を相分離させた、いわゆる高分子分散液晶(PDLC)を作製し、建物の調光窓といった比較的室温に近い温度で動作する光波制御素子の開発を進めてきた[1,2]。本発表では、作製時のメゾ相分離形成の制御技術と、それにより作製した素子のサーモトロピック特性を報告する。

２．実験

本研究では、液晶と光重合性モノマー等の混合原料を、透明基板に挟み、露光することで、目的の素子を作製した。作製条件を調整することで、相分離形状、配向秩序、ひいては光学的振る舞いをデザインした。具体的には、液晶材料に東京化成の 6CB、モノマーにメルクの RM257、重合開始材等として東京化成の NPG および DBF を混合し原料とした。この混合原料を、表面に配向処理膜を施した、二枚の透明ガラス基板の 30μm ギャップに流し込み、温調しつつ、グリーンレーザで露光し、原料中のモノマーの重合を進め、メゾ相分離と配向秩序を実現した。作製した素子の解析・評価は、分光透過率、光学顕微鏡、SEM などにより行った。



(a)

(b)

Fig. 1. Snapshots of our sample taken at (a) 60 °C and (b) 20 °C. The patterns in the sample switch between transparent and haze states as a function of temperature. The transparent/haze states are replaced, dependently on the locations in the patterns.

３．結果および考察

前記のように、メゾ相分離の形成過程を作製条件により調製し、相分離ドメインの大きさや分布、ドメイン内部の液晶分子配向秩序を作り分けた。図 1 は、その一例で、マスク露光を行って文字パターンを付けた素子で、温度を 20℃と 50℃に切り換えて撮影した写真である。低温・高温時の透明/散乱(白濁)状態がパターン内部と外部で反転して切り換わる様子が確認できる。このように、温度による散乱状態の切り換え挙動や偏光特性のデザインは、作製条件を調製するだけで、比較的容易に実現できる。

本研究の一部は JSPS 科研費 26420328 の助成を受けたものです。

(1) H. Kakiuchida, M. Tazawa, K. Yoshimura and A. Ogiwara, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 1747 (2010).
(2) H. Kakiuchida, M. Tazawa, K. Yoshimura and A. Ogiwara, *Phys. Rev. E* **86**, 061701 (2012).

E 会 場

第 1 日

1E01-1E36

1E01

Si(111)上に形成した長鎖フェロセン誘導体単分子膜の酸化還元特性

○杉浦慎太郎，一井崇，宇都宮徹，杉村博之（京大）

Redox properties of Long-chain ferrocenyl terminated monolayer formed on Si(111)
Shintaro Sugiura, Takashi Ichii, Toru Utsunomiya, Hiroyuki Sugimura (Kyoto Univ.)

１．目的

ナノスケールデバイスを作製するための強力な技術のひとつに自己集積化単分子膜 (Self-assembled monolayer; SAM) が挙げられる．シリコン基板上にフェロセン (Fc) 誘導体 SAM を製膜し，Fc 基の酸化還元を制御することで，高密度な不揮発性メモリのフローティングゲートの代替材料への応用が期待されている．メモリ化の実現には Fc 基/シリコン間の電子移動特性の調査が不可欠である．従来の研究では，Fc 基/シリコン間の分子鎖の短小化や芳香環の導入により電子的相互作用を強める調査が進められてきた [1-3]．電荷保持時間の向上を考慮した場合，Fc 基/シリコン間の分子鎖が長い場合の電子移動特性の調査が必要となる．また，シリコン基板上の Fc 誘導体は CV 測定結果に可視光応答性が見られることが報告されているが，そのメカニズムについて検討した報告例は少ない．本研究では分子長 7 nm 程度 (all-trans) のフェロセニルポリエチレングリコール (FcPEG) SAM を Si(111)上に形成し，酸化還元特性ならびにその可視光応答性について考察した．

２．実験

FcPEG を 2 mM の濃度で Dibutyl ether に溶解させ，その溶液に水素終端化したシリコン基板を浸漬し，強度 400 mW cm^{-2} の可視光を照射して製膜を行った．構造評価には XPS と AFM，電気化学特性の評価にはサイクリックボルタンメトリー (CV) を使用した．

３．結果および考察

XPS 測定の結果から，FcPEG 由来と考えられる Fe(Ⅱ)，C-C，C-O 各ピークの存在が観測できた．AFM 測定の結果から，水素終端化シリコンに由来する原子スケールのステップ-テラス構造が観測された．これらの結果はシリコン基板上に均一な FcPEG SAM が製膜されたことを示唆している．この試料を用いて CV 測定を行った結果を Fig. 1 に示す．n 型，p 型 Si ともに FcPEG に含まれる Fc 基の酸化還元に由来するピークが観測できた．このことから分子長 7 nm の FcPEG でも Fc 基/シリコン間の電子移動が観測されることがわかった．次に可視光応答性について注目する．n 型 Si を用いた場合，可視光の照射強度が増加するにつれてピーク電位が負にシフトすることがわかった (Fig. 1 (a))．p 型 Si を用いた場合は可視光に対する応答性が見られなかった (Fig. 1 (b))．シリコンのバンドギャップより大きいエネルギーの光を照射すると，シリコン表面に電子-ホールペアが生成することが知られている．n 型 Si の価電子帯の空乏層にホールが生成されると，Fc 基の酸化反応が促進されると考えられる．一方，p 型の Si 価電子帯の蓄積層にはホールが十分存在するため，可視光照射によるホール生成の影響が小さいと考えられる．また，Fc 基の HOMO - LUMO ギャップより低エネルギーな赤色光を照射した場合でも同様なピーク電位のシフトが見られた．本研究で観測された可視光応答は，がシリコン表面に生成する電子-ホールペアに由来することを示唆している．

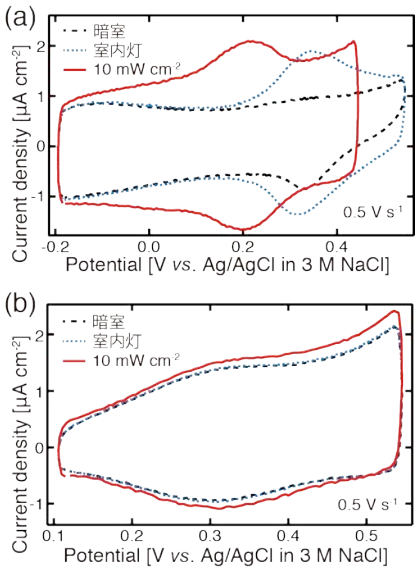


Fig. 1　Si(111) 上に製膜した FcPEG SAM の CV 測定結果，(a) n 型 Si，(b) p 型 Si

(1) K. M. Roth, A. A. Yasseri, Z. Liu, R. B. Dabke, V. Malinovskii, K. H. Schweikart, L. Yu, H. Tiznado, F. Zaera, J. S. Lindsey, W. G. Kuhr, and D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 505 (2003).
(2) E. A. Dalchiele, A. Aurora, G. Bernardini, F. Cattaruzza, A. Flamini, P. Pallavicini, R. Zanoni, and F. Decker, *J. Electroanal. Chem.* **579**, 133 (2005).
(3) H. Sano, M. Zhao, D. Kasahara, K. Murase, T. Ichii, and H. Sugimura, *J. Colloid Interface Sci.* **361**, 259 (2011).

1E02

Au(111)電極表面上に形成された Pd UPD 層の偏光全反射蛍光 XAFS 構造解析

○増田卓也[1,2,3]，上原広充[3]，高草木達[3]，田旺帝[4]，近藤敏啓[5]，朝倉清高[3]，魚崎浩平[1,3]
（物質・材料研究機構[1]，科学技術振興機構[2]，北海道大学[3]，国際基督教大学[4]，お茶の水女子大学[5]）

Polarization dependent total reflection fluorescence (PTRF-) XAFS studies on a underpotentially deposited (UPD) Pd layer on a Au(111) electrode surface

Takuya Masuda,[1,2,3] Hiromitsu Uehara,[3] Satoru Takakusagi,[3] Wang-Jae Chun,[4] Toshihiro Kondo,[5] Kiyotaka Asakura,[3] and Kohei Uosaki[1,3]
(National Institute for Materials Science,[1] Japan Science and Technology Agency,[2] Hokkaido University,[3] International Christian University,[4] Ochanomizu University[5])

１．目的

金属電極上に異種金属層を析出させると，両者の格子ミスマッチングや電子状態変化のため，基板とも析出金属とも異なる表面特性が得られる．実際に，異種金属を混合し二元系・三元系とすることによって，単一種の金属触媒と比べてはるかに高い触媒反応活性をもたらす例は数多く報告されており，燃料電池用電極触媒などとして利用されている．アンダーポテンシャル析出（UPD）法とは，ある金属に異種金属を電解還元によって析出させるとき，第１層目の析出が本来の電位よりも正側で起こる現象のことであり，構造規制された金属単原子層を電気化学的に容易に作製することが可能な方法である．これまで，表面 X 線散乱（SXS）法および X 線吸収微細構造（XAFS）法などによって，さまざまな UPD 金属層の構造決定が行われてきた．中でも，Au(111)表面上に UPD 析出されたパラジウム原子層は下地の影響を受け、原子間距離が数%伸びた状態となっており，燃料電池の燃料極反応候補であるメタノール・蟻酸の酸化反応に対して，金ともパラジウムとも異なる優れた触媒活性を示すことが明らかにされている[1-3]．そこで本研究では，偏光全反射蛍光（PTRF-）XAFS 法によって[4]，二次元的に広がったパラジウム単原子層について電子状態・局所構造の偏光依存性について詳細な検討を行った．

２．実験

Au(111)単結晶電極を水素炎アニール後，UPD が起こるより正電位である 0.9 V に保持した状態で 1 mM K_2PdCl_4 および 0.1 M $HClO_4$ を含む水溶液と接触させ，電位を負方向に走査した．UPD ピークの直後，オーバーポテンシャル析出（OPD）がわずかに開始する 0.55 V 付近まで電位を走査した後，電位を折り返し OPD 金属層は溶出するが UPD 金属は溶出しない電位に保持した状態で電極を取り出すことによって，Pd UPD 単原子層を構築した．高エネルギー加速器研究機構のビームライン PF-AR NW 10A において，Pd UPD 単原子層を析出させた Au(111)単結晶電極を自作のゴニオメーターに固定し，偏光全反射蛍光（PTRF）配置を得たのち、多素子 SSD を用いた蛍光法によって Pd K edge について XAFS 測定を行った．

３．結果および考察

p および s 偏光の X 線を入射することで得られた EXAFS 振動をフーリエ変換し、FEFF テーブルによってカーブフィッティングすると，両者の局所構造に顕著な違いが観察された．s 偏光では通常の Pd 結晶より長く，Au 結晶における最近接距離におよそ一致する長さの Pd-Pd 結合が観察された．これは Pd 原子が下地の Au(111)-1 × 1 構造を反映した原子配置をとっていることを示しており、過去の SXS の結果とよく一致している．また，Pd-Cl 結合の寄与が小さかったことより，$PdCl_4^{2-}$が還元され Pd 金属として析出されたことが示されている．p 偏光では Pd-Au 結合のみならず、Pd-Pd 結合の寄与がわずかに観察された．これは UPD 析出された Pd 原子層の直上に Pd 原子が OPD 析出されたまま残っていることを示している．析出サイトなどについて，SXS の結果を交えながら詳細に考察する．

参考文献

(1) H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4366 (1998).
(2) H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Electroanal Chem.* **500,** 435 (2001).
(3) M. Takahashi, Y. Hayashi, J. Mizuki, K. Tamura, T. Kondo, H. Naohara, K. Uosaki, *Surf. Sci.* **461,** 213 (2000).
(4) T. Masuda, H. Fukumitsu, S. Takakusagi, W.-J. Chun, T. Kondo, K. Asakura, K. Uosaki, *Adv. Mater,* **24,** 268 (2012).

1E03

表面 X 線散乱法を用いたハロゲン化物イオンを含むイオン液体中での Au(111)電極表面のその場構造解析 -濃度依存性-

○田村和久，西畑保雄（原子力機構）

Study on Au(111) electrode surface structures in ionic liquids containing halide ion using surface x-ray scattering

Kazuhisa Tamura，Yasuo Nishihata (Japan Atomic Energy Agency)

１．目的

イオン液体は，分子構造をデザインすることで物性の制御が可能な，室温で液体である塩である．イオン液体を構成するアニオン・カチオンのほとんどは有機化合物であり，従ってイオン液体の組成により合成方法も不純物も異なる．イオン液体を電解液として使用した場合，不純物が界面でどのように存在し，電極表面構造にどのような影響を与えるかを理解しておくことは重要である一方で，これまでその様な研究は少ない．前回の講演では，イオン液体中のハロゲン化物イオンが Au(111)電極表面構造にどのような影響を与えるかについて，そのイオン種依存性を報告したが [1]，本講演では，ハロゲン化物イオンの濃度依存性について，前回同様，電気化学測定と表面Ｘ線散乱(SXS)測定を組み合わせた実験を行い検討した結果を報告する．

２．実験

電解液は，1-ブチル-1-メチルピロリジニウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド ([BMP]TFSA) に [BMP]Br を加え，真空中 80℃で脱水したものを用いた．Br^-の濃度は，2，20，200 mM とした．作用極には Au(111)(φ = 5 mm)単結晶電極，参照極には Ag/Ag^+電極，対極には Pt 線を用いた．SXS 実験は，SPring-8, BL14B1 で行った．X 線エネルギーは 30 keV とした．

３．結果および考察

図に 2 および 20 mM Br^-を含む[BMP]TFSA 中で得られた典型的な電流電位曲線(CV)と Au(111)-(1 × 1)構造からの X 線回折強度(I(0,1))の電位依存性を示す．

CV は Br^-の濃度に関係なく同じパターンを示し，かつ，濃度が高くなるに伴い，電流値が大きくなると共に，ピーク電位が負電位側にシフトした．このことは，Br^-はイオン液体中では濃度に関係なく，水溶液中で見られるような電極表面での吸着脱離をしないこと，および，Br^-の表面濃度はバルク濃度に依存しかつ，Br^-はイオン液体の電気化学的分解反応を促進することを示唆していると考えられる．また，I(0,1)の電位依存性は，濃度に依存した系統的な変化はせずに，濃度により全く異なる振る舞いをすることがわかった．この他の表面 X 線回折実験からは，表面吸着している Br 原子は，水溶液中で観測される規則構造を取らないこと，さらに，電極表面も(p × √3)再構成構造を取らないことがわかった．一方で，反射率測定の結果から，Br^-の濃度が 200 mM になると，可逆的に電極表面の構造が大きく変化するようになることも分かった．以上の結果から，イオン液体中での Br の表面吸着量は，バルク濃度の増加に伴い増加し，表面 Au 原子の移動度大きくするが，共吸着しているイオン液体分子がより強く Au 原子と相互作用しており，表面構造はイオン液体分子に強く規整されていることが明らかになった．

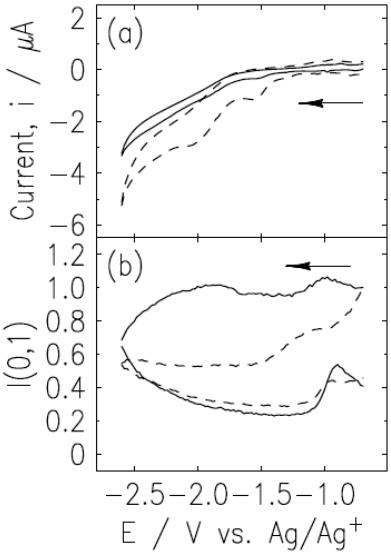


図　Br^-を含む[BMP]TFSA 中で得られた(a)電流電位曲線と(b)(0,1)反射強度の電位依存性(実線は 2 mM，点線は 20 mM の場合)

(1) 田村和久，西畑保雄，2014 年電気化学秋季大会 1L22.

1E04

Ex situ TEM 法による Pt/C 触媒劣化過程解析技術の開発

○清水貴弘，今村大地，上野武夫（日本自動車研究所）

Degradation analysis of Pt/C electrocatalyst by *ex situ* TEM

Takahiro Shimizu, Daichi Imamura, and Takeo Kamino
(Japan Automobile Research Institute)

１．目的

燃料電池自動車（FCV）の市販開始にともない，より一層の普及拡大を目的として固体高分子形燃料電池（PEFC）の研究開発が進められている．FCV の普及には，燃料電池スタック構成材料の高耐久化および低コスト化を実現することが求められる．材料の中でも，膜電極接合体に使用される電極触媒は発電性能に大きく影響する．そのため，劣化メカニズムの解明により劣化要因を明らかにし，その影響を受けにくい電極触媒を開発することが必要である．我々は今まで，PEFC 用電極触媒劣化メカニズム解明の一手段として，環境制御型 TEM を用いた *in situ* TEM 観察実験を行ってきた [1]．TEM を用いた観察には種々の制約があり，実セルとは異なった条件での，いわゆる加速試験であった．特に，環境制御型 TEM の試料室に実セルと同じ大気圧の雰囲気を作ることは困難なため，反応場のガス圧力は実セルとは大幅に異なっていた．本研究では，実セルとほぼ同じ環境での Pt/C 触媒の熱処理が行える反応装置を開発した．今回はその装置を用い，Pt/C 触媒劣化過程の *ex situ* TEM 観察を試みた．

２．実験

反応装置には反応場の温度を 80～200°C に保持できる加熱機構を設けた．反応室には排気ポンプを設け，反応場の雰囲気を短時間で置換できるようにした．また，反応室は，熱処理による材料の構造変化を同一視野で追随できるよう TEM 用試料ホルダが挿入できる機構とした. 試料ホルダは 200°C 以上の高温でも試料の熱処理が行える試料加熱機構を備えたものを用いた [2]. 複数のガスを切り替えて実験が行えるよう反応装置のガス導入機構は 2 系統とした. 今回はガス導入機構から乾燥空気または加湿空気を導入し, 80°C における Pt/C 電極触媒劣化メカニズムの違いについて検討した.

試料は市販 Pt/C（TEC10E50E, TKK）を用いた．観察は日立ハイテク製 H-7650 型 TEM を用い，加速電圧 100 kV で行った. TEM 像観察中の電子線照射による試料構造変化を防ぐため照射電子線密度は約 50 mA cm^{-2} とした．TEM 像記録には，AMT TV カメラシステムを用いた．反応ガスには高純度空気（G1）を使用し，加湿空気はガス導入機構にバブラー式の加湿器を取り付けることにより生成した．

３．結果および考察

Fig. 1 に加湿空気雰囲気（ガス露点 59°C）で 12 時間，80°C に保った場合の Pt/C の構造変化を示す．カーボン担体には大きな構造変化は認められなかったが，一部の Pt 粒子に凝集および粗大化が確認された（例えば，Fig. 1b 丸印）.

In situ TEM を用いた加速試験では, 加湿空気ではカーボン担体の劣化に先行し，Pt 粒子が凝集，粗大化する現象が観察されたが，今回の反応装置を用いた実験でも同様の傾向が見られた.

また，乾燥空気雰囲気においても *in situ* TEM 観察と同様にカーボン担体表面が酸化除去される傾向が認められた. このことから, 今回開発した *ex situ* TEM 法による触媒劣化過程解析技術は実セルとほぼ同じ環境での Pt/C の微細構造変化観察に有用であることが示された.

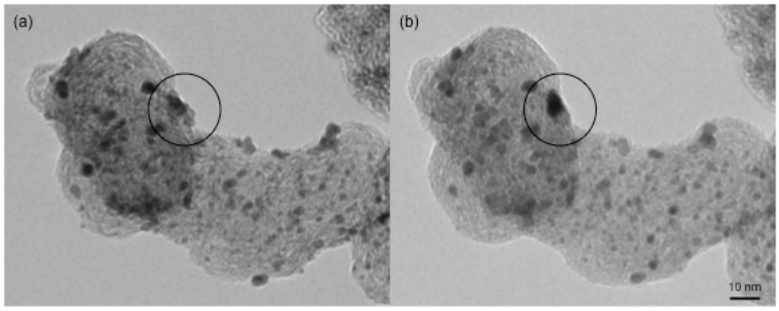


Fig. 1　TEM images of Pt/C electrocatalyst (a) before and (b) after the *ex situ* heat treatment for 12 hours under humidified air atmosphere at 80°C.

(1) T. Shimizu et al., *ECS Trans.*, **50**(2), 1439 (2013).
(2) T. Kamino et al., *Microsc. Microanal. Microstruct.*, **4**, 127 (1993).

特 1E05

単結晶高指数面を用いた酸素還元反応を活性化する反応場の決定

○星　永宏，中村将志（千葉大院工）

Determination of the Active Sites for the ORR on the High Index Planes of Metal Electrodes

Nagahiro Hoshi and Masashi Nakamura (Chiba Univ.)

１．目的　触媒中の Pt 使用量の削減が燃料電池普及のための最重要課題の一つである．そのためには空気極の酸素還元反応(ORR)の活性と触媒の耐久性の向上が必須である．我々は表面構造を原子レベルで規整した単結晶高指数面(Pt, Pd, Pt 合金，コアシェルモデル電極)を用いて，ORR を活性化する反応場の構造を検討してきた．本報告ではその結果をまとめて示す．なお，高指数面の表記 *n*(*hkl*)-(*mno*)で *n* はテラス原子列数，(*hkl*)はテラスの構造，(*mno*)はステップの構造を示す．

２．実験　ORR 活性は 0.1 M $HClO_4$ 中で RDE を用いて測定した．電極の回転速度は 1600～2000 rpm，電位は 0.1 V(RHE)から正方向に走査した．ORR 活性は 0.90 V(RHE)における面積比活性で評価している．

３．結果および考察

３．１ Pt および Pt 合金　Pt 高指数面の電気化学環境下での実構造は表面 X 線散乱(SXS)で解明されており，2 原子列テラスを持つ面は(1×2)構造に再配列するが，3 原子列以上のテラスを持つ面は(1×1)である [1]．(111)テラスを持つ面の ORR 活性は(111)テラスエッジ(Fig.1)の原子密度の増加に応じて上昇するのに対し，(100)テラスを持つ面は低活性で面依存性がない [2]．以上のことから，Pt 電極では(111)テラスエッジの存在が ORR を活性化することが明らかとなった．このことは陣内らの DFT 計算によっても裏付けられている [3]．ORR 活性を評価する 0.90 V(RHE)では Pt 酸化物が生成し，それも ORR 活性に影響を及ぼす．

Pt_3Ni, Pt_3Co 合金の場合，*n*(111)-(100)系列の ORR 活性をステップ原子密度に対してプロットすると，火山型のステップ原子密度依存性を示し，特定のテラス幅の(100)ステップが活性サイトになっている(Fig.1)[4,5]．一方，*n*(111)-(111)系列では Pt_3Co の ORR 活性はステップ密度の上昇に応じて増大するが，Pt_3Ni は低下するという真逆の面依存性となる．SXS で合金の内部層の組成を含めた実構造を決定中である．

３．２ Pd およびコアシェルモデル電極　Pd 電極は Pt とは異なり広い(100)テラス持つ面が活性であり [6]，Au_3Cu 単結晶面に Pt 被覆した電極も同様である．一方，Pd, Ni 単結晶面に Pt 被覆した電極上では(111)テラスが広いほど ORR 活性は高く，Pt 被覆 Au 電極では 3 原子列以上の(111)テラスの存在で ORR は高活性化する．

４．まとめ　Pt 系のコアはエッジやステップ，非 Pt 系コアは平坦な構造が活性向上に繋がる．ORR 活性が大きく変化するのはテラス原子列数が 2～9(Pt の場合は 0.56～2.5 nm)の間となる．

謝辞　本研究は NEDO『固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／低白金化技術』の委託と日産自動車株式会社の共同研究費を受けて実施された．

(1) N. Hoshi, M. Nakamura, O. Sakata, A. Nakahara, K. Naito, and H. Ogata, *Langmuir*, **27**, 4236 (2011).
(2) N. Hoshi, M. Nakamura, and A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta*, **112**, 899 (2013).
(3) R. Jinnouchi, K. Kodama, and Y. Morimoto, *J. Electroanal. Chem.*, **716**, 31 (2014).
(4) T. Rurigaki, A. Hitotsuyanagi, M. Nakamura, N. Sakai, and N. Hoshi, *J. Electroanal. Chem.*, **716**, 58 (2014).
(5) Y. Takesue, M. Nakamura, and N. Hoshi, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **16**, 13774 (2014).
(6) S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12625 (2009).

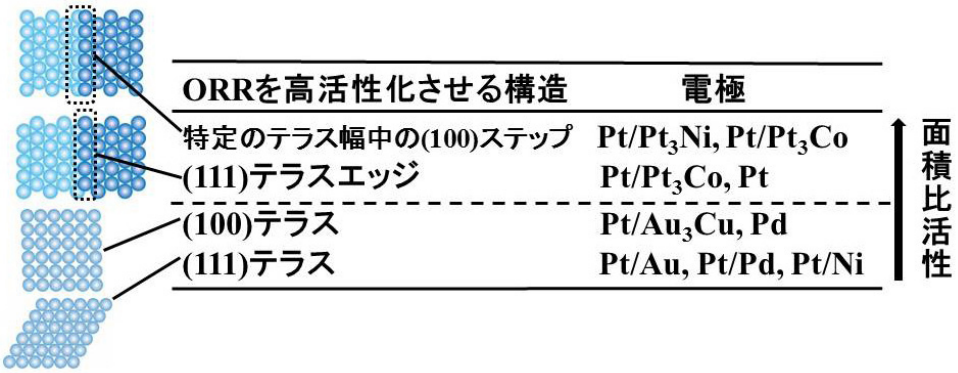


Fig.1 ORR を高活性化する金属・合金・コアシェルモデル電極の表面構造のまとめ

1E08

Ni/Pt(111)表面合金単結晶上における酸素還元反応の活性評価

○大塚尚登，中村将志，星 永宏（千葉大院工）

Activity of the oxygen reduction reaction on Ni/Pt(111) surface alloy

Naoto Otsuka, Masashi Nakamura, Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池の電極触媒に用いられているPtは希少かつ高価なため使用量の低減が求められている．Ptと異種金属のバルク合金触媒は，Pt単体よりも触媒活性が向上するためPt使用量を減らす有効な方法の一つである．PtとNiの合金である$Pt_3Ni(111)$バルク合金はPt(111)に比べ酸素還元反応(ORR)活性を大きく向上させることが知られている[1]．表面構造も詳細に調べられており，表面第1層目のみがPtとなるPt skin構造となる．

一方，基板の金属に対して表面層のみを異種金属と合金化させた表面合金も電極触媒として有効である．バルク合金に比べ活性に大きく寄与する表面構造を制御しやすくバルク合金とは異なる特性を持つ．表面層にPtSn合金化したPt(111)電極では，アルコール酸化反応に高い活性と耐久性を持つことが分かった[2]．そこで本研究では，Pt(111)の表面層にPtNi合金を作製したNi/Pt(111)表面合金のORR活性評価および耐久性評価を行った．

２．実験

火炎溶融法によりPt(111)単結晶電極を作製した．電極表面に$NiCl_2 \cdot 6H_2O$溶液を滴下しNi修飾を行った．Niの修飾量は，溶液濃度および滴下量により決定し，Pt表面原子に１個のNiが吸着した場合を1 MLとする．Ni修飾したPt(111)電極は誘導加熱炉を用いて$Ar + H_2$の還元雰囲気下で加熱し，Ni/Pt(111)表面合金を作製した．サイクリックボルタンメトリー(CV)測定はAr飽和0.1 M $HClO_4$中，電位走査速度50 mV s^{-1}で行った．ORR測定は回転ディスク電極(RDE)を用いて，O_2飽和0.1 M $HClO_4$中で回転速度1600 rpm，電位走査速度10 mV s^{-1}で行った．0.03－1.0 V(RHE)の正方向走査を行い，0.9 Vの電流密度($j_{0.9V}$)にて活性を評価した．耐久性試験は0.6 － 0.9 Vの矩形波を印加し，任意サイクル後のORR測定における$j_{0.9V}$から評価した．

３．結果および考察

はじめにNi修飾量および合金化温度を調査した．Niを3ML修飾し合金化させたNi_{3ML}/Pt(111)のAr飽和0.1 M $HClO_4$中でのボルタモグラムをFig. 1に示す．Pt(111)と比較し0.05 － 0.40 Vの水素吸脱着による酸化還元電流が減少し，0.6V － 0.9Vの酸化被膜生成・還元波が高電位側にシフトした．これは$Pt_3Ni(111)$バルク合金の結果と同様の傾向であった[1]．Ni修飾量の増加により酸化被膜生成ピークが高電位側にシフトした．ORRについても修飾量および合金化温度の依存性を調べ，Ni被覆率3 MLで450℃の場合に最大のORR活性を示した．Fig.2にNi_{3ML}/Pt(111)およびPt(111)のORRボルタモグラムを示す．Ni_{3ML}/Pt(111)はPt(111)の約5倍のORR活性となった．

ORR最大活性となるNi_{3ML}/Pt(111)の耐久性評価を行った．0.6 － 1.0 Vの電位ステップを100サイクル印加後には活性が僅かに低下するが，それ以降は一定の活性を保った．1000サイクル後におけるORR活性値は0サイクル時と比べ10%程度の活性低下であり高い耐久性を持つことが明らかになった．

参考文献

(1) V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas and N. M. Markovic, *Science*, **315**, 493 (2007).
(2) M. Nakamura, R. Imai, N. Otsuka, N. Hoshi and O. Sakata, *J. Phys. Chem. C* , **117**, 18139 (2013).

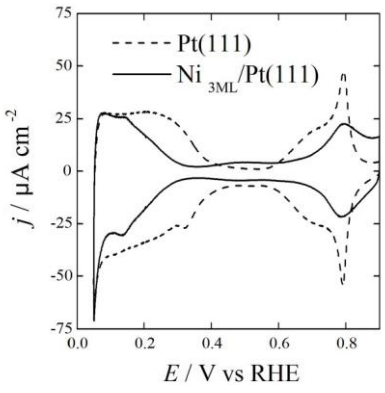


Fig.1　Ni_{3ML}/Pt(111)のCV

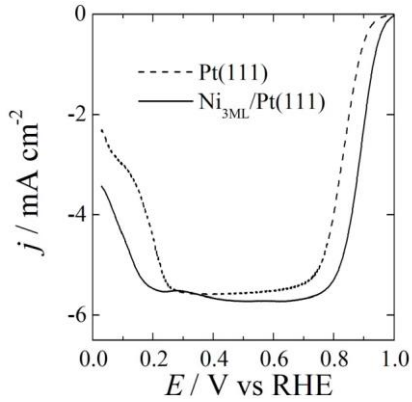


Fig.2　Ni_{3ML}/Pt(111)のORRボルタモグラム

1E09

電気化学的に構築したニッケルコア–白金シェル微粒子の酸素還元触媒能と構造評価

○近藤敏啓，永井晴菜，上田摩耶（お茶大院）

Electro-catalytic Activities and Structures of Electrochemically Constructed Ni-Core-Pt-Shell Nanoparticles

Toshihiro Kondo, Haruna Nagai, and Maya Ueda (Ochanomizu Univ.)

１．目的

白金触媒の触媒活性をより高活性にし、かつ高価な白金触媒量を低減化するために、安価な金属微粒子表面を白金原子層で覆ったコアシェル型の微粒子の開発が注目されている．我々はこれまで、電気化学的に作製した白金被覆ニッケル（Ni@Pt）微粒子および白金被覆コバルト（Co@Pt）微粒子が、Pt 単体以上に高い触媒活性を示すことを報告してきた [1,2]．ここでは、これらのコアシェル微粒子の構造を評価し、作製条件をより最適化することで、より高活性な Ni@Pt 微粒子を作製したことについて、報告する．

２．実験

電解質イオンの吸着によって、微粒子のサイズ分布がせまくなるという Rios-Reyes らの報告 [3] の条件をもとにして、グラッシーカーボン（GC）あるいは高配向熱分解黒鉛（HOPG）基板上に Ni 微粒子を電気化学的に調製した．電析時間を変えて Ni 微粒子のサイズを調整した．Ni 微粒子作製後すぐに開回路（OCP）／脱気状態下で、OCP をモニターしながら高濃度の K_2PtCl_4 溶液を数滴加え（最終的に Pt^{2+} イオンの濃度が 0.5 mM となるように調整）、Ni 微粒子表面の Pt 置換を行った．調製した種々の Ni@Pt 微粒子のサイズ、形状、構造を、AFM、SEM、EDS および STEM で評価し、酸素還元（ORR）触媒活性を RDE システムで測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に電析時間 2000 秒で HOPG 上に作製した Ni 微粒子表面を Pt 置換した Ni@Pt 微粒子の AFM 像を示す. HOPG 上に 20 nm 前後の比較的小さなサイズの微粒子が一面に形成されており、さらにその上に 100 nm 弱のサイズの大きな微粒子が形成されていることがわかった。後者の比較的大きなサイズの微粒子はニッケルコア–白金シェルのコアシェル構造をとっていることが、STEM および EDS の結果から確認された。電析時間がこれより短いと、この大きいサイズの微粒子の数は少なく、平均微粒子サイズも< 70 nm と小さくなり、電析時間をこれより長くすると、この大きいサイズの微粒子の数は多くなり、サイズも 100 nm を越えた。同様の条件で GC 上に作製した Ni@Pt 微粒子で測定した ORR 触媒活性を比較すると、電析時間 2000 秒で作製した、すなわち平均サイズが 80 nm ほどの Ni@Pt 微粒子で 0.9 V (vs. RHE)における活性化支配電流密度が約 3 mA cm^{-2} 以上と、白金多結晶電極のそれ（2 mA cm^{-2} 程度）より 1.5 倍以上高くなり、それより電析時間が短い（微粒子サイズが小さい）場合よりも、またそれより電析時間が長い（微粒子サイズが大きい）場合よりも触媒活性が高かった。現在、Ni 微粒子表面の Pt 置換過程および Ni@Pt 微粒子サイズと ORR 活性との関係について詳細に検討している。

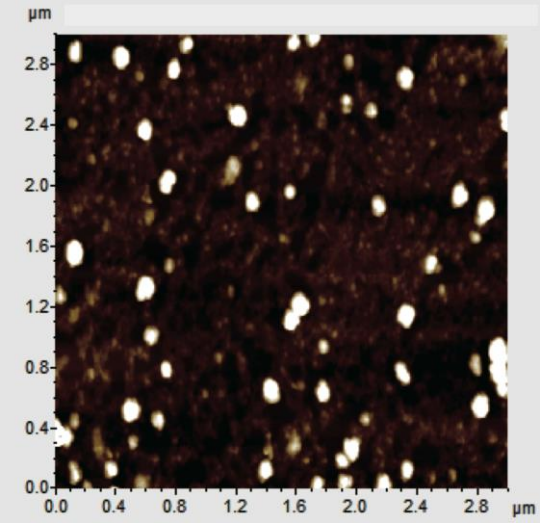


Fig. 1　電析時間 2000 秒で HOPG 上に作製した Ni@Pt 微粒子の AFM 像（3 × 3 μm）.

参考文献

(1) H. Nagai, H. Aso, M. Kawabuchi, and T. Kondo, *ECS Trans.* **58**, 27 (2014).
(2) 近藤敏啓，永井晴菜，柴田彩恵，弘田美紗子，上田摩耶，2014 年電気化学秋季大会，北海道大学，2014 年 9 月 27 日, 1L08 (2014).
(3) C. H. Rios-Reyes, L. H. Mendoza, and M. Rivera, *J. Solid State Electrochem.* **14**, 659 (2010).

1E10

酸素還元電極触媒としての銅担持共有結合性有機構造体の開発

○岩瀬和至[1]，神谷和秀[1,2]，橋本和仁[1]，中西周次[1]（東大[1]，JST さきがけ[2]）

Copper Modified Covalent Triazine Frameworks Catalyze the Oxygen Reduction Reaction in Neutral Solutions

Kazuyuki Iwase[1], Kazuhide Kamiya[1,2], Kazuhito Hashimoto[1] and Shuji Nakanishi[1] (The Univ. of Tokyo[1], JST-PRESTO[2])

１．目的

酸素還元電極反応は各種燃料電池におけるカソード反応として重要である。燃料電池の普及のためには電極触媒として現在使用されている白金を代替する材料の開発は急務である。自然界には活性中心に三核の銅イオンを持つマルチ銅酵素が白金より小さい過電圧で酸素還元反応を進行させることが知られており、大変興味深い[1]。これらの酵素の酸素還元反応の活性中心を有機錯体によって模倣することで、高活性な酸素還元触媒を開発しようという試みは広く行われてきた[2]。しかしながら、有機小分子を配位子に用いた錯体材料は耐久性の低さが大きな問題となっている。

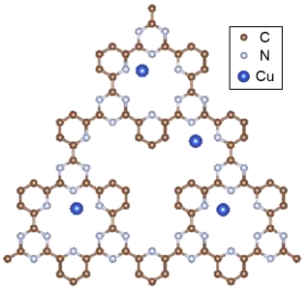


Fig. 1. Schematic image of Cu-CTF/CP.

多孔性構造を有する架橋性高分子である共有結合性トリアジン構造体(CTF : Covalent Triazine Framework)は、孔内に高密度に有する窒素原子によって、錯体と同様に配位結合を介して単核金属中心を安定に保持することが可能である。つまり、CTF は共有結合のみから成ることに起因する高い耐久性と錯体材料の有する高い触媒能を両立することができる材料であるといえる。実際、当グループでは最近、導電性炭素粒子(Carbon particle : CP)上に CTF を合成し、白金を担持することで、単原子状態の白金を活性中心とした酸素還元電極触媒として機能することを見出した[3]。本研究では、CTF の細孔内に銅イオンを単原子状態で担持することで、高活性酸素還元触媒を合成することを試みた。

２．実験

モノマーである 2.6-ジシアノピリジンと CP を混合し、塩化亜鉛溶融塩中で CTF を重合した[3]。銅イオン担持は塩化銅水溶液中で含浸法により行った(Cu-CTF/CP)。電気化学解析はリン酸緩衝液(pH 7)中で行った。

３．結果および考察

X 線分光および透過電子顕微鏡像によって、Cu-CTF/CP においては CTF が CP 上で重合しており、さらにその CTF の細孔内に銅イオンが担持されていることが確認された(Fig. 1)。続いて、Cu-CTF/CP と銅イオンを担持していない CTF/CP の電気化学解析を行った。Fig. 2(a)に酸素が存在しない条件下での電流－電位曲線を示す。Cu-CTF/CP では一対の酸化還元ピークが 0.57 V (vs. RHE)に観測された。このピークは Cu(I)/Cu(II)の酸化還元に対応すると考えられる。さらに、Cu-CTF/CP および CTF/CP における酸素飽和下での電気化学挙動を Fig. 2(b) に示す。CTF/CP においては 0.66 V(vs. RHE)、Cu-CTF/CP では 0.81 V(vs. RHE)から酸素還元由来の電流が確認された。Cu-CTF/CP における酸素還元開始電位は Fig. 2(a)の銅イオンの酸化還元挙動とよく一致していることから、CTF 内に担持された銅イオンが活性中心であることが示された。0.81 V(vs. RHE)は銅イオンを活性中心に有する触媒の中性条件での酸素還元開始電位としては最も高い値である[2]。また、Cu-CTF/CP は錯体触媒と比較して大幅に安定性が向上していることも確認している。当日は、触媒の構造や反応メカニズムの詳細についても報告する。

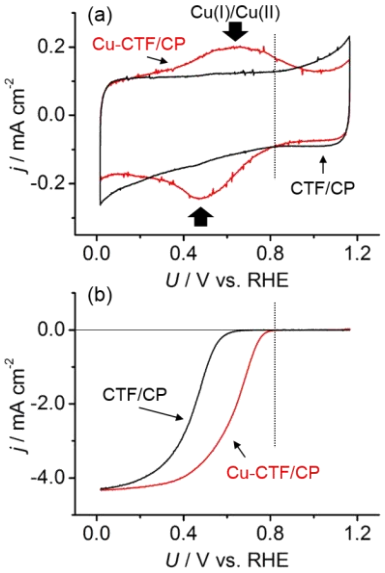


Fig. 2. *j* vs. *U* curves for Cu-CTF/CP and CTF/CP in phosphate buffer solutions (pH 7) under (a) argon and (b) oxygen. Scan rate, 10 mV s^{-1}. Rotation speed, 1500 rpm.

~参考文献~

(1) C. Lau *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **2012**, 2, 162.

(2) 例えば M. S. Thorum *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 165.

(3) K. Kamiya *et al.*, *Nat. Commun*, **2014**, 5, 5040.

1E11

銅担持共有結合性有機構造体の電気化学硝酸還元特性に関する研究

○吉岡 達郎[1]，岩瀬 和至[1]，神谷 和秀[1,2]，中西 周次[1]，橋本 和仁[1]（東大院工[1]，JST さきがけ[2]）
Copper Modified Covalent Organic Frameworks Catalyze the N-N Bond Formation for the Nitrate Reduction Reaction
Tatsuro Yoshioka[1], Kazuyuki Iwase[1], Kazuhide Kamiya[1, 2], Shuji Nakanishi[1] and Kazuhito Hashimoto[1]
(Grad. Sch. Eng., The Univ. of Tokyo.[1], JST-PRESTO.[2])

１．目的

近年，工場廃水の増加や過剰な肥料投与等によって水圏の硝酸性窒素の汚染が顕在化してきており，その効率的な除去が求められている．電気化学を用いた処理法は高濃度の硝酸性窒素をマイルドな条件で高速に処理できることから，新たな窒素循環系構築の一端を担うと期待される．

しかしながら，硝酸性窒素を窒素ガスへと高効率に変換できる電極材料は銅を担持したパラジウム触媒等の貴金属材料に限られているのが現状であり，非貴金属材料の開発が望まれる[1-3]．硝酸を高効率に窒素分子まで還元しようとした場合，中間体である一酸化窒素（NO）の二分子会合反応（N-N 結合生成）の進行が重要となる．金属銅電極は硝酸還元反応において非貴金属材料で唯一小さな過電圧を示す材料であるが[2]，中間体の NO の吸着エネルギーが小さいために電極上で二分子会合が進行する前に NO が電極上から脱離してしまうことが知られている．

共有結合性トリアジン構造体(Covalent Triazine Frameworks; CTF)は，その特異な多孔質構造，機械耐久性，設計自由度，および高い窒素濃度などの点から次世代の触媒担体として大きな注目を集めている．実際に我々のグループでは電気伝導性に乏しい CTF 材料をナノ炭素上に重合し，白金を担持することで，単核白金中心を有する電極触媒（Pt-CTF）として機能させることに成功した[4]．この CTF 中に担持された単核金属活性中心は不飽和な配位構造を有しているため，反応物質との相互作用がバルク材料と比較してより大きくなると期待される[5]．そこで本研究では CTF 骨格に単核銅中心を担持することで一酸化窒素の吸着エネルギーを制御し，硝酸還元反応に伴う二分子会合反応を進行させようと考えた．

２．実験

2,6-ジシアノピリジンをカーボン粒子上で重合し[4]，塩化銅水溶液中で含浸法によって銅を担持することで Cu-CTF を得た．生成物分析には示差電気化学質量分析法(Differential Electrochemical Mass Spectroscopy; DEMS)を用いた[6]．第一原理計算には OpenMX を用い密度汎関数法により行った[7]．

３．結果および考察

X 線構造解析により，触媒中の銅は単核で存在していることを確認している．Fig.1 に 0.1 M $Na^{15}NO_3$ 存在下での金属銅および Cu-CTF の電流-電位曲線と DEMS における m/z=31（^{15}NO），46（$^{15}N_2O$）のシグナルを示す．金属銅では+50 mV（vs RHE）から，Cu-CTF においては-50 mV から硝酸還元電流が観測された．また DEMS により，金属銅では NO 生成のみが観測されるのに対して，Cu-CTF では還元電流の増加に伴って亜酸化窒素（N_2O）の生成，つまり N-N 結合の生成が確認された．このとき，NO と N_2O の生成量のモル比は約 1 : 4 であった．また，密度汎関数計算により単核の銅は金属銅と比較して NO に対する吸着エネルギーが 50 kJ/mol 程度大きいことも明らかとなった．

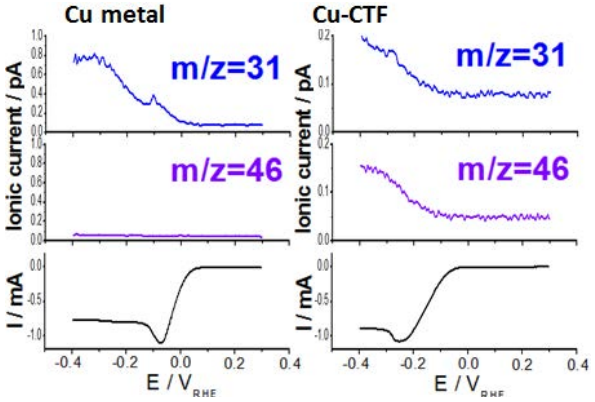


Fig.1 0.1 M $HClO_4$＋0.1 M $Na^{15}NO_3$ 存在下における金属銅電極（左）および Cu-CTF（右）の電気化学特性（下）と生成物のマススペクトル（上）

以上から単核銅中心を有する本触媒においては，金属銅と比較して NO の吸着エネルギーが大きくなることで電極からの脱離が抑制され，その結果 N_2O が生成したと考えられる．

(1) A.C.A. de Vooys *et al.*, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. **154** (2000) 203.
(2) G. E. Dima *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **15** (2003) 545.
(3) A. C. A. de Vooys *et al.*, *Electrochim. Acta*. **46** (2001) 923.
(4) K. Kamiya *et al.*, *Nat. Comm.* **5** (2014) 5040.
(5) Yang *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **8** (2013) 1740.
(6) K. Kamiya *et al.*, *ChemElectroChem* **1** (2014) 858.
(7) T. Ozaki, H. Kino, *Physical Review B* **69** (2004) 195113.

1E12

Fast Dynamic Electrode Processes with Atomic Step Resolution Observed by Advanced Optical Microscopy

○ M.Azhagurajan[1], Takashi Itoh[1], and K. Itaya[1].
[1]Frontier Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University, 6-3 Aramaki Aoba, Sendai 980-8578, JAPAN

1. Introduction

The evaluation of dynamic processes of electrochemical reactions of metals and semiconductors is an extremely important subject for both fundamental and practical points of view.[1,2] Although in situ STM and related techniques such as atomic force microscopy (AFM) can reveal those processes with atomic levels, observable scan areas are usually small at sub-micron scales. This limitation of scan size makes it difficult to understand overall aspects of electrochemical reactions taking place in the entire area of electrode surface.

We have recently developed a very powerful optical microscope with an atomic step resolution at solid/liquid interfaces, for the first time in the world. It has been established that a laser confocal microscope combined with a differential interference contrast microscope (LCM-DIM) has many capabilities of resolving mono-molecular steps and single atomic steps on Au(111) and Si (100) whose step heights are only 2.4 Å and 1.4 Å, respectively.

2. Experimental

Spherical single crystal beads of Pt, Au, Pd were obtained by melting the end of each wire (99.999% purity, 0.8 mm in diameter) in a H_2/O_2 flame as described previously [1].The apparatus of our LCM-DIM was constructed and improved using an optical system (FV300, Olympus Optical Co. Ltd.) with a superluminescent diode (Amonics Ltd., Model ASLD68-050-G-FA: 680 nm) to eliminate interference fringes.

3. Results

Figure 1(A) show a typical LCM-DIM image observed on the Au(111) facet prepared at low temperatures, indicating that step lines were all monatomic steps with a height of ca. 0.24 nm. The image shown in Fig. 1(A') was taken after deposited Ag on Au(111) surface using LCM-DIM. The schematic illustration shows that the Ag bulk deposition starts on Au(111) surface(Fig.1(B)). The atomically flat terrace marked by dashed lines has a size of 20-30 μm.

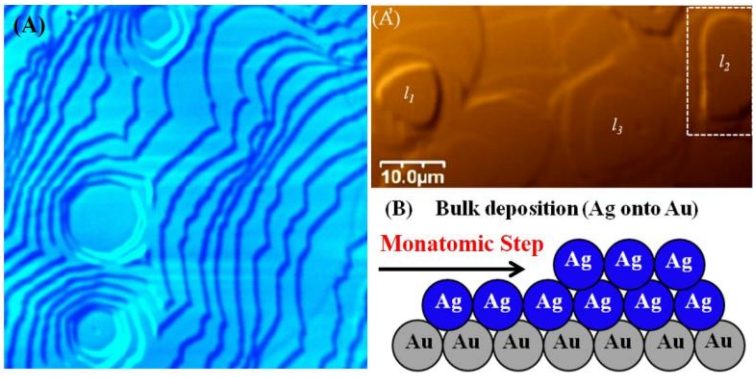


Fig. 1 (A) LCM-DIM image of ultra-flat Au(111) surface, (A') Electrochemically deposited Ag surface. (B) Schematic illustration of deposited silver.

We have also demonstrated the use of LCM-DIM, an advanced optical microscopy technique, to observe atomic steps at sub-nanometer-heights in unprecedentedly wide regions on the ultraflat Pt(100) and Pt(111) surfaces.[3] In situ LCM-DIM also provided a detailed view of the anodic dissolution of Pt under reaction conditions. It is concluded that LCM-DIM is a new powerful in-situ method for the investigation of electrochemical reaction with the capability of atomic layer resolution

References:

[1] Itaya, K. *Progr. Surf. Sci.* **58**, 121 (1998).
[2]Wen R, Lahiri A, Azhagurajan M, Kobayashi S, Itaya K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2010, 132, 39, 13657.
[3] M. Azhagurajan, R. Wen, Y.G. Kim, T. Itoh, K. Sashikata, K. Itaya, *Surface Science*, 631, 2015, 57-62.

招 1E17

絶縁超薄膜表面上における単一分子の反応制御と分光

○金 有洙（理研）

Single-molecule chemistry and spectroscopy on the ultrathin insulating film surface

Yousoo Kim (RIKEN)

１．目的

走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy; STM)は、優れた空間分解能で表面上の吸着分子を観察する以外に、STM 探針からのトンネル電子によってさまざまな表面素過程を単一分子レベルで実現することを可能にしている。トンネル電子による分子振動の励起はモード選択的な運動・反応制御への道を拓くものであり、その反応確率は分子の振動寿命に強く依存する。絶縁体上に吸着した分子の振動寿命は金属上に吸着した分子よりも 10^6~10^9 倍程度長いことが報告されており、絶縁体上における分子の反応機構は数 ps 程度の短い振動寿命を持つ金属上におけるものとは大きく異なる可能性がある。本研究では、Ag(100)単結晶表面上に形成した MgO 超薄膜が提供する長寿命の振動励起状態を用いて、薄膜表面上に吸着した水分子にトンネル電子を注入して、水素原子を 1 つ取り出す反応と 2 つ取り出す反応を選択的に引き起こすことに成功し、単一分子振動分光法による反応機構の解明と界面制御による反応制御を行った(Fig.1)[1-4]。

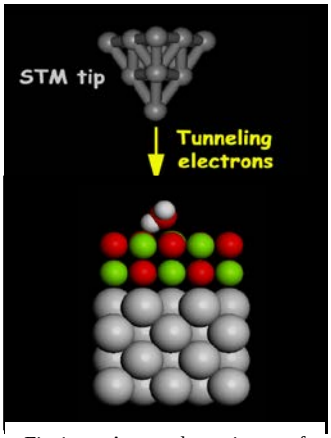


Fig.1 A schematic of single-molecule chemistry with STM on an insulating film surface

２．実験

超高真空中(3x10^{-11} Torr)、極低温(4.7 K)環境で STM 実験を行った。Ar+スパッタリングとアニーリングを繰り返して清浄化した Ag(100)基板上に酸素雰囲気中でマグネシウムを蒸着させることで MgO 薄膜を作成し、50 K の表面温度で水分子を吸着させた。

３．結果および考察

Ag(100)単結晶表面上において島状に形成した MgO 薄膜の STM 像を Fig.2(a)に示す。薄膜は２原子層の均一・平坦な膜であり、極低温で吸着した水分子は薄膜上で孤立して分布している（Fig.2(b)）。STM の探針から個々の水分子に電子を注入すると、水分子は分解反応を起こす。我々は、この水分子の分解反応を、MgO の薄膜上で引き起こした場合、0.45 eV のエネルギーで一つの OH 結合を切る反応が起こることを見出した(Fig.2(c))。このことは、MgO 薄膜上では、電子によって励起された分子振動が反応を引き起こすためと考えられる。MgO 薄膜上では、水分子の振動寿命が長くなるため、分子振動が励起されている間に次の電子がさらに振動を励起する「振動の多段励起」という新しい経路による反応が可能となったことを示唆する。一方、1.5 eV 以上のエネルギーで電子を注入すると、水分子が電子的に励起されて二つの OH 結合を切る反応が引き起こされ、水分子の分解反応の経路を選択的に制御できることを示した。

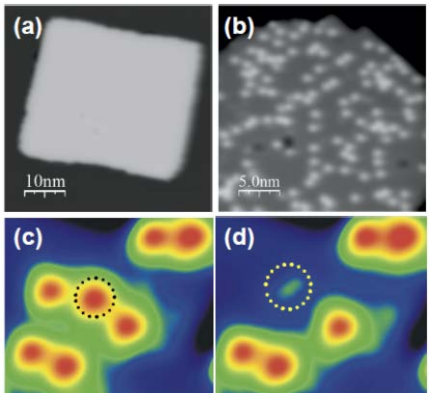


Fig.2 STM images of (a) a MgO island on Ag(100) surface, (b) isolated water molecules on the MgO island, and (c) before and (d) after water dissociation by tunneling electrons.

(1) H.-J. Shin, J. Jung, K. Motobayashi, S. Yanagisawa, Y. Morikawa, Y. Kim and M. Kawai, Nature Materials 9 (2010) 442.
(2) J. Jung, H.-J. Shin, Y. Kim, and M. Kawai, Phys. Rev. B 82 (2010) 085413
(3) J. Jung, H.-J. Shin, Y. Kim, and M. Kawai, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 6142
(4) J. Jung, H.-J. Shin, Y. Kim, and M. Kawai, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 10554

1E19

ホスホリルコリン系ナノ構造分子膜の表面構造解析および機能評価

○澤口隆博、田中睦生（産業技術総合研究所）

Interfacial Structure and Functions of Nano-structured Membranes of Phosphorylcholine Derivetives on Electrodes.
Takahiro Sawaguchi*, Mutsuo Tanaka (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

１．目的

タンパク質の非特異吸着の抑制や表面に特定の機能を附与する表面修飾材料の開発は、バイオセンサや生体適合性が要求される医療機器などの表面構築に極めて有用である。本研究では、末端にホスホリルコリン(PC)基あるいはスルホベタイン(SB)基をもち、アルキル鎖やオリゴエチレングリコール(OEG)部位の長さの異なる種々の新規アルカンチオール分子[1-3]が Au(111)電極上に形成するナノ構造分子膜の構造および機能について、電気化学 STM および電気化学測定により分子レベルで解析を行った。

２．実験

表面修飾分子として末端にホスホリルコリン(PC)基あるいはスルホベタイン(SB)基を導入し、鎖長の異なるアルカンチオール($HSC_{12}PC$, $HSC_{12}SB$ など)を合成して用いた。Au 単結晶電極は、金線を水素・酸素炎中で溶融・結晶化して作製した。EC-STM では Au 単結晶表面に現れる(111)ファセットを直接観察面として用いた。電気化学測定では、(111)面を切り出し鏡面研磨した Au(111)カット試料を用いた。これら Au 単結晶電極は使用直前にアニール・クエンチ法により清浄表面を調製し、0.1 mM ホスホリルコリン系チオール水溶液に浸漬して単分子膜を形成させた。電極は水洗した後、0.1 M $HClO_4$ 溶液に導入し、EC-STM 観察による微細構造解析ならびに電気化学測定による表面濃度及び膜特性評価を行った。

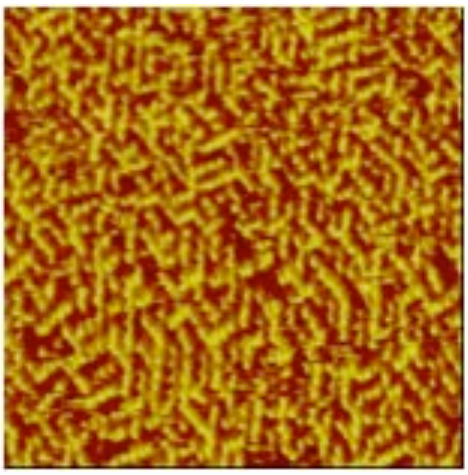


Fig.1　0.1M $HClO_4$ 中、Au(111)/$HSC_{12}SB$ ナノ構造分子膜の EC-STM 像(20nm x 20nm).　電極電位：0.72 V vs. SCE.　トンネル電流：0.5 nA.

３．結果および考察

末端に SB 基を導入した $HSC_{12}SB$ 膜を EC-STM により 0.1 M $HClO_4$ 溶液中でその場観察したところ、$HSC_{12}SB$ 分子は$\sqrt{3}$ 方向に配列したナノ構造分子膜であることが分かった(Fig.1)。PC 基をもつ $HSC_{12}O_2PC$ 膜においても$\sqrt{3}$ 方向への分子配列が観測されており、SB 基及び PC 基は異なる種類のツビッターイオン型のナノ構造分子膜ではあるが、ナノ構造分子膜の分子配列は基本的に同様であることが示唆された。電気化学的な還元脱離反応から見積もられる表面濃度(Γ)は、$HSC_{12}SB$ 膜が約 5.74×10^{-10} mol/cm^2、$HSC_{12}O_2PC$ 膜が約 5.25×10^{-10} mol/cm^2 とほぼ同程度であり、EC-STM 観察で見られた分子配列構造の類似性を支持している。しかし、$HSC_{12}O_2PC$ 膜で見られたダブルストライプ状に規則配列した分子列が観察されたが、$HSC_{12}SB$ 膜では観られなかったことから、SB 基及び PC 基のかさ高さ等が分子配向・配列に何らかの影響を及ぼしているものと考えられ、さらに詳細な検討を行っている。

(1) M. Tanaka, T. Sawaguchi, Y. Sato, K. Yoshioka, O. Niwa, *Langmuir*, **27**, 170 (2011).
(2) M. Tanaka, T. Sawaguchi, Y. Sato, K. Yoshioka, O. Niwa, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 4092 (2009).
(3) M. Tanaka, T. Sawaguchi, M. Kuwahara, O. Niwa, *Langmuir*, **29**, 6361 (2013).

1E20

Au(111)及び HOPG 電極上におけるビオロゲンの相転移挙動と吸着構造に対する共存アニオンの役割

○東 智弘[1]，川本 鉄平[2]，吉本 惣一郎[3,4]，相樂 隆正[1]
（長崎大院工[1]，熊本大院自然科学[2]，熊本大院先導機構[3]，くまもと有機薄膜技術高度化支援センター[4]）

Roles of the Coexistent Anions upon the Phase Transition Mechanisms and Adlayer Structures of Viologens at Au(111) and HOPG Electrode Surfaces

Tomohiro Higashi,[1] Teppei Kawamoto,[2] Soichiro Yoshimoto,[3,4] Takamasa Sagara[1]
(Nagasaki Univ.,[1] Kumamoto Univ.,[2,3] Kumamoto Institute for Photo-Electro Organics[4])

1．目的　Au(111)電極[1]や HOPG 電極上[2]のビオロゲン吸着層は、吸着層構造の急峻な変化を伴う相転移を起こし、サイクリックボルタモグラム（CV）にスパイク応答を与える。スパイク応答は、隣接分子間の親和的相互作用を反映し、分子間相互作用の半定量的な理解を可能にする。

我々は、Au(111)電極や HOPG 電極上でのビオロゲン側鎖の構造や対アニオンなど、特定の条件を満たしたときに、二段階の相転移に対応した二組のスパイク応答を CV に与えることを見出した[3,4]。本講演では、対アニオンと電極表面構造に依存した相転移パターンを明らかにするとともに、相転移挙動と吸着構造に対する分子間と分子-電極間での相互作用バランスの重要性および共存アニオンの役割を議論する。

2．実験　Au(111)電極と HOPG ベーサル面電極を、ジベンジルビオロゲン（dBV）やジフェニルビオロゲン（dPhV）を含む KCl または KBr 水溶液に接触させた。Ag/AgCl/sat'd KCl を参照極に用い、電気化学測定、エレクトロリフレクタンス（ER）測定、電気化学走査トンネル顕微鏡（EC-STM）観測などを室温（24 ± 2°C）で行った。支持電解質に、KF、KI、KH_2PO_4、K_2SO_4、KNO_3、ベンゼンスルホン酸ナトリウム（Na-BS）を用い、共存アニオン依存性を検討した。

3．結果と考察　HOPG 電極上の 0.1 mM dBV は、支持電解質とその濃度に依存して、一組のスパイク応答を示す一段階相転移、もしくは二組のスパイク応答を示す二段階の一次ファラデー相転移を起こした[3]。対アニオンが F^-、Cl^-、$H_2PO_4^-$、SO_4^{2-}及び NO_3^-のときには、dBV^{2+}のガス状吸着膜と $dBV^{\bullet+}$の二次元（2D）凝縮単分子膜との間で一段階の相転移を示し、さらに 75 mM 以上の Br^-が存在するときには、$dBV^{\bullet+}$ Br^-の mesophase 形成を伴い二段階で相転移した。

$dBV^{\bullet+}$と対アニオンとの静電相互作用が小さく、$dBV^{\bullet+}$の分子間π-π相互作用が強く働く場合に一段階で相転移し、$dBV^{\bullet+}$と対アニオンとの静電相互作用が強く働く場合には、二段階相転移へ機構が変化すると結論した。

0.1 mM dPhV 水溶液中（支持電解質: KCl）の Au(111)電極上では、共存アニオンの Cl^-の濃度に依存する二段階の相転移が観測された。一段階目の相転移は、$dPhV^{2+}$と Cl^-の吸脱着過程による order-disorder 相転移であり、二段階目の相転移は $dPhV^{\bullet+/2+}$の一電子酸化還元反応を伴うファラデー相転移である[4]。EC-STM 観測の結果から、order 相中の $dPhV^{2+}$は、Au(111)電極上の Cl^-の underlayer 上に吸着して共吸着層を形成しており（図 1）、2D 凝縮相中の $dPhV^{\bullet+}$は、Au(111)電極上に直接吸着し、分子間π-π相互作用によって単分子膜を形成している[4]。KCl の濃度を変えたところ、一段階目の order-disorder 相転移の相転移電位は、−118 mV / pCl^-の電位シフトを示したが、二段階目のファラデー相転移では、顕わな Cl^-濃度依存性を示さなかった。また、支持電解質を KBr にしたところ、二組のスパイク応答を示す二段階の相転移が観測されたが、KF 水溶液中ではブロードな CV 応答を示す緩慢な相変化が観測された。

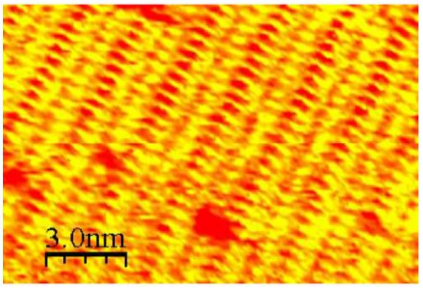


図 1. Au(111)電極上における $dPhV^{2+}$と Cl^-の共吸着層の EC-STM 像，E_{work} = 0.53 V, E_{tip} = 0.18 V, I_{tip} = 0.50 nA.

HOPG 電極上と Au(111)電極上での相転移挙動と吸着構造の相違は、アニオンの特異吸着挙動の有無に由来すると結論づけることができた。

4．参考文献 [1] K. Arihara, F. Kitamura, *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, *550-551*, 149. [2] T. Higashi, Y. Shigemitsu, T. Sagara, *Langmuir*, **2011**, *27*, 13910. [3] T. Higashi, T. Sagara, *Electrochim. Acta*, **2013**, *114*, 105. [4] T. Higashi, T. Kawamoto, S. Yoshimoto, T. Sagara, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 1320.

1E21

高次フラーレン修飾 Au(111)電極のイオン液体中における電子移動反応制御

○上田 博幸(D2, 137d9201@st.kumamoto-u.ac.jp)[1]，西山 勝彦[1,2]，吉本 惣一郎[2,3]
（熊本大院自然科学[1]，くまもと有機薄膜技術高度化支援センター[2]，熊本大院先導機構[3]）

Control of Redox Reactions of a Higher Fullerene-modified Au(111) Electrode in Ionic Liquids

Hiroyuki Ueda (D2, 137d9201@st.kumamoto-u.ac.jp),[1] Katsuhiko Nishiyama,[1,2] and Soichiro Yoshimoto[2,3]
(Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ.,[1] Kumamoto Institute for Photo-Electro Organics,[2] Priority Organization for Innovation and Excellence, Kumamoto Univ.[3])

１．目的

イオン液体(Ionic Liquids, ILs)は，広い電位窓・高い熱安定性・極めて低い蒸気圧などの特徴を合わせ持つため，イオン液体/電極界面は，従来の水・有機溶媒系では困難であった電気化学反応を進行させるための反応場として期待されている[1]。特に，酸化還元状態の違いを利用した分子メモリや有機二次電池，更には多価イオンを利用した新規材料創製への応用のためには，フラーレンなどのレドックス活性な有機分子の多段階電子移動反応の制御が求められる[2]。我々は，これまでに適切なイオン液体を選択する事で，フラーレン C_{60} の理想的な 6 段階電子移動反応の常温における制御に成功している[3]。本研究では，高次フラーレン C_{70}, C_{84} に対して多段階電子移動反応制御を試みた。

２．実験

イオン液体には，1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([C_4mpyrr][TFSI])および tributylmethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([$N_{1,4,4,4}$][TSFI])の 2 種類を用いた。アニール処理した Au(111)単結晶電極を空冷した後，電極上に各フラーレン/ベンゼン溶液(100 μM C_{60}/benzene, 100 μM C_{70}/benzene, sat. C_{84}/benzene)を所定量キャストする事で，作用極であるフラーレン修飾 Au(111)電極を作製した。その後，作用極を水分・酸素濃度が各 5 ppm 未満のグローブボックス内へ導入し，各イオン液体とハンキングメニスカスにより接触させ，サイクリックボルタンメトリー(CV)および微分パルスボルタンメトリー(DPV)を行った（測定温度は，25 ± 1 ˚C）。作用極の電位は，ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+)に対して補正された。

３．結果および考察

Fig. 1 に C_{60} または C_{70} 修飾 Au(111)電極の[C_4mpyrr][TFSI]中における CV の結果を示す。C_{60}, C_{70} どちらの場合も，1st scan とそれ以降の scan では，異なる還元挙動を示すボルタモグラムが得られた事から，電位掃引によりフラーレンアニオンが生成し，それに伴い，電気的中性を保つためにカチオンのフラーレン薄膜への挿入が進行すると推測された。また，掃引を繰り返す毎にピーク電流値が減少したため，生成したフラーレンアニオンは徐々にイオン液体へ溶解していくと示唆された。[C_4mpyrr][TFSI], [$N_{1,4,4,4}$][TFSI]両イオン液体中において，C_{60} および C_{70} の 6 段階電子移動反応が観測された。各レドックス反応の中間電位間の平均セパレーション(ΔE_{ave})は，[C_4mpyrr][TFSI] (ΔE_{ave} = 380 ± 10 mV) < [$N_{1,4,4,4}$][TFSI] (ΔE_{ave} = 450 ± 20 mV)であり，カチオンとフラーレンアニオンとの相互作用の違いが明瞭に現れた。両イオン液体中の各レドックス反応 $C_x^{n-}/C_x^{(n+1)-}$ (C_x = C_{60}, C_{70}, n = 1-6)の中間電位($E_{n-/(n+1)-}$)を Table 1 に示す。C_{70} の場合，C_{60} よりも，$E_{6-/5-}$, $E_{5-/4-}$, $E_{1-/0}$ はポジティブな電位で観測され，$E_{2-/1-}$はネガティブな電位で観測された。従って，フラーレンの種類やアニオンの価数により，カチオンとの相互作用が異なる事が示された。発表当日は，DPV の結果や C_{84} に関する電気化学測定の結果も合わせて報告する。

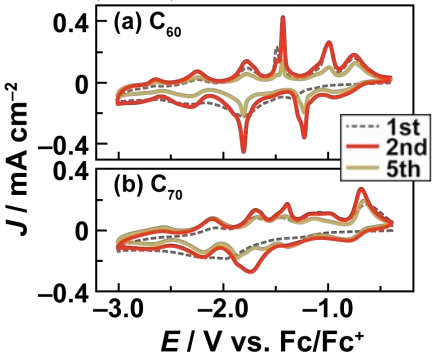


Fig. 1. CV profiles of (a) C_{60}- and (b) C_{70}-modified Au(111) electrodes in [C_4mpyrr][TFSI] at 100 mV s^{-1}.

Table 1. Redox potentials of C_{60} and C_{70} film obtained in (a) [C_4mpyrr][TFSI] and (b) [$N_{1,4,4,4}$][TFSI], respectively.

IL	C_x	$E_{-6/-5}$ [V]	$E_{-5/-4}$ [V]	$E_{-4/-3}$ [V]	$E_{-3/-2}$ [V]	$E_{-2/-1}$ [V]	$E_{-1/0}$ [V]
(a)	C_{60}	−2.75	−2.28	−1.79	−1.48	−1.11	−0.85
(a)	C_{70}	−2.65	−2.15	−1.78	−1.51	−1.27	−0.76
(b)	C_{60}	−3.55	−3.13	−2.60	−2.16	−1.69	−1.22
(b)	C_{70}	−3.37	−2.94	−2.46	−2.05	−1.72	−1.18

(1) P. Hapiot and C. Lagrost, *Chem. Rev.*, **108**, 2238 (2008).
(2) D.B. Amabilino, *Nature Chem.*, **5**, 365 (2013).
(3) H. Ueda, K. Nishiyama, and S. Yoshimoto, *Electrochem. Commun.*, **43**, 102 (2014).

1E22

単原子修飾 Au(111)上でのハロゲン置換ポルフィリンの配向制御

○川本 鉄平[1], 久留巣 祐介[2], 吉本 惣一郎[3,4]

（熊本大院自然科学[1]・熊本大工[2]・くまもと有機薄膜技術高度化支援センター[3]・熊本大院先導機構[4]）

Orientation Control of Halogen Substituted Porphyrin Derivatives on Single Atomic Layer Formed on Au(111)

T. Kawamoto, Y. Kurusu, S. Yoshimoto (Kumamoto Univ. and Kumamoto Institute for Photo-Electro Organics)

１．目的

金属ポルフィリン錯体は有機溶媒中に試料分子を溶解し基板を浸漬するだけで末端官能基に依存した二次元構造を形成することが知られており[1), 2)], ボトムアップ手法によるナノアーキテクチャとして注目されている. そこで本研究では, ハロゲン基を有するコバルトポルフィリン誘導体の官能基と吸着構造の関係性を電気化学 STM で評価し, その構造特性について考察した.

2. 方法

コバルトポルフィリン誘導体として, Co(II) meso-tetra(4-bromophenyl)porphine (CoTBrPP), Co(II) meso-tetra(4-iodophenyl)porphine (CoTIPP)を有機溶媒中に溶解し所定時間浸漬することにより Au(111), 単原子修飾 Au(111)基板に吸着させ, 大気中および 0.1 M $HClO_4$ 水溶液中で STM による構造評価を行った. STM 探針には, 電解研磨したタングステンを絶縁性高分子でコートしたチップを用いた.

3. 結果および検討

末端官能基をブロモ基に置換した CoTBrPP を Au(111)基板上に吸着させた所, 高配向な単分子膜を形成した. Co(II) meso-tetra(4-phenyl)porphine (CoTPP)と同様のプロペラ状分子が互いに咬合した構造が観察されるとともに, ポルフィリン環近傍に隣接した CoTBrPP のブロモ基由来の輝点が解像された. 単位格子は 1.55×1.55 nm であり CoTPP と比較し 0.1 nm 伸長した. CoTBrPP の吸着構造は, CoTPP と同様に分子間のフェニル基による, π-π 相互作用により形成され, ポルフィリン骨格とブロモ基の立体干渉を避けるために単位格子が伸長したと考えられる.ブロモ基をヨード基に置換した CoTIPP においても高配向膜を形成し, 単位格子は 1.61×1.61 nm とさらに 0.06 nm 伸長した(Fig. 1). CoTIPP の吸着構造を注意深く観察すると, CoTBrPP とは形状の異なる輝点が交互に配列した構造を構築することが明らかとなった. この構造の相異はヨード基の強い電子供与性によるポルフィリン環の状態密度の変調を示唆しており, 分子間の I-I 相互作用により形成された吸着構造であると考えられる. 次にヨウ素修飾 Au(111)基板上に CoTIPP を吸着させた所, CoTIPP 分子の凝集体及び STM 探針の掃引による表面拡散が観察された. これは, ヨウ素修飾による基板-CoTIPP 分子間の相互作用が減少したため CoTIPP の表面被覆率が低下しバイアス電圧, トンネル電流の影響を受けやすくなったためと考えられる. 続いて基板とポルフィリン誘導体との相互作用が自己組織化膜形成に及ぼす影響を評価するため, 銅アンダーポテンシャル析出(CuUPD)による 2/3 モノレイヤー被覆銅単原子層を Au(111)基板上に構築し、同様に CoTIPP の吸着を試みた. STM 観察より CuUPD 構造が大気中においても安定であることが明らかになると共に, CuUPD とは異なるハニカム状のナノ構造が観察された. STM 像における輝点は CoTIPP のヨード基を解像したものと考えられ, 輝点の最近接距離は 0.6 nm, 広いところで 1.35 nm であった. この内 1.35 nm は CoTIPP のポルフィリン分子骨格の 5 位および 10 位のヨードフェニル基におけるヨード基間距離に相当することから, CuUPD/Au(111)基板上で Cu-I 相互作用によって CoTIPP 分子が基板に垂直に配向し, 分子列を形成したと考えられる.

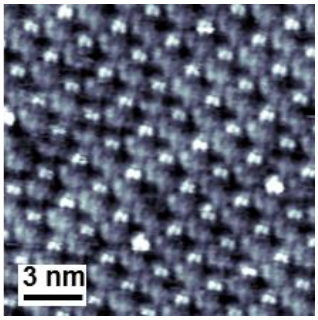


Fig. 1 Au(111)基板における CoTIPP の STM 像
E_{sample}= 0.58 V vs. RHE,
I_{tip}= 1.0 nA

4. 参考文献

1) S. Yoshimoto *et. al. Langmuir* **2003**, *19*, 672,
2) S. Yoshimoto *et. al. Chem. Commun.* **2006**, 500

1E23

ルテニウムポリフィリン単分子膜上へのピリジルポルフィリンの軸配位形成条件の探索

○安西　恵[1]，川本鉄平[1]，中村　仁[2]，西山勝彦[1,3]，吉本惣一郎[3,4]
（熊本大院自然[1]，熊本大工[2]，くまもと有機薄膜技術高度化支援センター[3]、熊本大院先導機構[4]）

Investigation of Coordination Conditions of Pyridyl Porphyrins onto Ruthenium Porphyrin Adlayer

Satoi Yasunishi,[1] Teppei Kawamoto,[1] Jin Nakamura[2], Katsuhiko Nishiyama,[1,3] and Soichiro Yoshimoto[3,4]
(Kumamoto Univ.,[1,2,4] Kumamoto Institute for Photo-Electro Organics[2])

---

1. 目的　近年デバイスの更なる小型化・高効率化を達成させるため、個々の原子や分子から精密に組み立てるボトムアップ方式による機能材料の作製が望まれている。特に、金属イオンと有機配位子によるナノサイズ制御空間の利用に注目が集まっており、ガス吸着、ホストゲスト、触媒などの点から精力的に研究が進められている[1)]。そこで本研究では、金表面上に高配向するポルフィリンの分子膜上に対して、垂直に分子を配向制御することを目指し、その配位条件を探索した。

2. 実験　カルボニルの配位したルテニウムオクタエチルポルフィリン(Ru(CO)OEP)をベンゼンに溶解させ、100 μM 溶液を調整し、さらに亜鉛テトラピリジルポルフィリン(ZnTPyP)の飽和エタノール溶液を調整した。水素炎によるアニールで清浄化した Au(111)電極を Ru(CO)OEP 溶液に所定の時間浸漬させ、RuOEP 修飾電極を作製し、サイクリックボルタンメントリー(CV)および走査型トンネル顕微鏡(STM)によって分子膜の形成を評価した。RuOEP 修飾電極に対し UV 光を照射しカルボニルを脱離させた後、ZnTPyP 溶液に所定の時間浸漬し、RuOEP 単分子膜上に ZnTPyP を吸着させ、同様に CV によって評価した後、STM によって分子の状態を観察した。

3. 結果と考察　Fig. 1 に Ru(CO)OEP 溶液に 5 s 浸漬させて作製した Au(111)電極の CV を赤線で示す。未修飾の場合の波形と比べ、5 s 浸漬させた段階で大きく電流値が減少した。それよりも長い浸漬時間の場合においても大きな変化は見られず、この条件下で電極表面に Ru(CO)OEP 単分子膜が形成されたことが示唆された。加えて、Au(111)電極を ZnTPyP 溶液に浸漬させた場合は、5 s 浸漬の段階から Fig. 1 灰線に示すピークが観測され、浸漬時間によって大きな変化は見られなかった。さらに、5 s 浸漬によって作製した RuOEP 修飾電極を ZnTPyP 溶液に浸漬させた場合、5 s の段階では Ru(CO)OEP 単分子膜と類似の波形を示したが、1 min 以降は Fig. 1 青線で示すような波形となった。このことから、RuOEP 修飾電極に対しては、1 min 以内に吸着が進行することが示唆された。次に、この条件で作製した RuOEP 修飾電極の STM 像を Fig. 2(a)に示す。像全体に配向している点の間隔は、他の OEP 単分子膜の分子間距離[2)]とほぼ一致することから、RuOEP 単分子膜であることが示された。また、この単分子膜上に、矢印で示すように明るいスポットが確認できるが、高さは 0.12 nm 程であり配位している CO であると考えられる。これらのことから、CO の多くが Au(111)上への吸着により脱離している事が示唆された。RuOEP 修飾電極を ZnTPyP 溶液に 10 s 浸漬させた後の電極表面の STM 像を Fig. 2(b)に示す。この段階では、RuOEP 単分子膜の構造と、CO であると予測される輝点(黒い矢印で示した)に加え、高さ 0.27 nm 程のさらに大きな輝点(白い矢印で示した)が観察され、まだ十分に配位が進行していないことが裏付けられた。

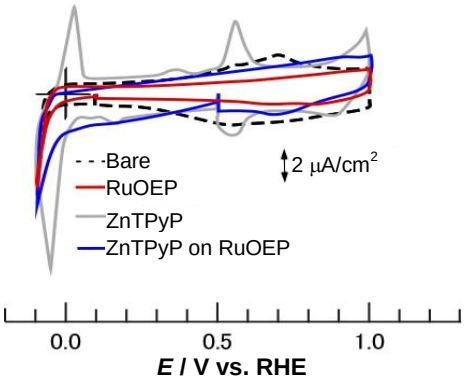


Fig. 1 CVs of a clean (dashed line), RuOEP- (red line) and ZnTPyP-modified (gray line) Au(111) electrode in 0.1 M $HClO_4$. Blue lines indicates CV obtained by immersing the RuOEP-modified Au(111) electrode into a ZnTPyP ethanolic solution. The scan rate was 50 mVs^{-1}.

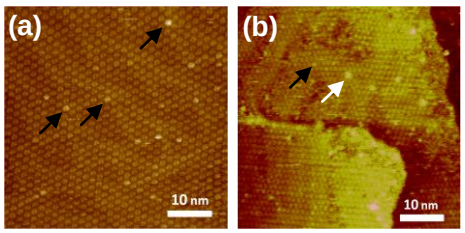


Fig. 2 STM images of (a) RuOEP adlayer on Au(111) at 0.8 V vs. RHE in 0.1 M $HClO_4$. Tip potential and tunneling current were 0.5 V and 1.0 nA. (b) ZnTPyP on RuOEP-modified Au(111) observed under ambient condition. The bias voltage and tunneling current were 0.5 V and 0.5 nA.

(1) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, K. Schierle-Arndt and J. Pastre, *J. Mater. Chem.* 16, 628 (2006).
(2) S. Yoshimoto, S. Yasunishi, T. Kawamoto, *J. Phys. Chem. C*,118, 29884 (2014).

1E24

イオン液体/ルブレン単結晶界面の
周波数変調 AFM による高分解能観察と電気二重層 FET 特性

○横田泰之[1]，原援又[1]，森野裕介[1]，坂東賢一[1]，今西哲士[1]，
岡田悠悟[2]，松井弘之[2]，植村隆文[2]，竹谷純一[2]，福井賢一[1]（阪大[1]，東大[2]）

Structural and Transport properties of Ionic Liquid / Ruburene Single Crystal Interfaces Using Frequency Modulation ATM and Device Measurements

Yasuyuki Yokota,[1] Hisaya Hara,[1] Yusuke Morino,[1] Ken-ichi Bando,[1] Akihito Imanishi,[1] Yugo Okada,[2] Hiroyuki Matsui,[2] Takafumi Uemura,[2] Jun Takeya,[2] and Ken-ichi Fukui[1] (Osaka Univ.,[1] Univ. Tokyo[2])

１．目的

イオン液体(IL)とルブレン単結晶半導体を利用した FET は，界面での電気二重層形成によってホールを誘起させることで高い動作性能を示し[1]，この界面構造と FET 性能との関係を理解することで更なる性能向上が期待されている[2]．我々は，周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いた実験により，IL とグラファイト等の界面に IL の固体的な構造が形成することを明らかにしており[3,4]，このような構造の有無はルブレンの FET 高速動作に大きな影響を与えると考えられる．本研究では FM-AFM を用いて IL/ルブレン単結晶界面の局所構造観察を行うと共に，表面形状とデバイス特性の関係について検討を行ったので報告する[5–7]．

２．実験

ルブレン単結晶をガラスまたは金電極上に貼り付け，IL を滴下して FM-AFM 観察を行った(Fig. 1(a))．必要に応じて電気化学 FM-AFM を用いた電位制御を行った[4]．デバイス特性は通常の手法を用いて測定した[1]．

３．結果および考察

大気中ではほとんどステップが観測されない平坦なルブレン単結晶を IL に浸漬すると，一日という長い時間スケールでルブレン分子が IL 中に溶出することが分かった(Fig. 1(b))．この溶出は表面に存在する欠陥を起点として進行するため，欠陥数が少ない二層目や三層目の溶出は非常に遅いことを明らかにした．また，この界面では容易に分子分解能像が得られることから(Fig. 1(c)(d))，IL の固体的な構造はルブレン単結晶上には形成しないことが分かった．電気二重層 FET 特性を評価したところ，ルブレン分子の溶出と同じ時間スケールでデバイス特性のパラメータである移動度が上昇することが分かり，表面形状評価の重要性が示された．

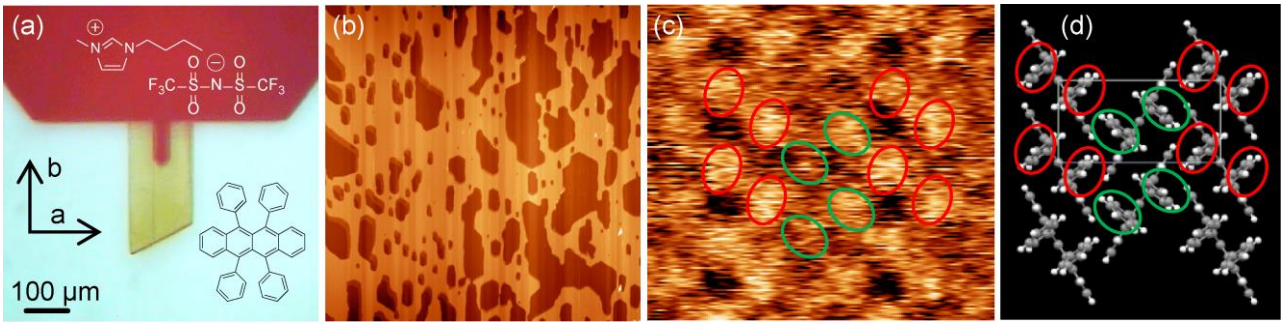


Fig. 1. (a) A photograph of a rubrene single crystal and an AFM cantilever. Molecular structures of IL and a rubrene are superimposed. (b) An FM-AFM image (3 × 3 μm^2) of rubrene surfaces taken at 26 h after dropping IL. (c)(d) A High resolution FM-AFM image and crystal structure of rubrene single crystal.

(1) S. Ono, S. Seki, R. Hirahara, Y. Tominari, and J. Takeya, *Appl. Phys. Lett*. **92**, 103313 (2008).
(2) T. Fujimoto and K. Awaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8983 (2013).
(3) Y. Yokota, T. Harada, and K. Fukui, *Chem. Commun.* **46**, 8627 (2010).
(4) K. Fukui, Y. Yokota, and A. Imanishi, *Chem. Rec.* **14**, 964 (2014).
(5) Y. Yokota, H. Hara, T. Harada, A. Imanishi, T. Uemura, J. Takeya, and K. Fukui, *Chem. Commun.* **49**, 10596 (2013).
(6) Y. Yokota, H. Hara, Y. Morino, K. Bando, A. Imanishi, T. Uemura, J. Takeya, and K. Fukui, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 263102 (2014).
(7) Y. Yokota, H. Hara, Y. Morino, K. Bando, A. Imanishi, T. Uemura, J. Takeya, and K. Fukui, *Phys. Chem. Chem. Phys.* DOI: 10.1039/C4CP06041E (2015).

1E25

周波数変調型原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いた電気化学系界面のナノスケール計測

○平田芳樹[1]，小林　圭[2]，矢吹聡一[1]，山田啓文[2]，田中睦生[1]（産総研[1]，京大工[2]）

Nano Scale Measurement of Electrochemical Interfaces using Frequency Modulation Atomic Force Microscopy

Yoshiki Hirata,[1] Kei Kobayashi,[1] Kei Kobayashi,[1] Hirofumi Yamada[2], and Mutsuo Tanaka[1] (AIST,[1] Kyoto Univ.[2])

1．目的

周波数変調型 AFM は溶液中でも高い空間分解能・力分解能を有しており、分子配列や固体・溶液界面に形成される溶媒（水分子）の局所的分布を可視化する事が可能である。この手法を電気化学系に適用するためには、探針を駆動する機構を電解液と絶縁する必要がある。今回の報告ではレーザーでカンチレバー背面を間欠的に照射し、熱膨張により励振する光熱励振法を利用した AFM ヘッドを作製しその性能評価をおこなった結果を報告する。

２．実験

装置は島津 AFM-9600 型 AFM 装置の光学ヘッドを改造して励振用レーザーや検出器を組込み実験に用いた(Fig.(c))。カンチレバーの変位検出用には赤色(波長 635 nm)の Opnext 製半導体レーザーHL6312G を使用し、光熱励振用には青紫色(波長 405 nm)の Sanyo 製半導体レーザーDL-LS5042LA を用いた。また励振レーザーの変調には Wavelength Electronics 製ドライバ WLD3393 を用いて励振周波数の正弦波を重畳させた。評価には励振周波数をスイープさせてスペクトルアナライザによって Z 変位信号の励振スペクトラム測定をおこなって評価した。

３．結果および考察

液中での圧電体によるカンチレバーの励振は、カンチレバーホルダに取り付けられた圧電体の振動が溶液にも伝わり、様々な機械的振動を引き起こす。液中環境では液体の粘性・慣性抵抗があるためカンチレバーのQ値が大きく低下し、自励発振が起こりにくくなる。レーザーパワーを変化させて探針振幅強度を比較すると、パワーが 4mW まで変調電圧に比例して振幅が変化する事が確かめられた。共振周波数近傍の励振スペクトルは Fig(a),(b)に示す様に、スプリアスピークを多く持っている。この様なスペクトルでは発振周波数が共振周波数からスプリアスピークに遷移して探針のクラッシュやイメージの質低の下がおこる。しかし、光熱励振法による励振スペクトルには、スプリアスピークが全く見られず、高低差の大きな試料表面での追随性が高くなると期待される。一方、光熱励振を用いたレーザー光をカンチレバーに照射するとその表面に熱が発生する。この熱はカンチレバー内に不均一な温度分布を発生させ、レバーのたわみを引き起こす。この熱は同時に電解液も加熱する事になる。溶液セル内に熱電対を設置して温度変化を追った。溶液量が 400μl 外気 23℃の場合 1 時間あたり 0.8℃上昇した。通常の実験時間（3-4h）を考えると温度上昇や溶液蒸発によるドリフトを低下させるためには、電解液量を増やして熱容量を大きくする事が望ましい。Fig.(d)にはイメージングの例として 0.2M $NaClO_4$ 中での Au(111)表面形状像を示した。正三角形のテラス状の形状が安定に取得可能であった。レーザーで励振したまま 1 時間以上経過後でもドリフトの影響は小さく、安定にイメージングをおこなえる事が分かった。

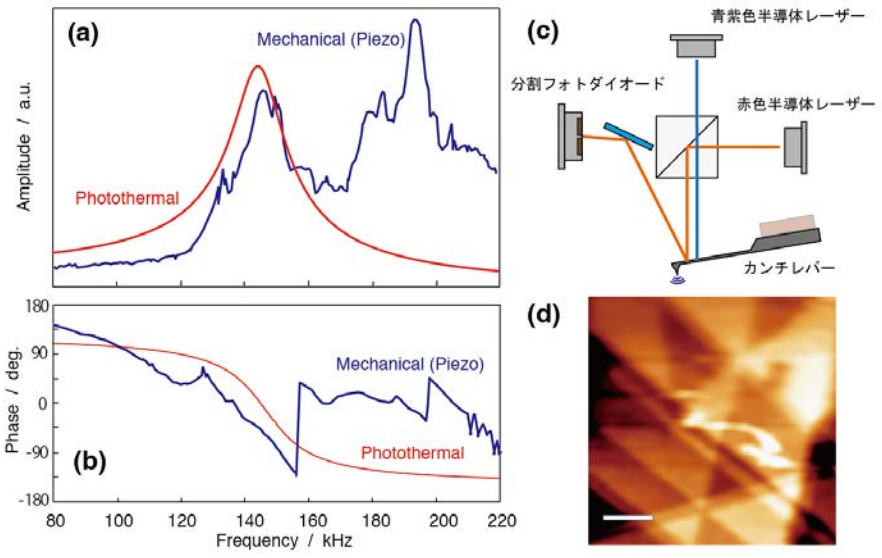


Fig.1 (a)励振スペクトル 、赤:光熱励振、青:ピエゾ励振、(b) スペクトルに対応するフェーズ曲線 (c) AFM ヘッドのレーザー配置 (d) 典型的な Au(111) 表面の電解液中イメージ(スケールは 80nm)

1E26

高速 AFM による八面体型 PtNi 合金ナノ微粒子の溶解過程のその場観測

○守田一帆，中村将志，星 永宏（千葉大院工）

High-speed AFM of Dissolution Process of Octahedral PtNi Alloy Nanoparticles

Kazuho Morita, Masashi Nakamura, Nagahiro Hoshi (Chiba University)

１．目的

Pt は燃料電池用電極触媒として広く使用されている．Pt の使用量削減の戦略として Pt の高活性化，高耐久化の実現は急務となる．Pt に異種金属を混ぜた Pt-M(M = Ni, Co, etc.)合金は Pt 単体よりも高い酸素還元活性を持つ[1,2,3]．また、触媒の高耐久化を実現させるには溶解メカニズムに関する知見が必要となる．高速 AFM を用いて構造規制 Pt ナノ微粒子の電位サイクルによる溶解の観測が行われ，(111)面に構造規制した四面体型 Pt ナノ微粒子が最も高耐久性であることが報告されている[4]．本研究は高耐久性である(111)面に構造規制した八面体型 PtNi 合金ナノ微粒子について電位走査範囲の違いによる溶解傾向の差を考察した．

２．実験

高速 AFM 観測には Nano Live Vision (生体分子計測研究所製)を用いた．微粒子は Au 薄膜で被覆したガラスロッドに担持した．電解液には 0.1 M 過塩素酸を用いた．電位を走査速度 2 V s^{-1} で走査しながら，微粒子の形状変化を高速 AFM で観察した．参照極には RHE を用いた．

３．結果および考察

電位走査の下限電位を 0.05 V に固定し，上限電位を 1.2～1.6 V の間で変化させた．四面体型 Pt ナノ微粒子は 1.5 V 以上で溶解するのに対し，八面体型 PtNi 合金ナノ微粒子は 1.4 V 以上で溶解する**(Fig.1-(a))**．なお，図中の微粒子の体積は電位走査前の値を 1 として規格化してある．(111)テラスの中心から溶解する異方性も見られた．また，電位走査の上限電位を 1.6 V に固定し，下限電位を 0.1～0.8 V の間で変化させた．四面体型 Pt ナノ微粒子は Pt 酸化皮膜還元開始電位の 0.6 V 以下で溶解するのに対し, 八面体型 PtNi 合金ナノ微粒子は PtNi 酸化皮膜還元開始電位の 0.7 V 以下で溶解している**(Fig.1-(b))**．以上のことから，八面体型 PtNi 合金ナノ微粒子は四面体型 Pt ナノ微粒子と比べて溶解しやすいことが示唆される．

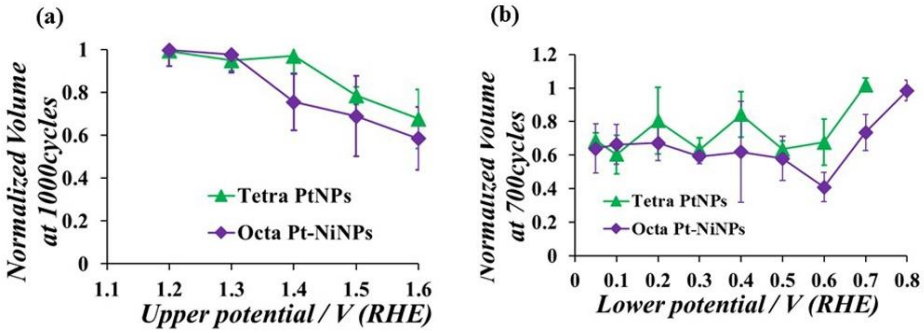


Fig.1 八面体型 PtNi 合金ナノ微粒子と四面体型 Pt ナノ微粒子[4]の**(a)**体積 *vs.*上限電位のプロット，**(b)**体積 *vs.* 下限電位のプロット

謝辞

本研究は，NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／低白金化技術」の委託を受けて実施された．

参考文献

(1) V.R.Stamekovic, B.Fowler, B.S.Mun, G.Wang, P.N.Ross, N.M.Markovic, *Science*. **315**, 493 (2007).

(2) T. Rurigaki, A. Hitotsuyanagi, M. Nakamura, N. Sakai, N. Hoshi, *J. Electroanal. Chem*, **716**, 58 (2014).

(3) Y. Takesue, M. Nakamura, N. Hoshi, *Phys.Chem.Chem.Phys*, **16**, 13774 (2014).

(4) 亀山雅由，山田雄太，中村将志，星永宏, 2013 年電気化学春季大会講演要旨集，1C06 (2013).

1E27

電解析出による絶縁体表面に沿った白金薄膜の二次元成長

○小山　輝，深見一弘，北田　敦，邑瀬邦明（京大院工）

Two-dimensional growth of a platinum thin film on an insulative substrate by electrodeposition

Akira Koyama, Kazuhiro Fukami, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase (Dept. Mater. Sci. Eng., Kyoto Univ.)

１．目的

電解析出による白金ナノ構造体の作製において，水素発生を伴う高過電圧下での構造制御では特徴的な析出挙動が発現する．一例として白金電極上で吸着水素の被覆率が高いと白金の析出が阻害されることが知られており，金電極上にて白金の原子層堆積（Atomic Layer Deposition）が可能であると報告されている[1]．一方で我々は，絶縁体の表面に接触させた電極から基板に沿って白金が二次元成長し，膜状に電析されることを見いだした．膜厚の増加が抑制される要因として吸着水素の影響が考えられており，絶縁体に対する高精度な金属被覆法としての発展が見込まれる．本研究では，電析条件と析出物の形態の関係，および膜形成機構を明らかにすることを目的とする．

２．実験

白金の電解析出を 0.1 M K_2PtCl_4 + 0.5 M KCl 水溶液中にて行った．また塩酸を用いて pH を 2.0, 2.5, 3.0 に調製した．なお調製前の電解液の pH は 5.0 である。絶縁体であるカバーガラスを電解液中に浸漬させ，作用極の白金線（3 mm ϕ）をガラスに対して垂直に接触させた（Fig. 1）．対極として白金リング（*d*: 4 cm）を，参照極として銀塩化銀（飽和 KCl）を使用した．

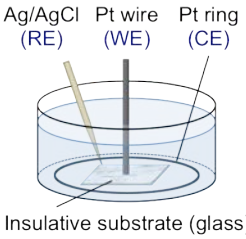


Fig. 1 Schematic illustration of the experimental setup.

３．結果および考察

Figure 2 に pH 調製前の電解液（pH 5.0）を用いたときの電流-電位曲線を示す．電位が−0.75 V（vs. Ag/AgCl sat. KCl）よりも卑なとき，析出電流の急激な減少が見られた．0.5 M KCl（pH 5.0）の水溶液で測定した電流-電位曲線を見ると−0.70 V 付近から水素発生が開始し，その直前に水素吸着波と思われる 2 つのピークが現れたことから，白金の析出電流の減少は吸着水素によるものと予想される．析出電流が減少する−0.80 V で定電位電析を行ったところ，電析開始直後からガラス上に沿って白金が成長し，膜状の析出物が得られた．一方で−0.60 V で電析を行うと，最初は電極上でのみ白金が析出したが，数時間が経過した後に白金薄膜が形成され始めた．このとき pH が 2.3 まで低下していたことから，−0.60 V では時間経過とともに水素発生電位が貴にシフトしたことで電析の途中から薄膜が形成され始めたと考えられる．また pH が 2.0 の電解液中にて−0.60 V で電析を行うと，開始直後から薄膜形成が進行した．以上より薄膜形成のためには電解液の pH と印加電位を適切に選択することが必要である．

形成される薄膜の代表例として−0.60 V（pH 5.0）で電析を行い得られた薄膜の SEM 像を Figure 3 に示す．薄膜はガラス上に敷き詰められた直径約 1 μm の球形析出物からなるが，断面図よりガラスと面で接していることが分かる（Fig. 3）．そのため膜の裏面は目視で光沢を帯びていた．球のサイズは印加電位や電解液の pH に関わらず同程度であったため，さらなる薄膜化のためには球の微小化に関する知見が必要である．

薄膜形成に吸着水素の影響が示唆されたが、これにより異方的な成長が発現したとは考えにくい。本講演ではこれに代わる膜形成の要因についても議論する。

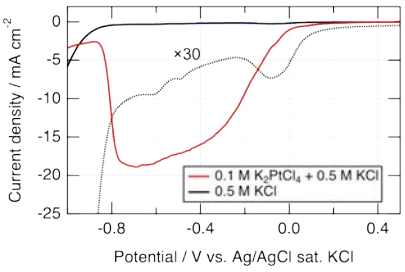


Fig. 2 Voltammetric measurements of Pt deposition in the aqueous solution of pH 5.0. Scan rate: 10 mV s^{-1}

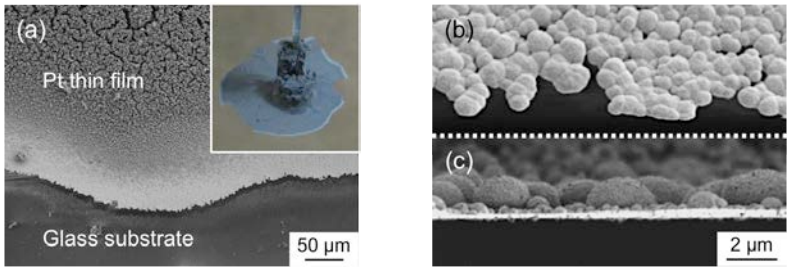


Fig. 3 (a) Typical SEM image of a platinum thin film. The inset shows the entire structure of the deposits on WE. (b) Magnified view of the growing front of the film. (c) Cross-sectional image of the growing front.

参考文献

(1) Y. Liu, D. Gokcen, U. Bertocci, T. P. Moffat, *Science* **338**, 1327 (2012).

1E28

Au(111)表面における自己組織化単分子膜の電気化学的ナノ構造化

○竹内悠真[1,2]，魚崎浩平[1,2]，村越　敬[1]，池田勝佳[1,2,3]（北大[1]，物質・材料研究機構[2]，JST さきがけ[3]）

Electrochemical Nanofabrication of Self-Assembled Monolayers on Au(111)

Yuma Takeuchi,[1,2] Kohei Uosaki,[1,2] Kei Murakoshi,[1] and Katsuyoshi Ikeda[1,2,3] (Hokkaido Univ.,[1] National Institute for Materials Science (NIMS),[2]　JST-PRESTO[3])

１．目的

金電極表面にチオールなどの自己組織化単分子膜（SAM）を構築することで、様々な機能性を導入可能である。このような修飾電極において、複数の分子を組み合わせることで、より高い機能性の発現が期待できる。しかし、分子の組み合わせによる複合機能の発現には、SAM をナノレベルで構造制御する必要がある。本研究では、チオール分子 SAM の電気化学的な還元脱離と金属ナノ粒子を用いたナノギャップ構造を組み合わせ、分子ナノドットを形成する新しい方法について検討した。

２．実験

Au(111)面への SAM 形成は、1 mM の 4-Methylbenzenethiol（MBT）/ エタノール溶液に 10 分間浸漬することで行った。さらに金コロイド溶液に 2 時間浸漬することで MBT-SAM 上に金ナノ粒子（AuNP）を吸着させ、Fig. 1a に示す Au(111)/MBT-SAM/AuNP 構造をもつ電極①を作製した。さらに MBT の還元脱離とヘキサンチオール（HT）の導入によって複合単分子膜ナノドット構造を作製した。各段階において、導電性導電性 AFM 観察による局所導電性の測定を行った。

３．結果および考察

導電性 AFM 観察の結果を Fig. 1b に示す。Au(111)/MBT-SAM/AuNP 構造をもつ電極①では、AFM 形状像から AuNP の存在が確認された。局所導電性を示す電流-電位曲線は、基板上に分子層が存在することを示す指数関数的な応答を示した。AuNP 上では探針が AuNP を介して分子層と接するため、基板上より高い導電性を示した。電極①を MBT の還元脱離電位よりもネガティブな-0.75 V まで電位掃引すると、電極②の構造が形成されると予想される。実際に AFM 観察では、AuNP 上の局所導電性が変化していないのに対し、基板上の導電性が非常に高くなることが確認された。さらに電極②を 1 mM のヘキサンチオール（HT）/ エタノール溶液に 1 分間浸漬すると、露出した Au 表面に HT が導入され、電極③が形成されると予想される。電流－電位曲線では AuNP 上、基板上ともに電極②よりも局所導電性が減少していることが確認された。これは電極③の形成を支持する結果であり、SAM のナノレベルでの複合化に成功したことが示された。さらに、この手法を用いて、Redox 活性部位を持つフェロセンチオールのナノ構造化についても検討を行った。詳細は当日報告する。

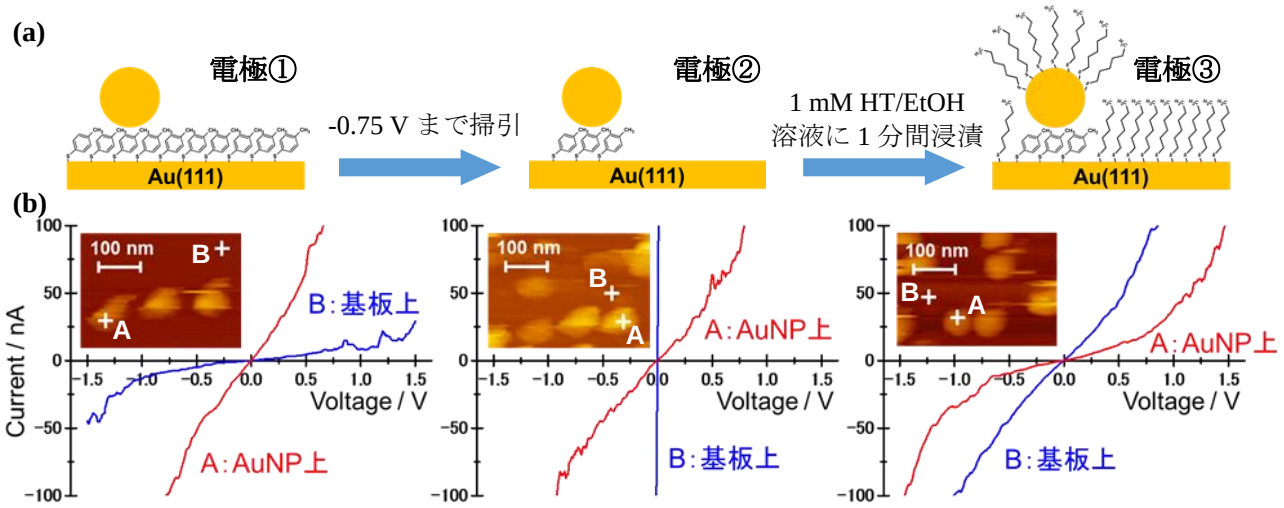


Fig. 1. (a)複合単分子膜作製法. (b)(a)の各段階における AFM 形状像と局所電流－電位曲線.

招1E29

金属－分子界面の構造規制と表面増強ラマン分光法

○池田勝佳 [1,2,3]（北大院理 [1]，NIMS-GREEN[2]，JST さきがけ [3]）

Surface enhanced Raman spectroscopic methods for observing well-defined metal-organic interfaces

Katsuyoshi Ikeda,[1,2,3] (Hokkaido Univ.,[1] NIMS-GREEN,[2] JST-PRESTO[3])

１．目的

ナノスケールにおける電極表面の構造と電極反応のダイナミクスの関係を理解することは、高活性な電極触媒を設計する上で非常に重要である。そこで、モデル電極表面として単結晶金属等の原子レベルで構造規制された電極表面を用いた研究がこれまで精力的に行われてきた。電極表面に吸着した分子の状態を調べるには振動分光法の利用が有効であり、電気化学環境への適用性や測定感度という観点からは表面増強ラマン散乱分光法が優れていると期待される。しかし、この手法における表面増強効果は、数 10 ナノメートル程度の大きさを持つ表面構造の存在によって発現するプラズモン共鳴を利用している。したがって、単結晶モデル表面のように原子レベルで平滑面では効果が得られず、また白金等の触媒金属ではその表面構造に関わらず増強効果が弱いという大きな欠点が知られている。本講演では、原子レベルで構造規制した様々な金属種の単結晶表面に対して適用可能なギャップモードプラズモン増強法について、その現状と課題を議論する。

２．実験

モデル金属基板として、火炎溶融法で作成した金・白金・パラジウムの単結晶のファセット面、もしくは任意の面方位で切り出した表面を用いた。また、金表面に白金やパラジウムを単原子層レベルで修飾した表面も利用した。これらの表面にチオール分子やイソシアニド分子などの自己組織化単分子膜を作成し、その吸着構造や電気化学応答の基板依存性を表面増強ラマン散乱により観察した。増強効果を得るため、単分子膜上にクエン酸還元法によって作成された金ナノ粒子を吸着させ、ナノギャップ構造を構築した。励起光には 632.8 nm の He-Ne レーザーを用い、自作の顕微ラマン装置にて測定を行った。

３．結果および考察

従来の表面増強ラマン散乱測定は、様々な原子配列の吸着サイトが露出した表面で実験が行われており、構造規制面を用いた他の実験結果との比較が困難であった。本手法を用いることで、任意の面方位を持つ単結晶表面にて吸着分子構造の観察を行うことが可能になり、アンカーの結合様式や分子の配向性が電極の表面原子配列によってどのような影響を受けるのかが明らかになり、また金属－分子界面の電子状態の違いまで調べられるようになってきた。[1-3] 白金等の触媒金属表面については、面方位依存性に加えて、Au(111)上に作成した単原子触媒層に対しても同様の測定を試み、バルク金属とは異なる界面状態が形成されていることを確認した。[2] 特に、アンダーポテンシャル析出により形成した単原子触媒層では、その表面被覆率を極端に下げると、電極の欠陥サイトのみが修飾された状態となる。Fig.1 はこのような Pd 修飾表面でモデル分子の吸着構造を調べた結果であり、テラスサイトと欠陥サイトで異なる吸着構造をとっていることが確認される。

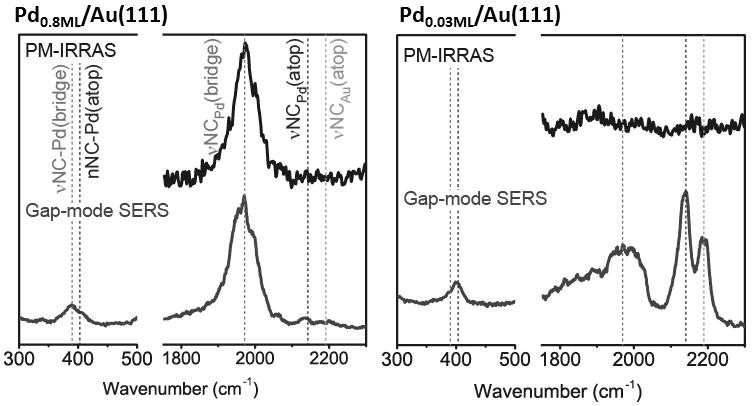


Fig. 1. IRRAS and SERS spectra of CPI on Pd-covered Au(111) surfaces

参考文献

(1) K. Ikeda, S. Suzuki, and K. Uosaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 17387-17392 (2013).
(2) J. Hu, M. Tanabe, J. Sato, K. Uosaki, and K. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 10299-10307 (2014).
(3) K. Ikeda, N. Fujimoto, and K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 21550-21557 (2014).

1E31

アルカリ水溶液中における銀電極表面に吸着した水分子ライブレーションの表面増強ラマン散乱分光

○伊藤隆[1]、梶田徹也[1]、前田敏輝[2]、粕谷厚生[1]（東北大 学際科学フロンティア研究所[1]、石巻専修大理工[2]）

In Situ Surface-enhanced Raman Analysis of Water Libration on Silver Electrode in Various Alkali Hydroxide Aqueous Solutions

Takashi Itoh[1], Tetsuya Kajita[1], Toshiteru Maeda[2] and Atsuo Kasuya[1]
(Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences (FRIS)[1], Tohoku University,[1] Ishinomaki Senshu University[2])

１．目的

電気二重層領域に存在する水分子の動的挙動の解明は電気化学の根源的問題であり、電極反応に関わる水分子の役割は興味深い研究対象である。表面増強ラマン分光法（SERS: Surface Enhanced Raman Scattering）は、通常のラマン散乱より著しく散乱強度が増大する現象として知られている。SERS を電極反応の解析に応用すると、電極表面に吸着する分子数が少ない場合にも吸着現象に関する情報をラマン散乱を通じて得ることが可能である[1-3]。本講演では、銀電極－アルカリ水溶液（LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH）界面のその場 SERS 測定を電極電位を印加しながら行い、銀電極近傍の水分子の動的挙動、特に水分子ライブレーション振動の電極依存性、カチオン依存性について報告する。

２．実験

銀電極は、SERS 増大率を大きくするために、電気化学的な ORC 処理を施した粗な電極表面とした。アルカリ水溶液は 0.5M の LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH とし、この電解液中における銀電極のサイクリックボルタモグラムを 5mV/s の掃引速度で行った。ラマン分光におけるアイソトープシフトを検討するために、H_2O と D_2O の比較検討も行っている。その場 SERS 測定は、アルゴンイオンレーザー（514.5nm、100mW）を電極表面に照射し、電極表面からの散乱光を高スループットシングル分光器で分光し、高感度な CCD にて検出した。1 スペクトルあたりの露光時間は 5 秒とした。水のライブレーション振動領域を含む 200cm^{-1} から 1200cm^{-1} の領域に焦点を当ててその場 SERS 測定を行った。

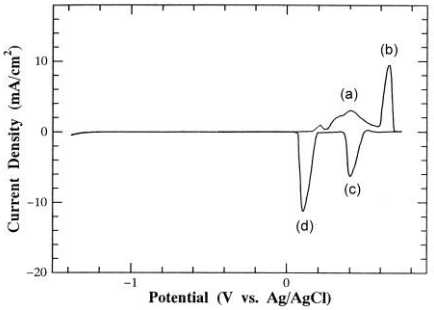


Fig. 1. CV for a Ag electrode in 0.5 M LiOH in H_2O.

３．結果および考察

図 1 に 0.5M LiOH 水溶液中における銀電極のサイクリックボルタモグラムを示す。0V 以上の電位領域において電流応答が観測される。これは銀電極の酸化還元反応に対応する。0V 以下の電位領域では電流応答が観測されない。この電位領域では、電解液に粗な銀電極が露出しており、この電位領域で SERS が観測される。図 2 に LiOH 水溶液中銀電極表面からのラマンスペクトルの電極電位依存性を示す。(a)は H_2O、(b)は D_2O を用いた場合である。電極電位を卑な方向に掃引すると 420～820cm^{-1} の振動数領域においてラマンバンドが出現する。また、D_2O の場合は、380～650cm^{-1} の振動数領域に出現する。これらのラマンバンドは、水のライブレーションと帰属することができ、この水は銀電極表面近傍に存在し、SERS によってスペクトル上に出現していると想定できる。このようなラマンスペクトルの測定を LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH 中にて行い、スペクトル解析を行っている。本講演では、銀電極表面近傍の水分子の電極電位依存性、電解液のカチオン種依存性について詳細な報告を行う。

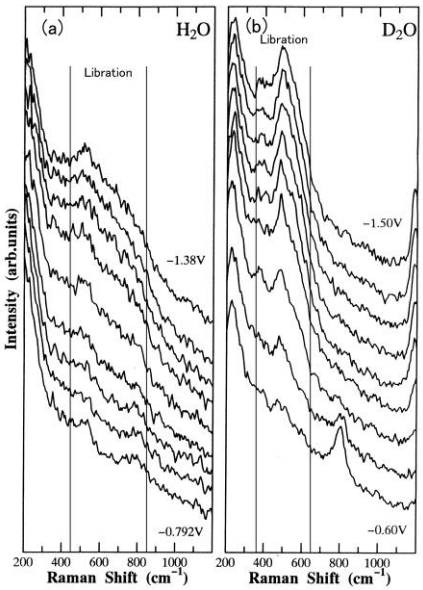


Fig. 2. Variation in the in situ Raman spectra of a Ag electrode in a 0.5 M solution of LiOH in (a) H_2O and (b) D_2O.

参考文献

(1) Takashi Itoh, Tetsuya Kajita, Toshiteru Maeda and Atsuo Kasuya, *Electrochemistry* **82**, 396 (2014).
(2) Takashi Itoh, Toshiteru Maeda and Atsuo Kasuya, *Faraday Discussions* **132**, 95 (2006).
(3) T. Itoh, Y. Sasaki, T. Maeda and C. Horie, *Surface Science* **389**, 212 (1997).

1E32

炭素薄膜表面における有機溶媒分子の吸着構造の解析

彭 奇齢，大澤雅俊，叶 深
（北海道大学　触媒化学研究センター）

The *in-situ* SFG Study on Adsorption of Organic Solvents on the Carbon Electrode Surface

Qiling PENG, Masatoshi OSAWA, and Shen YE (Catalysis Research Center, Hokkaido University)

１．目的

Li-ion batteries are widely used in portable electric devices due to their high capacity and output voltage.[1] Recently, more research interests have been focused on the structure of the electrode/solution interface in Li-ion batteries, where the electrochemical reaction takes place and can significantly affect the reversibility and the capacity fading cycling. Mixed carbonate electrolytes, comprised of cyclic carbonate and one or more linear carbonates, doped with Li-salt is one frequently used for the commercial Li-ion batteries. To understand the electrode surface structure in the Li-ion battery, we have investigated the structure of the solvent adsorption on the $LiCoO_2$ cathode surface by using a surface-sensitive vibrational spectroscopy, sum frequency generation (SFG).[2, 3] In the present study, SFG vibrational spectroscopy has been employed to investigate the adsorption state of solvents on the carbon anode electrode surface in non-aqueous solution. We hope the structural information will be helpful to understand the formation of solid electrolyte interface (SEI) on the anode electrode surface, which plays important roles for the Li-ion battery.

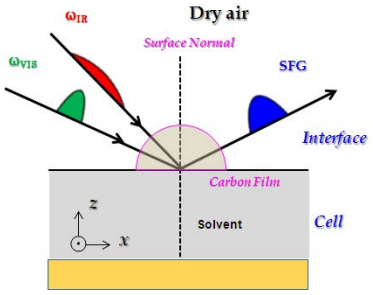


Fig.1. Diagram of Sum Frequency Generation

２．実験

In the present work, a thin carbon film of ca. 40 nm thickness was deposited on CaF_2 substrate surface by the thermal envapaoration. Raman measurement was used to characterize the structure of the carbon film prepared. Then, the carbon electrode was installed in an electrochemical SFG cell in which Li foils were used as reference and counter electrodes, respectively. A broadband SFG system with a tunable femtosecond infrared pulse and a picosecond visible pulse at 800 nm were used in the *in-situ* SFG mesurement with different poalrization combiantions.[2, 3] Two carbonate solvents of propylene carbonate (PC) and dimethyl carbonate (DMC) were investigated in the study. $LiClO_4$ or $LiPF_6$ was used as supporting electrolyte.

３．結果および考察

Figure 2a shows IR spectrum (1700~1900 cm^{-1}) for the neat PC in the C=O vibrational region. A sharp peak at 1779 cm^{-1} there is ascribed to the C=O vibrational mode for the PC molecules. Figure 2b shows the SFG spectrum of PC in contact with the carbon thin-film. The SFG spectrum indicates that PC molecules should take some ordered adlayer structures on the carbon electrode since random surface structure will not give any contribution to the SFG signals. Two SFG peaks are observed on the basis of the fitting processes. One is located at 1778 cm^{-1} close to that in the bulk solution, and the other is observed at 1830 cm^{-1}. Similar peaks have been reported on the interface between PC and $LiCoO_2$ surface.[2] It is interesting to note that these two modes have reversed phase, implying that PC may take two reversed adsorption geometries on the carbon electrode surface. When the carbon electrode was in contact with DMC solvent, two vibrational modes were also observed at 1752 and 1779 cm^{-1}, respectively. In the mixed solvent of PC and DMC, it was found that PC molecules may be preferentially adsorbed on the electrode surface. Detailed results and discussions will be given in the presentation.

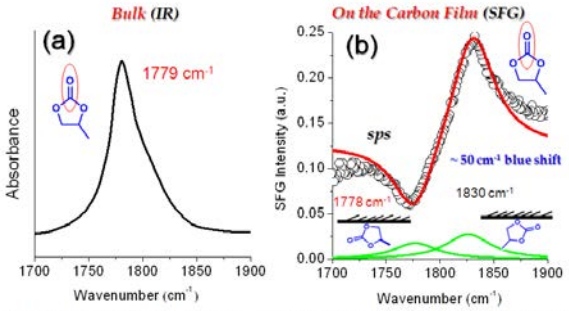


Fig.2. Infrared Spectrum of PC in Bulk and SFG spectrum of Adsorbed PC on the Carbon Film

(1) K. Xu, *Chem.Rev.* **104**, 4303 (2004).
(2) H. Liu, Y. Tong, N. Kuwata, M. Osawa, J. Kawamura, S. Ye, *J. Phys. Chem. B.* **113**, 20531 (2009).
(3) L. Yu, Y. Wang, N. Kuwata, M. Osawa, J. Kawamura. S. Ye, *Anew. Chem. Int. Ed.* **52**, 5753 (2013).

1E33

金電極表面におけるギ酸酸化反応の pH 依存性

○矢口桃[1]，　大澤雅俊[1,2]（北海道大学[1]，　北海道大学触媒化学研究センター[2]）

Electrochemical Oxidation of Formic Acid on Gold Electrode: Effect of the electrolyte pH

Momo Yaguchi[1] and Masatoshi Osawa[1,2] (Hokkaido University[1], Catalysis Research Center, Hokkaido University[2])

１．目的

ギ酸などの有機化合物を直接燃料とする燃料電池の基礎としてその電気化学的酸化反応が研究されている。一般的コンセンサスでは、いわゆる dual pathway mechanism（被毒種 CO を経由する indirect path と何らかの活性中間体を経由する direct path）で反応が進行すると考えられている。Direct path の活性中間体として様々な候補が提案されてきたがその確定には至っていない。酸性溶媒中の白金電極表面に formate が２個の O 原子を介して吸着している（bridge-bonded formate）ことが表面増強赤外分光法（SEIRAS）により発見され bridge-bonded formate を活性中間体とする提案がなされた。近年、Joo ら[1]は白金電極上のギ酸酸化反応の pH 依存性を調べ、formate ion ($HCOO^-$)が dominant に反応しており b-$HCOO_{ads}$ を介した反応の寄与は小さいこと・ギ酸の pKa(3.75)付近で最大電流値に達することを明らかにした。本研究は、金電極表面におけるギ酸酸化反応の pH 依存性とその反応機構に関してサイクリックボルタンメトリー法と内部反射型表面増強分光法（ATR-SEIRAS）を用いて検討し、金電極（低活性）と白金電極（高活性）の活性相違について反応経路的観点から議論することでより深い理解の獲得を目的とした。

２．実験

測定はポテンショスタットと回転電極装置または FT-IR 分光器に接続した三電極セルを用いて行った。作用極として金回転ディスク電極または Si プリズムの全反射面に無電解メッキで作成した金薄膜電極を、銀塩化銀電極および白金メッシュをそれぞれ参照電極および対極として使用した。電極界面とバルク溶液中の pH 変化を防止するため pH1 から pH12 に調整したリン酸緩衝溶液を電解液として使用した。

３．結果および考察

CV から、金電極では 1.0 V と 1.5 V(vs. RHE)に酸化ピークが現れることが分かった。Fig.1 は 0.5M のギ酸またはギ酸塩を含む 0.1M リン酸緩衝溶液中で、電解液 pH に対して酸化電流密度（backward scan 1.0 V vs. RHE）をプロットした相関図であり、pH5 付近を頂点とした volcano-shape を呈していることが分かる。ATR-SEIRAS 測定では、1330cm^{-1} 付近に bridge-bonded formate 吸着の吸収バンドが観測された。その強度は強酸・強アルカリ域で弱く中性付近で最大となり、Fig.1 に見られるような電流値の pH 依存性と同様であった。金電極表面においては白金電極表面とは異なり bridge-bonded formate (b-$HCOO_{ads}$)を経由した反応が dominant であると推定される。従って反応経由の相違が電極活性の相違に繋がるのではないかと考えられる。また、Fig.1 では中性からアルカリ域において電流密度が著しく降下しており、その様子はリン酸水素イオン(HPO_4^{2-})の分布に反比例しているように見える。ATR-SEIRAS 測定において 950-1100cm^{-1} のリン酸イオン吸収バンドは、酸性から pH5 付近まではとても弱いが pH5 以上から増加し続け、強アルカリ下ではとても強く観測された。このため、金電極表面における中性からアルカリ域での酸化電流降下要因として、リン酸イオン吸着の影響を考慮する必要性があると考えられる。

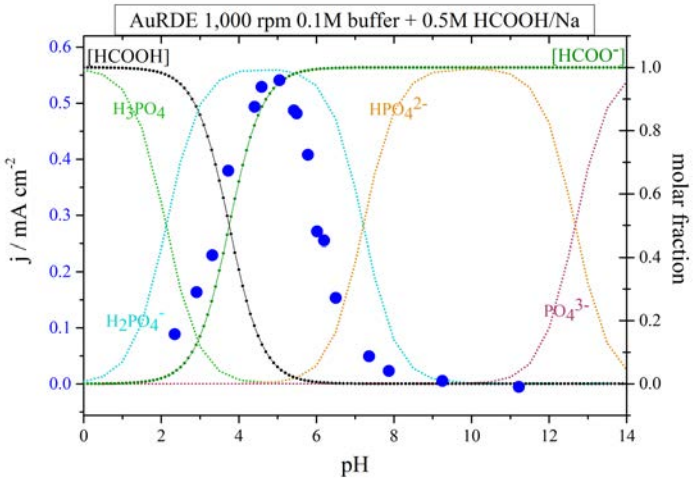


Fig.1. pH dependence of formic acid oxidation current density for a gold rotating disk electrode.

(1) J. Joo, T. Uchida, A. Cuesta, M.T.M. Koper, and M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 9991 (2013).

1E34

表面増強赤外分光法による Nafion 被覆 Pt 表面の構造評価

○波田野智章，中田耕，嶋津克明，八木一三 (北大)

Structural Characterization of Nafion Coated Pt Surface by Surface Enhanced Infrared Spectroscopy

Tomoaki Hatano, Ko Nakata, Katsuaki Shimazu, and Ichizo Yagi (Hokkaido Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池の触媒層 (多孔質ガス拡散電極)には、Nafion が混練されている。触媒層内の Nafion は、触媒粒子 (Pt 担持カーボンブラック)を極薄膜で被覆し、プロトン伝導を担うことから、アイオノマーと呼称される。最近、アイオノマー極薄膜における研究は活発に行なわれており、例えば Nafion / Pt 界面での Nafion の分子配列は、側鎖のスルホン酸を介して吸着することが報告された [1]。アイオノマー極薄膜と触媒の界面について、多くの知見が集められつつあるが、分子構造や吸着力、イオン伝導機構など、明らかにすべき点が多くある。本研究では、Nafion 側鎖の電位印加状態における動的挙動を調べるために、様々な長さのペルフルオロアルキル鎖を有する側鎖モデル分子 (PFASA : $C_nF_{2n+1}SO_3H$: n = 1 (C_1), 2 (C_2), 3 (C_3) and 4 (C_4) @ 分子構造 : Figure 1)を電解質として用い、電位に依存した Pt 表面の界面振動スペクトルを取得し、比較検討を行なった。

２．実験

電極調製 : 無電解めっき法を用いて Si プリズムに多結晶 Pt 膜 (20 nm 厚)を施した。電気化学クリーニング : 0.1 M $HClO_4$ 中において 1 h 電位掃引した(-0.2〜1.4 V vs. Ag/AgCl、掃引速度 50 mV/s)。電解質溶液: モデル分子として 0.1 M 各種 PFASA 水溶液を調製した。分光電気化学測定 : 酸素雰囲気下において、各種 PFASA 水溶液中での LSV 測定 (0.4 → 1.0 V vs. Ag/AgCl、掃引速度 50 mV/s)と積算回数 1 回の SNI (Subtractively Normalized Interfacial)-SEIRAS 測定 (-0.15 ~ 1.0 V vs. Ag/AgCl、BG @ -0.15V)を実施した。

３．結果および考察

Figure 2 は、0.1 M C_1 水溶液中における多結晶 Pt 電極の SNI-SEIRAS 測定を行なった結果 (1400 から 1000 cm^{-1})であり、表面に水素が吸着している-0.15 V をバックグラウンドとして得られた差スペクトルである。1260、1182、1032 cm^{-1} にそれぞれ $\nu_{as}(SO_2) + \nu_{as}(CF_2)$、$\nu_{as}(CF_2) + \nu_{as}(SO_2)$、$\nu_s(SO_3) + \nu_s(CF_3)$に帰属される振動バンドが確認される。いずれのバンドも印加電位をポジティブにシフトするにつれて、振動バンドの面積強度は大きくなることがわかる。C_2、C_3、および C_4 水溶液中においても、$\nu_s(SO_3)$に帰属されるバンドは、印加電位をポジティブにシフトするにつれて大きくなることが確認されたものの、C_1 のそれと比べ約 10 倍小さいバンド面積強度を示した。

以上より、パーフルオロアルキル鎖の長さが短いほど、電極表面で電位に依存して変化する吸着種の被覆率、あるいは吸着量が大きくなることが明らかとなった。

当日は、厚さ 10 ~ 30 nm 程度の Nafion 薄膜被覆 Pt 電極表面で観測した界面振動スペクトルの電位依存性についても報告する。

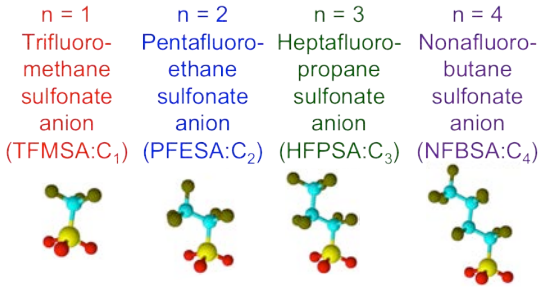


Figure 1. Nafion 側鎖モデル分子 (PFASA : $C_nF_{2n+1}SO_3H$: n = 1 (C_1), 2 (C_2), 3 (C_3) and 4 (C_4)) のモデル図

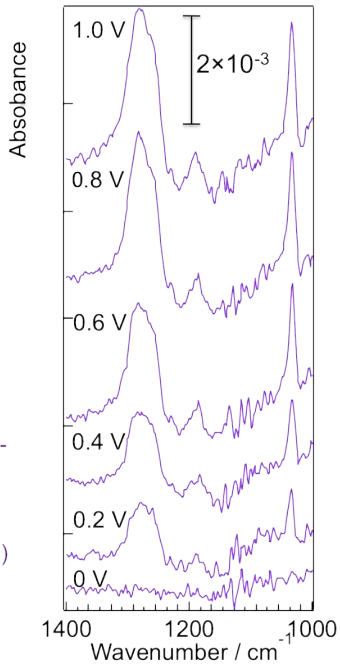


Figure 2. 多結晶 Pt 電極を用いて 0.1 M C_1 水溶液中で得た SNI-SEIRA スペクトルの電位依存性 : 0 ~ 1.0 V vs. Ag/AgCl (BG @ -0.15 V)

参考文献

(1) I. Yagi, K. Inokuma, K. Kimijima, and H. Noguchi, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 26182−26190 (2014).

1E35

金スパッタ膜上の芳香族系高分子電解質膜の偏光変調−ATR-FTIR 解析

○國松敬二[1]、宮武健治[1,2]、内田裕之[1,2]、出来成人[1]、渡辺政廣[1]
1 山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター、2 山梨大学クリーンエネルギー研究センター

Polarization modulated ATR-FTIR analysis of adsorption of an aromatic hydrocarbon based polymer electrolyte membrane on sputtered gold film

○Keiji Kunimatsu[1], Kenji Miyatake[1,2], Hiroyuki Uchida[1,2], Shigeto Deki[1], Masahiro Watanabe[1]
1 Fuel Cell Nanomaterials Center, 2 Clean Energy Center, University of Yamanashi

１．目的

燃料電池の高性能化を進める上で、電解質膜成分の電極触媒への吸着挙動を振動分光学的に調べることは重要である。我々は吸着種の絶対値のスペクトルを観測する方法として、偏光変調－Kretschmann-ATR FTIR 法について報告した[1]。今回は同法により、非フッ素系芳香族炭化水素系電解質膜の例として我々が開発した親水部にスルホン酸化フルオレン構造を持つブロック型 poly(arylene ether sulfone)s 電解質膜[2], SPE-bl-1, の金スパッタ膜上への吸着挙動を調べることを目的とした。

２．実験

ZnSe プリズムの底面に金スパッタ膜(厚さ 10-100 nm)を形成し、その上に SPE-bl-1 をキャスト製膜（厚さ 1 μm）して偏光変調－Kretschmann-ATR FTIR 測定の試料とした。なお、比較測定として金スパッタ膜無しの通常の ATR 測定も行った。測定用のセルは入射角 60°で、SPE-bl-1 のバルク膜（厚さ 33 nm）の上に上記の試料をセットし、このバルク膜を通してキャスト膜の加湿、乾燥を行った。加湿、乾燥過程の時間分割偏光変調測定は通常 1 分間隔で 2 時間行った。その際、測定開始時の s-偏光スペクトルを各時刻での−log (p/s)の計算に用いた。ここで、p/s は p-及び s-偏光成分の反射強度比を示す。

３．結果および考察

厚さ 10 nm の金スパッタ膜上の SPE-bl-1 キャスト膜の乾燥、及び加湿窒素ガス雰囲気中で観測されたスペクトルを Fig. 1 に示す。(A)は膜中の含水成分の ν(OH)のバンド強度が加湿により顕著に増大することを、(B)は膜成分に由来する振動バンド領域を示す。この結果より、電解質膜成分の金表面におけるスペクトルは偏光変調法により十分測定可能であることが分かった。

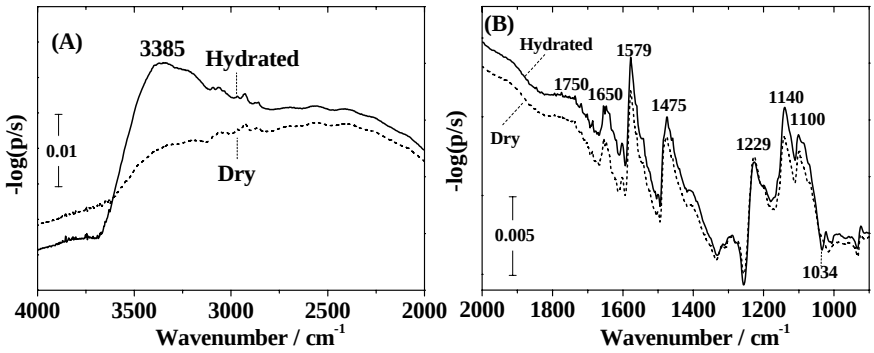


Figure 1 Polarization modulated ATR-FTIR spectra of SPE-bl-1 membrane for dry and hydrated states observed on 10 nm thick Au sputtered film on ZnSe

このような測定を金スパッタ膜厚が 10-100 nm の範囲で行い、また、各バンドの帰属のため通常のバルク膜の ATR スペクトルとの比較を行った。それらの結果を以下に要約する。

① バンド強度は金膜厚に大きく依存し、約 20 nm 以上で激減した。
② キャスト膜の各バンドはバルク膜[3]に比較してブロードであった。
③ COC 逆対称伸縮モード ν_{as}(COC)(1230 cm^{-1})の強度がバルク膜に比較して相対的に小さかった。
④ SO_3 逆対称伸縮モード $\nu_{as}(SO_3)$(1205 cm^{-1}) が殆ど観測されなかった。
⑤ SO_3 対称伸縮モード $\nu_s(SO_3)$（1034 cm^{-1}）の向きが下向き（逆転）になっていた。

これらの内、①は金スパッタ膜表面のモルホロジー変化と密接に関連した表面増強効果(SEIRA)によるものであり、④は金表面に吸着したスルホン酸基の $\nu_{as}(SO_3)$モードと表面選択則との関係、⑤は金表面のモルホロジーと関連した現象であると考えられる。

参考文献

(1) 國松敬二、出来成人、内田裕之、渡辺政廣、電気化学会第 81 回大会講演予稿集 1D29 (2014).
(2) B. Bae, T. Yoda, K. Miyatake, H. Uchida, M. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 317(2010).
(3) K. Kunimatsu, K. Yagi, B. Bae, K. Miyatake, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* **117**, 3762(2013).

1E36

Pt_3Co 基本指数面および(331)面の表面酸化物種の赤外分光

○木原洋平[1]，中村将志[1]，篠原和彦[2]，菅原生豊[2]，大間敦史[2]，田中裕行[1,2]，星 永宏[1]（千葉大院工[1]，日産自動車[2]）

Infrared Reflection Absorption Spectroscopy of Pt Oxides on the Low Index Planes of Pt_3Co and Pt_3Co (331) Electrodes

Yohei Kihara,[1] Masashi Nakamura,[1] Kazuhiko Shinohara,[2] Seiho Sugawara,[2] Atushi Ohma,[2] Hiroyuki Tanaka,[1,2] and Nagahiro Hoshi[1] (Chiba Univ.,[1] Nissan Motor Co.[2])

1. 目的

Pt-M(M = Ni, Co, Pd, etc.)合金電極の酸素還元反応(ORR)の活性は，純粋な Pt 電極と比較して極めて高く，単結晶電極上の活性序列は Pt 電極とは異なる [1,2]．この要因として，Pt-M 合金電極の最表面第一層が Pt 原子のみで覆われた構造(Pt-Skin)をとり，表面第 2 層目以降の M 合金原子と表面 Pt 原子との相互作用による電子状態の変化が考えられる [3]．ORR 活性の阻害要因の一つは電極表面の酸化物種とされ，特に PtOH は表面酸化の初期から生成し，活性阻害の支配的化学種である [4]．Pt 電極において PtOH の発生電位や電極表面の各電位での被覆率はテラス原子列，ステップ構造などの表面構造に依存することが報告されている [5]．しかし，Pt-M 合金電極で酸化物を同定し，その生成量と ORR 活性との相関を調べた例はない．本研究では ORR 高活性な Pt_3Co 合金電極の基本指数面，および最も高活性な(331)面上の PtOH を，赤外反射吸収分光法(IRAS)で測定し ORR 活性との関係を検討した．

2．実験

Pt_3Co 単結晶を火炎溶融法によって作製し，背面反射ラウエ法によって面方位を合わせた後，カットして Pt_3Co 単結晶電極を作製した．測定用セルの赤外窓には BaF_2 を使用し，電解質溶液には 0.1 M フッ化水素酸を用いた．参照極として RHE を用い，気体雰囲気をアルゴンとした．電極は測定前にアルゴン+水素(5%)雰囲気下で誘導加熱炉によって 2 時間アニーリングを行った．IRAS 測定には電位差分光法を用いるため，参照電位を 0.1 V として，0.2 V から 1.2 V まで 0.1 V 毎に測定を行った．

3．結果および考察

Pt_3Co(111)の赤外スペクトルを Fig.1 に示す．1100 cm^{-1} 付近のバンドを PtOH の OH 変角振動と同定した [6]．各 Pt_3Co 電極の PtOH バンド積分強度の電位依存性を Fig.2 に示す. 各電極のボルタモグラムでは 0.6 V 付近から酸化物生成ピークが見られるのに対して，PtOH バンドはより低電位から発生している．また，ORR 活性の評価電位 0.9 V での PtOH バンド強度は, (111) < (331) < (110) < (100)の順となり，0.9 V での Pt_3Co 電極の ORR 活性序列(100) < (111) < (110) < (331)との相関は無い．この結果は Pt 電極において 0.9 V での PtOH バンド強度の序列がその ORR 活性とは逆となる関係と異なる。Pt_3Co(331)では，最表面の Pt 原子と第二層の層間隔がバルクに比べて縮小するのに対し，Pt(331)では拡大する [7]．この影響によって，Pt_3Co と Pt 電極上の Pt 酸化物の ORR 活性への寄与が異なる可能性がある．

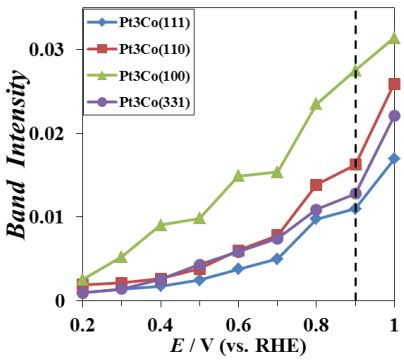


Fig.2 Potential dependence of integrated band intensity of PtOH

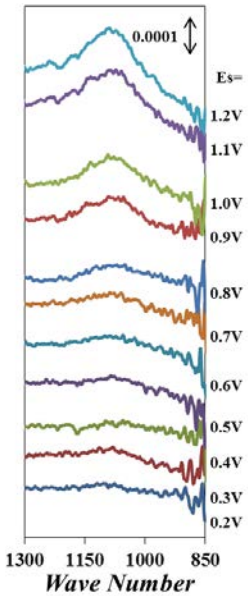


Fig.1 IRAS spectra of PtOH on Pt_3Co (111)

(1) V.R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science* **315**, 493 (2007).
(2) Y. Takesue, M. Nakamura, N. Hoshi, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **16**, 13774 (2014).
(3) Hammer, Nørskov, *Adv. Catal.* **45**, 71 (2000).
(4) N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, B. N. Grgur, P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.* **467**, 157 (1999).
(5) H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura, *Electrocatal.* DOI: 10.1007/s12678-014-0245-7 (2015).
(6) Galen B, Fisher and Brett A, Sexton, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 683 (1980).
(7) N. Hoshi, M. Nakamura, O. Sakata, A. Nakahara, K. Naito, H. Ogata, *Langmuir* **27**, 4236 (2011).

E　会　場

第　2　日

2E01-特2E10

2E01

ファインバブル水の気液界面における電気化学的挙動について

○上田 義勝[1]，杉山 暁史[1]，徳田 陽明[1]，宮尾 悠[2]，高柳 美希[2]，二瓶 直登[3]，岡 徹[2]（京都大[1]，サンスター（株）[2]，東京大[3]）

Electrochemical Behavior of Fine Bubble Water at Gas-Liquid Interface

Yoshikatsu Ueda,[1] Akifumi Sugiyama,[1] Yomei Tokuda,[1] Haruka Miyao,[2] Miki Takayanagi,[2] Naoto Nihei,[3] and Toru Oka[2] (Kyoto Univ.,[1] Sunstar Inc.,[2] Tokyo Univ.[3])

１．目的

マイクロからナノスケールのサイズで水中に存在するファインバブルは、様々な応用利用に実際に使われている[1]．我々は、その挙動についての基礎的な現象解明を電気化学的に行いつつ、農業分野における応用実験もすすめている[2]．本発表においては、小型化したファインバブル発生装置（CellAqua SS01，サンスター（株）製）のもつ特性について、気泡濃度や電気伝導度、溶存酸素を精査しつつ、水耕栽培試験にて実際に利用し、作物栽培時のパラメータとの相関について調査する．

２．実験

精製水（1 L）に酸素（400 mL/min）を混合し、10 分間の装置稼働を行ってファインバブル水を生成した．30 mL のファインバブル水をガラス管瓶に密閉冷蔵保管して、常温（20 ℃）に戻した後に電気伝導度、溶存酸素、レーザー散乱での濃度測定を行った．比較のため，精製水についての測定も行った．測定データについては全ての平均を取った後、最大値と最小値をエラーバーとして棒グラフ表示した．また、時間経過についての効果を確認するため、生成直後、二日後、四日後の測定も行った．また、生成サンプルは培養液と混合し、トマト（ミニトマト（レジナ））水耕栽培に用い、育成状態についてコントロールである精製水を用いて作成した培養液と 25℃、16/8h 明暗周期に設定したグロースチャンバーにて育成し、定期的な観察を行った．

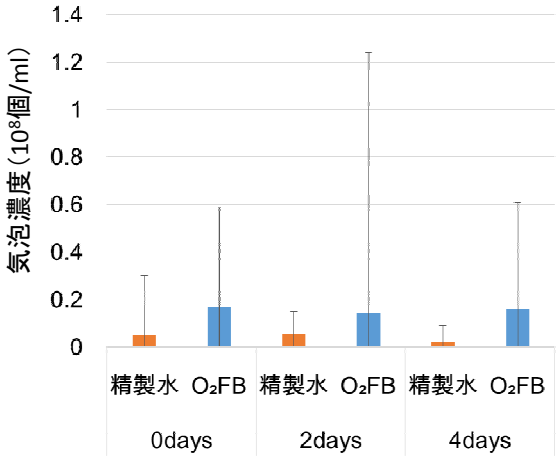


図. 1　測定サンプルの気泡濃度

３．結果および考察

本要旨においては基礎特性となる気泡濃度と電気伝導度についての結果を紹介する．図 1 に、サンプル中に含まれる気泡濃度、図 2 に電気伝導度の測定結果について示す．気泡濃度については、全ての測定において発生装置により気泡が生成された事が確認できた．また、電気伝導度についても、過去の研究結果[3]と同様、気泡生成による低下傾向が見られている．また、密閉冷蔵保管においては、気泡濃度が余り変化せず、伝導度の低下傾向もまだ若干見られている事がわかった．しかしながら、エラーバーに示すように測定のばらつきも大きいため、統計的な解析も行いつつ、測定結果について検討する必要がある．また、トマト栽培については果実成熟までの日数が早まる傾向が見られており、基礎データとの比較を行っていく予定である．

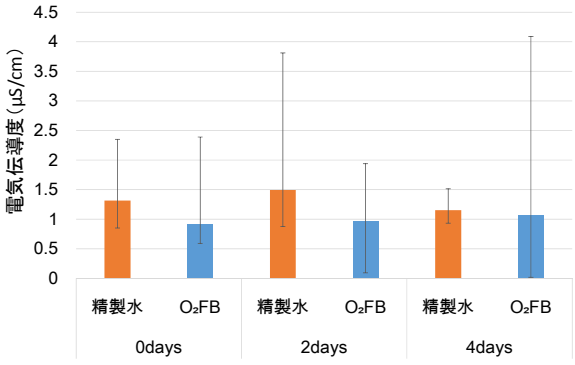


図. 2　測定サンプルの電気伝導度

(1) Y. Ueda, Y. Tokuda, S. Fujimura, N. Nihei, and T. Oka, Water Science and Technology, 67.5, 996-999, (2013)
(2)上田 義勝，他，日本混相流学会, vol. 28, no. 3, 340-344 (2014)
(3) Y. Ueda, Y. Tokuda, and T. Zushi, ECS transactions, 58(19): 11-19 (2014)

2E02

リチウムイオン二次電池用シリコン系負極表面における充電過程の第一原理シミュレーション

○大脇 創[1]，池庄司民夫[2]，尾崎泰助[3]，今井英人[1]，大谷 実[2]（日産アーク[1]，産総研[2]，東大院[3]）

First-Principles Simulations of a Si-Based Anode in Charging Process
Tsukuru Ohwaki,[1] Tamio Ikeshoji,[2] Taisuke Ozaki,[3] Hideto Imai,[1] Minoru Otani[2] (Nissan ARC,[1] AIST,[2] Univ. Tokyo[3])

１．目 的

リチウムイオン二次電池の高容量化実現をめざし，負極活物質としてシリコン系材料の研究開発が進められている．シリコン系負極材は充電過程においてリチウムと合金化することで高い容量を発現するが，その一方で充放電における大きな体積変化を示し，耐久性能向上を進める上で新たな課題となっている。より耐久性の高いシリコン系負極材料を開発するためには，リチウム合金化とそれに伴う構造変化や界面現象などを広範に理解する必要がある．そこで我々は，第一原理分子動力学（MD）計算に基づいて，特に充電条件下にあるシリコン系負極と電解液との界面でのダイナミクスをシミュレートし，初期充電時の電極表面近傍でのリチウム合金化や SEI 生成反応といった実験では直接的に観測することが困難な諸現象がどのような条件でどのようにして起こるのかを分子・原子レベルで検討した。

２．方 法

【計算モデル】水素終端された Si(111)スラブとプロピレンカーボネート（PC）で構成された電極-電解液界面モデルを適用した。特に今回は，脱溶媒和を経て電極表面に吸着した Li が複数個存在する状態を想定し，吸着 Li 密度（初期充電の進行度）によって界面における動的現象がどのように異なるのかを検討した（Fig. 1）．吸着 Li 原子数は 1，2，4，6，10 個の 5 通りとした．

【MD 計算】第一原理計算プログラム OpenMX[1] を適用し，O(N)-密度汎関数法（DFT）に基づいて上記モデルの MD 計算を実行した．DFT 計算では，交換相関汎関数は GGA-PBE，基底関数は double numerical + single polarization，カットオフエネルギーは 190 Ry とし，MD 計算では，1 MD-step は 1.2 fs，アンサンブルは NVT，温度は 500 K とした．更に，スラブ表面への余剰電荷の偏析状態を発生させて電場をモデルに印可するために ESM（effective screening medium）法 [2,3] を適用した．計算は「京」コンピュータにて実施した（「京」一般課題 hp120146：高性能蓄電デバイス開発へ向けた理論的基盤研究）．

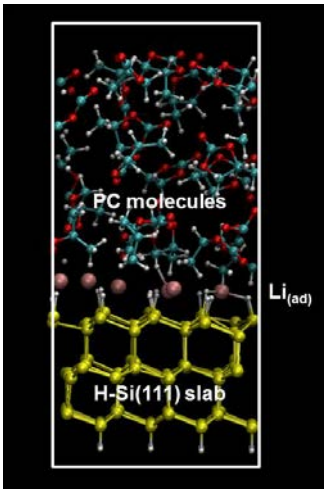


Fig. 1. One of calculation models (6 $Li_{(ad)}$ atoms included).

３．結果および考察

各モデルについての MD 計算で起こったイベントと MD 時間との関係を Fig. 2 に示す。一連の MD 計算で確認されたイベントは ①PC 分子の還元分解反応，②Li 原子の Si スラブへの侵入，③SiLi のアモルファス化 の 3 つであったが，Fig. 2 が示すとおり，吸着 Li 原子の数が大きい程，それら 3 つのイベントが発生しやすいことが分かった．これは，電解液中の Li イオンが（脱溶媒和を経て）負極表面に吸着してある程度の被覆率になって初めて，Li の還元性が活物質や溶媒分子に影響を及ぼすようになり，Si 活物質の合金化や溶媒分子の還元反応が誘起されることを示唆している．

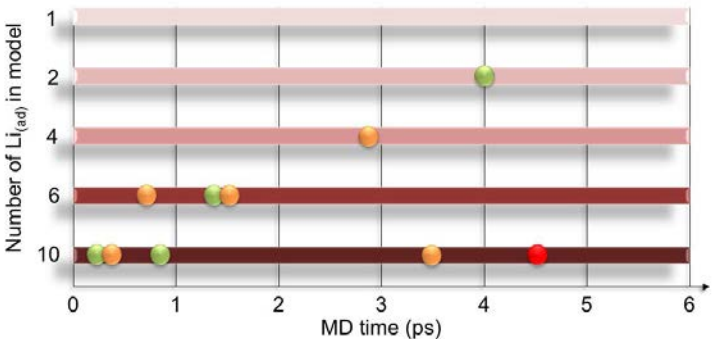


Fig. 2. Time table of events observed in each MD simulation; green: reduction decomposition reaction of PC molecule, orange: intercalation of Li, red: amorphization of SiLi.

(1) http://www.openmx-square.org/ (2) M. Otani and O. Sugino, Phys. Rev. B **73,** 115407 (2006). (3) T. Ohwaki, M. Otani, T. Ikeshoji, and T. Ozaki, J. Chem. Phys., **136,** 134101 (2012).

2E03

有効遮蔽媒質法を用いた電気化学反応シミュレーション技術の最近の発展

○大谷実

Recent advances of a calculation method for electrochemical reaction using the effective screening medium method

Minoru Otani (AIST)

１．目的

有効遮蔽媒質(effective screening medium: ESM)法[1]は電気化学界面における化学反応を扱うために開発された手法である．第一原理分子動力学シミュレーションと組み合わせることにより，大規模な系に対しても効率よく計算を行うことができる．これまでに電圧が印加された固液界面や固固界面（例えば，燃料電池やリチウムイオン電池などの電極-電解質界面）における電気化学反応のシミュレーションが多く行われている．近年は応用計算と合わせて，より電気化学界面のモデリングを向上させ実験に近い環境でシミュレーションを行う方法論の開発が行われている[2,3].

２．実験

通常の第一原理シミュレーションは系の電子数を一定に保つ constant-N モード(Fig.1 左図参照)で計算を行う．しかし，電気化学の実験においては通常，印加電圧を制御して実験を行う．従ってシミュレーションにおいても constant-N モードではなく constant-μ モード(Fig.1 右図参照)で計算を実行する必要がある. 我々は従来の分子動力学シミュレーションで用いられている拡張系の方法を応用して，電子に対するグランドカノニカルアンサンブルを生成する方法を開発した[2]. 本手法を用いることにより系が電子浴と電子を交換することが可能になり, 印加電圧を一定に保った環境下で分子動力学シミュレーションを実行することが可能となる. Blue-moon 法などの反応自由エネルギーを求める方法と組み合わせることにより，一定電位の下での反応自由エネルギーの計算も可能となるので，界面抵抗や交換電流密度など実験と比較可能な物理量の計算も行うことができる.

また，グランドポテンシャルを用いることにより，静的な場合においても印加電圧一定の下で構造最適化等の計算を行うことが可能となる．これにより，nudged elastic band (NEB)法と組み合わせることにより静的な計算において，反応や拡散の活性化エネルギーを印加電圧一定のもとで計算ができるようになる．分子動力学的な計算ではトラジェクトリーの平均が必要であるために計算量が大きくなるが，NEB 法+constant-μ では構造最適化のみで結果が得られるので，計算コストが大幅に減少することが期待される.

３．結果および考察

講演では，上記の方法の理論的な背景を説明し，図のようなアルミ金属表面の水素原子拡散のシミュレーションの結果を紹介し，電圧印加がどの程度原子の表面拡散に影響を及ぼすかを議論する．また，電圧一定の下での分子動力学シミュレーションに関する報告も行う.

(1) M. Otani and O. Sugino, Phys. Rev. B **73**, 115407 (2006).
(2) N. Bonnet, T. Morishita, O. Sugino, and M. Otani, Phys. Rev. Lett. **109**, 266101 (2012).
(3) I. Hamada, O. Sugino, B. Nicephore, and M. Otani, Phys Rev. B **88**, 155427 (2013).

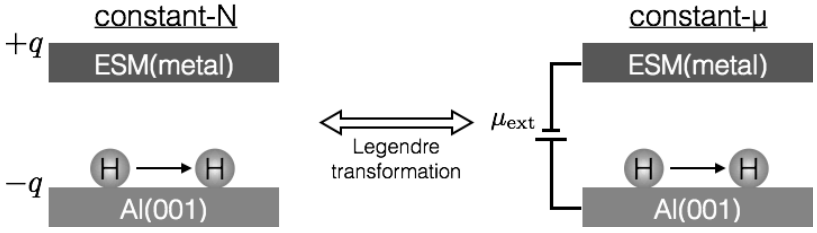


Fig. Schematic picture of the constant-N and the constant-μ calculations.

2E04

第一原理分子動力学計算から求めた
酸素還元反応のパラメータを使った電流電位曲線

○池庄司民夫,[1,2] Qian Yumin,[1] 大谷実[2]（FC-Cubic,[1] 産総研[2]）

IE curve of ORR with parameters evaluated by the first-principles molecular dynamics

Tamio Ikeshoji,[1,2] Yumin Qian,[1] Minoru Otani[2] (FC-Cubic,[1] AIST[2])

１．目的

電極反応において測定される電流電位曲線は、反応系の平衡電位 E_{eq} と速度定数（活性化エネルギーE_a）がわかれば基本的には数値計算により再現できる。それらのパラメータは原理的には電子状態の第一原理計算と原子の動きの分子動力学計算から求めることができる。このような計算と実験結果を比較する（一致するところ、しないところ等）ことで、電極反応のより詳細な現象が明らかになるだけでなく、活性向上に向けての触媒材料の課題を明確にすることが可能となる。さらに第一原理計算に必要なこと、電気化学理論に必要なことも明らかになる。Pt 上の酸素還元反応 (ORR) は、種々の素反応過程、例えば以下のような反応からなりたっている。

(1) $O_2 \rightarrow 2O_{ad}$

(2) $O_{ad} + H_3O^+ + e^- \rightarrow OH_{ad} + H_2O$

(3) $OH_{ad} + H_3O^+ + e^- \rightarrow 2H_2O$

低電流領域では反応中間体である吸着種 OH_{ad} と O_{ad} を伴う電荷移動反応が重要であり、高電流密度では物質移動あるいは反応の活性化エネルギーが重要であると予想される。ここでは、これらの反応の平衡電位と活性化エネルギーを第一原理分子動力学（FPMD）から求めて、電流電位曲線を予想することを目的とした。

２．方法

FPMD 計算: 密度汎関数理論による電子構造の計算ソフトウェアである計算コード STATE を用いた。36Pt, 32H_2O のスラブからなる系を基本とした。温度 353K とした。

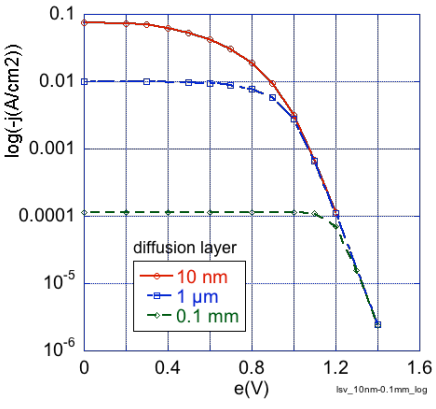
平衡電位：H_2O と界面を作っている Pt(111)上の吸着 OH の個数を変えて、FPMD をして平均の全エネルギーを求め、その値と OH の個数から、RHE 基準相当の式(1)の電位を求めた。次に、$OH_{ad} \rightarrow O_{ad}$ として式(2)の電位を求めた。また、O_{ad} の個数を変えて、式(1)のエネルギー差を求めた。

活性化エネルギー： 反応座標を適当に仮定して、FPMD に blue-ensemble 法を適用して、式(1), (2), (3)の活性化エネルギーを求めた。

電流電位曲線：電流と電位の Butler-Volmer 式、平衡電位の Nernst 式、拡散方程式を組み合わせて、数値的に電流電位曲線を求めた。

３．結果および考察

式(3)の E_{eq} は、被覆率に依存して（0~0.6 の範囲で）0.6～1.0 V (vs. RHE)であった。式(2)については、1.0～1.5 V（vs. RHE）であった。OH 吸着(1)の活性化エネルギーは 0.1～0.2 eV と小さく、酸素吸着(2)の活性化エネルギーは 0.3～0.5 eV と大きな値であると見積もれた。式(1)は、0.5~1.5eV の吸着エネルギーで、活性化エネルギーは 0.1eV の小さく見積もれた。これらの値から、速度定数を見積もり、対称因子を 0.5 として、電流電位曲線を描くと、例えば右図のような定常状態でのカーブが得られた。第一原理計算における E_{eq} と E_a の精度の問題があり、絶対値については再現できていないが、ほぼ似た曲線が得られ、どのパラメータが性能に影響するかがわかる。電位に広がりが大きいのは、平衡電位の被覆率依存性が大きく見積もられていることによる。



謝辞：本研究は主に、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) のプロジェクト「固体高分子形燃料電池実用化推進技術/基盤技術開発/ＭＥＡ材料の構造･反応･物質移動解析」のもとに行われた。

2E05

第一原理分子動力学計算に基づく振動励起 H_2O と Si 表面による水素生成反応の解析

○横山直樹，樋口祐次，尾澤伸樹，湯上浩雄，久保百司（東北大）

Analysis of Hydrogen Production Reaction by Vibrationally-Excited H_2O and Si Surface Based on First-Principles Molecular Dynamics Calculations

Naoki Yokoyama, Yuji Higuchi, Nobuki Ozawa, Hiroo Yugami, and Momoji Kubo (Tohoku Univ.)

１．目的

水素は高効率かつクリーンな燃料であり，石油に代わる次世代エネルギー資源として期待されている．現在，水素の製造方法は水蒸気メタン改質が主流となっているが，この製造方法は大量の熱エネルギーを必要とし，さらに製造過程における副生成物として一酸化炭素あるいは二酸化炭素を生成するという問題点がある．このことから，水蒸気メタン改質に代わって，有害な副生成物を排出せずに水素を生成する手法が求められており，そのひとつとしてシリコンと水の酸化反応による水素製造方法が提案されている [1]．この手法は常温においても水からの水素生成が可能であり，また有害な副生成物を排出しないという特徴を持つが，水素を安定して供給するためには反応の高効率化が必要である．水素生成反応の高効率化については，熱輻射の制御やレーザー照射によって分子の振動励起状態を誘起して化学反応を促進する手法の研究が行われている [2,3]．分子の振動励起による水素生成反応促進メカニズムの解明は，更なる高効率化手法の開発に繋がると考えられるため，我々は振動励起した H_2O と Si 表面による水素生成反応に関して，第一原理分子動力学計算に基づく化学反応ダイナミクスの解析を行った．

２．実験

本研究では第一原理分子動力学計算プログラム”Violet”を使用した. Fig. 1 に計算に用いたモデルを示す．Si 表面は Si(001) 面を想定し，$Si_{17}H_{22}$ クラスターモデルで再現した．$Si_{17}H_{22}$ クラスター表面に H_2O を配置し，汎関数に B3LYP，基底関数は O と H に 6-311+G**，Si に LANL2DZ を用いて計算を行った．限られた時間スケールで化学反応を見るために，H_2O 側に 1000 K 相当の並進速度を与えて $Si_{17}H_{22}$ クラスターに接近させ，化学反応ダイナミクスを観察した．H_2O の振動励起状態は H 原子に伸縮振動方向の初速度を加えることで再現した．

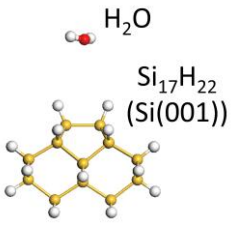


Fig. 1 Calculation Model.

３．結果および考察

振動励起した H_2O と $Si_{17}H_{22}$ の接近では, H_2O が $Si_{17}H_{22}$ に対して反発し、水素生成反応は見られなかった. 次に, H_2O の並進速度を 2000 K 相当に上げた計算を同様に行ったが，水素生成反応は見られなかった．液相の H_2O をレーザー照射で振動励起させた場合，$H_3O^+(H_2O)_n$ と $OH^-(H_2O)_m$ のイオン対が生成するという報告 [4] があることから, H_2O を H_3O^+ に置換して，$Si_{17}H_{22}$ に接近させる計算を同様に行った．その結果，H_3O^+ の場合 Fig. 2 に示す水素生成反応が見られた．本研究で用いたクラスターよりもサイズの小さい $Si_{10}H_{16}$ クラスターにおいて，Si-H 結合と H_2O による H_2 生成と，H_3O^+ による H_2 生成の反応障壁を第一原理計算で算出した結果，H_2O の反応障壁は 54.65 kcal/mol であったのに対し，H_3O^+ の場合は 3.46 kcal/mol と低い値であった．つまり，シリコンと水による水素生成反応では Si 表面へのプロトンの供与が重要であり，H_2O の振動励起による反応促進が可能であることが示された．

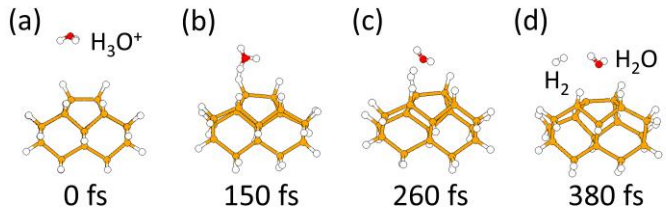


Fig. 2 Process of H_2 production by H_3O^+ and Si surface.

(1) M. Kitada, *Japan Patent Kokai* 2004-115349.
(2) Y. Maegami et al., *Appl. Phys. Chem.*, **97**, 231908 (2010).
(3) M. Kitada, *Japan Patent Kokai* 2007-314384.
(4) N. Toyama et al, *Chem. Phys. Lett.*, **420**, 77 (2006).

2E06

イオンの電位依存的な吸着に基づいた微細貫通孔壁面における容量成分のモデル化

○北隅優希[1,3]，白井　理[1]，山本雅博[2,3]，加納健司[1,3]（京大院農[1]，甲南大理工[2]，JST-CREST[3]）

Model for the Capacitance of Through-hole membranes Based on the Potential-dependent Adsorption of Ions

Yuki Kitazumi[1,3], Osamu Shirai[1], Masahiro Yamamoto[2,3], Kenji Kano[1,3] (Kyoto Univ[1], Konan Univ.[2] JST-CREST[3])

１．目的

実用化される電池の電極は、電極活物質、導電助剤、結着材から構成された 3 次元構造を持つ複合材料である。そして、空隙を電解質溶液で満たした状態で作動する。電池の特性向上のためには、電極内部の空隙におけるイオン輸送についても最適化させる必要がある。しかしながら、多孔質材料中のイオン輸送を評価するのは容易ではない。より素性の良い構造を持った材料ということで、並行かつ規則的に配列した貫通孔を持つポーラスアルミナ中における電解質溶液の特性が評価された[1]。貫通孔を持つ膜がイオン電導の経路を妨げる抵抗として振る舞うことは予想されたが、その膜は抵抗成分の他に容量成分を持つことが報告された。膜の投影面積と厚みから予測するキャパシタンスと比べるとあまりに大きく、貫通孔のもつ容量特性は恐らく壁面におけるイオンの分布に由来すると考えられる。そこで、溶液抵抗と溶液電位の分布に着目し、貫通孔の壁面におけるイオンの吸着を評価することで、貫通孔の持つ容量成分のモデル化を行った。

２．モデル

報告された貫通孔を持つポーラスアルミナの構造を参考にし、直径 60 nm、長さ 100 μm の貫通孔について検討を行った。孔の両端に電位差 E を印加した直流条件を考え、孔の中心部における溶液電位(ϕ_S)は一端(z = 0)から一端(z = 100 μm)に向けて一様な勾配を持つと考える。孔の中は実験条件を参考とし 1 mol dm^{-3} の 1:1 電解質の溶液（比誘電率 50）で満たし、その中では Poisson-Boltzmann 式が成立すると仮定する。また、壁面におけるイオンの吸着の Gibbs エネルギーはϕ_S と壁面の電位(ϕ_W)の差に支配される。今回は簡単のため、$\phi_W - \phi_S$ = 0 V でのアニオンとカチオンの吸着 Gibbs エネルギーは等しく、その時壁面は電荷をもたないことにして、孔の中心を電位の基準としてϕ_W を算出した。吸着量は Langmuir 型の吸着等温式に従い、カチオンとアニオンの大きさは等しく最大吸着量は 10 μmol m^{-2}であるとした。また、壁面におけるイオンの吸着はϕ_W に影響を与えることを考慮し再帰的に吸着量を算出した。壁面の電荷密度(q)を積分し電気量(Q)を算出し、E に対する Q の依存性から貫通孔をもつ膜の電気容量を見積もった。

３．結果および考察

電荷分離はエネルギー的に不利であるためイオンの吸着は$\phi_W - \phi_S$ を 0 に近づける方向に進行する。図 1A に E = 10 mV の条件で計算された溶液電位と壁面の電位の差($\phi_W - \phi_S$)を示した。イオンの吸着により壁面へのϕ_S の影響は 20 分の 1 程度に緩和された。この電位差は図 1B に示したように、壁面に q の勾配を生み出には十分である。図 1C に貫通孔内壁に充電される電気量を示した。今回のモデルではE が 50 mV 程度までは線形性が保たれたので、この領域で電気容量を見積もったところ貫通孔一本につき 17 pF が得られた。溶液電位の勾配と壁面におけるイオンの吸着を考えることで、貫通孔をもつ膜の容量成分の存在を説明することができるようである。しかし、壁面の厚みを無視し、貫通孔が細密充填された構造を考えると、その膜の持つ容量は 0.54 F cm^{-2}と試算され、これはあまりに大きい。この極めて大きな容量は点電荷を仮定したモデルのためであると考えられる。

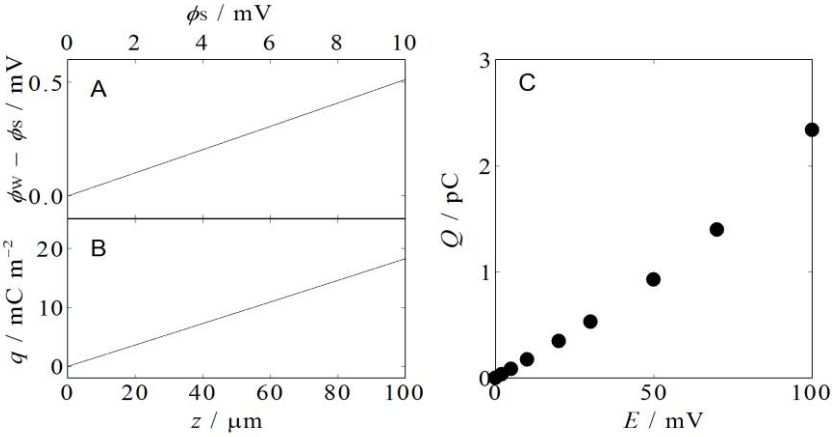


図 1　(A)貫通孔内における壁面と溶液電位の、(B)壁面の電荷密度の分布、(C)各電位で計算された貫通孔内壁の電気量。

参考

[1] 小山田耕平、丸山翔平、宮崎晃平、福塚友和、安部武志　2014 年電気化学秋季大会、1Q20 (2014).

2E07

表面波：酸化還元電位分布と相互作用

○山本雅博[1,2]，加納健司[3]（甲南大[1]，JST-CREST[2]，京大院農[3]）
Surface wave: redox potential distribution and the interaction between redox species
Masahiro Yamamoto,[1,2] Kenji Kano[3] (Konan Univ.,[1] JST-CREST[2], Kyoto Univ.)

緒言

電気化学測定において，サイクリックボルタンメトリーは電流と電位を測定する基本的な測定であり，広く使われている。その解釈については，物質移動（拡散過程）と電極表面での電子移動がカップルしている現象であるため，それほど容易ではない。一方で，酸化還元体が電極表面あるいは修飾電極表面に強く吸着あるいは結合した系での，ボルタモグラムは表面波といわれその解析は物質移動を考慮しなくてよいので比較的解析が容易である。表面波の解析については，角谷ら[1]や Laviron[2]ら以降数多くの報告がなされてきた。我々は，酸化還元体間の相互作用とボルタモグラムの関係について再定式化して，いろんな統計力学モデルによる解析および対イオンとの相互作用の分子シミュレーションについて報告してきた。その結果，100 K 程度の非常に小さい相互作用によりボルタモグラムの半値幅が大きく変化することを明らかにした。ただし，実際の測定で頻繁に観測されるようなボルタモグラムの非対称性は，相互作用の酸化還元体の被覆度の対称性により再現することができなかった。本研究では，表面上の酸化還元体の酸化還元電位がバラツキをもつ場合，表面波はどのようになるのかを求めた。

結果および考察

酸化還元は可逆すなわち表面に吸着した酸化還元体の比は，酸化還元体が存在する場所の電位により決定されると仮定する。酸化還元電位 $E^{0'}$を，どのように分布させるのかは任意性があり，例えば単一の電位から電位がばらつく理由を示す必要がある。[4] ここでは，簡単の為に二準位系，すなわち異なる酸化還元電位をもつ redox 対が二種類表面上に吸着している系を考える。酸化還元電位の差と二種類の酸化還元体の表面での分率を与えて，ボルタモグラムを Runge-Kutta-Gill 法で求めた。

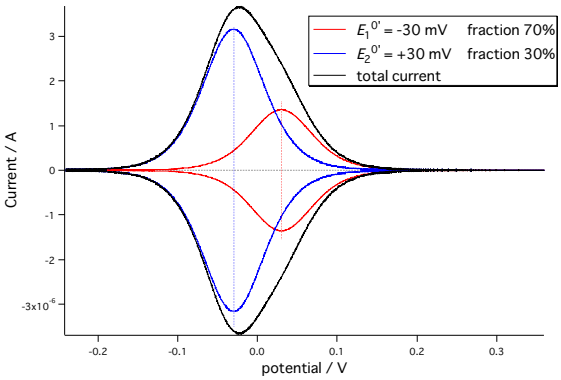


図 1

酸化還元体間には相互作用がないとき，被覆率が 1:1 の場合，酸化還元電位の差が 60 mV ぐらいからボルタモグラムは事実上ひとつのピークになり，その半値幅は当然ながら広がった。ピークの幅が広がることは，ε = [酸化体間の相互作用+還元体間の相互作用-2×(酸化体-還元体間の相互作用)]が正の場合にも起こるので，ピークが広がることで相互作用 ε が正になるのか，ピーク電位がばらついているのかは判断出来ない。ただし，図 1 に示すように,酸化還元電位の差が 60 mV で被覆率が 7:3 になると，ピークの対称性は崩れ非対称になってくる。これは，相互作用を取り入れた理論モデルでは得られなかった結果である。これもまた自明のことであるが，相互作用を考慮せずに，電位をばらつかせた場合には，ボルタモグラムの半値全幅が 90 mV より小さくなることはない。

この二準位系で酸化還元体間に相互作用を考慮することは可能であろうか。図２のような，酸化還元種 A の回りに酸化還元種 B が必ず存在するような場合においては，平均場近似(Bragg-Williams 近似)でその電気化学ポテンシャルを求める事は容易であり，ボルタモグラムも連立の微分方程式をとくことで求めることができる。二準位系で相互作用を入れた場合のボルタモグラムの形状等は，当日発表する。

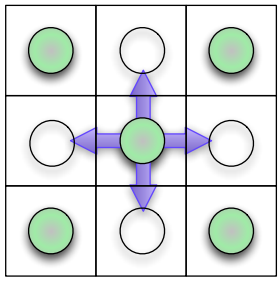


図 2

参考文献 [1] T. Kakutani and M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Japan* **52** (1979) 3236-3241. [2] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* **100** (1979) 263-270. [3] C.-H. Nieh *et al. Electrochemistry Communications* **33** (2013) 135-137. [4] J. Flanagan *et al. J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4248-4253.

2E08

Reactive molecular dynamics simulations studies for interface stability of Ni/YSZ cermet anode

Leton C. Saha (PD) [1,3], Albert Iskandarov[2,3], Kazuhide Nakao[1,3],Takayoshi Ishimoto [1,3], Yoshitaka Umeno[2,3], Michihisa Koyama [1,3] (Kyushu Univ.[1], University of Tokyo [2] , JST-CREST [3])

1. Purpose

For SOFC performance, it is essential to improve the stability of the Ni/YSZ cermet anode. Combination of Ni and YSZ has been studied experimentally[1], but the interaction is not well understood in the boundary between Ni and YSZ. As our first step we developed our own ReaxFF potential to investigate Ni/YSZ interface and for designing stable Ni/YSZ interface for SOFC.

2. Method

ReaxFF is based on the bond order/bond distance relationship introduced by Abell and applied to hydrocarbons by Brenner. The total system energy is divided over partial energy terms, related to pair interactions, lone pair electrons, atomic under and overcoordination, valence and torsion angles, van der Waals and Coulomb interactions. The van der Waals and Coulomb interactions are calculated between every pair of atoms, so that ReaxFF describes not only covalent bonds but also nonbonded interactions between all atoms. A more detailed description of the force field can be found in reference 2. To develop the ReaxFF parameters to describe Ni/ZrO_2 system the interaction energies obtained from the density functional theory (DFT) calculations. Sasaki *et al.*[1] and Liu *et al.*[2] observed Ni(111)/YSZ(111), Ni(220)/YSZ(113), Ni(111)/YSZ(311) and Ni(220)/YSZ(220) interfaces by STEM and TEM image. We considered these interfaces for our model to understand chemical interaction and structural changes. For ZrO_2, a slab with oxygen terminated surface was constructed. In supercell Ni slab was put on the ZrO_2 slab. The temperature of the system was performed to the high temperature of 973 K. The MD methods described above were implemented using the LAMMPS package.

3. Results and Discussion

To obtain the ReaxFF force field parameters to describe Ni/ZrO_2 system, we commenced with the parameters from the previously published ReaxFF force field description of Ni and YSZ, which has been successfully applied to the early stages[4,5]. However, we used the POTFIT-0.5.0 implemented into the LAMMPS for the ReaxFF parameters relevant to Ni-O and Ni-Zr bonding were optimized to fit an extensive set of binding energies for Ni/ZrO_2 system. Binding energies (changing the distance between Ni and ZrO_2) obtained from the density functional theory (DFT) calculations and the fitted ReaxFF potential curve of the Ni(111)/ZrO_2(111) in Fig. 1a. Our fitted ReaxFF potential curve accurately reproduced the DFT results. Fig. 1b, c show simulation snapshots of the interface employing recently reported and our developed ReaxFF potential. (b) O can be seen near the Ni atoms, whereas (c) indicate O is quite far from Ni atoms. Using developed ReaxFF, work of separation (W_{sep}) of Ni(111)/ZrO_2(111) is calculated to be 0.56 J/m^2,which is in good agreement with literature[6]. Using reported ReaxFF potential, W_{sep} is found to be 6 times higher. More analysis and Ni/YSZ interface stability through O vacancy may present at conference.

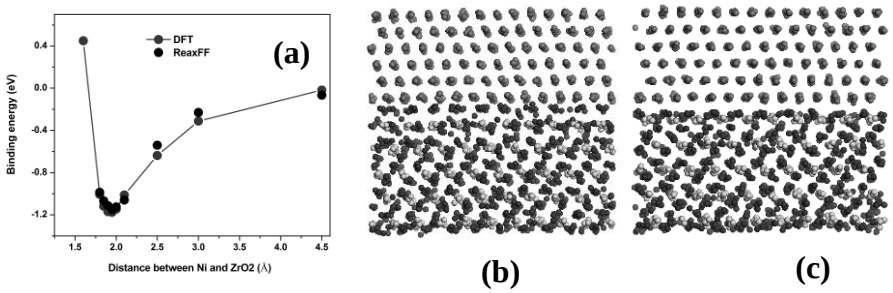


Fig. 1 (a) Potential curve for Ni(111)/ZrO_2(111) interface. (b) Reported potential, (c) developed ReaxFF potential. Ni (grey), Zr (white), and O (black). Ni(111)ZrO_2(111) interface at 973 K. Snapshots are taken at 90 ps.

(1) T. Sasaki, K. Matsunaga, H. Ohta, H. Hosona, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, *Mater. Trans*., **45**, 2137, (2004).
(2) A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A*, **105,** 9396, (2001).
(3) S. S. Liu et al., *Asian SOFC Symposium* (2014).
(4) J. E. Mueller, A. C. T. van Duin , W. A. Goddard III , *J. Phys. Chem. C*, **114,** 4939, (2010).
(5) A. C. T. van Duin, B. V. Merinov, S. S. Jang, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 3133, (2008).
(6) K. Matsunaga, T. Sasaki, N. Shibata, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, *Phys. Rev. B*, **74**, 125423, (2006).

2E09

メタノール耐性酸素還元電極触媒としての白金担持共有結合性有機構造体の電気化学特性

○釜井　亮[1,2]，神谷和秀[1]，中西周次[1]，橋本和仁[1]（東大[1]，パナソニック[2]）

Electrochemical properties of platinum supported covalent organic frameworks as a methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalyst

Ryo Kamai,[1,2] Kazuhide Kamiya,[1] Shuji Nakanishi,[1] and Kazuhito Hashimoto[1] (The Univ. of Tokyo,[1] Panasonic Corp.[2])

１．目的

白金は燃料電池の電極反応や自動車排ガスの清浄化反応などの多くの有用な反応に対して高い活性を示す触媒である．この白金触媒のさらなる高活性化および使用量の低減は喫緊の課題といえる．最近，単原子の白金を分散担持した触媒が白金原子の利用効率を大幅に高めるだけでなく，バルク材料と比較して特異な選択性を示すとして大きな注目を集めている[1]．しかしながら，凝集しやすい白金を単原子で高密度に担持することができる担体は限られているのが現状である．こうした背景を考慮し，本研究では多孔質構造を有する架橋性高分子材料である共有結合性トリアジン構造体（Covalent Triazine Framework ; CTF）に着目した．CTF は孔内に高密度に存在する窒素原子によって単核金属活性中心を安定に担持することが可能であり，実際に単核金属担持CTFがメタンの部分酸化反応やカップリング反応を触媒することが報告されている[2,3]．しかし，電気伝導性の乏しい CTF 材料を電極触媒に応用した報告例はなかった．本研究では，導電性のカーボン粒子（CP）の表面に CTF を合成し白金を担持することで，メタノール耐性を有する酸素還元電極触媒として機能させることに成功した[4]．

２．実験

$ZnCl_2$ 溶融塩中でカーボン粒子上に 2,6-ピリジンジカルボニトリルを重合することで，CTF とカーボン粒子の複合体 CTF/CP を合成した．テトラクロロ白金（Ⅱ）酸カリウム水溶液を用いた含浸法により CTF/CP に白金を担持し，Pt-CTF/CP を得た．

３．結果および考察

Fig. 1a に CTF 材料における酸素存在下での電流-電位曲線を示す．CP を加えていない Pt-CTF では，ほとんど電流は確認されなかったの対し、CTF/CP および Pt-CTF/CP は，それぞれ 0.41 V および 0.82 V 付近から酸素還元に由来する電流が観測された．これは，CTF 中の白金原子に CP を介して電極から電子移動が進行し，その白金上で酸素還元触媒反応が進行したことを示している．続いて，メタノール耐性について検討した．1 M のメタノールを加えると，市販の白金担持カーボン触媒においてはメタノール酸化反応が進行するため，還元電流のオンセット電位が 200 mV 程度負電位側にシフトしたのに対し(Fig. 1b)，Pt-CTF/CP では酸素還元電流は全く変化しなかった (Fig. 1a red curve)．Pt-CTF/CP 中の白金は単核構造を有していることを X 線吸収分光により確認している．白金でのメタノール酸化反応には少なくとも 2 つ以上の隣接した原子が必要であることが報告されていることから[5,6]，この単核構造がメタノール酸化反応の抑制につながったと考えられる．当日は触媒構造および反応メカニズムの詳細についても議論する．

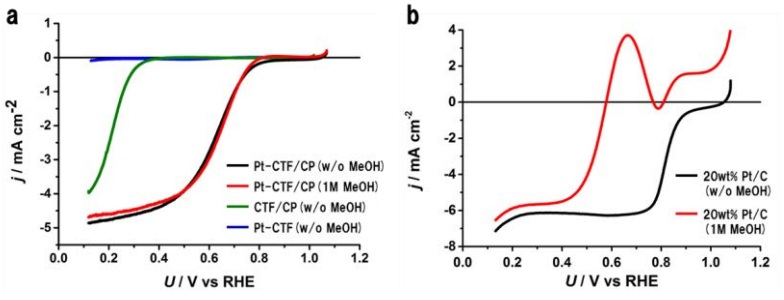


Fig. 1　*J* vs. *U* properties of (a) Pt-CTF/CP (black & red), CTF/CP (green), Pt-CTF (blue) and (b) 20 wt% Pt/C in 0.5 M H_2SO_4 saturated with dissolved O_2, obtained at 1500 rpm, 10 mV/s. Methanol concentration: (black, green, blue) 0 M, (red) 1 M.

(1) X.-F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, and T. Zhang, *Acc. Chem.*, **2013**, *46*, 1740.
(2) R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, and F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 6909.
(3) S.-Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W.-G. Song, C.-Y. Su, and W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 19816.
(4) K. Kamiya, R. Kamai, K. Hashimoto, and S. Nakanishi, *Nat. Commun*, **2014**, 5:5040.
(5) Y. X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai, and M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3680.
(6) A. Cuesta, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13332.

特 2E10

電子顕微鏡による有機材料の微細構造観察の現状とこれから

○陣内浩司（九大 先導研）

Current status and Perspective of Structural Analysis in Polymeric Materials by Electron Microscopy

Hiroshi Jinnai (Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University)

１．目的

近年、電子顕微鏡による高分解能、高コントラスト、様々な環境下、多次元での微細構造観察が可能となりつつある。有機材料（特に講演者の専門とする高分子材料）においては、自己組織化したナノ構造の３次元形態、相転移や空間の拘束による構造の形態変化などが主たる興味の対象であり、ナノ構造を３次元的に可視化できる「電子線トモグラフィ」が有効な観察手段となっている。また、電子顕微鏡を高分子合成に利用し、（観察では無く）ナノスケールのパターニングを行うなど少し変わった使い方も模索されている。本講演では、電子顕微鏡による有機（高分子）材料研究の現状と今後の展開について議論することを目的とする。

２．電子線トモグラフィによる微細構造の３次元観察

高分子鎖の化学構造、立体構造、分子量と分布、ブロック・グラフト、シーケンスなどの一次構造の精密制御が急速に発展している。しかし、材料内に相分離構造、結晶・球晶構造などの高次構造が階層的に存在し、それが材料物性に大きな影響を与えるため、高分子鎖の一次構造制御が高分子材料の巨視的物性と直接結びついている訳では無い。したがって、これら不均一構造と材料物性との間の相関関係を解明することが材料開発にとって非常に重要となる。

これまで高分子材料の３次元観察に有効な顕微鏡法として、様々な手法が提案されてきた（図１）。nmスケールの微細構造観察には、透過型電子顕微鏡法（Transmission Electron Microscopy, TEM）をベースとした透過型電子線トモグラフィー法（Transmission Electron Microtomography, TEMT）が最適である[1]。（試料傾斜法による）TEMT の分解能は、試料の形状や測定法を工夫することで 0.5 nm ほどになる[2]。TEMT は燃料電池触媒層[3]や太陽電池のバルクヘテロ接合の構造観察[4]に用いられ、電池の劣化過程の解明やエネルギー変換効率の向上に寄与している。さらに、最近、透過膜や高性能記憶媒体への応用が模索されている「高分子ブロック共重合体」の複雑な３次元構造[5]、また、高分子と無機・金属との複合体である「ナノコンポジット材料」[6]の構造解析にも貢献してきた。今後は、静的な構造観察だけでなく、様々な環境下での構造転移などの動的な過程の３次元直接観察が求められると思われる。

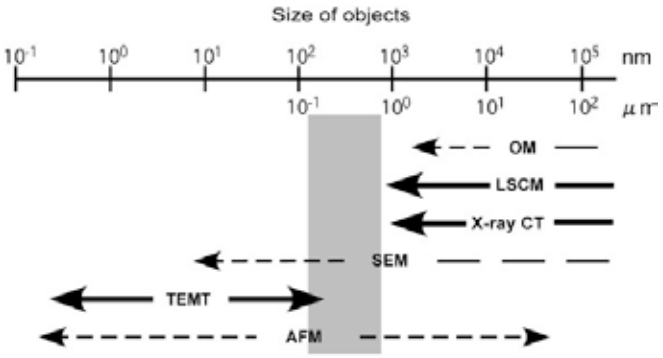


図１：様々な“３次元顕微鏡”（太線）の分解能。略号は以下の通り。OM (optical microscopy), LSCM (Laser Scanning Confocal Microscopy), X-ray CT (X-ray Computerized Tomography), SEM (Scanning Electron Microscope), TEMT (Transmission Electron Microtomography), AFM (Atomic Force Microscopy)。

３．大気圧走査電子顕微鏡による高分子微細構造の観察と構築

近年、大気圧下でのナノ観察を可能とする大気圧走査電子顕微鏡（Atmospheric Scanning Electron Microscopy, ASEM）[7]の生物・高分子材料への応用が広がりつつある。本講演では、ASEM による導電性高分子のナノスケールの柱状アレイ構造の作製についてもご紹介したい。

(1) H. Jinnai et al., *Macromolecules*, **43**, 1675 (2010). (2) N. Kawase et al., *Ultramicroscopy*, **107**, 8 (2007). (3) T. Ito et al., *Electrochemistry*, **79**, 374 (2011). (4) M. Kim, H. Jinnai, K. Cho et al., *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1300612 (2014). (5) H. Jinnai et al., *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 518 (2000); H.-W. Park et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 46 (2009); H. Jinnai et al., *Soft Matter*, **5**, 2042 (2009). (6) Y. Zhao, H. Jinnai et al., *Nature Materials*, **8**, 979 (2009); Z. Li, H. Jinnai, U. Weisner et al., *Nature Communications*, **5**, 3247 (2014). (7) T. Higuchi et al., *Electrochemistry*, **82**, 359 (2014).

F　会　場

第　1　日

1F05-1F32

1F05

新規応力発光材料 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$の光電特性

○原　陸洋[1]、松尾　ともみ[2]、吉田　晃人[1]、川崎　悦子[1]、藤尾　侑輝[1]、徐 超男[1,2,3]
（産総研[1]、九大[2]、九大WPI-I^{2}CNER[3]）

Photoelectric Properties of New Mechanoluminescence Material $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}
Luyang Yuan,[1] Tomomi Matsuo,[2] Akihito Yoshida,[1] Etsuko Kawasaki,[1] Yuki Fujio,[1]
and　Chao-Nan Xu[1,2,3]　（AIST,[1] Kyushu Univ.,[2] Kyushu Univ.WPI-I^{2}CNER[3]）

１．目的

Eu^{2+}添加アルミン酸ストロンチウム$SrAl_2O_4:Eu^{2+}$（SAOE）が有する応力発光特性は他に類を見ないほど優れており、応力可視化センサとして使用できることが、1999年、徐らによって初めて報告された[1)]。最近、我々はSAOE応力発光材料について、応力発光特性の高度化材料の開発を行っており、ファイバ状結晶のSAOEが生成することを発見した。一般的にSAOEは絶縁体であることが知られているが[2)]、ファイバ状SAOEは応力発光特性を持つことに加えて、優れた電気的な特性を示すことを見出した。SAOEファイバは応力発光性だけでなく導電性を有し、導電性を必要とする装置による分析が可能となるため、SAOEの表面構造の研究を推進させるとともに、光電気化学とエネルギーの変換などへの研究・実用化に貢献できると考えられる。本発表では、このSAOEファイバの電気特性について述べる。さらに，光応答特性についても評価を行った。

２．実験

新規応力発光材料SAOEの物性評価はXRD測定、SEMなどで行った。SAOEファイバは銅電極付きAlN基板を使って、デジタル超高抵抗・微少電流計を用いて電気特性の測定を行った。SAOEファイバの温度依存性は293K~413Kの範囲で測定した。SAOEファイバ両端を銅電極上に銀ペーストで接着させ、直流電圧0～1000 Vを印加した時のファイバに流れた電流値を測定した。光応答性は暗所およびUV（λ=365 nm）照射状態間の電流変化により評価した。

３．結果および考察

まず、293K における暗所で SAOE ファイバの I-V 特性を評価したところ、電圧の増加とともに電流も増加することがわかった。電気抵抗率を算出した結果は 10^5～10^6 Ω･m であり、半導体的な抵抗率であることがわかった。図 1 に、電圧 100 V を印加時、暗所と UV（λ=365 nm）照射状態における導電率の温度依存性結果を示す。何れの場合も、SAOE ファイバは温度の増加に伴って導電率が増加した。すなわち、本研究で作製した SAOE ファイバは、UV 照射による光応答性があることが確認された。本講演では、上記に加えて新規 SAOE ファイバと一般的な SAOE 粒子の電気特性の比較や、SAOE ファイバ UV 照射前後の光応答についても報告する。SAOE ファイバは導電性を有することで、導電性を必要とする装置（低速電子回折装置 LEED など）による分析が可能となるため、SAOE 表面構造の研究を推進させるとともに、導電性 SAOE 応力発光薄膜の開発に貢献できると考えられる。さらに、光応答性を持つため、SAOE ファイバは光センサ・光触媒機能を有する次世代の材料として開発されることも期待される。

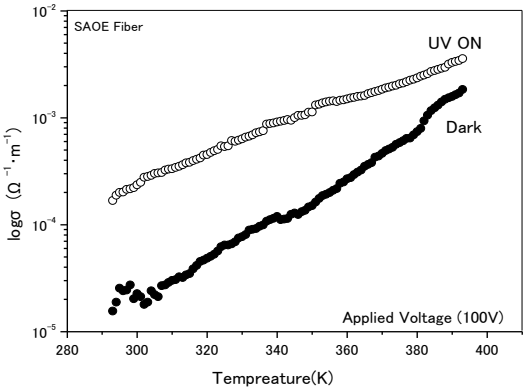


Fig.1.Temperature dependence of conductivity in the dark and exposure to 365 nm UV light.

(1) C.N. Xu et al. *Appl. Phys. Lett.*, 74, 2414 (1999).
(2)M. Kamada et al. *J. Lumin*. **87-89**, 1042 (2000).

1F06

金属アルコキシドを用いた有機無機ハイブリッド薄膜太陽電池の高効率化

○加藤岳仁[1]，梅壽光大[1]，伊澤悟[1]，田中好一[1]，萩原直樹[2]，加藤有行[3]
（小山高専[1]，アシザワ・ファインテック（株）[2]，長岡技大[3]）

Highly Efficient Organic-Inorganic Hybrid Solar Cell Using Metal Alkoxide

Takehito Kato[1], Koudai Baiju[1], Satoru Izawa[1], Kouichi Tanaka[1], Naoki Hagiwara[2], Ariyuki Kato[3]
(NIT Oyama college[1], Asizawa Finetech Ltd.[2], Nagaoka University of Tech.[3])

１．背景および目的

次世代の太陽電池として色素増感型太陽電池や有機薄膜太陽電池及びペロブスカイト型太陽電池等に代表される有機系太陽電池が挙げられ、無機系太陽電池とは異なる魅力を持つ(1)(2)。とりわけ有機薄膜太陽電池は全塗布プロセスの利用が可能であり、変換効率も 10%を越える報告が行われている(3)。現在、産官学による実用化に向けた研究が勢力的に行われている。有機薄膜太陽電池の発電層は *p* 型半導体としての導電性高分子と *n* 型半導体としてのフラーレン誘導体（PCBM）が一般的に用いられている。近年、高効率化に向けた長波長域吸収ポリマーの開発が行われており、光吸収波長端が 900nm を越える導電性高分子が数多く報告され、効率向上の一助と成っている。しかし、依然として *n* 型半導体材料にはフラーレン誘導体が多く用いられており、代替材料としての高分子化合物が提案されているが、変換効率はフラーレン誘導体を用いた場合に比べ、十分とは言えない。そこで本研究では金属アルコキシドを電子アクセプターとしての *n* 型半導体として用い、分子骨格による発電層の相分離制御による高効率化を目指した。

２．実験

n 型半導体（チタンアルコキシド）1.0wt%、*p* 型半導体としての導電性高分子 PFO-DBT (poly[2,7-(9,9-dioctylfluorene)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole]) 0.5wt%をクロロベンゼン中に溶解させて、薄膜発電層形成用のインクとした。調整したインクをパターニングした ITO 基板上に滴下し、所定の回転数でスピンコートを行い、60nm 程度の薄膜発電層を得た。その後、PEDOT-PSS（Heraeus CLEVIOS SV3）を塗布し、有機電極とした。エポキシ樹脂を介してガラス基板を張り合わせ、封止を行い、太陽電池セルとした。分光計器株式会社製 CEP-2000RS を用いて太陽電池特性を測定した。また、相分離構造の検証には走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JSM-7800F）を用いた。

３．結果および考察

電子アクセプターとしての *n* 型半導体にチタンアルコキシド類を用い、薄膜太陽電池を作製した結果、光電変換特性を確認することができた。特に分子構造の小さい Titanium(IV)ethoxide や Titanium(IV)isopropoxide を用いることにより、本系における高い発電特性を得ることができた。電荷分離、電荷輸送に適した相分離構造が形成されていると考えられ、分子の立体障害による自己組織化への影響が示唆された。

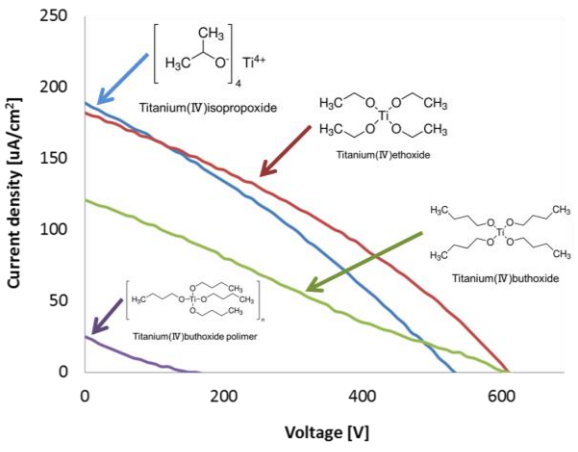


Fig. 1 I-V curves for organic-inorganic thin film solar cells

(1) Michael Grätzel, *J. Photochem. and Photobio. C: Photochemistry Reviews*, 4, 145–153 (2003).
(2) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6050-6051 (2009).
(3) Jingbi You1, Letian Dou1, Ken Yoshimura, Takehito Kato, Kenichiro Ohya et al., *Nature Communications*, 4, 1446 (2013).

【謝辞】
本研究の一部は JSPS 科研費 25871029、（公財）栃木県産業振興センター「平成 25 年度世界一を目指す研究開発助成事業」、（公財）日本板硝子材料工学助成会の助成により行われたものである。

1F07

ヨウ化銅を用いるペロブスカイト太陽電池における高効率化

○松野剛光，桝谷智矢，孔　昌一，昆野昭則（静岡大工・静岡大院工）

Performance Improvement of Perovskite Solar Cells with Copper Iodide

Takamitsu Matsuno, Tomoya Masutani, Chang Yi Kong, and Akinori Konno (Shizuoka Univ.)

１．目的

近年、変換効率 20%と高効率を達成したことで有機無機ハイブリット太陽電池が注目されている。しかし、ホール輸送剤(HTM)としてよく使用されている有機導電性高分子は高価で導電性が低い。一方、無機材料のヨウ化銅は導電性が高く、安価であり、固体型色素増感太陽電池の HTM として数多くの報告例がある。そこで本研究では、ハイブリット太陽電池にヨウ化銅層を導入することによる高効率化について検討した。

２．実験

FTO 基板上に短絡防止層を形成した後、TiO_2 溶液(18NR:エタノール＝2:7(重量比))をスピンコートし、焼成した。その上に PbI_2 溶液(462 mg/mL-DMF)をスピンコートし、80℃のホットプレートで 30 分乾燥させた。その後、CH_3NH_3I 溶液(10 mg/mL-2-プロパノール)に 20 秒浸漬して 30 分乾燥させ、$CH_3NH_3PbI_3$ 層を作製した。作製したペロブスカイト層の上に粉末の CuI を塗布した。作製した電極には Pt 対極を用いマスク(0.196 cm^2)を付け、AM1.5、100 mW/cm^2 の擬似太陽光照射条件下で電池特性を評価した。また、ペロブスカイト層とヨウ化銅層の間にカーボンナノチューブ(CNT)粉末を塗布、およびペロブスカイト層上に CNT 粉末のみを塗布したものを同様に評価した。同時に低湿度(<1%)、遮光条件で安定性を評価した。

３．結果および考察

ヨウ化銅層導入にあたり、固体型色素増感太陽電池を同様、ヨウ化銅のアセトニトリル溶液で滴下やスピンコートを検討したが、ペロブスカイト層の溶出により、~1%の効率しか得られなかった(Fig. 1a)。一方、ペロブスカイト層上に粉末のままヨウ化銅を塗布した場合、6.07%と比較的高い効率が得られた(Fig. 1b)。粉末塗布法では膜厚が~200 μm とかなり厚くなる問題があるが、溶媒を使用しないためペロブスカイト層の溶出による劣化が抑えられる。その結果、溶液プロセスより高い電流密度(J_{SC}=14.22 mA/cm^2)を示した。さらに、ペロブスカイト層に CNT 粉末を塗布した後ヨウ化銅を塗布したものは変換効率 9.91%を達成した。CNT 粉末のみでも高い J_{SC} 値(17.44 mA/cm^2)が得られたが、更にヨウ化銅を塗布することにより J_{SC} は 20.34 mA/cm^2 まで向上した。これは、ヨウ化銅が電子ブロック層として働いているためであると考えられる。安定性評価では、電池作製後数日間で電流値が向上する現象が見られた(Fig. 2)。

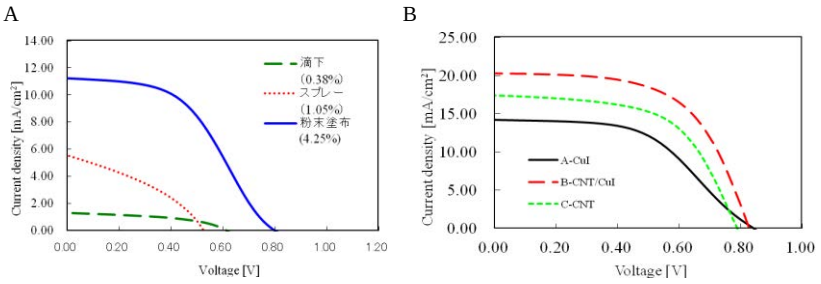


Fig. 1 ペロブスカイト太陽電池の I-V 特性
a)ヨウ化銅層の導入方法 b)粉末の導入方法

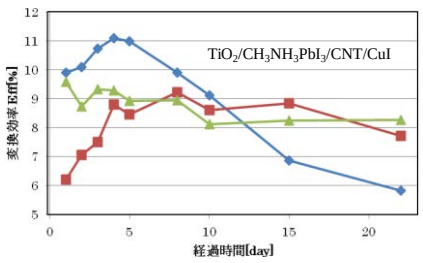


Fig. 2 ペロブスカイト太陽電池の安定性の経時変化(低湿度 <1%、遮光条件)

1F08

斜方晶 $AgGaSe_2$ 量子ドットの液相合成と光電気化学特性

○原拓也[1]，亀山達矢[1]，桑畑進[2]，鳥本司[1]（名大院工[1]，阪大院工[2]）

Colloidal Synthesis and Photoelectrochemical Properties of Orthorhombic $AgGaSe_2$ Quantum Dots

Takuya Hara,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Susumu Kuwabata,[2] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

半導体量子ドットの光学特性は、量子サイズ効果の発現によって、粒子サイズに依存して大きく変化し、分子とバルクとの中間的なものとなる。このような特異な光化学特性を利用して、新規蛍光材料や量子ドット太陽電池の開発が盛んに行われている。これら粒子の多くは液相化学合成により作製される。我々は低毒性元素のみから形成されるカルコパイライト型半導体に着目し、ZnS-$AgInS_2$ ナノ粒子を合成し、組成を変化させることでその発光特性を制御できることを報告した[1,2]。同じ結晶構造の $AgGaSe_2$ はそのバンドギャップが 1.8 eV であり近赤外光~可視光領域において強い光吸収特性を持つため、光エネルギー変換材料として期待される。しかしながら $AgGaSe_2$ をナノ粒子化して量子ドットを作製した報告例はなく、その特性に関してはまだ未解明である。そこで本研究では液相化学合成法を用いて $AgGaSe_2$ 量子ドットをナノ粒子化し、その光電気化学特性について評価した。

２．実験

$AgGaSe_2$ 量子ドットの合成は、まず Ag(acac)及び $Ga(acac)_3$ をオレイルアミン(OLA)溶液中で 80 ºC, 30 分間加熱することによって溶解させた。この溶液を N_2 雰囲気下 180-250 ºC で加熱した Se を含む OLA 中にインジェクションし、1 時間加熱・撹拌を続けた。得られた生成物にメタノールを加え、遠心分離することによって量子ドットを分離した後、クロロホルムに再分散させた。

３．結果および考察

Fig.1 は様々な温度で合成した量子ドットの吸収スペクトルを示している。220 ºC 以下で合成した量子ドットの吸収端は、副生成物として形成された Ag_2Se (E_g=0.15 eV)のため 900 nm 以上に広がっているが、反応温度 250 ºC 以上で合成したものでは、その吸収端はバルク $AgGaSe_2$ と等しい 680 nm 付近であった。粒子の形状は反応温度で変化し、180 ºC では球状の粒子が観察されたのに対して、250 ºC ではくさび形の粒子が観察された(Fig.2 挿入図)。250 ºC で合成した量子ドットは $AgGaSe_2$ の化学量論組成に近い値であり、斜方晶 $AgGaSe_2$ のパターンに一致した。Fig.2 は、作製した $AgGaSe_2$ 量子ドットを FTO 基板上に担持させた際の光電流の作用スペクトルを示す。光電流の立ち上がり波長は、吸収スペクトルの吸収端とよく一致し、$AgGaSe_2$ ナノ粒子の光励起に由来する光電流であることがわかる。このように、$AgGaSe_2$ 量子ドットを作製することにはじめて成功し、波長 700 nm 以下の可視光を照射することによって光電流を生じることを確認した。この粒子は、光エネルギー変換材料の光吸収層としての利用が期待できる。

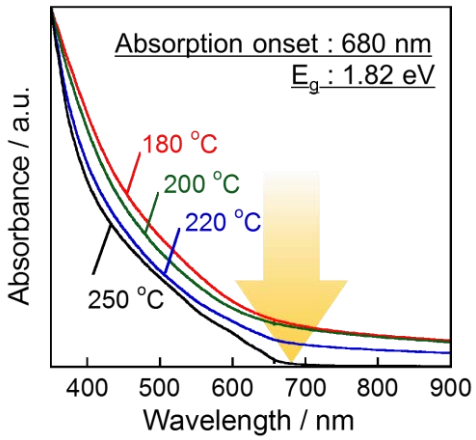


Fig.1 Absorption spectra of nanoparticles prepared at various temperature.

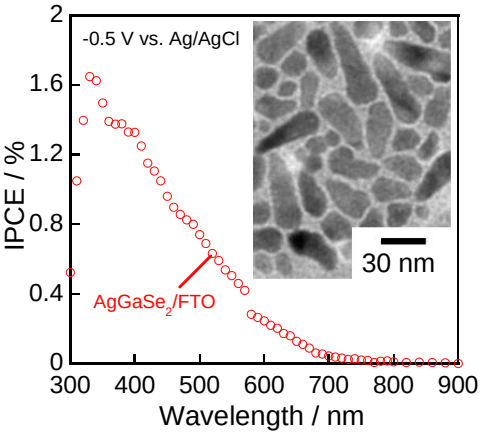


Fig.2 Action spectrum of the photocurrent by the irradiation to $AgGaSe_2$ nanoparticle-immobilized electrodes. The particles used, shown in TEM image were prepared at 250 ºC.

(1) T. Torimoto et al., *J. Am. Chem. Chem. Soc*., 2007, **129**, 12388.
(2) T. Torimoto et al., *Chem. Commun*., 2010, **46**, 2082.

1F09

ポリサルファイドイオン電解液の酸化還元電位が量子ドット増感太陽電池の発電特性に与える影響

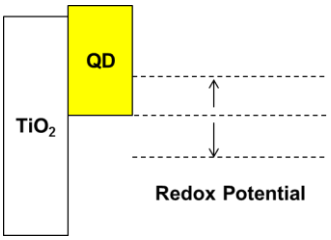
○小安智士[1]，新大軌[1]，坂井悦郎[1]，宮内雅浩[1,2]（東工大[1], JST さきがけ[2]）

Effect of rest potential of poly-sulfide ion electrolyte on QDSSC's electric character

S.Koyasu[(1)], D.Atarashi[(1)], E.Sakai[(1)], M.Miyauchi[(1,2)] (Tokyo Institute of technology[(1)], JST-PRESTO[(2)])

１．目的

量子ドット増感太陽電池において TiO_2 のフラットバンド電位は電解液の pH によって変化し、電解液の酸化還元電位は電解液の組成によって変化する。電解液の組成を変えると TiO_2 のフラットバンド電位と電解液の酸化還元電位が同時に変化し、どの要素によって発電特性が変化しているか議論することが難しい。本報告では Na_2S/S 電解液の系において、フラットバンド電位と自然電位の変化が量子ドット増感太陽電池の発電特性に与える影響を明らかにすることを目的とする。



２．実験

電解液には Na_2S と S の水溶液を用いた。自然電位の測定には白金電極、フラットバンド電位の測定には FTO ガラス上にコートした TiO_2 薄膜を用いた。Na_2S の濃度を固定し S の濃度を変化させた場合のフラットバンド電位と自然電位を明らかにした。さらに、電解液の組成を自然電位のみが変化するように調整し、PbS 量子ドットと CdS 量子ドットを用いた光電極の J-V 特性を測定した。

３．結果および考察

多硫化物イオン電解液の組成のうち Na_2S 濃度を 1mol/L に固定し S 濃度を変化させたときの自然電位の変化(図 3.1)、および PbS/TiO_2 電極の短絡電流 Jsc の関係(図 3.2)を示す。図 3.1 から溶液中の S 量が増加するにつれて自然電位は正にシフトすることがわかった。一方、PbS/TiO_2 電極の光電流値は溶液中の S 濃度が増加すると減少した。これは S の増加に伴い電解液の電位が上がる為、PbS の価電子帯に電解液からの電子注入が起こりにくくなるためであると考えられる。CdS については価電子帯が PbS よりも深い位置にあるのでこれとは逆の傾向が見られ、S 濃度の増加と共に Jsc も増加した。

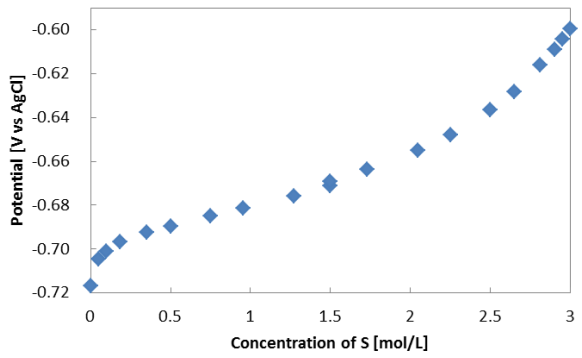


図 3.1 自然電位と S 濃度の関係（左）

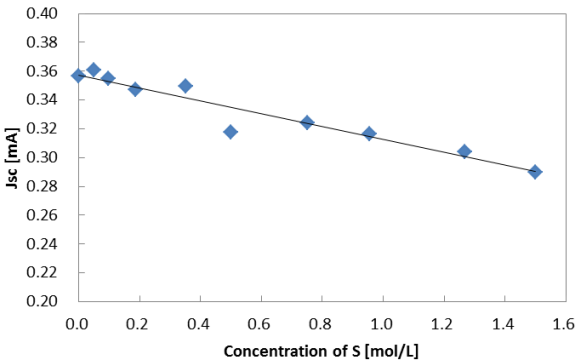


図 3.2 PbS/TiO_2 電極の短絡電流と S 濃度の関係（右）

1F10

コロイド PbS 量子ドット/ZnO ナノワイヤアレイ太陽電池の光強度変調光電流評価

王海濱，○久保貴哉，中崎城太郎，瀬川浩司（東大）

Light intensity modulated photocurrent of colloidal PbS quantum dot/ZnO nanowire solar cells

Wang Haibin, Takaya Kubo, Jotaro Nakazaki, and Hiroshi Segawa (UTokyo)

１．目的

コロイド量子ドット(QD)とワイドギャップ半導体で作る Depleted heterojunction(DHJ)太陽電池は，近年，高効率化が進んでいる．われわれは，DHJ 太陽電池の一つである PbS 量子ドットと ZnO ナノワイヤ(NW)アレイで Depleted bulk-heterojunction 太陽電池(Fig. 1)を構築し、ZnO-NW アレイ構造制御に着目し、高効率化を行ってきた[1，2]．本講演では, ZnO-NW 導入が光電変換特性へ及ぼす影響を調べるために，異なる長さの ZnO-NW を用いて作製したセルの太陽電池特性を光強度変調光電流分光法(Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy: IMPS)で検討したので, 複素インピーダンスと合わせて報告する．

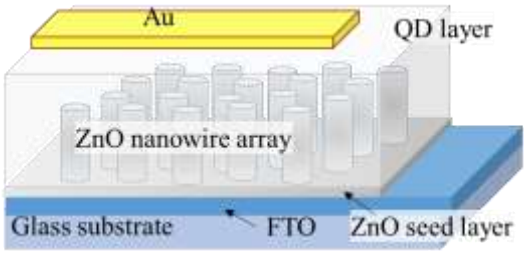


Fig. 1. PbS/ZnO-NW solar cell structure.

２．実験

コロイド PbS-QD/ZnO ナノワイヤアレイ太陽電池は大気下で湿式法により作製した[1]．FTO 基板上に，酢酸亜鉛のスプレイ熱分解法で成膜した ZnO 種層に，異なる長さの ZnO-NW(直径: ~30 nm，長さ: 0.4~1.5 μm)を水熱合成法で形成した．次に，励起子ピークが約 1 μm の PbS-QD オクタン溶液をスピンコートした後に，オレイン酸から Br^-にリガンド交換し, ZnO-NW/PbS バルクヘテロ層を構築した. Au 極は蒸着法で形成した．異なる長さの ZnO-NW でセルを作製する時は，励起子吸収が同等になるように，PbS 溶液スピンコート回数を調整した．IMPS は，正弦波で強度変化するレーザ光(590 nm，18.34 mW/cm^2)をセルに照射し，短絡光電流の変調周波数(f)依存性を調べた(東陽テクニカ，ModuLab)．測定は，未封止セルを用いて大気中で行った．

３．結果および考察

IMPS により得られた光電流密度の実部と虚部のプロットには，少なくとも 2 つの光電流過程に関わる円弧が確認できる．高周波数側と低周波数側の円弧は，それぞれ PbS/ZnO-NW バルクヘテロ層内での電荷輸送と，PbS/ZnO 界面や PbS 層の電荷輸送に対応するものと推定している．特に，ZnO-NW の長さ(L)が 400 nm では，2 つの過程が異なる周波数領域にはっきりと確認できる．実軸上の光電流値は，ZnO-NW の長さにおおよそ比例して増加することが分かった．また，円弧の頂点（▼：Fig. 2）に対応する周波数の逆数を電荷輸送の緩和時間の目安とすると，ZnO-NW を 400 nm から 830 nm に増加させると，緩和時間は 2.5 倍程度になった. その後は, ほぼ一定値であった. ZnO-NW 導入により, 電子輸送経路が形成されたことと[3], PbS/ZnO-NW バルクヘテロ層内での電子正孔対の解離が促進され，緩和時間が長くなったことなどが，高性能化の要因と考えられる．

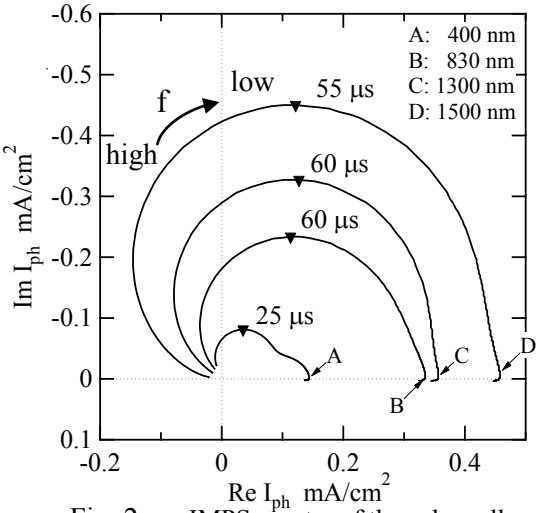


Fig. 2. IMPS spectra of the solar cells with ZnO-NWs of different lengths.

(1) H. Wang, T. Kubo, J. Nakazaki, T. Kinoshita, and H. Segawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 2455 (2013).
(2) H. Wang, T. Kubo, J. Nakazaki, and H. Segawa, *Phys. Status Solidi RRL* **8**, 961 (2014).
(3) 王海濱，久保貴哉，中崎城太郎，瀬川浩司, 2014 年電気化学会秋季大会講演要旨集, 109(2014).

1F11

Utilizing Pyridine-Tetrathiafulvalene (PyTTF) for Organic Photovoltaic

Gerald Ensang Timuda, Ritsuki Iwabuchi, Keiko Waki (Tokyo Institute of Technology)

1. Objective

The objective of this study is to investigate the junction properties by using Pyridine-Tetrathiavulvalene (PyTTF) as the light-absorptive material for organic photovoltaic cells. This material has high stability and unique electronic properties which exhibit both abilities to donate electron and accept proton, attributed to the TTF and Pyridine moiety, respectively[1]. Moreover, PyTTF shows broader absorption in the visible region compared to that of TTF. In this report, the basic structure of ITO/TiO_2/PyTTF/Au was made to evaluate the photovoltaic characteristic. An open circuit voltage of about 0.3 V is obtained and the detail of the junction properties will be presented and discussed.

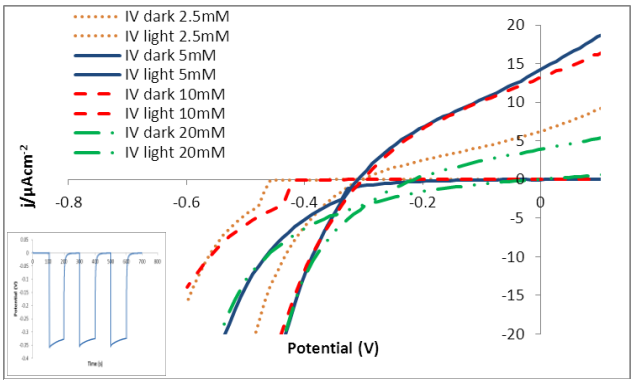


Figure 1. Current-Voltage Characteristic of ITO/TiO_2/PyTTF/Au Photovoltaic Cell

2. Experiments

Indium-doped Tin Oxide (ITO, GEOMATEC, 5Ω/sq) was used as the substrate and cleaned in successive ultrasonic bath of ethanol, acetone and ethanol. Thin layer of metal oxide (MO) semiconductor (TiO_2 or ZnO) was sputtered on pre-cleaned ITO with the thickness of about 100 nm. Hot-melt polymer (PECMF, Peccell), melted on the sputtered oxide surface, was used as the spacer. Open area of 0.28 cm^2 was made at the spacer prior melting, to allow PyTTF solution to be deposited on the oxide surface afterwards. And, it was also used to define the active area of the cell. PyTTF powder (Tokyo Chemical Industry) was dissolved in NMP (Sigma-Aldrich) with different concentration, from 2.5 to 20 mM. 10 μl of the solution was then dropped on the open area of the cell. The temperature of the cell was maintained at around 30 ^oC and the solution will be evaporated in 1 day. To complete the photovoltaic cell, Au was deposited on the completely dried PyTTF film using vacuum evaporation apparatus (JEE-420), to give the ITO/MO/PyTTF/Au structure. In this experiment, we made four active areas at one substrate to produce four cells at once, to ensure the reproducibility of the result.

The thickness and morphology of the film were observed by SEM (Keyence VE-7800). XRD (Rigaku) was used to observe the crystalline properties. UV-Vis (JASCO V-670) was used to observe the absorption spectrum. The current-voltage responses and Impedance Spectroscopy measurement were measured using Autolab Potentsiostat/Galvanostat (PGSTAT30). Incident light illumination was given by AM 1.5 Simulator (USHIO Optical Modulex) with intensity of 100 mW/cm^2, calibrated by Solar Power Meter (TENMARS, TM-207).

3. Result and Discussion

Figure 1 shows the current-voltage characteristic of the ITO/TiO_2/PyTTF/Au cells. Diode characteristic is clearly seen under the dark condition. Typical voltage responses were obtained under intermittent illumination conditions which indicated that all cells had immediate voltage responses (only 5mM sample's voltage responses were shown in the inset of Figure 1).

To optimize the cell structure, amounts of PyTTF molecule that deposited on the metal oxide is varied. Too small amount will make the light absorption not optimum. Meanwhile, too much amount will make the PyTTF film become too thick which could increase resistance and promote recombination. In this study, the optimum cell is obtained by using 5mM solution. Increasing the concentration to 10 mM will slightly reduce the Jsc. Further increase the concentration to 20 mM results in the lowest Jsc.

The ITO/ZnO/PyTTF/Au cell shows relatively smaller response compared to the ITO/TiO_2/PyTTF/Au cells. Only about 0.1 V of Voc and 30 nA of Isc was observed under illumination. Recently, dissociation of TTF molecule that attached to the specific surface of ZnO was reported[2]. This might contribute to the poor performance of the ZnO-based cell.

(1) S.C.Lee, A.Ueda, A.Nakao, R.Kumai, H.Nakao, Y.Murakami, and H.Mori, *Chem. Eur. J.*, **20**, 1909-1917(2014)
(2) K.Ozawa, S.Munakata, K. Edamoto, and K. Mase, *J.Phys.Chem.C.*, **115**, 21843-21851(2011)

1F12

電子輸送層の界面制御による有機薄膜太陽電池の性能向上

○丁香美、五反田武志、森茂彦、早瀬留美子、中野義彦、斉藤三長、細矢雅弘、都鳥顕司
（株式会社東芝）

Improvement of organic photovoltaic efficiency by surface modification of electron transfer layer
Hyangmi Jung, Takeshi Gotanda, Shigehiko Mori, Rumiko Hayase, Yoshihiko Nakano, Mitsunaga Saito, Masahiro Hosoya and Kenji Todori (Toshiba Research and Development Center)

１．目的

有機薄膜太陽電池（OPV）は、軽量・フレキシブルであり、塗布・印刷法などにより安価に作る事ができるため、太陽電池用途の多様化に大きく寄与すると期待されている。OPV セルの変換効率は近年急激に増加した（Solar cell efficiency tables で 11.0%[1]）が、新しい市場創出のためには更なる変換効率向上が必要である。

OPV は陽極/正孔輸送層/活性層/電子輸送層/陰極の層構造を有し、光照射により活性層で生成された正孔と電子が其々陽極と陰極へ流れることによって発電する。変換効率向上のためには、各機能層間のエネルギー障壁を減少させ、電子（又は正孔）がエネルギー損失なく電極まで流れるようにする必要がある。各機能層間エネルギー障壁は、層の界面に分極性分子を修飾することによって調整できる。[2,3]

本研究では、電子輸送層/活性層間の界面に着目し、電子輸送層界面での自己組織化単分子膜（Self-Assembled Monolayer：SAM)修飾が OPV 変換効率に及ぼす影響を検討した。

２．実験

作製したセル構造はガラス/ITO/電子輸送層/SAM 有・無/活性層（p 型ポリマー：$PC_{71}BM$）/正孔輸送層/Ag、サイズは１ｃｍ角である。SAM 材料としては、末端にカルボキシル基を有するフラーレン誘導体を用いた。SAM 修飾の可否は XPS、SAM による電子輸送層の真空準位シフトは UPS、OPV セルの変換効率は疑似太陽光１サン下で I-V 測定により評価した。

３．結果および考察

本研究で用いた電子輸送層/活性層の材料構成においては、電子輸送層側の真空準位を上げる事が変換効率向上に有効であると考えられる。しかし、UPS 測定の結果から、SAM 修飾により電子輸送層側の真空準位が約 0.2eV 下がった事が確認された。SAM 修飾により電子輸送層/活性層間のエネルギー障壁大きくなり、変換効率が減少すると予想された。

Fig. 1 には SAM 修飾有・無の OPV セルにおける I-V 測定結果を示す。予想とは異なり、SAM 修飾セルで、FF が 0.01 改善され、変換効率（9.33%）が未修飾セル（9.03%）より 0.3%向上した。変換効率向上の理由に関しては、電子輸送層/活性層間のエネルギー障壁は大きくなったものの、フラーレン誘導体である SAM と活性層の n 型材料 $PC_{71}BM$ 間の高い親和性により、電子輸送層側が n 型リッチになるなど活性層のモルフォロジーが変化したためであると考えられる。これらの結果により、電子輸送層に SAM を修飾する事により、活性層のモルフォロジー制御が可能であることが示唆された。適した SAM の選定により OPV 変換効率の向上が期待される。

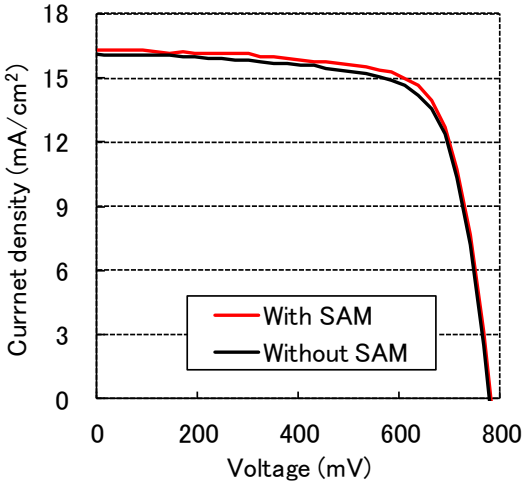


Fig. 1. I-V characteristics under AM1.5 spectrum (100 mW/cm^2) for inverted organic photovoltaic cells with and without self-assembly monolayer modification.

本研究は NEDO「有機薄膜太陽電池モジュール創製に関する研究開発」の委託を受けて実施したものである。

(1) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 23, 1 (2015).
(2) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki, *Adv. Mater.* 11, No.8, 605-625 (1999).
(3) S. K. Hau, Y. J. Cheng, H. L. Yip, Y. Zhang, H. Ma and Alex K. Y. Jen, *ACS Appl. Mater.* 2, 7, 1892-1902 (2010).

特1F17

有機薄膜太陽電池のモジュール開発とエネルギーハーベスティング応用

〇五反田武志，大岡青日，中尾英之，朝倉太郎，丁香美，森茂彦，飯田敦子，松井明洋，
信田直美，早瀬留美子，中野義彦，斉藤三長，都鳥顕司，細矢雅弘（東芝）

Development of Organic Photovoltaic Modules for Energy Harvesting Applications

Takeshi Gotanda, Haruhi Oooka, Hideyuki Nakao, Taro Asakura, hyangmi Jung, Shigehiko Mori, Atsuko Iida, Akihiro1 Matsui, Naomi Shida, Rumiko Hayase, Yoshihiko Nakano, Mitsunaga Saito, Kenji Todori and Masahiro Hosoya
(Toshiba)

１．目的

有機薄膜太陽電池（OPV）は印刷法で作製できることから、低コストの太陽電池として期待されている。軽量かつフレキシブルな太陽電池も容易に作製できることから、従来では困難だった場所に設置できる。

本研究は１ｃｍ角セルや３０ｃｍ角モジュールのような広い発電面積において優れた変換効率を得た結果と、室内光源に対する特性やエネルギーハーベスティングへの応用について報告する。(1)

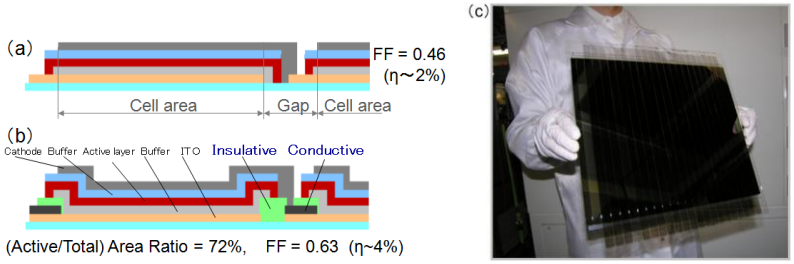


Fig. 1 Module structures (a) Conventional structure (b) High FF structure (c) Photograph of module (300 mm x 300 mm)

２．モジュール開発

ｐ型材料として長波長吸収性に優れた縮環構造を有する独自合成のドナーーアクセプター型ポリマーを用い、ｎ型材料には高純度のＰＣ$_{70}$ＢＭを採用することで、高いＶｏｃ，Ｊｓｃ，及びＦＦを実現した。バッファー層には金属酸化物を使用して逆構成化した（電子をＩＴＯから、正孔を背面電極から取り出した)。このことは耐久性ももたらした。モジュール構造は最大変換効率が得られるようにセル幅とギャップ幅を最適化すると共に絶縁層を最適配置してリーク電流を抑制した（Fig. 1)。活性層は独自のメニスカス塗布法によりナノスケールの薄膜を均一に形成した（Fig. 2)。ストライプパターンは分割アプリケータを用いることで塗布でき、高い塗布精度によって広い開口率を得た。

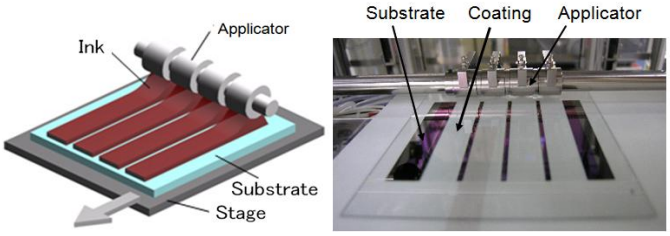


Fig. 2 Overview of module fabrication using meniscus coating method.

３．変換効率と室内光特性

産業技術総合研究所による精密測定の結果、１ｃｍ角セルで変換効率１１．０%、５ｃｍ角ミニモジュールで変換効率９．５%、発電面積が８０２ｃｍ^{2}のモジュールで変換効率８．７%を達成した。これらの結果は最新のSolar cell efficiency tables (ver.45)に同時に掲載されている。(2) さらにFig. 3 に示したように有機薄膜太陽電池を搭載した電子棚札を試作した。OPV は可視光領域に高い感度を有するため、室内光源で発電した電力のみで電子棚札を動作させることができた。有機薄膜太陽電池は屋内で使用する分散電源電子機器の電池レス化に最適であった。

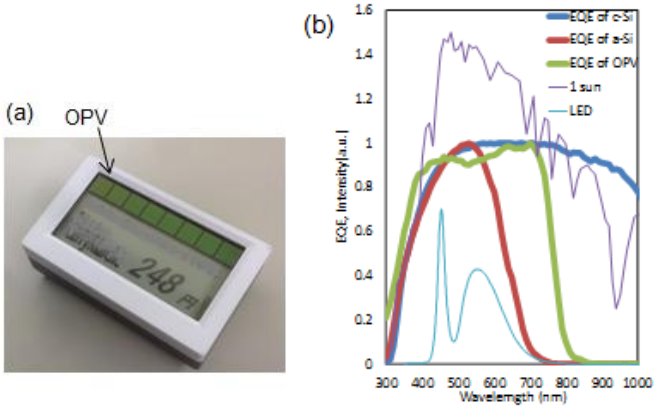


Fig. 2 Electronic shelf label incorporating organic photovoltaic module. (a) Photograph of electronic shelf label. (b) Spectra of common light sources and the spectral sensitivity of OPV, c-Si and p-Si.

謝辞　本研究はNEDO「有機薄膜太陽電池モジュール創製に関する研究開発」の委託を受けて実施した。

(1) R. Steim, T. Ameri, P. Schilinsky, C. Waldauf, G. Dennler, M. Scharber, C. J. Brabec, Solar Energy Materials & Cells 95, 3256(2011)
(2) M. A. Green, K. Emery, Y, Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, Prog. Photovolt:Res. Appl. 23, 1(2015)

1F21

TNO 透明導電膜の導入による色素増感太陽電池の作用極界面抵抗低減と高効率化

（静岡大院工，神奈川技術アカデミー*，東北大 WPI-AIMR**，東大理院***）
○遠藤 剛志・奥谷 昌之・岩城 諒・竹村 秀一郎・岡崎 壮平*・坂井 延寿*・山田 直臣*・中尾 祥一郎*・
一杉 太郎**・長谷川 哲也***

Reduction of TiO_2/TCO interface resistance for dye-sensitized solar cell with TNO transparent conductive film
Takeshi Endo,[1] Masayuki Okuya,[1] Ryo Iwaki,[1] Shuichiro Takemura,[1] Souhei Okazaki,[2] Enju Sakai,[2] Naoomi Yamada,[2] Shoichiro Nakao,[2] Taro Hitosugi,[3] and Tetsuya Hasegawa[4] (Shizuoka Univ.,[1] KAST,[2] Tohoku University,[3] Tokyo Univ.[4])

１．目的

色素増感太陽電池（DSSC）では、透明導電膜に F ドープ SnO_2（FTO）を用いるのが一般的であるが、本研究では Nb ドープ TiO_2（TNO）を導入した。TNO 透明導電膜の導入により、従来の多孔質 TiO_2 層／FTO ヘテロ接合（FTO セル）に対し、多孔質 TiO_2 層／TNO ホモ接合（TNO セル）が形成され、これによる界面抵抗の低減により太陽電池特性の向上が期待できる。本研究では、多孔質 TiO_2 層／TNO の界面抵抗の最適化によるセルの高効率化について報告する。

２．実験

マグネトロンスパッタ法によりガラス基板上に TNO 膜を作成した。さらにこの膜に対し、水素雰囲気下で 500 °C、2 時間還元アニールを行い、TNO を低抵抗化した。次に、この TNO 導電膜に緻密な TiO_2 のバッファー層、多孔質 TiO_2 層を順に SPD 法で積層した。さらに、この電極を Al-sec-butoxide 溶液（アルミナコーティング）、または、$Mg(OAc)_2$ 溶液（マグネシアコーティング）に浸漬・乾燥後、水素雰囲気下で 500 °C、30 分の再アニールをした。最後に、この電極に N719 色素を吸着させて作用極とした。DSSC は、作用極と白金電極で I^-/I_3^- 電解液を挟んで完成させた。

３．結果および考察

本研究では、TNO のシート抵抗を 35 Ω／sq 以下にすることが困難であったため、参照用 FTO のシート抵抗を TNO と同程度に調整し、これを利用した DSSC により比較実験を行った。電気化学インピーダンス測定の結果、多孔質 TiO_2 層／透明導電膜の界面抵抗を示す ω_1 は、TNO セルの方が FTO セルのそれに比べ低減されており、この界面における電荷輸送は、TNO セルの方が有利であることが確認された。*I-V* 測定の結果、電荷輸送特性の向上により、アルミナコーティングを施した TNO セルの I_{SC} の大幅な上昇が見られ、変換効率は 5 %を超えたが、シート抵抗が 10~15 Ω/sq の従来型の FTO セルの変換効率に及ばなかった。

以上より、TNO 膜のシート抵抗を FTO 膜と同程度（~10 Ω/sq）まで低下させることで、さらなる変換効率の向上が期待される。

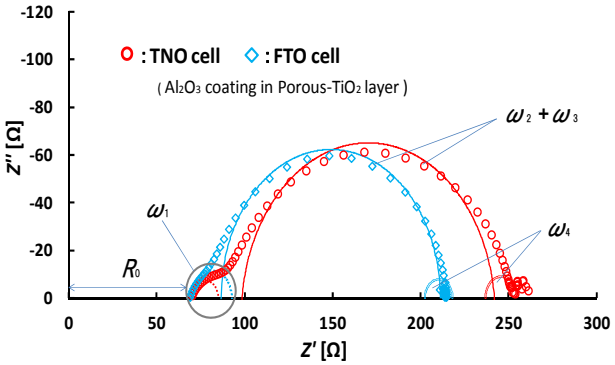


Fig. 1 Electrochemical impedance of DSSC with TNO or FTO.

Table 1 Photovoltaic parameters of DSSCs with TNO or FTO.

TCO film	TNO	TNO	FTO
Coating	Al_2O_3	MgO	Al_2O_3
Isc [mA/cm^2]	14.15	8.40	9.43
Voc [V]	0.62	0.72	0.60
FF [－]	0.58	0.63	0.57
η [%]	5.02	3.72	3.27

1F22

酸化チタン結晶面特性を用いる色素増感系での電子移動制御

○橿渕耕平[1], 米谷真人[1], 望月大[2], 鈴木榮一[1], 和田雄二[1] (東工大[1], 信州大[2])

Controlling the Electron Transfer Process of the Dye-Sensitized System by using the Properties of Titanium Oxide Crystal Facet

Kohei. Kashibuchi[1], Masato Maitani[1], Dai Mochizuki[2], Eiichi Suzuki[1], Yuji Wada[1] (Tokyo Inst. Tech.[1] Shinshu Univ.[2])

１．目的

色素増感太陽電池（DSSC）[1] は次世代の光電変換技術の一つとして注目を集めているが、実用化に向けてはさらなる変換効率の向上が必要である。変換効率の向上には、現在十分に高効率な光電変換が達成されている可視光領域に加え、近赤外領域での光吸収を可能とする色素を導入し、この波長領域での高効率な光電変換が必要とされている。この近赤外領域を吸収する色素では LUMO が必然的に低下することにより、色素 LUMO-半導体伝導帯下端間のエネルギーギャップが減少するため、色素―半導体間の電子移動（電子注入）特性が低下してしまうことが光電変換を妨げるひとつの原因となっている。

我々は DSSC の半導体電極として広く使用されるアナターゼ型 TiO_2 の結晶面に着目し、この近赤外領域での注入特性低下の問題を解決することを課題としている。従来のアナターゼ型 TiO_2 は、その表面の大部分を安定な{101}面に覆われた構造を持つが、合成時に特定の化学種を共存させることで高い表面エネルギーを持つ活性な{001}面や{010}面を多く露出した構造が得られることが近年報告されている[2, 3, 4]。さらには、これらの活性な TiO_2 結晶面は色素からの電子注入特性が従来の安定な{101}面よりも高いという理論計算の報告もなされている[5]。

本研究では、この活性な結晶面の 1 つである{010}面の比率を制御した TiO_2 ナノ粒子の合成を行い、モデル増感色素を含む溶液中で TiO_2 粒子を分散させ、光励起した色素から TiO_2 への電子注入速度に対する、活性結晶面である{010}面の効果を明らかにする。さらに、これらの TiO_2 ナノ粒子と近赤外吸収色素を DSSCs に導入し、結晶面による電子注入特性の向上を試みた。

２．実験

既報[4]を参考にし TiO_2 ナノ粒子の水熱合成過程に界面活性剤（オレイン酸、オレイルアミン）を添加することで、表面に露出する{010}面の比率を制御した。次に、増感色素としてアントラセンを用い、増感色素に TiO_2 を分散させて溶液を作製し、色素から TiO_2 への電子注入速度を蛍光消光特性の Stern-Volmer 解析により算出し[5]、電子注入速度に対する{010}面の効果を明らかにした。さらにこの TiO_2 をペースト化し、塗布、焼成することで多孔質薄膜を得、TiO_2 結晶面がデバイスの電流-電圧特性に及ぼす影響について議論する。

３．結果および考察

露出表面を制御した TiO_2 ナノ粒子合成により{010}面比率の異なる 3 種類のアナターゼ型 TiO_2 ナノ粒子を得た。SEM 像から粒径分布を見積もり、表面に露出する{010}面の全体に占める割合をそれぞれ算出した。

アントラセンの蛍光消光特性より、蛍光強度の変化を TiO_2 濃度に対してプロットし、Stern-Volmer 解析を適用した結果、{010}面は従来の{101}面よりも色素からの電子注入速度が大きいことがわかった。さらに、近赤外光を吸収する有機色素を導入した DSSC において、{010}面を有する TiO_2 によって市販の TiO_2 ペーストを使用した場合を上回る変換効率を得ることができた。

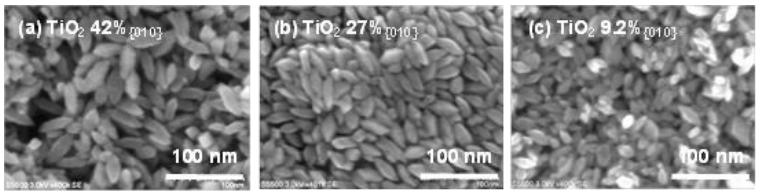


Figure (left). SEM images of TiO_2 nanoparticles with {010} facet.

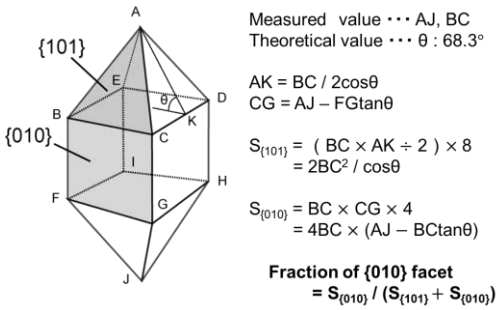


Figure (right). The method of calculating the fraction of {010} facet

(1) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991,** *335*, 737-740.
(2) Lu, G. Q. *et al*., *Nature* **2008**, *453*, 638-642.
(3) Wu, B. *et al., J. AM. CHEM. SOC.* **2008***, 130, 17563–17567*
(4) Dinh, C. T. *et al*., *Can. J. Chem. Eng. ,* **2012**, *90*, 8-17.
(5) Martsinovich, N. *et al*. , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 13392–13401.
(6) Maitani, MM *et al., J. Phys. Chem. Lett.,* **2011**, *2*, 2655–2659

1F23

色素増感半導体ナノ微粒子膜のベイポクロミック挙動と電子注入過程に及ぼす効果

石崎 良太，○加藤 隆二　（日大・工）

Vapochromic effect of electron injection processes in dye-sensitized nanocrystalline films
Ryota Ishizaki, Ryuzi Katoh (Nihon Univ.)

１．目的

色素増感太陽電池において，電子注入過程は最も重要な素反応である．この過程の詳細を検討するため，過渡吸収分光が広く用いられており，我々も電子注入効率に注目して系統的な検討を行ってきた[1]．これまで，電子注入過程が電解液の有無など環境で大きく変化することが指摘されており，電子注入過程における環境効果を系統的に検討する必要があると考えている．今回，大気中の水分の有無によって吸収スペクトルの変化が起こること（ベイポクロミズム）を見出し，さらに電子注入過程に対する影響を検討した．

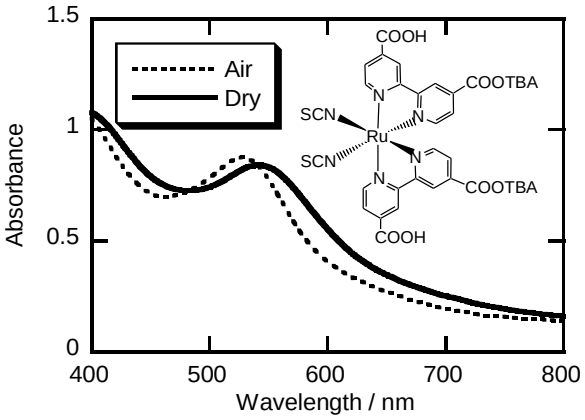


Fig.1 N719/TiO_2 の吸収スペクトルのベイポクロミック挙動

２．　実験

N719 色素を吸着させた酸化チタンナノ微粒子膜(N719/TiO_2)を試料に用いた．各種測定は大気中の湿度(40%)の下と，モレキュラーシーブを封入した透明セル中での乾燥状態の下での条件下で行った．

３．結果

Fig. 1 に N719 / TiO_2 の吸収スペクトルを大気中と乾燥空気中で測定した結果を示す．乾燥することによって吸収スペクトルが長波長シフトしており，明らかにベイポクロミズムを示していることがわかる．湿度変化に対する応答速度を調べるために，試料に乾燥アルゴンガスを吹き付けて吸収強度の時間変化を計測した．その結果，1 秒以内で変化が始まる速い応答性を示すことが分かった．N719 以外の色素においてもベイポクロミズム現象の有無を検討したところ，Z907 や MK-2 など色素増感太陽電池に用いられている多くの色素である程度の色変化を観測することができた．

電子注入過程に及ぼす湿度の影響を調べるために，過渡吸収計測を行った(Fig. 2)．励起波長は 532 nm であり，観測波長は 1100-1600 nm の近赤外波長域とした．この近赤外波長域では酸化チタン中の電子による吸収のみ観測されることが分かっている．つまり，信号強度は電子注入効率の相対的な変化に対応し，減衰速度は再結合速度に対応する．図から明らかなように試料を乾燥させることで信号は小さくなり，減衰は速くなっていることがわかる．

ここで示したように N719 / TiO_2 の太陽電池としての機能発現機構は周りの湿度によって大きく影響を受けることがわかった．現在，吸着した水分子が分子の会合状態を制御するために生じる現象であると考えて解析を進めている．

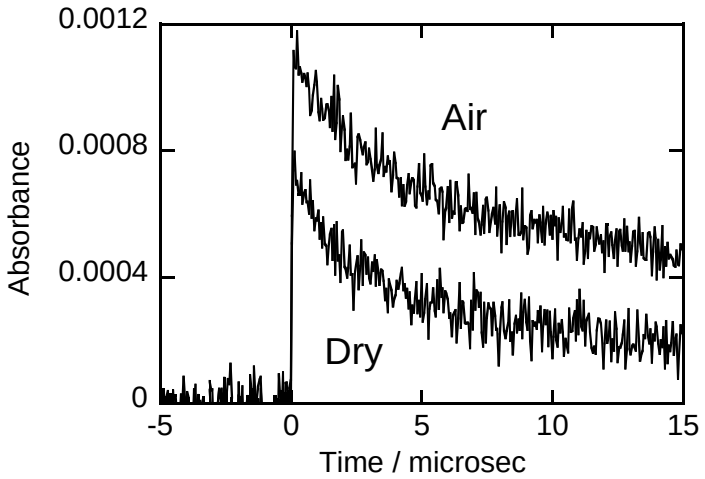


Fig. 2　近赤外過渡吸収信号の湿度効果

参考文献　[1] Katoh and Furube, J. Photochem. Photobiol. C Photochemistry Reviews 20 (2014) 1-16.

1F24

臭素ヨウ素混合電解液を用いた色素増感太陽電池

○粟井文康，新井永範，内田　聡，久保貴哉，瀬川浩司（東大大学）

Dye-sensitized Solar Cells Using Mixed-halide Electrolyte of I^-/I_3^- and Br^-/Br_3^-

Fumiyasu Awai, Yonbon Arai, Satoshi Uchida, Takaya Kubo, and Hiroshi Segawa (The University of Tokyo)

１．目的

色素増感太陽電池(DSSC)の効率向上において、電解液の調整による高電圧化は有効な手段の一つである。これまで、コバルト錯体やフェロセンなどをレドックスとして用い、化学修飾によって電位を制御する手法は多く行われてきたが、合成に手間がかかることや微調整が難しいことが課題であった。本研究では、臭素電解液とヨウ素電解液を任意の割合で混合することで電解液の特性を制御し、DSSC の光電変換特性へ与える影響について検討した。

２．実験

電解液はまず、ヨウ素電解液（0.7M DMPII, 25 mMI_2 in Acetonitrile）および臭素電解液（0.7M DMPIBr, 25 mM Br_2 in Acetonitrile）を作製し、これらを任意の割合で混合することで混合電解液を作製した。電解液の特性は UV-vis 吸収測定、DPV 測定、電気化学インピーダンス（EIS）測定により評価を行った。DSSC の増感色素には、既報 [1,2] に従って有機色素 L0 を合成し用いた。光電極は導電性ガラス基板（FTO）上にスクリーンプリント法によって作製した TiO_2 多孔質膜を色素溶液に浸漬することにより作成し、対極に Pt/ITO ガラスを用いてセルを構成した（電極面積 0.16 cm^2）。太陽電池特性は擬似太陽光下（AM1.5G, 100 mW/cm^2）で評価した。

３．結果および考察

混合電解液を用いて作製した DSSC の光電変換特性の各パラメータを電解液中の臭素電解液の割合に対してプロットしてまとめた（Fig.1）。ヨウ素電解液に対して臭素電解液を加えていくことで、割合の増加に伴って開放端電圧（V_{oc}）の増加が見られた。混合電解液の DPV 測定の結果から、これはレドックス電位のポジティブシフトに起因するものであると考えられる。短絡電流密度（J_{sc}）は臭素電解液の割合増加に伴って徐々に減少し、臭素電解液単体の場合は大幅な低下が見られた。少量でも I^-イオンが存在することにより、電解液による色素の還元が効率的に起こることが示唆される。EIS 測定の結果からは、臭素電解液の割合の増加に伴って、電解液の拡散抵抗および白金対極との電荷移動抵抗が増加する傾向が見られたが、臭素電解液単体の場合を除いてはフィルファクター（FF）に大きな変化はなかった。以上の結果、臭素ヨウ素混合電解液を用いることで、それぞれの電解液を単体で用いた場合よりも高い光電変換効率（PCE）が得られた。

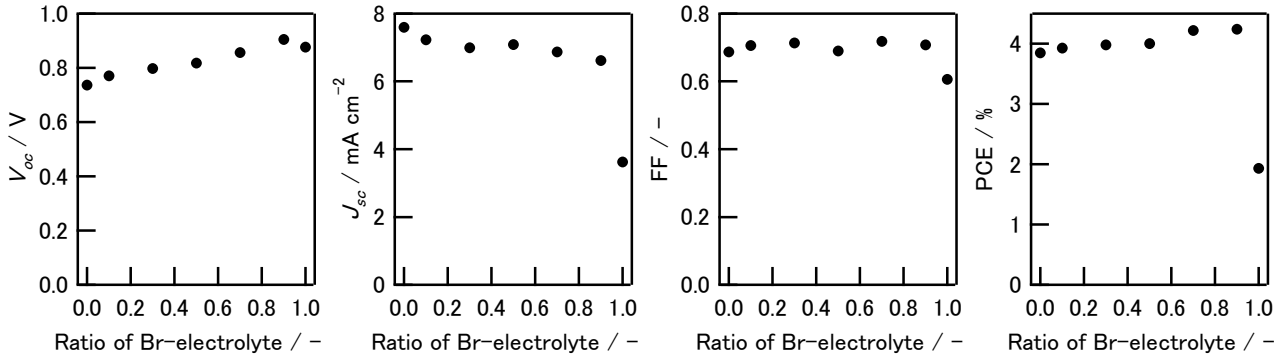


Fig. 1 Photovoltaic properties of DSSCs with different electrolytes plotted against the ratio of Br-based electrolyte.

(1) T. Kitamura, et al., *Chem. Mater.* **16**, 1806 (2004).　(2) D. P. Hagberg, et al., *J. Org. Chem.* **72**, 9550 (2007).

1F25

色素増感太陽電池における色素のドナー部位の構造と色素カチオンの還元速度との関係

○小川潤一[1]，甲村長利[2]，森　正悟[1]（信州大[1]，産総研[2]）

Relationship between the Structure of Dye Donor Moiety and the Reduction Kinetics of Dye Cation in Dye-Sensitized Solar Cells

Junichi Ogawa,[1] Nagatoshi Koumura,[2] and Shogo Mori[1] (Shinshu Univ.,[1] AIST[2])

１．目的

色素増感太陽電池に光が照射されると色素から半導体電極へ電子が注入され色素カチオンが生じる．高い電荷分離効率を得るために，色素カチオンは電解液中の電子供与体によって速やかに還元される必要がある．色素増感太陽電池の開放電圧は半導体電極のフェルミ準位とレドックス対のレドックス電位との差から決まる．よってレドックス対のレドックス電位がより正側に位置するほど高い開放電圧が期待できる．一方でより正側のレドックス電位を持つ場合，色素の HOMO 準位とレドックス電位との間のエネルギー差は小さくなり還元速度は低下する．すると半導体電極へ注入された電子との再結合によって色素カチオンが還元される割合が増える．しかしながら色素カチオンの還元に要求されるレドックス電位と色素の HOMO 準位との間のエネルギー差は，色素の基本骨格やレドックス対の種類によって異なるためにエネルギー差以外の因子が色素カチオンの還元速度に影響を与えると考えられる．本研究では，色素の HOMO 軌道を主に担うドナー部構造の違いが色素カチオンの還元速度に与える影響について考察し，高い開放電圧が期待できる色素の構造について検討した．

２．実験

FTO ガラス上にエタノールで希釈した酸化チタンペースト（PST-18NR, Dyesol）を焼成し，約 2 μm の膜厚の多孔質電極を作製した．この多孔質電極を約 0.2 mM の色素溶液に一晩浸漬することで光電極を作製した．対極には白金スパッタ処理を行った FTO ガラスを用い光電極と熱可塑性樹脂を用いて熱圧着した．２つの電極の間に対極側の孔から電解液を注入し封止した．増感色素としてカルバゾール系色素（HOMO = 1.1 V vs NHE），トリフェニルアミン系色素（HOMO = 1.0 V vs NHE）クマリン系色素（HOMO = 0.85 V vs NHE）をそれぞれ用いた．電解液組成は，色素カチオンの電解液中の I^-による還元速度を測定するために 0.3 M LiI, 0.05 M I_2 and 0.6 M tBP in acetonitrile を，酸化チタンに色素から注入された電子との再結合を測定するためにレドックス対を含まない電解液 0.3 M $LiClO_4$ and 0.6 M tBP in acetonitrile をそれぞれ用いた．色素カチオンの還元速度の測定には過渡吸収測定法を用いた。パルスレーザー（波長 532 nm，FWHM = 7ns）をセルに照射し色素から酸化チタンへ電子を注入させ，色素カチオンを生成した．色素カチオンの還元速度は色素カチオンが吸収する連続光（波長 785 nm）のセルに対する透過光強度の時間変化から見積もった．透過光強度はフォトディテクターを用いて検出され，アンプで増幅された後にオシロスコープで記録した．

３．結果および考察

Fig. 1 に電解液中の I^-による色素カチオンの還元速度を測定した結果を示す．還元速度はクマリン系色素，カルバゾール系色素，トリフェニルアミン系色素の順に速くなった．一方レドックス電位とのエネルギー差はクマリン系色素，トリフェニルアミン系色素，カルバゾール系色素の順に大きい．よってこれら色素の色素カチオンの還元速度とエネルギー差との間に相関は見られなかった．色素の HOMO 軌道と I^-との間の接触可能面積の違いから還元速度の違いを考察すると，トリフェニルアミンの立体的に展開された構造によって大きな接触可能面積が得られたことで，速い還元速度を示したと考えられる．一方でクマリン，カルバゾールは平面構造をとっており酸化チタンへの吸着に伴い，隣り合う色素同士で HOMO 軌道が覆われアクセプター部まで広がる HOMO 軌道への I^-の接近が阻害され，コバルト錯体の色素への衝突確率が低下し還元速度が遅くなったと示唆された．

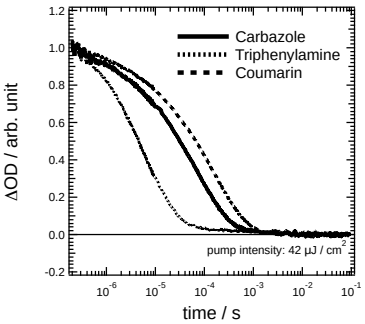


Fig. 1. Transient absorption kinetics of dye-sensitized solar cells using sensitizing dye MK-1, MK-88 or MK31. Vertical axis indicates amount of dye cation.

1F26

トリフェニルアミン系有機色素を用いた色素増感太陽電池の高効率化

○村上拓郎[1]，甲村長利[1]，舩木　敬[1]，木村　睦[2]，森　正悟[2]（産総研[1]，信州大[2]）

Performance enhancement of the dye-sensitized Solar cells with triphenylamine derivative donor dye

Takurou N. Murakami,[1] Nagatoshi Koumura,[1] Takashi Funaki,[1] Mutsumi Kimura,[1] and Shogo Mori[2] (Advanced Industrial Science and Technology (AIST)[1], Shinshu Univ.[2])

１．目的

色素増感太陽電池（DSSC）において、従来のヨウ素系電解液よりレドックスポテンシャルが正にシフトするコバルト錯体レドックス（Co-redox）電解液を使用することで、高い開放電圧の獲得による高効率化が報告されるようになった。一方、Co-redox を使用した場合、色素から酸化チタンに注入された電子が集電前に電解液を還元し消費される電荷再結合反応により性能低下を起こす例も多く、再結合の差は色素構造に大きく依存することがわかっている。我々はこれまで再結合を抑制し得る色素構造について探索し、ドナー部位の立体障害が有効であること、さらにフェニル基の立体障害が効果的に再結合を抑制することを見出した。[1,2] 本研究では再結合抑制効果を向上させ、高効率化させることを目的とし、トリフェニルアミンドナー色素（MK-89）を基本構造として、4-ヘキシルオキシフェニル基をトリフェニルアミンのフェニル基に付加させた 1 付加体およびを２付加体をを開発しそれぞれ MK-136、MK-123 とした（図１）。これらの色素を用いて DSSC を作製し、光電変換特性、および電子寿命から色素構造と太陽電池性能および、再結合抑制効果の関係について調べた。

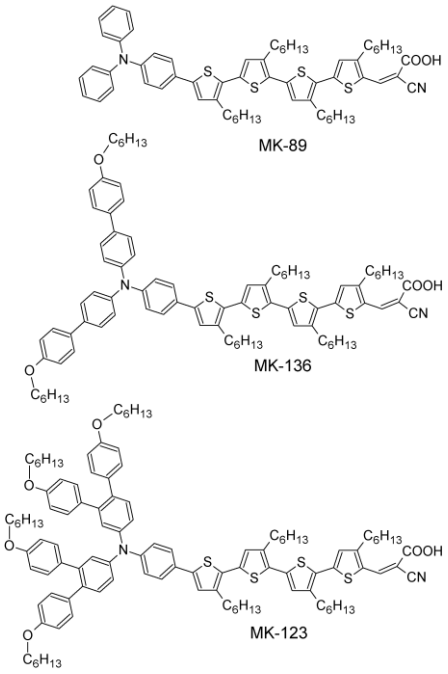


図１．MK-89, MK-136, MK-123 の色素構造

２．実験

F:SnO_2 コートガラス（FTO ガラス）上に酸化チタンペーストを塗布、焼結し多孔質半導体電極を作製した。各種色素は 0.3 mM のトルエン溶液を色素吸着溶液とし、半導体電極を色素溶液に 18 時間浸漬させ色素増感光電極を作製した。電解液はコバルトテトラビピリジル錯体テトラシアノボレートをレドックス対とし、0.3 M 2 価錯体および、0.03 M　3 価錯体、 0.1M 過塩素酸リチウム、0.5 M　4-*tert*-butylpyridine の組成にてアセトニトリル溶液を調整した。対極は白金触媒担持 FTO ガラスを用い、ポリマースペーサーを介して両電極を張り合わせ、間に電解液を注入しセル作製した。

３．結果および考察

各種色素を用いた色素増感太陽電池の I-V 特性では MK-89 と比較して MK-136 の開放電圧が向上し、光電変換効率も向上した。これは４－ヘキシルオキシフェニル基の立体障害による再結合抑制効果と考えられる。一方、より大きな立体障害を持つ MK-123 では電流および電圧が低下した。また MK-123 の電子寿命は MK-89 と同程度であり、MK-136 よりも短いことがわかった。すなわち MK-123 は MK-136 よりも大きなドナーサイズであるが、再結合抑制効果は MK-136 よりも少ない。さらに色素吸着量を測定したところ MK-123 は他の色素と比較して最も少なく、MK-89 の 65%であることがわかった。したがって、MK-123 は色素吸着量が少なく酸化チタン表面の被覆率低下により再結合抑制効果が低下したと考えられる。

(1) T.N. Murakami, N. Koumura, T. Uchiyama, Y. Uemura, K. Obuchi, N. Masaki, M. Kimura, S. Mori, *J. Mat. Chem. A*, 1, 792-798 (2013)
(2) T.N. Murakami, N. Koumura, M. Kimura, S. Mori, *Langmuir*, 30, 2274−2279 (2014)

1F27

多孔質電極を設けた QCM チップを用いた色素吸着実験の解析

○廣谷太佑[1]，尾込裕平[1]，藤川直耕[1]，井上満美子[2]，堀内　保[2]，八代　徹[2]，早瀬修二[1]
（九工大院生命体工[1]，㈱リコーリコー技術研究所[2]）

Study of dye adsorption behavior on porous oxide semiconductor layer using Quartz Crystal Microbalance method

Daisuke Hirotani[1], Yuhei Ogomi[1], Naotaka Fujikawa[1], Mamiko Inoue[2], Tamotsu Horiuchi[2], Toru Yashiro[2], Shuzi Hayase[1] (Kyushu Inst. Tech.[1], Ricoh co. Ltd.[2])

１．目的

近年, 色素を用いた様々な電子デバイスの開発が盛んにおこなわれている. いずれのデバイスにおいても，一般に色素の吸着層として酸化物半導体が使用され，その多くは多孔質膜である．酸化物半導体膜表面への色素の吸着挙動を明らかにすることはデバイスの性能や再現性の向上に不可欠である．例えば，色素増感型太陽電池に用いられる Zn-Porphyrin は TiO_2 に電子が移動する時，色素の吸着状態が大きく関与しているという報告がある[1]．このように，これまで，Quartz crystal microbalance (QCM)センサを用いた色素吸着挙動の解析が行われてきたが，多くの報告では酸化物半導体層に緻密膜を用いており，上記に述べたような多孔質膜での測定が困難であることがわかる[2]．この要因として，QCM センサに用いられる石英の共振周波数が高温焼成によって安定して得られなかったことが報告されている．そこで，本研究では安定した共振周波数が得られる酸化物半導体多孔質膜を製膜した QCM センサチップの作製、さらにこの QCM センサチップを用いて色素の吸着挙動観察をおこなうことを目的とした.

２．実験

本実験では、測定装置として QCM-D(メイワフォーシス社製)、QCM センサチップは Au 電極、共振周波数 5MHz、φ14mm のものを用いた。まず、QCM センサチップの表面に酸化物半導体（TiO_2，SnO_2）多孔質膜を製膜し、QCM-D で溶媒を 30 分間流入して共振周波数の変化を観察することで、QCM センサチップの安定性を確認した。さらにこれらの QCM センサチップを用いて、色素の吸着挙動を確認した。QCM センサチップ表面に、0.4wt%色素溶液を流速 1.5 μL/sec で流入し、吸着飽和に達した後、溶媒でリンスをおこなった。このときの共振周波数の変化をモニターし、Sauerbrey の式(式 1)から吸着量を算出した。

$$\Delta F = -\frac{2 \times F_0^2}{A\sqrt{\mu \times \rho}} \Delta m \quad \cdots \text{(式 1)}$$

３．結果および考察

今回作製した TiO_2, SnO_2 の多孔質膜を製膜し、これらの QCM センサチップの安定性を確認することができた。これらの QCM センサチップを用いた色素吸着挙動観察の結果を図 1 に示す。TiO_2 表面、SnO_2 表面において、色素溶液流入時間増加にともない、QCM センサチップ表面への色素吸着量が増大していることを確認できた。さらに溶媒でのリンスにより色素吸着量減少が見られ、これは物理的な吸着をしている色素の洗浄を示している。これらの結果は、f 値と同時に得られる D 値粘弾性解析により、吸着挙動を詳細に理解することができると考えられる。

本実験より、酸化物半導体の多孔質膜表面への色素吸着挙動を推測する手法を確立した。これまでの緻密膜での色素吸着挙動評価と比較して、デバイスにより近い環境での評価が可能になる。

同様にして、他の酸化物半導体種を用いた吸着挙動も評価をおこなった。結果は当日発表で報告をする。

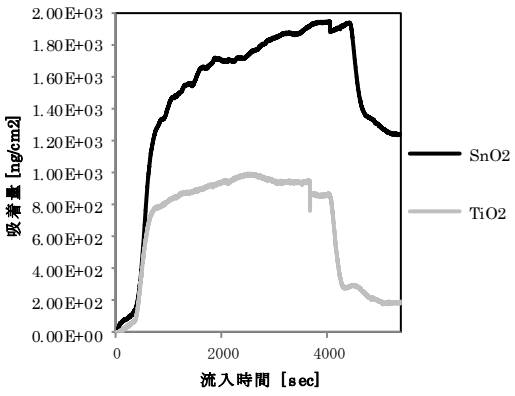


図 1 TiO_2 及び SnO_2 表面への色素吸着挙動

(1) H.Imahori, et al., *J.Phys.Chem.A*, **115**, 3679-3690 (2011)
(2) H.A.Harms, et al., *Phys Chem. Chem. Phys.*, **14**, 9037-9040 (2012)

1F28

水晶振動子マイクロバランス(QCM)法による エレクトロクロミック(EC)色素吸着挙動推測と EC デバイス開発への応用

○井上 満美子[1] 堀内保[1] 匂坂俊也[1] 八代徹[1] 廣谷太佑[2] 早瀬修二[2]
（リコー リコー技術研究所[1], 九州工業大学大学院 生命体工[2]）

Measurement of adsorption behaviors of electrochromic dyes using Quarts Crystal Microbalance method for EC device application

Mamiko Inoue[1], Tamotsu Horiuchi[1], Toshiya Sagisaka[1], Tohru Yashiro[1], Daisuke Hirotani[2], Shuzi Hayase[2]
(Ricoh co. Ltd.[1], Kyushu Inst., Tech.[2])

１．目的

エレクトロクロミズムとは、電気化学反応により光吸収波長域が変化する現象である。このような特徴をもつEC色素のひとつとしてビオロゲンが知られている(図 1)。我々は、EC 色素の色彩変化を利用した様々なデバイスとして、調光デバイスや電子ペーパーの開発をおこなっている。デバイスに求められる性能のひとつとして、視認性の向上、即ちコントラストの増大が挙げられる。金属酸化物多孔質電極表面に、吸着基を介して EC 色素を固定化することを特徴とするこれらのデバイスにおいて、EC 色素の吸着量、吸着挙動に関する知見が特性向上に不可欠である。そこで、色素吸着において最適な分子設計やデバイス特性向上への指針を見出すことを目的とし、水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を用いて、EC 色素の吸着基構造、および金属酸化物種における色素吸着量の差異を評価した。

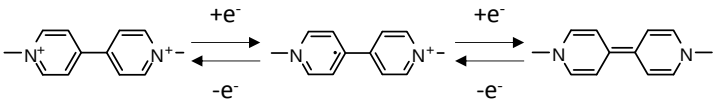


図１．ビオロゲンのエレクトロクロミック反応

２．実験

以下の 2 点の項目について、QCM 法を用いた吸着量の見積もりを行った。

①EC 色素の吸着基の違い(EC 色素 A(n=3), B(n=8))

②金属酸化物種の違い(TiO_2, SnO_2)

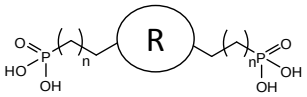


図２．①EC 色素の吸着基構造

QCM 測定には、金属酸化物ナノ粒子２種をそれぞれ製膜した QCM 発振子を用いた。評価基板表面上に EC 色素溶液を流速 1.5μL/sec で流し吸着処理を行った。この過程における周波数の変化から EC 色素の吸着量を評価した。

３．結果および考察

今回の QCM 法による EC 色素吸着量測定では、開発デバイスと同様の金属酸化物ナノ粒子を用いることができ、デバイス電極表面と同様の環境で測定をすることができた。

実験①に関して、表１に示すように、EC 色素の吸着基構造の分子構造上のわずかな違いにより、TiO_2 表面への吸着挙動が大きく異なることが明らかとなった。EC 色素１分子当たりの占有面積を算出したところ、色素 A と色素 B の間には 10 倍程度の差があることから、表面吸着の配列構造が異なることが示唆された。

実験②では、金属酸化物種の違いによる EC 色素 A の吸着量の違いを確認したが、EC 色素１分子当たりの占有面積は、TiO_2 表面と SnO_2 表面の間ではわずかな差であることがわかった。今後、QCM 測定から得られる粘弾性や膜厚のデータ解析により、得られた吸着挙動に関する知見が、材料設計とデバイス開発への重要な情報となると考えられる。

表１．①TiO_2 表面への EC 色素 A, B １分子当たりの占有面積

EC 色素	色素 A	色素 B
１分子あたりの面積[nm^2]	**1.69**	**16.14**

表２．②TiO_2, SnO_2 表面への EC 色素 A １分子当たりの占有面積

金属酸化物ナノ粒子	TiO_2	SnO_2
１分子あたりの面積[nm^2]	**1.69**	**2.05**

今回の QCM 測定結果と開発デバイス特性との相関関係の評価の詳細は当日発表で報告する。

1F29

4 位に様々な置換基を導入したターピリジン配位子を有する新規ルテニウム錯体色素の合成とこれを用いた色素増感太陽電池

○小澤弘宜，杉浦崇仁，福島　慶，荒川裕則（東理大工）

Ruthenium Sensitizers with a Terpyridine Ligand Having Various Substituents at the 4 Position for Dye-Sensitized Solar Cells

Hironobu Ozawa, Takahito Sugiura, Kei Fukushima and Hironori Arakawa (Tokyo University of Science)

１．目的

我々は、4 位に 2-ヘキシルチオフェンを導入したターピリジン配位子を有するルテニウム錯体色素(**TUS-38**、Fig. 1)が、10.6%という比較的高い光電変換効率を示すことを最近報告した[1]。**TUS-38** を用いた DSC では、Black dye を用いた DSC と比べてより大きな光電流が得られる一方、電圧が低く、その結果、変換効率がやや低いということが明らかとなっている。また、**TUS-38** を用いた DSC においては、チタニア光電極中における電子寿命が Black dye を用い DSC と比べて著しく短いことも明らかとなっている[1]。本研究ではより高性能なルテニウム錯体色素の開発を目的とし、2-ヘキシルチオフェンの代わりに 4-*tert*-ブチルベンゼン、あるいは 2-*tert*-ブチルチオフェンをターピリジン配位子の 4 位に導入した新規ルテニウム錯体色素(**TUS-39**、**TUS-41**)の合成を行い、置換基の違いが太陽電池性能に及ぼす影響を詳しく検討した。

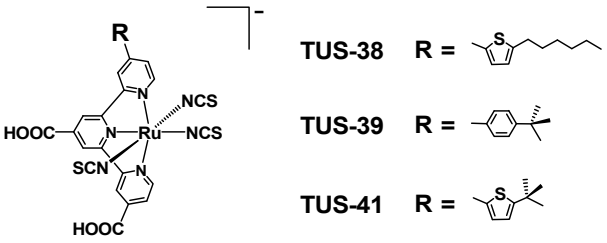


Fig. 1. Molecular structures of ruthenium sensitizers.

２．実験

新規ターピリジン配位子は、4-ブロモ-4', 4"-ジカルボキシターピリジンと 4-*tert*-ブチルフェニルボロン酸、あるいは 2-*tert*-ブチル-5-トリブチルスズチオフェンとのクロスカップリング反応により合成を行った。各色素の合成は、**TUS-38** の合成方法を参考にして行った。各色素を用いた DSC の太陽電池性能は、ソーラーシミュレーター(AM 1.5、100 mW/cm^2)照射下において評価した。

３．結果および考察

4-*tert*-ブチルベンゼンを置換基として持つ **TUS-39** は、2-ヘキシルチオフェンを持つ **TUS-38** と比べて、MLCT 吸収帯のモル吸光係数がやや小さく、そのピーク波長は 10~15 nm ほどブルーシフトしていることが分かった(Fig. 2)。2-*tert*-ブチルチオフェンを持つ **TUS-41** の吸収スペクトルは **TUS-38** とほぼ同じであった。一方、**TUS-39** と **TUS-41** の HOMO、LUMO のエネルギーレベルは **TUS-38** とほぼ同程度であった。**TUS-38**、**TUS-39**、**TUS-41** を用いた DSC の光電変換効率は、それぞれ 10.8%、9.4%、9.4%であり、Black dye を用いた DSC の 10.9%より低い値であったものの、いずれの色素を用いた DSC においても、Black dye よりも大きな光電流が得られた。**TUS-38** と比べて **TUS-39** と **TUS-41** の変換効率が低い理由は、**TUS-38** より色素吸着量がやや少ないため、また、チタニア光電極中における電子寿命が短いためであると考えられる。一方、**TUS-38** を用いた DSC において色素の吸着条件を検討したところ、Black dye を超える光電変換効率 11.2%を得ることに成功した。講演では、その詳細についても報告する予定である。

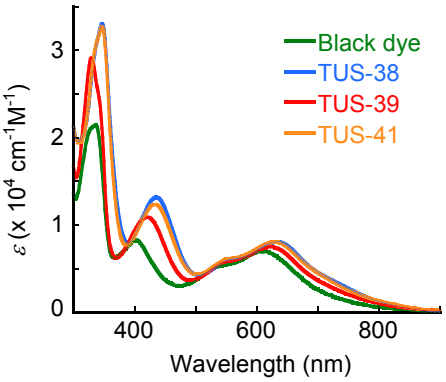


Fig. 2. Absorption spectra of ruthenium sensitizers in DMF.

(1) H. Ozawa, T. Kuroda, S. Harada and H. Arakawa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 4734-4739.

1F30

光反射層型対極による色素増感太陽電池の高性能化に関する研究

野澤剛也，茂木涼真，小澤弘宜，○荒川裕則（東理大）
Study on Efficiency Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell by Using Light-Scattering Counter Electrode
Gouya Nozawa, Ryouma Motegi, Hironobu Ozawa, and Hironori Arakawa (Tokyo Univ. of Sci.)

１．目的

色素増感太陽電池(DSC)の高性能化の方法として、光散乱 TiO_2 粒子（400nm 程度）を TiO_2 光電極の最上層に積層して光捕集効率（LHE）を向上させる方法がある。しかし、加圧法で作製するプラスチック基板 DSC の場合、TiO_2 ナノ粒子からなる薄膜光電極上に、TiO_2 大粒子からなる光反射層を加圧形成することは、TiO_2 層間で剥離が生じ困難であった。そこで、我々は光反射層を Pt/Ti 箔対極上に形成して DSC 内に光を閉じ込め、短絡電流密度 J_{SC} を増加させ DSC の性能の向上に成功している。今回、この新手法をガラス基板 DSC に応用して、更なる性能の向上を試みた。本研究では、Pt 対極上に形成した光反射層が、DSC の性能に及ぼす影響について検討を行った。

２．実験

多層構造の色素増感 TiO_2 光電極は既報に従い作製した。[1]色素は Black dye と D131 を共用した。電解液はアセトニトリル（AN）を溶媒として I_2 0.05 M , LiI 0.02 M , エチルメチルイミダゾリウムヨージド(EMImI) 0.6 M ,テトラヘプチルアンモニウムヨジド(THAI) 0.05 M, TBP 0.3 M を含む。光反射型対極の作製には、白色金属酸化物として粒径 400~450 nm の TiO_2、ZrO_2、SiO_2 などを用いた。TiO_2 ペーストには市販の TiO_2 ペーストを使用し、ZrO_2、SiO_2 ペーストは市販の ZrO_2 粉末，SiO_2 粉末と溶媒、バインダーを良く混合させて作製した。作製した白色酸化物ペーストをスクリーン印刷法で Pt/FTO 対極上に塗布し、乾燥後焼成した。DSC は、白色酸化物担持 Pt/FTO 対極と、Black dye と D131 を共増感させた TiO_2 光電極を重ね合わせ、両極間に電解液を入れて作製した。DSC の性能は、ソーラーシミュレータ（100 mW/cm^2, AM1.5）照射下で評価した。色素増感 TiO_2 光電極や白色酸化物担持 Pt/FTO 対極の物性評価には XRD、SEM、EIS 測定等を用いた。

３．結果および考察

TiO_2、ZrO_2、SiO_2 を担持した Pt 対極と厚さ約 40μm の多層構造 TiO_2 光電極を用いた DSC の性能を Table 1 に示す。厚さ 20μm 程度の薄膜多層構造 TiO_2 光電極を持つ DSC では、光散乱効果による顕著な Jsc の向上が観察されたが、この厚膜多層構造 TiO_2 光電極の場合、顕著な Jsc の向上は観察されなかった。しかし、*FF* の向上は観察された。また Pt 対極上の白色金属酸化物の種類により、*FF* に明確な違いが観察された。ZrO_2 粒子を塗布した Pt 対極で *FF* が最も高く、変換効率も 11.72%から 12.01%へと最高性能となった。Table 1 に示すように、Pt 対極/電解液界面の抵抗(R_1)は、ZrO_2<TiO_2<SiO_2<酸化物なし、となり、これは *FF* の傾向と良く対応した。Pt 対極/電解液界面の抵抗が白色金属酸化物の存在により減少し、これは Pt 対極上での I_3^-の還元反応速度が向上したものと推定される。白色酸化物担持 Pt 対極は DSC の高性能化に有利な方法であることを明らかにした。

Table 1. 白色酸化物 Pt 対極と多層構造 TiO_2 光電極を用いた DSC の性能

対極	J_{SC}[mA/cm^2]	V_{OC}[V]	*FF*[-]	η[%]	R_1[Ω]
Pt+ZrO_2	24.9	0.701	0.688	12.01	0.62
Pt+TiO_2	24.8	0.700	0.686	11.92	0.65
Pt+SiO_2	24.9	0.699	0.681	11.86	0.71
Pt	24.7	0.703	0.675	11.72	1.51

1) H.Arakawa *et al.*, *ChemPhysChem*., **15**, 1201(2014).

1F31

酸化チタン表面の Brønsted サイトと Lewis 酸サイトに選択的に吸着する増感色素を用いた共増感フレキシブル色素増感太陽電池

○柴山直之(D3[1],R[2] naoyuki.shibayama@toppan.co.jp)，小澤弘宜[1]，大山陽介[3]，荒川裕則[1]
(東京理科大[1]，凸版印刷㈱[2]，広島大[3])

The new cosensitization method using the Brønsted acid sites and Lewis acid sites of a TiO_2 photoelectrode for flexible dye sensitized solar cells

Naoyuki Shibayama,[1,2] Hironobu Ozawa,[1] Yousuke Ooyama,[3] and Hironori Arakawa[1]
(Tokyo Univ. of Sci.,[1] Toppan Printing Co., LTD.,[2] Hiroshima Univ.,[3])

１．目的

色素増感太陽電池(DSC)は TiO_2 上の Brønsted 酸サイト(Ti 上の水酸基)に対して、カルボキシル基を固定基として持つ増感色素を吸着させることで高い変換効率を実現した。さらに、変換効率を高める方法として、補色となる複数の増感色素を組み合わせた共増感 DSC が検討されており、構造が大きく異なる色素を組み合わせることで高性能化を達成している。一方で、増感色素の明確な選択指針は明らかになっていない。

ここで、ピリジル基を固定基に用いた有機色素(NI5 や YNI-2)は、従来のカルボキシル基とは異なるサイトである Lewis 酸サイト(電子対受容サイト)に吸着することが報告されている。[1)] カルボキシル基を持つ色素とピリジン基を持つ色素を組み合わせて用いることで、吸着サイトの競合を起こさないことが期待できる。本研究では、従来着目されていなかった TiO_2 表面の吸着サイトに着目し、Brønsted 酸サイトと Lewis 酸サイトに対してそれぞれ吸着する Black dye と NI5 または YNI-2 を用いることで、吸着サイト選択性を有する色素を組み合わせたフレキシブル DSC (F-DSC) を作製し、高性能化を試みた。[2,3)] 吸着サイトが異なる色素を利用することで、共増感 DSC の色素選択の指針として色素の吸着サイトが重要であることを検証した。

２．実験

TiO_2 光電極の作製方法は加圧プレス法を用いて作製した。[3)] 増感色素は Black dye を担持後、NI5 と YNI-2 を担持した。電解液には、0.05 M I_2, 0.1 M LiI, 0.6 M DMPImI, 0.3 M TBP を用いた。

３．結果および考察

ATR-IR スペクトルより、Black dye は TiO_2 表面の Brønsted 酸サイトに、NI5 または YNI-2 は Lewis 酸サイトにそれぞれ共吸着することが明らかになった。共吸着時において、Black dye の吸着量は変わらず、NI5 または YNI-2 が共吸着した。つまり、Black dye と NI5 または YNI-2 は吸着競合することなく、別々の吸着サイトに対して選択的に共吸着した。また、IPCE スペクトル測定の結果から、NI5 または YNI-2 を共増感させることで、Black dye に由来する IPCE 値に加え、NI5 または YNI-2 に由来する 450 nm 付近の IPCE 値が加算され、Black dye と NI5 または YNI-2 が、共に光電変換に寄与することを明らかにした。一方で、光電変換効率には Black dye と、NI5 または YNI-2 の吸着量比率が影響した。この影響を明らかにするために色素間の会合に関して界面抵抗解析等を用いて検討した結果、増感色素間の会合と TiO_2 表面の被覆率が変換効率に影響を与えることを見出した。以上の結果から、共増感法において増感色素の吸着サイトに着目することで、新たな増感色素の選択指針を提案すると共に、Black dye と NI5 を最適な比率で用いた結果、F-DSC において変換効率 8.3%を達成した。

Table 1. Solar cell performances of the cosensitized plastic-substrate DSCs with thick TiO_2 photoelectrodes

Dye	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF (–)	η (%)	Amount of Black dye (× 10^{-8} mol cm^{-2})	Amount of NI5 (× 10^{-8} mol cm^{-2})
Black dye	15.8	0.72	0.67	7.6	7.0	–
Black dye+NI5(30 min)	17.5	0.71	0.67	8.3	6.8	2.1

(1) Y. Ooyama, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed*., 2011, **50**, 7429.
(2) H. Arakawa, *et al.*, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 6398.
(3) H. Arakawa, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jan., in press.*

1F32

スクリーン印刷法を用いたフレキシブル色素増感太陽電池サブモジュールの作製

○柴山直之(D3[1],R[2] naoyuki.shibayama@toppan.co.jp)，小澤弘宜[1]，荒川裕則[1]
(東京理科大[1]，凸版印刷㈱[2])

Fabrication of flexible dye sensitized solar cell sub-modules using screen-printing method

Naoyuki Shibayama,[1,2] Hironobu Ozawa,[1] and Hironori Arakawa[1]
(Tokyo Univ. of Sci.,[1] Toppan Printing Co., LTD.,[2])

１．目的

基材にフィルムを用いるフレキシブル色素増感太陽電池(F-DSC)は、軽量・薄膜化が可能であり、用いる増感色素を選択することで目的とする色彩を得ることができ、弱光下で高い変換効率を得ることができるため、エネルギーハーベスト用の電源として注目されている。特に、F-DSC は基材にフィルムを用いるため、ロールツーロール等の工業的に安価な製造方法により作製が可能であり、製造コストの大幅な低減が期待できる。一方で、F-DSC サブモジュールを作製する際の課題として、光電極部（TiO_2 光電極および集電配線）の作製方法が確立されていないことが挙げられる。本研究では、ロールツーロール法に応用可能な F-DSC サブモジュール用光電極部の作製方法確立を目的として検討を行った。さらに、TiO_2 光電極の膜厚や集電配線に用いる Ag 配線の体積抵抗を検討し、高性能化を試みた。それらの結果について報告する。

２．実験

F-DSC サブモジュールの発電電極は、スクリーン印刷を用いて作製した。所定の形状を有する TiO_2 層を形成し、ロールプレス法により加圧処理を行うことで TiO_2 光電極を作製した。その後、TiO_2 光電極の周囲を Ag 配線と Ag 配線上に樹脂保護層を塗布し、硬化させることにより集電配線を配置することで、発電電極を作製した。対極には、Pt 付き Ti 箔を用いた。電解液には、電解液には、0.05 M I_2, 0.1 M LiI, 0.6 M DMPImI, 0.3 M TBP を用いた。

３．結果および考察

スクリーン印刷の際に、メッシュ版またはメタルマスク版を用いて形成した加圧前の TiO_2 層を Fig. 1 に示す。メッシュ版を用いて形成した TiO_2 層は、メッシュの痕跡から表面が荒れており、端部が盛り上がっていた。メタルマスク版を用いて形成した TiO_2 層は、表面が均一であった。これらの TiO_2 層をロールプレス法により加圧処理を行った結果、メッシュ版を用いて作製した TiO_2 層は端部より剥離が生じた。一方で、メタルマスク版を用いて作製した TiO_2 層は剥離なく、加圧することができた。そのため、ロールプレス処理時のためには、膜厚の均一が重要であることを明らかにした。

次に、集電配線に用いた Ag 配線の体積抵抗を変化させて測定した際の性能変化を Fig. 2 に示す。Ag 配線の体積抵抗を減少させることで、Jsc、Voc はほぼ変化することはなく、FF が上昇した。この結果、変換効率は FF に依存して上昇した。つまり、Ag 配線の体積抵抗率は FF に大きな影響を与えることを明らかにした。

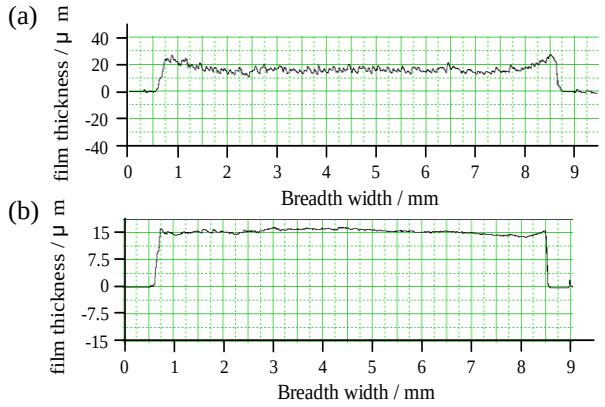


Fig. 1. Side-view of TiO_2 film fabricated by screen printing using (a) screen mesh plate and (b) metal mask plate.

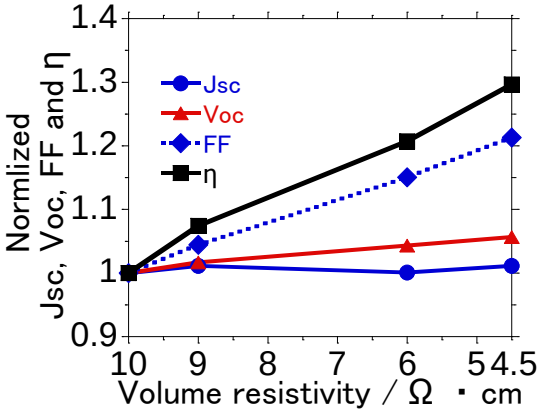


Fig. 2. Correlation between volume resistivity of Ag grid and Jsc, Voc, FF, η.

F　会　場

第　2　日

2F03-特2F11

2F03

ペロブスカイト太陽電池における Scaffold 結晶面の影響

○米谷真人[1]，竪山瑛人[1]，渡邉藍子[1]，佐藤広和[1]，望月大[2]，鈴木榮一[1]，和田雄二[1]（東工大[1]，信州大[2]）

Effects of Crystalline Facets of Scaffold on Characteristics of Perovskite Solar Cells
Masato Maitani,[1] Akito Tateyama,[1] Aiko Watanabe,[1] Hirokazu Sato,[1] Dai Mochizuki,[2] Eiichi Suzuki,[1] and Yuji Wada[1]
(Tokyo Inst. Technol.[1], Shinshu Univ.)

１．目的

低コストで高効率な次世代型太陽電池の一つとして，有機・無機ハイブリッド半導体である $CH_3NH_3PbI_3$ ペロブスカイト結晶を光吸収層として，酸化物半導体を Scaffold とする太陽電池が，20%を超える高い変換効率の固体系塗布型として注目されている[1, 2, 3]．ペロブスカイト太陽電池においてキャリア輸送経路，ペロブスカイト結晶核生成の基点，さらには最終的に形成されるペロブスカイト結晶のモルフォロジの鋳型となるメソポーラス酸化物半導体は，デバイス特性を決定する重要な因子と考えられる．本研究では，このメソポーラス酸化物半導体を形成する酸化物ナノ粒子の結晶面に着目し，酸化物表面に露出する結晶面方位が、ペロブスカイト結晶に対して与える影響、さらには、デバイス特性としての影響について明らかにすることを目的としている．

２．実験

酸化物半導体である Scaffold には，過去に多く用いられている酸化チタンおよび酸化亜鉛を対象として，ナノ粒子によるメソポーラスおよび単結晶基板によるプラナー構造 Scaffold を形成した．ナノ粒子においては，露出する結晶面の制御を行う目的で水熱合成過程へ種々の表面保護剤を添加することで，TiO_2{001}面および ZnO{100}面の露出面比率の異なるナノ粒子の合成を行った（Fig. 1）．また，プラナー構造のモデル系として単結晶のルチル(100)，(110)，(001)面基板を用いた．ペロブスカイト結晶の析出方法としては，CH_3NH_3I および PbI_2 混合溶液に $PbCl_2$ を添加した前駆体溶液を、スピンコーターにより一段階で析出する方法を用いた[1]．これをホットプレート上でアニーリングすることで，ペロブスカイト結晶へと変換し，Spiro-MeOTAD をスピンコーターにて塗布することでホール輸送層を形成した．デバイス形成には，さらに金を真空蒸着装置にて 100nm 蒸着することで対極形成を行い，ソーラーシミュレータにより太陽電池特性を評価した．

３．結果および考察

単結晶ルチル型酸化チタンを基板とするペロブスカイト結晶の析出においては，析出したペロブスカイト結晶の方位について X 線回折により解析を行った．その結果，Scaffold の結晶面方位に依存して，析出するペロブスカイト結晶の方位が異なることが明らかとなった．さらには，ペロブスカイト結晶の発光特性を励起波長 590nm のペロブスカイトのバンドギャップ直接励起による，バンド端発光を観測することにより評価した．

メソポーラス Scaffold については，合成したアナターゼ型酸化チタンおよび酸化亜鉛ナノ粒子をペースト化し，これを酸化チタンコンパクト層の上にスピンコーターにより塗布後焼成することで，酸化物メソポーラス薄膜を形成し，ここに一段階法にてペロブスカイト結晶の析出と太陽電池デバイス化を行った．太陽電池特性および種々の光電気 化学的測定法による電子移動特性さらには、ペロブスカイト結晶の特性とから，Scaffold 結晶面の与える効果について議論する．

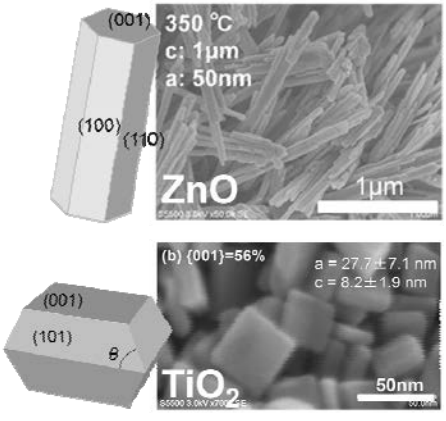


Fig. 1 Facet dominant TiO_2{001} and ZnO{100} nanoparticles.

(1) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009)
(2) J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. H. Baker, P. Gao, M. K.Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature* **499**, 316 (2013)
(3) M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **338**, 643 (2012)

2F04

2-Step 反応をモデルとした酸化物半導体界面における Perovskite 侵入挙動の観測

○廣谷太佑 [1]，尾込裕平 [1]，藤川直耕 [1]，早瀬修二 [1]（九工大院生命体工 [1]）

Observation of Perovskite intrusion behavior in oxide semiconductor interface prepared by the 2-Step method

Daisuke Hirotani[1], Yuhei Ogomi[1], Naotaka Fujikawa[1], Shuzi Hayase[1] (Kyushu Inst. Tech[1], Ricoh co. Ltd.)

１．目的

近年，注目される有機・無機ハイブリッド型の Perovskite 太陽電池であるが，酸化物半導体界面に形成されるプロセスは不明確である．今後の高効率化及び再現性の向上のためには Perovskite 構造が形成されるプロセスを明確化することは重要である．

そこで本研究では，水晶振動子センサ(QCM-D)を用いて酸化物半導体表面に形成される Perovskite の侵入挙動を 2-Step をモデルに観測を行った．2-Step モデルは，Perovskite の前駆体となる PbI_2 及び CH_3NH_3I をそれぞれで成膜する手法であり，両者を同時に成膜する 1-pot に比べ平均的に高効率が報告されている．そのため，2-Step 法による Perovskite の吸着挙動は高効率化に不可欠である．

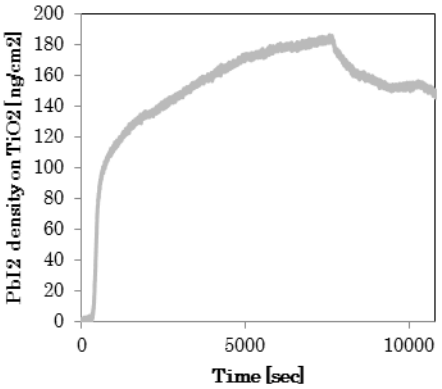


図 1 TiO_2 への PbI_2 吸着挙動

２．実験

観測には水晶振動子(QCM-D)センサ表面に TiO_2 をマグネトロンスパッタ法により形成したセンサを用いた．センサ表面に堆積した TiO_2 の膜厚は 200 nm とした．吸着量測定のために流入する溶液は，溶媒に DMF を用いて 0.2 mM 濃度で PbI_2 を溶かしたものを使用した．流入速度は，1.5 μ L/sec とした．DMF 溶媒を流入し，振動数が安定した後，PbI_2 溶液を 2 時間，流入した．その後，DMF を 1 時間流入して，リンスの領域を設けた．

表面の評価として，光電子分光法(XPS)を用いて，表面の Pb4f 軌道の結合エネルギー領域の範囲を測定した．

３．結果および考察

図 1 に PbI_2 の TiO_2 表面への吸着量を QCM-D によって観測した結果を示す．同図より流入後，吸着量は時間に対して比例直線的に増加し，2000 秒後程度に飽和していることが確認できる．さらに流入 2 時間後，溶媒(DMF)で 1 時間リンスすると，吸着量が減衰した後，吸着量が飽和することが確認できる．しかし，溶媒でリンスしても吸着量が 0 ng/cm2 にならない．従って，酸化物半導体表面で吸着された PbI_2 は高い結合力で結合していることが分かる．そのため，酸化物半導体と PbI_2 は化学吸着により結合していることが考えられる．すなわち，I-Pb-I の結合状態から O-Pb-I の結合に変化する．

そこで，光電子分光法(XPS)を用いて酸化物半導体表面に吸着している元素の解析を実施したところ，リンス後，強強度側の結合エネルギーにケミカルシフトしていることが明らかとなった．これは，Pb-I の結合状態がリンス前には見られるが，リンス後，酸化物半導体界面で Pb-O 結合に変化したことに由来すると考えられる．

酸化物半導体界面よりも上部で吸着した PbI_2 は，化学吸着ではなく，物理吸着していることが考えられ，リンス後は，表面から剥離したものと考えられる．そこで，物理吸着した PbI_2 分子が，どのように結合しているか考察するため，QCM によって観測できる粘弾性の解析をおこなった．解析の結果，流入時間ごとに吸着量が増加すると同時に，酸化物半導体表面の粘弾性も向上していることが確認できた．以上の結果から，PbI_2 が酸化物半導体表面でオリゴマーを形成していることが考えられる．従って，Pb-O 結合となっている酸化物半導体界面では Perovskite 構造が構築されることはなく，酸化物半導体界面から形成する PbI_2 のオリゴマー部分が Perovskite 構造をとっていると考えられる．

発表では，酸化物半導体表面にスピンコートで成膜した PbI_2 層に侵入する CH_3NH_3I の吸着挙動についても合わせて報告する．

2F05

自己組織化中間層で界面制御を行ったペロブスカイト太陽電池

○森谷昌平[1]，濱園康司[1]，藤川直耕[1]，尾込裕平[1,4]，沈　青[2,4]，吉野賢二[3,4]，豊田太郎[2,4]，早瀬修二[1,4]
（九工大生命体工[1]，電通大先進理工[2]，宮崎大学工[3]，JST-CREST[4]）

Interface control for perovskite solar cells consisting of self-organized intermediate layer

Shohei Moriya[1], Koji Hamazono[1], Naotaka Fujikawa[1], Yuhei Ogomi[1,4], Shen Qing[2,4],Kenji Yoshino[3,4], Taro Toyoda[2,4], Shuzi Hayase[1,4] (Kyushu Inst. Tech.,[1] Electro-Communications Univ.,[2] Miyazaki Univ.,[3] JST-CREST[4])

１．目的

全固体型太陽電池として注目されているペロブスカイト太陽電池は，光電変換効率 20.1%[(1)]が報告され大きな注目を集めている．ペロブスカイト太陽電池は，ハロゲン化金属化合物とヨウ化メチルアンモニウムを前駆体溶液として使用する塗布型の太陽電池であり，デバイスの作製工程や素子構造は有機系太陽電池の色素増感太陽電池や有機薄膜太陽電池と類似している点も多い．有機薄膜太陽電池では、電子供与体(ドナー)及び電子受容体(アクセプター)材料を混合塗布しバルクヘテロジャンクションを構築する一括塗布形成がよく知られており、PCBM と P3HT の混合溶液に表面自由エネルギーの小さな長鎖のフルオロアルキル基を有するフラーレンを少量添加すると塗布膜表面に自己組織化によるフッ素置換のフラーレンが単分子上にならびバッファー層として機能することが報告されている.[(2)] 我々は、ペロブスカイト層の１ステップ成膜において、従来の前駆体溶液に異なるメチルアミンと異なるカチオン種を微量に添加し，自己組織化による中間層の形成を試みた.

２．実験

透明導電膜ガラス基板上にスプレイ法により，緻密酸化チタン層を形成し，500℃30min で焼結を行った．発電層には従来の PbI_2，CH_3NH_3I 混合溶液に，Fig.2.に示すヨウ化トリフルオロブチルアミン($C_4H_8F_3N$:HI)を 0.001%～0.1%添加し一括塗布によるフッ素自己組織化バッファー層の形成を行った．発電層を形成した後，90℃30min でアニールを行った．MoO_3，および Au を蒸着し Fig.1.のような構造の太陽電池素子を作製した.

３．結果および考察

Figure 3.に，トリフルオロアルキルアミンの添加量と太陽電池特性の相関図を示す．従来の素子に対して，フッ化アルキルアミンの添加量が増加すると，電流の増加から太陽電池特性が向上し，一定量以上添加すると効率が低下していることが解る．これらの結果から極微量の異種カチオンを混合することで一括塗布による中間層が形成されていると示唆される.

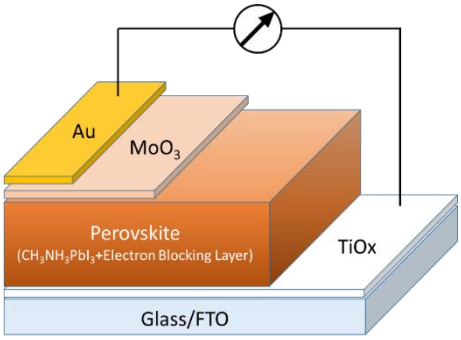


Fig.1. Schematic of Perovskite solar cell

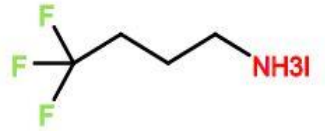


Fig.2.4,4,4-trifluorobutylamine hydroiodide

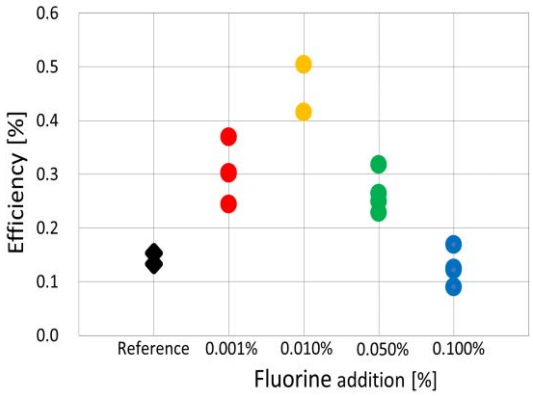


Fig.3. Relationship of the added amount and efficiency

参考文献

(1) M. A. Green1, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E.D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl*. **2015**, 23, 1–9
(2) Q. Wei, T. Nishizawa, K. Tajima, and K. Hashimoto *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2211–2216

2F06

セシウムを使用したペロブスカイト型ハイブリット太陽電池

○西中浩二[1]，宮田陽平[1]，田中宏典[1]，Teresa.Ripolles.S[1]，尾込裕平[1,4]，
沈　　青[2,4]，吉野賢二[3,4]，Shyam.S.Pandey[1]，馬　廷麗[1]，豊田太郎[2,4]，早瀬修二[1,4]
(九工大生命体工[1]，電通大先進理工[2]，宮崎大工[3]，JST CREST[4])

Perovskite-type hybrid solar cells using a cesium

Koji Nishinaka,[1] Youhei Miyata,[1] Teresa.Ripolles.S,[1] Yuhei Ogomi,[1,4]
Qing Shen,[2,4] Kenji Yoshino,[3,4] Shyam.S.Pandey,[1] Tingli Ma,[1] Taro Toyota,[2,4] and Shuzi Hayase[1,4]
(Kyushu Inst. Tech,[1] Univ. Electro-Commun,[2] Univ. Miyazaki,[3] JST CREST[4])

１．目的

近年、ペロブスカイトを使用したハイブリット型太陽電池の変換効率は 20%を超え大きな注目を集めている．ペロブスカイト太陽電池は掃引方向の違いによってヒステリシスが発生することが報告されている[1]．掃引方向の違いによってヒステリシスが発生する原因の一つとして、メチルアンモニウムイオンのダイポールに起因するという報告がある．今回我々は、メチルアンモニウムイオンの代わりとしてダイポールのないセシウムカチオンを使用したペロブスカイト太陽電池を作製し、掃引方向の違いによる太陽電池特性の評価を行った．

２．実験

Fig.1 にセシウムを使用したペロブスカイト太陽電池の構成図を示す．FTO(F doped Tin Oxide)ガラス基板上に緻密酸化チタンをスプレー法で成膜した．その後、多孔質酸化チタンをスピンコートで成膜し、電気炉にて焼成した．ペロブスカイト層は窒素中で DMSO(Dimethyl sulfoxide)溶媒に CsI(cesium iodide)と PbI_2(lead (II) iodide)を溶解させたものをスピンコートで成膜後にアニールをした．ホール輸送層には P3HT(Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))を用いた．金を蒸着で成膜後、PMMA(Poly methyl methacrylate)をスピンコートし封止した．

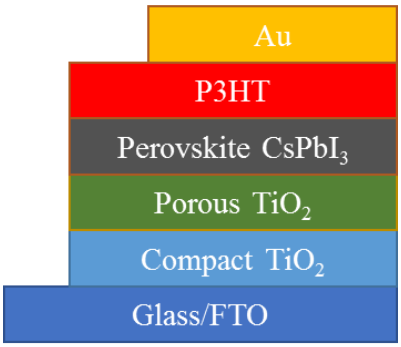


Fig.1 Structure of perovskite solar cells consisting of Cs cation

３．結果および考察

Fig.2 にセシウムを使用したペロブスカイト太陽電池の IV 特性を示す．測定の Delay time は 100[msec]であった。順掃引では(Voc: 0.58[V], Jsc: 6.85[mA/cm^2], FF(Fill Factor): 0.5, Efficiency: 1.96%), 逆掃引では(Voc: 0.59[V], Jsc: 7.43[mA/cm^2], FF(Fill Factor): 0.55, Efficiency: 2.41%)と逆掃引の Jsc と FF が高く、掃引方向によってヒステリシスがみられた．掃引方向によるヒステリシスの起こる条件としてはメチルアンモニウムイオンのダイポールだけではなく、他の因子が関与していると考えられる。

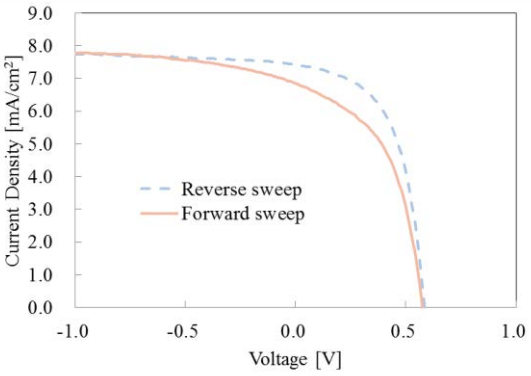


Fig.2 Photovoltaic performances for perovskite solar cells consisting of Cs cation

Reference
(1) Hui-Seon Kim and Nam-Gyu Park. *J. Phys. Chem. Lett.* **5(17)**, 2927–2934 (2014)

2F07

異種ヨウ化金属を混合したペロブスカイト型太陽電池の開発

○堀内　保[1]，川村　怜[1]，八代　徹[1]，田中　裕二[1]（株式会社リコー）

Development of Perovskite type Solar Cells with different Metal Iodide

Tamotsu Horiuchi,[1] Ryo Kawamura,[1] Tohru Yashiro[1], and Yuji Tanaka[1] (Ricoh Co. Ltd.,)

１．目的

近年、鉛、メチルアミン、ハロゲン原子の三成分から形成されたペロブスカイト構造を有するペロブスカイト型太陽電池が注目されている[1]。この太陽電池はデバイスの大部分を湿式法によって作製できるだけでなく、高い変換効率を有しているおり次世代の太陽電池として注目されている。一方で、鉛を含有するために安全性が懸念されている。そこで、鉛とスズを混合したペロブスカイト型太陽電池[2]、あるいはスズ単独で作製されたペロブスカイト型太陽電池が報告されている[3]。我々も鉛フリーなペロブスカイト型太陽電池を狙って、先ずは鉛と異種金属の混合系によるペロブスカイト型太陽電池の検討を行った。

２．実験

パターニングした ITO 系基板上に緻密な酸化チタンホールブロック層を製膜し、スピンコート法にて酸化チタンペースト（Dyesol 製 18NR-T、水熱合成品）を塗布、550℃で／30 分焼成し、膜厚約 300nm の多孔質状酸化チタン薄膜を形成した。この電極上に、ヨウ化鉛（＋鉛以外のヨウ化金属化合物）を溶解した N,N-Dimethylformamide 溶液をスピンコートにて塗布、乾燥後、ヨウ化メチルアミンを溶解した 2-Propanol 溶液と接触させてペロブスカイト化合物を形成した。この上に、ホール輸送層（spiro-OMeTAD、Li-TFSI、4-t-Butylpyridine）をスピンコートにて製膜し、対極として Au を真空蒸着して太陽電池セルを作製した。太陽電池特性評価は、AM1.5（英弘精機製、光強度 100mW/cm²）及び IPCE（Incident photon-to current efficiency、分光計器製）にて評価した。

３．結果および考察

ヨウ化鉛に、ヨウ化インジウム、ヨウ化アンチモンなどの異種ヨウ化金属を 5mol%加えてペロブスカイト型太陽電池を作製し、評価した。図１にヨウ化アンチモンを 5mol%加えた PbCH3NH3I3 からなるペロブスカイト型太陽電池の IPCE スペクトルを示す。若干ではあるが、500～700nm の IPCE 値が増加する結果を得た。その他の結果については当日発表する。

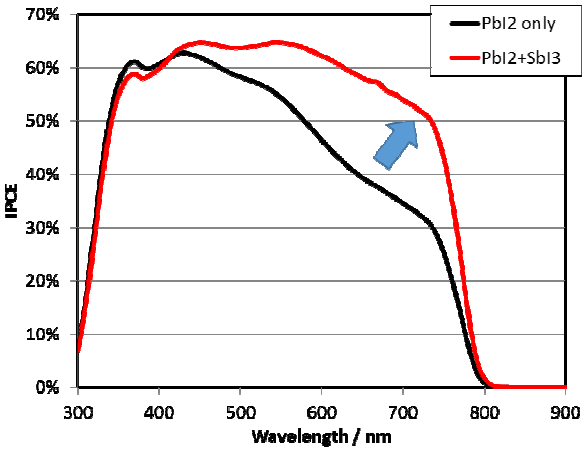


Fig.1. IPCE spectra

４．謝辞

本研究の一部は、（独）日本学術振興会・最先端研究開発支援プログラム（FIRST）「低炭素社会における有機系太陽電池の開発」（プロジェクトリーダー：東京大学先端科学技術研究所・瀬川浩司教授）の支援を受けて、実施されました。

５．参考文献

(1) M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. Murakami, and H. J. Snaith, *Science* **338**, 643 (2012).
(2) Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saito, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S. S. Pandey, T. Ma, and S. Hayase, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1004 (2014).
(3) N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M. Herz, and H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3061 (2014)

2F08

ペロブスカイト太陽電池の電荷移動過程における Al_2O_3 多孔膜の役割

○古郷敦史(PD, kogo@toin.ac.jp)，池上和志，宮坂　力（桐蔭横浜大・院工）

Effects of Mesoporous Al_2O_3 Layer for Efficient Carrier Collection in Perovskite Solar Cells

Atsushi Kogo, Masashi Ikegami, and Tsutomu Miyasaka
(Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama)

１．目的

溶液塗布法により低コストで作製でき、~20%の高い光電変換効率を示すペロブスカイト太陽電池が近年注目を集めている。ペロブスカイト結晶成長の下地となるメソ多孔膜は電子収集層としての役割を担うことから、その特性に大きな影響を及ぼす[1-3]。本研究では、交流インピーダンス測定に基づき、TiO_2 多孔膜、Al_2O_3 多孔膜を用いた場合のキャリア移動過程を解析した。

２．実験

スプレー熱分解法により、FTO ガラス表面を緻密な TiO_2 膜で被覆した。さらに、Al_2O_3 あるいは TiO_2 ペーストを塗布、500 °C で加熱してメソ多孔膜を作製した。CH_3NH_3I および $PbCl_2$(物質量比 3:1)を溶解した DMF をスピンコート、100 °C でアニールしてペロブスカイト層 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ を形成し、spiro-MeOTAD をスピンコートした。最後に対極として金を蒸着した。周波数域 7 MHz–1 Hz で交流インピーダンス測定および AM1.5G の光照射下(100 mW cm^{-2})における光電変換特性を検討した。

３．結果および考察

TiO_2 多孔膜、Al_2O_3 多孔膜を用いたセル(それぞれ TiO_2 セル、Al_2O_3 セル)の光電変換特性を表 1 に示す。TiO_2 セルは Al_2O_3 セルより高いフィルファクター(*FF*)を示したが、開放起電力(V_{OC})は Al_2O_3 セルの方が大きかった。交流インピーダンス測定を行ったところ、TiO_2 セルの Nyquest プロットにはペロブスカイト・spiro-MeOTAD 層内の電子拡散、TiO_2-spiro-MeOTAD 界面での逆電子移動による 2 つの半円が見られた(図 1a)。一方で、Al_2O_3 セルの場合、電子拡散の挙動のみが見られ(図 1b)、TiO_2 セルよりも逆電子移動が抑えられていることが示唆された。

表 1 メソ多孔膜に TiO_2 および Al_2O_3 を用いたペロブスカイト太陽電池の光電変換特性。

メソ多孔膜	J_{SC} / mA cm^{-2}	V_{OC} / V	*FF*	PCE / %
TiO_2	18.9	0.85	0.62	9.9
Al_2O_3	18.3	0.99	0.44	8.0

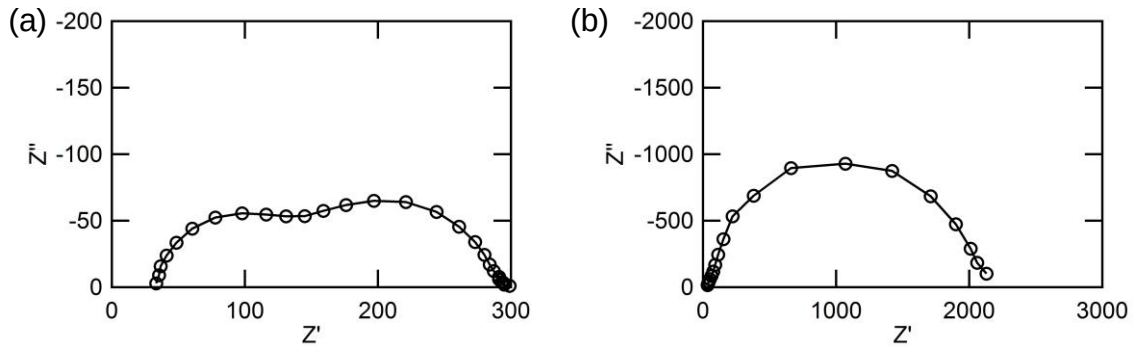


図 1 メソ多孔膜に(a)TiO_2 および(b)Al_2O_3 を用いたペロブスカイト太陽電池の Nyquist プロット。周波数範囲: 7 MHz–1 Hz、印加電圧: 0.8 V。

[1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 6050.
[2] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, Science, 2012, 338, 643.
[3] K.-L. Wu, A. Kogo, N. Sakai, M. Ikegami, and T. Miyasaka, Chem. Lett., in press, doi:10.1246/cl.140919.

2F09

Planar 構造のペロブスカイト太陽電池における高電圧化と高効率化

○坂ノ下 絵里子[1], 陳 信偉[1,2], 何 國川[2], 池上 和志[1], 宮坂 力[1]（[1]桐蔭横浜大院工, [2]国立台湾大学）

Enhancing photovoltage and conversion efficiency for planar structured perovskite solar cells

Eriko Sakanoshita[1], Hsin-Wei Chen[1,2], Kuo-Chuan Ho[2], Masashi Ikegami[1], and Tsutomu Miyasaka[1]
([1]Toin University of Yokohama, Graduate School of Engineering; [2]National Taiwan University)

１．目的

ペロブスカイト太陽電池は、溶液塗布法で高い変換効率を得ることができることから注目を集めている[1,2,3]。Planar 構造のペロブスカイト太陽電池は、高電圧と高い変換効率が報告されているものの、メソ多孔膜を下地とした構造に比べて、緻密層とペロブスカイト層の界面に物理欠陥が生じ易い。そのため、ペロブスカイト層の厚さが不均一となって性能が安定しないことが製膜上の課題としてあげられる。現在、結晶層の厚みを均一にする方法として、貧溶媒を用いた製膜法が報告されている[4]。本研究では、ペロブスカイト製膜時に貧溶媒としてトルエンを滴下することで、planar 構造セルで高電圧化・高効率化を目指した。

２．実験方法

ペロブスカイト層は CH_3NH_3I および $PbCl_2$ (モル比 3:1) を溶解した DMF 溶液 (90 μL 40 wt%) を、TiO_2 緻密層を製膜した FTO ガラス基板（シート抵抗 10 ohm/sq, 2.5 cm x 2.5 cm,厚み 1.1 mm）に滴下し、1200 rpm で 30 秒間スピンコートを行い、その直後に、300 μL のトルエンを素早く全量滴下し 2000 rpm で 5 秒間スピンコートする方法 (Quick dripping) 、1500 rpm で 30 秒スピンコートした後 3000 rpm で回転中に 20 秒間かけてトルエンを一滴ずつ滴下しさらに 10 秒間回転させて製膜する方法 (Slow dripping) の、2 種類の製膜法を試みた。ペロブスカイト溶液をスピン塗布した後、ホットプレートで室温から 90℃に上げて 60 分間アニールした。正孔輸送材料には spiro-OMeTAD をスピンコートにより製膜した。最上層に金を蒸着し、1 基板上 (1.25cm 角)にセルを 3 個作製し、3×3 mm のマスクを通して疑似太陽光(AM1.5、100mWcm^{-2})で性能評価した。

３．結果と考察

Fig. 1 に、トルエン処理なしのペロブスカイトセル、トルエン処理を行ったペロブスカイトセルの光電流-電圧(J-V)曲線を示した。トルエン処理を行ったセルは短絡電流密度、FF がともに向上し、変換効率が大幅に上昇した (Table. 1)。SEM におけるセル断面の観察の結果からも、トルエン処理を行うことでペロブスカイト層の基板への被覆率があがり、ペロブスカイト層の厚みが均一になっており、性能が向上したと考えられる。製膜条件によっては、ヒステリシス挙動が小さく電圧(V_{oc})の高い 17%以上の変換効率も得ることができた。

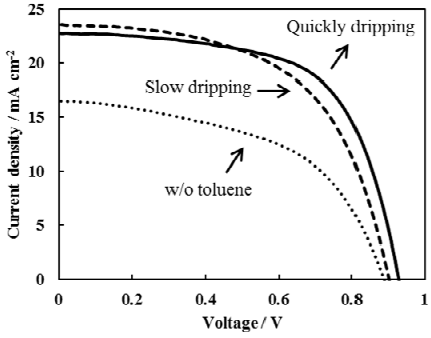


Fig. 1 *J-V* performance of planar cells.

Table 1. Performance of planar structured cells with or w/o toluene dripping.

Toluene treatment	Scan direction	Jsc / mA cm^{-2}	Voc / V	FF	Eff. / %	Rs / ohm
w/o	Forward	16.62	0.84	0.40	5.59	146.52
	Backward	16.36	0.92	0.67	10.11	78.05
Quickly dripping	Forward	23.01	0.87	0.57	11.34	61.36
	Backward	22.53	0.98	0.74	16.24	32.52
Slow dripping	Forward	23.85	0.84	0.49	9.76	82.47
	Backward	23.29	0.95	0.71	15.57	44.12

[1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6050.
[2] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, *Scienc*e, **2012**, 338, 643.
[3] H. Chen, N. Sakai, M. Ikegami, and T. Miyasaka, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 164.
[4] Manda Xiao, Fuzhi Huang, Wenchao Huang, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1-7

2F10

新規ポリマー正孔輸送層を用いるペロブスカイト太陽電池の特性

○アシシ　クルカニ [1]，陳　信偉 [1,2]，何 國川 [2]，池上和志 [1]，宮坂　力 [1]（[1] 桐蔭横浜大・院工，[2] 国立台湾大学）

Characteristics of perovskite solar cells based on new polymer-type hole transport materials

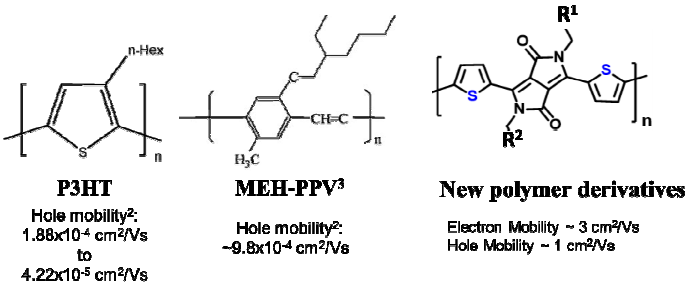
Ashish Kulkarni[1], Masashi Ikegami[1], Hsin-Wei Chen[1,2], Kuo-Chuan Ho[2], and Tsutomu Miyasaka[1]
([1]Toin University of Yokohama, Graduate School of Engineering; [2]National Taiwan University)

1．Purpose

High power conversion efficiency of organo-lead triiodide perovskite-based solar cells are supported by high output voltage that reflects a small thermodynamic loss in charge transfers. Here, hole transport material (HTM) can play a key role for further enhancement of voltage in relation to the valence band level of the provskite. HTM is also an important element to determine the stability and durability of the cell in storage under ambient air. Hydrophobic property of HTM is expected to improve stability of the cell against ambient humidity. In this report, we show use of several polymer HTMs as the solution-processable hydrophobic alternative to the standard spiro-OMeTAD HTM and discuss their photovoltaic characteristics in junction with a $CH_3NH_3PbI_3$ film.

2．Experimental

HTMs used in this study were p-type polymers including P3HT, MEHPPV, PVK, and newly synthesized conjugated polymers bearing long hydrophobic alkyl chains (R^1 and R^2). These HTMs in dichlorobenzene or toluene solution were spin- coated on a $CH_3NH_3PbI_3$ film and dried at 60 °C for 5 min and 100 °C for 20 min to form a thin HTM film. The HTMs were used without doping. $CH_3NH_3PbI_3$ film was basically prepared on a mesoporous TiO_2 layer formed on a thin compact TiO_2 layer. Top of HTM film was coated with Au counter electrode to form a photovoltaic cell. spiro-OMeTAD (doped with LiTFSI) was used as reference HTM. Photovoltaic performance was measured under irradiation of AM1.5 simulated sunlight at 100 mW/cm^2.



3．Results and discussion

Non-doped polymer HTMs exhibited sufficiently high photocurrent-voltage (J-V) performance with $CH_3NH_3PbI_3$ yielding efficiency over 6%. Fig. 1 shows examples of J-V curves obtained for P3HT, NEH-PPV, PVK, and their composite HTMs. Although efficiency was not as high as that of doped-type spiro-OMeTAD, open-circuit voltage (V_{oc}) was found to be higher in case of polymer HTMs when the cells made in same conditions are compared. New conjugated polymers have low band gaps and their HOMO levels are located as low as that of spiro-OMeTAD (-5.25～-5.35). Especially unique is their large carrier mobilities in non-doped state, which are expected to enhance photocurrent density. We will present the results of our on-going assessment for these new polymer HTMs in aspect of V_{oc} improvement and cell stability against preservation.

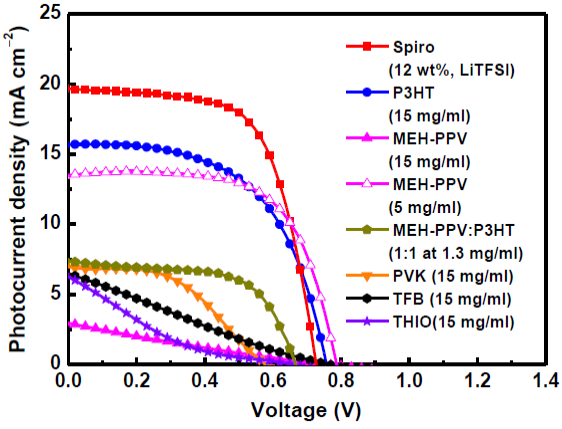


Fig. 1 various polymer HTMs in photovoltaic J-V performance

特2F11

多元系半導体量子ドットの創製と配列構造に基づく光機能の発現

○亀山達矢（名大）

Syntheses of Multinary Semiconductor Quantum Dots and Their Photofunctions Depending on the Stacked Structure

Tatsuya Kameyama (Nagoya Univ.)

１．目的　直径が数ナノメートルの半導体粒子は量子ドットとも呼ばれ、その粒径や形状に依存して特異な光機能性を示す。これをうまく発現させることで、量子ドットは高効率な光エネルギー利用のためのキーマテリアルになると期待されている。一方で現在、主に研究利用されている量子ドットは、CdSe や PbS など、高い毒性元素を含むために環境負荷が大きく、高品質な代替材料開発が望まれている。そこで、本研究では多元系半導体の調節可能な光特性に注目し、液相化学合成法を用いる新規多元系半導体量子ドットの開発を目的とした。特に、光エネルギーの効率的な利用には広帯域の光応答が鍵となるため、近赤外光が利用可能な半導体量子ドットを開発し、その光電変換特性を評価した。以下では最近報告した（1）自在に電子エネルギー準位を制御できる ZnSe-$AgInSe_2$ 固溶体量子ドットの作製とそれを用いる増感太陽電池の作製 [1]、および（2）近赤外光に応答する新規低毒性 Ag_8SnS_6 量子ドットの開発とその光電気化学特性 [2] について概要を示す。

２．実験　いずれの半導体量子ドットも、液相化学合成法により調製した。高沸点溶媒であるオレイルアミン中で、金属錯体もしくは金属酢酸塩を種々の温度で熱分解した。得られた懸濁液から、ナノ粒子のみを単離・精製し、クロロホルムなどの有機溶媒へ均一に分散させて実験に用いた。

３．結果および考察

（1）自在に電子エネルギー準位を制御できる ZnSe-$AgInSe_2$ 量子ドットを用いた増感太陽電池の作製 [1]

量子ドットの光吸収特性は、量子サイズ効果によって粒径を変化させることで制御可能である。さらに、多元系量子ドットでは非化学量論組成の制御や別の化合物との固溶体形成によっても、電子エネルギー構造の精密な制御が行える。ここでは、近赤外光領域にエネルギーギャップ（E_g）を有する、I-III-VI_2 半導体である $AgInSe_2$（E_g = 1.25 eV）に着目した。可視~近赤外光の広い波長領域での光応答を可能にするため、ZnSe と $AgInSe_2$ との固溶体（$(AgIn)_xZn_{2(1-x)}Se_2$; ZAISe）量子ドットを合成した。

有機溶媒中での前駆体の熱分解によって、サイズが 3.5 nm から 6.2 nm の ZAISe 粒子が得られた（図 1 挿入図）。この粒子は AgIn 含有量、すなわち x の値が増加するに従って、吸収スペクトルの吸収端波長が 400 nm から 900 nm へ連続的に長波長シフトした（図 1）。このことから ZAISe 粒子の E_g が粒子組成の制御によって変調可能であることがわかる。ZAISe ナノ粒子を多孔質酸化チタン電極上に担持し、これを光電極として増感型太陽電池を作製した。得られた電流-電圧曲線では、いずれの組成の ZAISe 粒子を用いても 0.3-0.5 V の開回路電圧を生じた。短絡時の光電流作用スペクトルは、ZAISe ナノ粒子の吸収スペクトルとよく一致したことから、担持したナノ粒子が光増感剤として作用していることが確認された。一方、エネルギー変換効率は用いた粒子の組成に依存して変化し、x = 0.5 で最も高い値（1.9 %）となった。

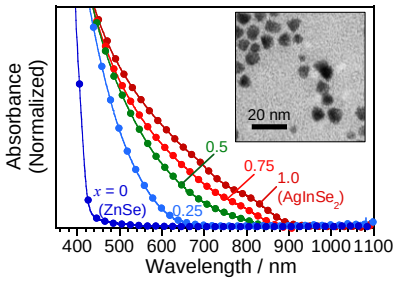


図 1 異なる組成比 x で合成した ZAISe ナノ粒子の吸収スペクトル。挿入図：x = 1.0 で合成した ZAISe 粒子 TEM 像

（2）近赤外光を吸収する新規低毒性 Ag_8SnS_6 量子ドットの開発とその光電気化学特性 [2]

多元系量子ドット研究の主流は $AgInSe_2$ など I-III-VI_2 半導体であるが、これらもまた、In や Ga のような希少金属を含んでおり、元素戦略的な視点からの材料開発が望まれる。そこで低毒性かつ安価な元素から構成される化合物半導体として、近赤外光にも応答可能な Ag_8SnS_6（E_g = 1.28-1.48 eV）に着目し、そのナノ粒子の液相合成法を開発した。さらに得られた Ag_8SnS_6 量子ドットの光電気化学的特性を評価し、従来の Ag 系半導体量子ドットである Ag_2S との比較を行った。

平均粒径 7.0 nm の Ag_8SnS_6 の E_g は、吸収端波長（920 nm）から 1.35 eV と見積もられ、バルクの報告値と一致した。この粒子を透明電極上に担持し、正孔捕捉剤としてトリエタノールアミンを含むアセトニトリル溶液中で断続的な光照射を行ったところ、+0.22 V vs. Ag/AgCl よりも正電位側でアノード光電流を生じ、n 型半導体類似の性質を示した（図 2）。光学的 E_g と光電子収率分光法により求めたイオン化ポテンシャルから算出した、粒子の伝導帯下端は-0.66 V vs. Ag/AgCl であり、光電流の立ち上がりはこれよりも大幅に正電位側へシフトしている。これは、Ag_8SnS_6 ナノ粒子の欠陥などにより生じた電子準位が、光生成した電子をトラップし、電極への電子注入を阻害するためであると考えられた（図 2 挿入図）。この Ag_8SnS_6 粒子を ZnO ロッドに担持した光電極は、Ag_2S 粒子を担持させた場合の 5 倍程大きな光増感電流を生じ、増感剤として優れた特性を示した。

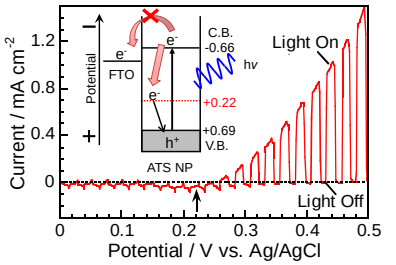


図 2 Ag_8SnS_6 ナノ粒子担持 FTO 電極の断続光照射下における電流電位特性。

これら量子ドットの配列をナノメートルレベルで整えることで、ドット間の相互作用を強めることが可能である。講演では量子ドットの階層構造制御とこれ基づいて発現する光機能についても述べる。

[1] T. Kameyama *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 29517. [2] T. Kameyama, et al., *Part. Part. Syst. Charact.*, **2014**, *31*, 1122.

F　会　場

第　3　日

3F01-3F30

3F01

プラズマ処理と光触媒反応との相乗効果を利用した空気清浄機の喫煙室でのフィールドテスト

○落合　剛[1,2]，一橋映里奈[3]，西田直樹[4]，町田　正[4]，内田悦嗣[4]，藤嶋　昭[1,2]
（(公財)神奈川科学技術アカデミー[1]，東理大光触媒国際研究セ[2]，インパクトワールド㈱[3]，タナシン電機㈱[4]）

Field Performance Test of a Plasma-Photocatalysis Synergistic Air-Cleaner for Practical and Long-Term Use

Tsuyoshi Ochiai,[1,2] Erina Ichihashi,[3] Naoki Nishida,[4] Tadashi Machida,[4] Yoshitsugu Uchida,[4] and Akira Fujishima[1,2]
(KAST,[1] Tokyo Univ. Sci.-PIRC,[2] I'm PACT World Co. Ltd.,[3] Tanashin Denki Co. Ltd.[4])

1．目的

近年我々は，プラズマ処理技術と酸化チタン光触媒担持チタンメッシュフィルタ TMiP^{TM} とを組み合わせた空気清浄機を開発した[1,2]．今回は，その空気清浄機を実際のオフィスの喫煙室に設置し，たばこ煙成分の除去性能に関するフィールドテストを実施した結果を報告する[3]．

2．実験

空気浄化ユニットの構造を Fig.1 に示す．コイル状の電極と外部電極との間に高周波交流電圧を印加し，誘電体バリア放電により大気圧プラズマを発生させる．その近傍に，光触媒フィルタ TMiP^{TM} を配置する．ここに被処理空気を導入し，プラズマ処理と光触媒反応との相乗効果で空気を浄化する．この空気清浄機を Fig. 2 の通り喫煙室に設置し，たばこの燃焼状況による処理能力の変動や長期耐久性の確認を目的として，フィールドテストを 93 日間実施した．空気清浄機の吸気口と排気口の近傍の空気をサンプリングし，全浮遊粒子数 (TSP) と全揮発性有機化合物 (TVOC) 濃度の除去率をそれぞれ算出した．

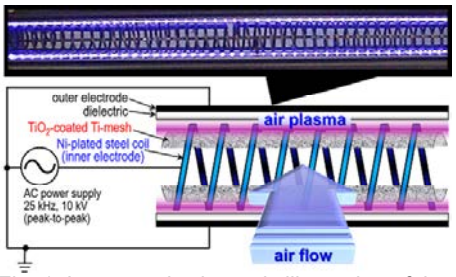


Fig. 1. Image and schematic illustration of the plasma-photocatalysis synergistic reactor.

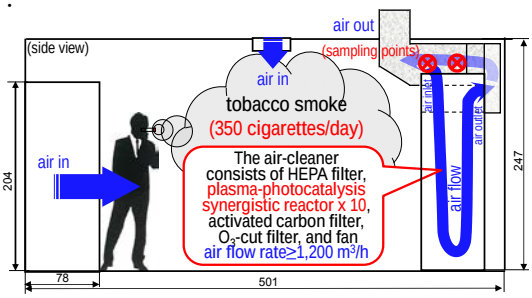


Fig. 2. Schematic illustration of the test method in the smoking room for evaluating the air-purification ability of the air-cleaner (unit: cm).

3．結果および考察

所定時間経過後の TSP および TVOC 除去率を Fig. 3 に示した．TSP は，21,900 本分のたばこ煙処理後でも高い除去率を示したが，TVOC は，TSP に比べて除去率が次第に低下していった．21,900 本分のたばこ煙処理後の GC-MS クロマトグラム (data not shown) において，低分子量成分が空気清浄機通過後に残存あるいは増大していたことから，反応生成物の付着や温湿度変化によるプラズマ処理効率の変動等が原因と考えられた．空気浄化性能の維持には，反応器やプラズマ処理条件の最適化が必要と示唆された．

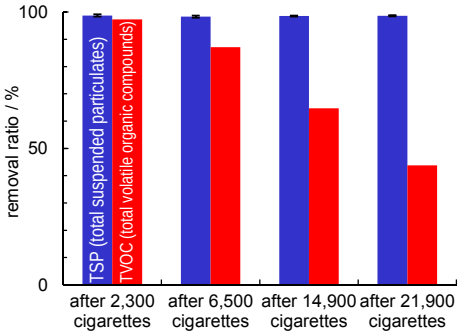


Fig. 3. Removal ratios of TSP and TVOC in tobacco smoke by the air-cleaner.

4．謝辞

本研究の遂行にあたり，阿部氏，栗原氏，横山氏，滋野氏，新井氏 (タナシン電機㈱), 内山氏, 井上氏, 笠置氏 (インパクトワールド㈱) に御助力を賜りました．また SGS, Inc. 様にはフィールドテストにご協力いただきました．ここに厚く御礼申し上げます．

(1) T. Ochiai, *Electrochemistry* **82**, 720 (2014).
(2) T. Ochiai, Y. Hayashi, E. Ichihashi, T. Machida, Y. Uchida, S. Tago, Y. Morito, and A. Fujishima, *Am. J. Anal. Chem.* **5**, 467 (2014).
(3) T. Ochiai, E. Ichihashi, N. Nishida, T. Machida, Y. Uchida, Y. Hayashi, Y. Morito, and A. Fujishima, *Molecules* **19**, 17424 (2014).

3F02

CO_2 還元を指向した p 型 $Cu_3Nb_2O_8$ 電極の開発と特性評価

○上村 直[1]，村上 直也[1]，横野 照尚[1]（九工大[1]）

Fabrication and Characterization of p-type $Cu_3Nb_2O_8$ photocathode for the photoelectrochemical reduction of CO_2

Sunao Kamimura,[1] Naoya Murakami,[1] and Teruhisa Ohno[2] (Kyushu Institute of Technology [1])

１．目的

太陽光をエネルギー源として水から電子を取り出し，CO_2 の多電子還元反応を進行させる人工光合成は，環境問題やエネルギー問題を解決する切り札として大きな関心を集めている．我々はこれまでに g-C_3N_4 や WO_3 などの半導体光触媒粉末を用いて，CO_2 をギ酸やメタノール，さらにはメタンへと光触媒還元させることに成功してきた．(1) しかし，粉末を用いる反応系では，半導体バルク内で生成する励起電子と同時に生成する正孔による半導体表面上での逆反応が起きてしまうために，CO_2 の多電子還元反応を効率よく進めることが難しい．そこで現在，我々の研究グループでは半導体光電極を用いた CO_2 の光電気化学的還元に取り組んでいる．材料探索を精力的に進めてきた結果，最近，我々は新規な光カソード電極 p 型 $Cu_3Nb_2O_8$ の作製に成功し，この電極が可視光に応答して大きな光カソード電流を示すことを見出した．さらに p 型 $Cu_3Nb_2O_8$ 電極に擬似太陽光を照射すると CO_2 を CO に還元することが明らかとなった．本研究では，p 型 $Cu_3Nb_2O_8$ 電極の構造特性，光学特性および光電気化学特性を評価し，CO_2 還元生成物解析の結果を報告する．

２．実験

p 型 $Cu_3Nb_2O_8$ 電極は以下の手順で作製した．まず，エタノール・アセトンで十分に洗浄した金属 Ti 基板（15mm×40mm×0.1mm）上に，市販の CuO，$NbO_{2.5}$ 前駆体溶液（いずれも高純度化学研究所製）をスピンコートにより 1 回塗布した．その後，大気中 600℃で 2 時間焼成を行うことで p 型 $Cu_3Nb_2O_8$ 電極を作成した．得られた p 型 $Cu_3Nb_2O_8$ の結晶相の同定は X 線回折測定により行い，吸光光度計により光学特性を評価した．光電気化学特性は，電解質として 0.5M $NaHCO_3$ 溶液を用いて，作製した電極を作用極，グラッシーカーボンを対極，Ag/AgCl 電極を参照電極とする三極式方式により行った．炭酸ガスを十分に吹き込んだ後，密閉ガラス容器内で作用極に電位を印加し，ソーラーシミュレータ（光強度 : 100 mW/cm^2）を用いて光を照射した．光照射を 20 分間行った後，容器内の気相，液相を採取し，GC，イオンクロマトにより生成物を定量した．

３．結果および考察

図 1 に，擬似太陽光照射下での p 型 $Cu_3Nb_2O_8$ 電極のリニアスイープボルタンメトリーの測定結果を示した．p 型 $Cu_3Nb_2O_8$ 電極は＋0.25V vs. Ag/AgCl をオンセットポテンシャルとして光カソード電流を示し，電圧を卑な方向に印加するにつれて光カソード電流値が大きく向上する．p 型 $Cu_3Nb_2O_8$ 電極の光カソード電流の照射波長依存性を調べるために，各種 LED を用いて IPCE プロットを求めたところ，得られた IPCE プロットは p 型 $Cu_3Nb_2O_8$ の吸収スペクトルとよく一致した．さらに Mott-Schottky プロットを解析したとところ，p 型 $Cu_3Nb_2O_8$ の伝導帯電位は，CO_2 の多電子還元ポテンシャル（CO, HCOOH, HCHO etc.）よりも卑な準位に位置することが明らかとなった． CO_2 還元生成物の解析を行ったところ，気相成分からは CO が確認され，そのファラデー効率は約 10%であった．

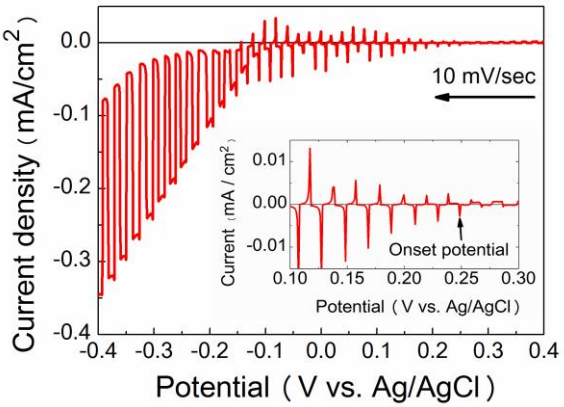


図 1. p 型 $Cu_3Nb_2O_8$ 電極のリニアスイープボルタンメトリー．光源にはソーラーシミュレータ（光強度：100 mW/cm^2）を使用し，支持電電解質としては，炭酸ガスを十分に吹き込んだ 0.5M $NaHCO_3$ 溶液（pH=7.3）を用いた．

参考文献 (1) T. Ohno, N. Murakami, T. Koyanagi, and Y. Yang, *J. CO_2 Utilization.* **6**, 17 (2014).

3F03

形状異方性を制御した $ZnS\text{-}AgInS_2$ 固溶体ナノ粒子の光触媒活性

○神谷悠太郎[1]，亀山達矢[1]，桑畑進[2]，鳥本司[1]（名大院工[1]，阪大院工[2]）

Photocatalytic Activity of Shape-Controlled $ZnS\text{-}AgInS_2$ Solid Solution Nanoparticles

Yuutarou Kamiya,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Susumu Kuwabata,[2] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的　半導体ナノ粒子は、その粒径が約 10 nm 以下になると量子サイズ効果が発現し、その物理化学特性が粒子のサイズや形状に依存して変化する。近年、当研究室では低毒性元素からなる半導体である $ZnS\text{-}AgInS_2$ 固溶体($(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$, ZAIS)に着目し、その球状ナノ粒子を作製した[1]。このナノ粒子の光学特性は、粒子組成と粒径に依存して変化し、紫外光照射によりで高い効率で発光することを報告した。さらに、球状 ZAIS ナノ粒子は可視光に応答する光触媒として働き、粒子組成に依存して水素発生反応の活性が変化することを報告した[2]。しかしながら、形状異方性を有する ZAIS ナノ粒子の高精度な合成法は確立されておらず、またその粒子形状と光触媒活性との関係は全く研究されていない。そこで本研究では、液相合成条件を精査することによって ZAIS ナノ粒子の異方性形状を精密に制御する手法を開発した。さらに、粒子形状が水素発生反応の光触媒活性におよぼす影響を調べた。

２．実験　異方形状 ZAIS ナノ粒子は、各金属酢酸塩および硫黄源(単体硫黄, 1,3-ジブチルチオ尿素)を、オレイルアミン(OLA)と 1-ドデカンチオールの混合溶媒中に溶解させて 150 – 250℃で加熱することにより作製した。さらに得られた粒子を、酢酸亜鉛を含む OLA 中で 250℃で熱処理することでカチオン交換を行い、ZAIS 粒子の Zn^{2+}含有量を制御した。粒子の光触媒活性は、水―2-プロパノール混合溶液(1 : 1)に ZAIS 粒子を分散させて Xe ランプを照射(λ＞350 nm)し、発生する水素量を定量することによって評価した。

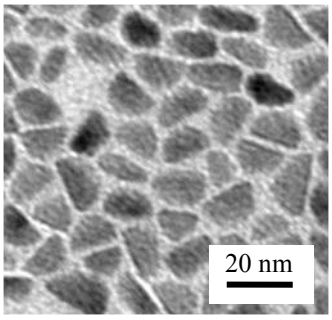


Fig.1 A TEM image of ZAIS nanoparticles having an anisotropic shape.

３．結果および考察　前駆体の金属塩の仕込み比 Ag:In:Zn= 1:1:0.2 で作製した ZAIS ナノ粒子の TEM 像を Fig. 1 に示す。粒子形状は米粒（ライス）形状でありそのサイズは長さ 15.5×幅 8.8 nm とほぼ均一であった。得られた ZAIS 粒子の化学組成は、Ag:In:Zn=1:0.9:0.2 であり、仕込み金属組成とほぼ一致した。この粒子を、酢酸亜鉛とともに OLA 中で再加熱したところ、溶液中の Zn^{2+}濃度が大きくなるほど、得られる粒子中の Zn 含有量が増大した。この Zn^{2+}処理によって、ZAIS 粒子の形状やサイズはほとんど変化しなかった。このことから、ZAIS 粒子を形成する(Ag^+,In^{3+})と溶液中の Zn^{2+}との間でカチオン交換が起こることが示唆される。また、Zn^{2+}処理によって粒子組成を $(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$ の化学量論組成に非常に近い値を保ったまま、x=0.2～0.9 の間で自在に変化させることができた。

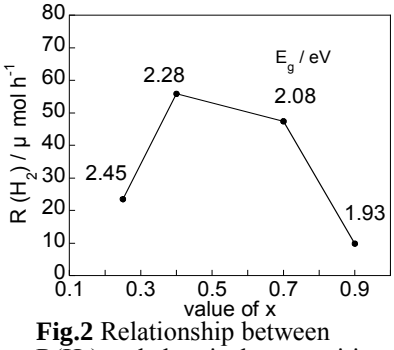


Fig.2 Relationship between $R(H_2)$ and chemical composition of rice-shaped ZAIS particles.

組成の異なるライス形$(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$ 粒子を光触媒として水素発生反応を行ったところ、いずれの組成でも、光照射時間とともに水素発生量が直線的に増加した。直線の傾きから水素発生速度 $R(H_2)$を求め、粒子組成がおよぼす影響を評価した。Fig. 2 のように、粒子組成に対して山形の依存性が見られ、x = 0.4 の組成を有する ZAIS 粒子が最も高い光触媒活性を示した。この結果は、粒子組成による電子エネルギー構造の変化とそれに伴って変化する吸収光子数の変化により説明できる。$(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$ 粒子中の ZnS 濃度が増加する(すなわち x 値が減少する)と、粒子の E_gが増大し、光励起電子の還元力が大きくなり、水素発生に対する速度定数が増大する。しかし、あまりに E_g が増大しすぎると、Xe ランプ照射光から吸収できる光子数が減少するために、逆に水素発生速度が減少する。一方、ライス形粒子と同じ化学組成を有する球状ZAIS粒子を光触媒として用いると、その$R(H_2)$はライス形粒子の約 1/10 と低いものとなった。以上のことから、ZAIS 粒子の光触媒活性は、粒子の形状とサイズの両方に依存して大きく変化することが明らかとなった。

参考文献　[1] T. Torimoto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12388-12389 (2007).　[2] T. Torimoto et al., *J. Phys. Chem. C.*, **117**, 2511-2520 (2013).

3F04

光触媒による銀イオン還元に対する磁場効果メカニズムの検討

○奥村英之[1]，遠藤晋[1]，山末英嗣[1]，石原慶一[1]（京都大学[1]）

On the Model of Magnetic Field Effect on Photocatalytic Reduction of Silver Ions

Hideyuki Okumura,[1] Susumu Endo,[1] Eiji Yamasue,[1] and Keiichi N. Ishihara[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

不均一系光触媒反応の磁場効果(MFE)は報告数が限られており，その機構は未解明である[1]。またそれらの研究はチタニア光触媒がほとんどである[2]。一方，我々の研究グループは ZnO 光触媒を用いてメチレンブルー水溶液分解における MFE を調査し，溶存酸素(DO)および ZnO 表面状態(特にガス吸着)が光触媒 MFE に影響を与えることを明らかにした[1,3]．本研究では，酸化還元電位の関係から光触媒反応に DO が関与しないと考えられる銀イオン(Ag^+)還元反応の MFE を調査した。

２．実験

還元率測定は ZnO 粉末、銀析出形状観察は ZnO 薄膜試料を準備した。試料の入った石英セル(縦横各 10mm，高さ 45mm）を石英製円筒容器に入れ，セル周囲に水を循環させ温度制御(20±0.2℃)を行った。光照射はセル底 1cm 下から UV-LED(365nm、セル底で 500mW/m^2)で行い，磁場印加はセル側面に永久磁石(0.3/0.5/0.7 T)を配置した．還元率測定では，ZnO 粉末(99.9%，約 300 nm，BET 比表面積 3.8m^2/g)を 120℃の恒温槽(大気中)で 24ｈ以上乾燥させ，1mg を硝酸銀水溶液(0.01mol/L)3mL と石英セルに入れ，UV 照射を１ｈ行った．還元率は，反応後の水溶液に含まれる Ag^+濃度を NaCl 水溶液(1mmol/L)の滴定(指示薬:ウラニン溶液)により算出した．また反応前溶液中の DO 濃度は，所定の酸素濃度のガスを 0.1L/min でバブリングして調整した。一方，ZnO 薄膜は，ゾル-ゲル法で石英基板上に片面 Dip-Coating を行い(3cm/min，10 回)，大気中乾燥･焼結(500℃)により成膜した(膜厚約１μｍ)．9mm 角にカットして上記セル内の底に上面が ZnO 層となるように設置し、3mL の硝酸銀水溶液を入れて 1 時間 UV 照射を行った。銀析出形状は FE-SEM により観察した．

３．結果および考察

還元率は磁場強度に対して曲線状に変化した(各 5 回平均)．磁場無し(0 T)の還元率 20～20.5％に対し,0.3T で 18％程度に減少(負の MFE)，0.5T で少し回復し,0.7 T では 0T に比べて約 18％の還元率増加(正 MFE)が見られた。UV 照射後に回収した ZnO 粉末の XRD 測定より,金属銀以外の析出相は存在しなかった．一方 ZnO 薄膜(～数μｍ程度の表面粗さ)上に 0T で析出した銀は～十数μｍの無秩序な塊状の粒子形状を有するが,0.7T 磁場中では同程度の粒子状析出に加え,大きく二次元成長した数十μｍ程度の平板状銀析出が見られた．この現象は無電解析出反応の銀樹成長 MFE や[4]，金属銅電気めっきの MFE 等[5]と似ており MHD 効果が示唆される。

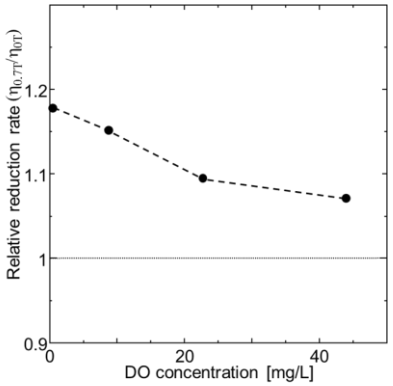


Fig. 1 DO dependence of MFE (0.7T/0T)

また磁場の有無に関わらず､初期 DO 濃度増加に伴い還元率は低下した．さらに DO 濃度に伴い 0.7T における正 MFE 値も減少した．各 DO 濃度における MFE(0T と 0.7T の銀還元率を比較．磁場効果なし,が１)を Fig.1 に示す．これは,光触媒反応に DO は直接関与しなくても,磁気対流の発生[6]等,間接的に DO が MFE に影響を与えている証左である[1]。光触媒作用により ZnO 表面に生じた励起電子は銀の還元に消費されるが,ホール(h^+)は水を酸化分解して酸素を生成する(pH の低下も確認済み)．低 DO 濃度下では発生した酸素は液相中へ容易に溶解･拡散するが,高 DO では DO が励起電子を捕捉し,また発生した気泡が液相へ溶解できず，表面を被覆し反応を抑制する．MFE 機構には，常磁性酸素による磁気対流や,銀イオンの MHD 効果など，複数の効果の関与が示唆される．

(1) H. Okumura, S. Endo, S. Joonwichien, E. Yamasue, and K.N. Ishihara, *Catalysis Today*, in press (2015).
(2) 例えば M. Wakasa, S. Suda, H. Hayashi, N. Ishii, and M. Okano, *J. Phys. Chem. B* **108**, 11882 (2004).
(3) 例えば S. Joonwichien, E. Yamasue, H. Okumura, and K.N. Ishihara, *Appl. Magn. Reson.* **42**, 17 (2011).
(4) I. Mogi, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3200 (1991).
(5) 森本 良一, 矢澤 貞春, 青柿 良一, 杉山 敦史, 齋藤 誠: *表面技術*, **59**, 408-414 (2008).
(6) K. Kitazawa, Y. Ikezoe, and H. Uetake, *Phys. B* **294-295**, 709-714 (2001).

3F05

光触媒酸素生成反応の光強度依存性にもとづく不均一系光触媒反応機構の解析

○竹内脩悟[1]，高瀬舞[1,2]，大谷文章[1,2]（北大院環境科学[1]，北大触媒セ[2]）

Analysis of light intensity dependence of heterogeneous photocatalysis of oxygen evolution

Shugo Takeuchi,[1] Mai Takase,[1,2] Bunsho Ohtani[1,2] (Hokkaido Univ.[1], CRC, Hokkaido Univ.[2])

1. 緒言

不均一系光触媒反応の特徴のひとつとして，電子受容体存在下における水からの酸素発生のような多電子移動反応が容易に進行することがあげられる．このような多電子（正孔）反応が進行するためには，光触媒粒子中にひとつの光子が吸収されて生成した電子-正孔の寿命内に別の光子の吸収が必要であることから，光強度が高いほど反応効率が向上する高次の光強度依存性を示すと推察される．しかし，これまでに多電子反応の光吸収と反応速度の関係についてほとんど議論されてこなかった．本研究では粒径の異なるルチル型酸化チタン(IV)をもちい，酸素生成反応の光強度依存性を解析した．

2. 実験

塩化鉄(III)六水和物水溶液およびヨウ素酸ナトリウム水溶液中にルチル型酸化チタン(IV) ST-G2（昭和電工セラミックス・粒径350 nm)あるいはMT-150A（テイカ・粒径13.2 nm)を懸濁させ，多波長照射分光器（波長範囲320～470 nm)をもちいた単色光照射あるいはUV-LEDランプ（照射波長365 nm)による単色光照射を行った．生成する酸素はTCDガスクロマトグラフにより定量した．

3. 結果と考察

ST-G2/ヨウ素酸ナトリウム系光触媒酸素生成反応の作用スペクトルを図1に示す．光強度を変化（1～4 mW)させても見かけの量子効率に大きな変化は見られなかった．反応速度と光強度の両対数プロットの傾きである光強度依存性の次数(n)はいずれの波長でもほぼ1と近似できた．粒径の小さいMT-150Aにおいては作用スペクトル測定時の光強度では反応がほとんど進行しなかったため，高強度のUV-LEDランプにより光強度依存性を検討した（図2)．光強度依存性の次数(n)は低強度側（●)，高強度側（○）においてそれぞれ1.5，0.91であり，低強度側で高次の依存性が観測された．多電子還元が起こるヨウ素酸イオンにかえて，1電子還元反応が起こる鉄(III)イオンをもちいて検討したところ，低強度側で同様の高次の依存性が認められたことから，高次の依存性は正孔による水の多電子酸化反応に由来すると考えた．酸素生成反応が2正孔反応であると仮定し，粒子中に1つの光子を吸収（効率ψ）して正孔が生じた粒子($TiO_2(h^+)$)が，その寿命(τ)の間にもうひとつの光子を吸収（効率ψ')して酸素を生成する（速度定数k)と考え，$TiO_2(h^+)$に対して定常状態近似を適用して反応速度を求めた(1)．低強度時($(1/\tau) >> I\psi'$)，高強度時($(1/\tau) << I\psi'$)においてそれぞれ二次(2)，一次(3)の光強度依存性をもつことが示唆された．$TiO_2(h^+)$の吸収効率ψ'は粒径が大きいほど高いと考えられるため，MT-150Aが高次の依存性をもつ低強度領域でも大粒径のST-G2は一次の依存性をもつと説明できる．MT-150Aをもちいる場合，(2)，(3)式のrが等しくなる光強度（しきい値$I_{thr} = 1/(\psi'\phi\tau)$）はヨウ素酸イオン，鉄(III)イオンでそれぞれ70 mW, 190 mWであった．一次の依存性をもつ高強度側のみかけの量子効率($k\phi$に相当）は鉄(III)イオンの場合の傾きがヨウ素酸イオンの約13倍となった．この電子受容体の種類による違いは，鉄(III)イオン系での正孔の生成効率(ϕ)がヨウ素酸イオン系に比べて高く，還元生成物と正孔の逆電子移動反応がヨウ素酸イオンの場合より速い$(1/\tau)$ためと定性的に説明できる．

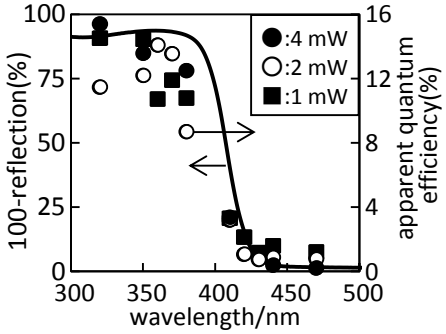


図1 ST-G2/ヨウ素酸ナトリウム系光触媒反応の作用スペクトルとST-G2の拡散反射スペクトル

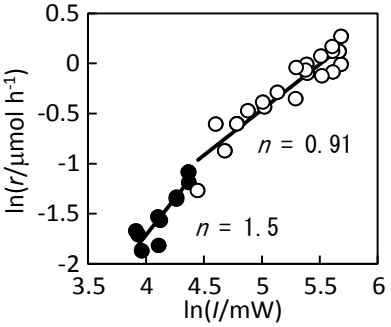


図2 MT-150A/ヨウ素酸ナトリウム系の反応速度と光強度の両対数プロット

$$r = k I \psi' \phi \, [TiO_2(h^+)] = \frac{k I^2 \psi' \phi^2 \psi}{((1/\tau) + I\psi'\phi)} \quad (1)$$

$$r = k I^2 \phi^2 \psi \psi' \tau \quad (2)$$

$$r = k I \psi \phi \quad (3)$$

k：反応速度定数，I：光強度，ψ：吸収効率，ψ'：1光子吸収粒子の吸収効率，ϕ：電子移動の量子効率，τ：正孔の寿命

3F06

UV and visible light-induced photocatalysis by plasmonic nanoparticle and metal complex-loaded titania

○義煎健太[1]，大谷文章[1,2]，エバ＝コワルスカ[1,2]．（北大院環境化学[1]，北大触媒セ[2]）
Kenta Yoshiiri,[1] Bunsho Ohtani,[1,2] and Kowalska Ewa.[1,2]
(Grad. Sch. Env. Sci., Hokkaido Univ.,[1] Catalysis Research Center, Hokkaido Univ.[2])

Introduction Plasmonic photocatalysts, composed of titania and noble metal nanoparticles (NPs), have increasingly become interest in recent years, due to their photocatalytic activities under visible-light (vis) irradiation.[1] Metal complex-modified titania can also induce photocatalytic reaction under vis irradiation. Though many papers on surface modification of titania for activation under vis irradiation have been published, they are mainly focusing on modification with only one kind of modifiers and the interaction between modifiers, in the case of dual or multi modification, was not clear. In this regard, we proposed dually modified titania photocatalysts composed of titania, plasmonic NPs of gold (Au) or silver (Ag) and ruthenium complexes (Ru(II)L_3s).

Experimental Plasmonic photocatalysts were prepared by photodeposition of Au or Ag NPs (2wt%) on commercial titania photocatalysts suspended in deareated aqueous methanol. Tris(bypyiridine)ruthenium(II) complexes (Ru(II)L_3s) with phosphonate substituents attached to one of the bipyridine ligands at 4,4'-positions were synthesized. Dually modified photocatalysts were obtained by adsorption of Ru(II)L_3s on plasmonic NPs-modified titania (0.32mol%) by mixing them in an aqueous suspension. The photocatalysts were characterized by various methods, e.g., UV/vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), XRD, XPS, STEM and time-resolved microwave conductivity (TRMC). Their photocatalytic activities were measured for decomposition of acetic acid, methanol dehydrogenation and 2-propanol oxidation under UV and/or vis irradiation.

Results and discussion Singly modified titania (Au, Ag and Ru(II)L_3s) resulted in enhancement of photocatalytic activity for decomposition of acetic acid (Fig. 1) and dehydrogenation of methanol under UV/vis irradiation. It is proposed that modifiers scavenged electrons inhibiting their recombination with positive holes, which was also suggested by TRMC method.[2] In the case of dually modified titania, slight enhancement of acetic acid decomposition was observed for Au NPs and Ru(II)L_3s, while Ru(II)L_3s decreased photocatalytic activity of Ag-modified titania. On the other hand, modification with Ru(II)L_3s caused ca.12-times faster dehydrogenation of methanol for Ag-modified large anatase titania (ST41) and negligibly changed the activity of Au-modified samples. The difference in activity between Au/Ru(II)L_3s and Ag/Ru(II)L_3s-modified titania might be caused by selective adsorption of Ru(II)L_3s on Ag NPs, not on titania, due to partly oxidized surface of Ag NPs. Under vis irradiation, fine titania modified with Ru(II)L_3s exhibited the highest-level photocatalytic activity.

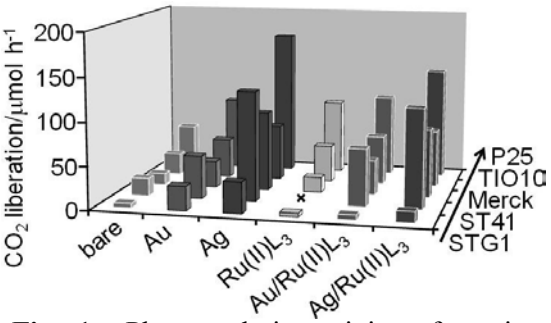


Fig. 1 Photocatalytic activity of acetic acid decomposition under UV and vis irradiation

[1] Kowalska, E. Abe, R. Ohtani, B. *Chem. Commun.* **2009**, 241.
[2] Kowalska, E. Yoshiiri, K. Wei, Z. Zheng, S. Kastl, E. Remita, H. Ohtani, B. Rau, S. *Appl. Catal. B: Environ.* **2015**, in press.

3F07

Pt-Pb 合金微粒子担持ルチル型 TiO_2 ナノロッド光触媒の合成 及び助触媒担持法の違いによる酢酸の光酸化分解活性への影響

○田邉 豊和[1], 宮澤 亘[1], ジョン ディーバガン アロキン[1], 郡司 貴雄[1], 金子 信悟[1], 宮内 雅浩[2], 松本 太[1]
（神奈川大[1], 東工大[2]）

Synthesis of Pt-Pb alloy loaded rutile TiO_2 nano-rod photocatalyst for acetic acid oxidative decomposition under UV irradiation

Toyokazu Tanabe,[1] Wataru Miyazawa,[1] Arockiam John Jeevagan,[1] Takao Gunji,[1] Shingo Kaneko,[1] Masahiro Miyauchi[2] and Futoshi Matsumoto[1] (Kanagawa Univ.,[1] Tokyo Tech.,[2])

１．目的

近年，Pt 担持 WO_3 光触媒のように助触媒の工夫による光触媒反応の高活性化に関する研究が盛んに行われている[1]．これまでの助触媒の研究では，単一の金属を用いた例がほとんどであり，２種類以上の金属を用いた合金触媒の研究例はほとんど無い.合金は活性金属(Pt,Pd,Ir 等)と第 2 成分金属の比率や結晶構造を変化させることで電子状態の制御・表面反応場の構築・酸化還元反応の選択性向上など様々な検討を行うことができ，高効率な光触媒反応を実現可能にする触媒材として有望である.これまで我々グループでは，白金(Pt)をベースとした Pt 基合金を燃料電池用の電極触媒として用いることで，従来の単一金属触媒に比べ大きく触媒特性が向上することを報告してきた[2]．そこでこの Pt 基合金の優れた触媒特性を助触媒に応用することで，光触媒反応の高効率化について検討することを目的とした．本研究では，光触媒として還元反応場と酸化反応場が空間的に分離しているルチル型 TiO_2 ナノロッド(TiO_2-rod)[3] を用いて，種々の合金微粒子担持法により Pt-Pb/TiO_2-rod を合成し，紫外光下での酢酸の光酸化分解活性を測定した．助触媒の担持される結晶面の違いや合金化による光触媒反応への影響について検討を行った．

２．実験

三塩化チタン溶液に塩化ナトリウムを加え，水熱合成法(180℃-6h)によりルチル型 TiO_2-rod を合成した．Pt-Pb 合金助触媒は，Xe ランプを用いた光析出法により Pt を担持した後にマイクロ波照射によるポリオール法を用いて Pt と Pb を合金化させる 2 段階合成と，ポリオール法（又は $NaBH_4$ 還元）のみの 1 段階合成により合成した．各試料を 5 vol%酢酸水溶液に分散させ Xe ランプを照射し，紫外光(λ>350nm)照射下による酢酸の光酸化分解により生成する CO_2 量によって光触媒活性を比較した．

３．結果および考察

Fig.1a は合成した TiO_2-rod の TEM 像である．ナノロッドは 3 つの異なる結晶面が露出しており高い配向性が確認できる．Pt イオンの還元と Pb イオンの酸化によりロッド側面が還元反応場，先端部が酸化反応場であることを確認した．Pt 光析出+ポリオール法による Pt-Pb 合金化の 2 段階合成により合成した Pt-Pb/TiO_2-rod は，還元反応場であるロッドの{110}面に Pt-Pb 合金微粒子が選択的に担持されていた(Fig. 1b)．一方，金属イオンの同時還元(1 段階合成)の場合は，ロッドの露出結晶面と相関なくランダムに Pt-Pb 合金微粒子が担持されていた．Fig.2 に紫外光照射下による酢酸の光酸化分解反応活性結果を示す．2 段階合成は 1 段階合成と比較して著しく高活性であった．これは還元反応場である{110}面上に Pt-Pb 合金を選択的に担持した影響と考えられる．選択的担持により酸素の還元反応による励起電子の消費効率が向上し，電荷再結合が抑制され，高効率に酸化反応が進行したものと考えられる．

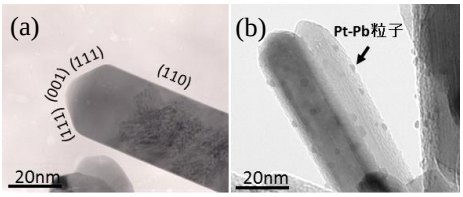


Fig.1 TiO_2 ナノロッドの露出結晶面(a), 2 段階合成法による Pt-Pb/ナノロッド(b)

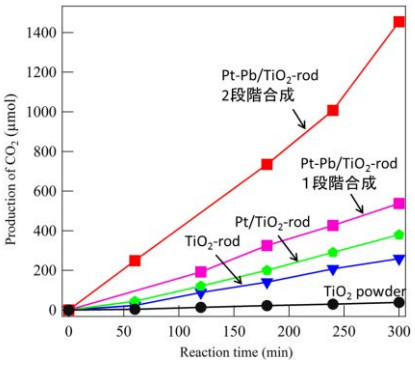


Fig.2 Pt-Pb/TiO_2 ナノロッドの酢酸光酸化分解反応(紫外光 λ>350nm)

(1) R. Abe, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7780 (2008)
(2)例えば T. Gunji, et al., *J. Power Sources*, **273**, 990 (2015)
(3) E. Bae, N. Murakami and T. Ohno, *J.Mol. Catal*, **300**, 72 (2009)

3F08

可視光応答型 Sn_3O_4 光触媒粉末における助触媒担持効果と犠牲剤水溶液からの水素生成

○ジョン ディーバガン アキロン[1], 田邉 豊和[1], 郡司 貴雄[1], 金子 信悟[1], 梅澤 直人[2], 阿部 英樹[2], 松本 太[1]
(神奈川大学[1], 物材機構[2])

Facile Synthesis and Photocatalytic Activity of Visible Light Driven Dual-Cocatalysts Loaded Tin Oxide (Sn_3O_4) Semiconductor

Arockiam John Jeevagan[1], Toyokazu Tanabe[1], Takao Gunji[1], Shingo Kaneko[1], Naoto Umezawa[2], Hideki Abe[2], Futoshi Matsumoto[1]
(Kanagawa Univ.,[1] NIMS[2])

1. Introduction Nowadays, photocatalytic hydrogen production from water splitting has been attracted much attention in the energy and the environmental concerns. In particular, visible light driven water splitting for hydrogen production could increase the interest because of the efficient conversion of the solar energy to hydrogen fuels and also minimize the energy shortage issues by replacing fossil fuels. A variety of semiconductors and core/shell structured photocatalysts exhibited good catalytic activity under visible light irradiation in the presence of sacrificial agents.[1] However, the efficiency and toxic nature of materials for visible light driven photocatalysts are still far from practical applications. Hence, a photocatalyst to have eco-friendly and visible light active materials are important in photocatalysis. Moreover, suitable cocatalysts on photocatalyst surface play crucial roles in photocatalytic reactions. In addition, a site selective deposition of cocatalysts on photocatalysts could be minimize the surface charge recombination rate and results in the enhanced photocatalytic activity. Recently, it was found that single metal cocatalysts (Pt, Pd and Au) to dual-cocatalysts containing noble metal and metal oxides (IrO_2, CoOx, MnOx, etc…), would enhance the photocatalytic activity.[2,3] Herein, we report the synthesis of dual cocatalysts loaded non-toxic, tin oxide, (Sn_3O_4) and its photocatalytic activity under the irradiation of visible light.

2. Experimental The Sn_3O_4 material was synthesized by a reported hydrothermal method with slight modification.[4] The dual cocatalysts loaded Sn_3O_4 photocatalysts ($Pt/CoOx/Sn_3O_4$) were prepared by first photodeposition of Pt and then metal oxide deposition by impregnation method. The photodeposition of the Pt was achieved with H_2PtCl_6 as the precursor. Typically, Sn_3O_4 (0.2 g) was dispersed in deaerated CH_3OH aqueous solution (220 mL Milli-Q water + 50 mL CH_3OH), then calculated amount of H_2PtCl_6 was added and the suspension was then irradiated by a 300 W Xe lamp (L-42) under Ar gas with continuous stirring for 3 h. After 3h, the suspension was centrifuged and washed with water followed by CH_3OH, and finally dried at 60 ºC for 10 h. $Pt/CoOx(Imp)/Sn_3O_4$ was prepared by impregnation method with 0.3 g as-prepared Pt/Sn_3O_4 and the desired amount of $Co(NO_3)_3$ solution as precursor were evaporated in water bath (373 K) followed by heat at 473 K for 1 h in static air. Similarly, $Pt/MOx(Imp)/Sn_3O_4$, (MOx= IrO_2, MnOx, RuO_2, NiOx) was achieved by using corresponding precursors.

3. Results and Discussion Figure 1 shows the absorption spectra of (a) SnO, (b) SnO_2, (c) Sn_3O_4 and (d) Pt/Sn_3O_4. The SnO sample doesn't show any absorption edge in the UV/vis range. SnO_2 sample exhibited the steep photo absorption ability in the UV-region. On the other hand, the Sn_3O_4 and Pt/Sn_3O_4 samples present the broad range of absorption of visible light, which confirms the formation of Sn_3O_4 with a narrower band gap. In Pt/Sn_3O_4 sample presents the absorption edge of visible light, even after the photodeposition of Pt. Figure 2 shows the time courses of hydrogen evolution over the (a) Pt/SnO, (b) Pt/SnO_2, (c) Sn_3O_4 and (d) Pt/Sn_3O_4 materials under the irradiation of visible light ($\lambda > 420$ nm). Bare Sn_3O_4 produced smallest amount of hydrogen under visible light irradiation during the test. Hence, loading appropriate cocatalysts (Pt) on Sn_3O_4 sample principally improves photocatalytic activity and we found that Pt/Sn_3O_4 exhibits a relatively high hydrogen evolution activity when compared to other Pt loaded catalysts. The details about the characterization and photocatalytic activity of dual-cocatalysts loaded Sn_3O_4 catalysts would be discussed.

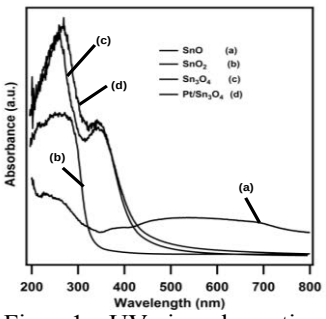


Fig. 1 UV-vis absorption spectra of (a) SnO, (b) SnO_2, (c) Sn_3O_4 and (d) Pt/Sn_3O_4 (0.5 wt % Pt loading).

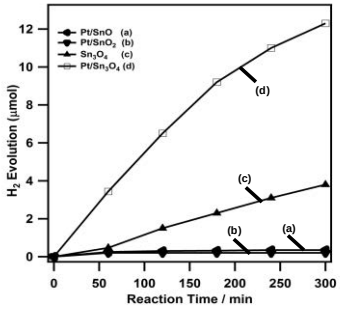


Fig. 2 Photocatalytic hydrogen evolution from the aqueous CH_3OH solution over (a) Pt/SnO, (b) Pt/SnO_2, (c) Sn_3O_4 and (d) Pt/Sn_3O_4 (0.5 wt % Pt loading) under the irradiation of visible light (200 mg catalyst, $\lambda > 420$ nm).

4. References

(1) X. Chen, et al., *Chem. Rev*. **110**, 2503 (2010), (2) S.S.K. Ma, et al., *Energy Environ. Sci*., **2**, 8390 (2012), (3) R. Li, et al., *Energy Environ. Sci*., **7**, 1369, (2014), (4) M. Maidhily et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 3790 (2014).

3F09

α-Fe_20_3ナノロッド光電極触媒による太陽光水分解

石橋将貴，加藤裕希，小澤弘宜，○荒川裕則（東理大）
Solar Water Splitting by α-Fe_2O_3 photoelectrode catalyst
Masataka Ishibashi, Yuki Kato, Hironobu Ozawa, and Hironori Arakawa (Tokyo Univ. of Sci.)

１．目的

酸化鉄(α-Fe_2O_3)は、約 600 nm までの太陽光が利用可能な魅力的な水分解用光電極触媒材料であるが、電子伝導性が低い、正孔拡散長が短いなどの短所があり、その克服が期待されている。α-Fe_2O_3 光電極触媒の高活性化には、モルフォロジー制御による正孔拡散距離の減少や、結晶性向上による電子伝導性の改善、バッファー層導入による逆電子移動反応の制御等が有効とされている。そこで本研究では、一次元導電性を持つとされているナノロッド型の α-Fe_2O_3 光電極触媒を、水熱合成法を用いて作製し、その形態や結晶性が太陽光水分解に与える影響を検討するとともに、α-Fe_2O_3 と FTO 基板の界面に TiO_2 薄膜バッファー層を形成することの、水分解活性への影響を検討した。

２．実験

塩化鉄と硝酸ナトリウムを所定量含む水溶液と FTO 基板をオートクレーブに入れ、水熱合成を行なった。生成した α-Fe_2O_3 前駆体/FTO 光電極を焼成してナノロッド型 α-Fe_2O_3 光電極を作製した。TiO_2 バッファー層は、チタニウムテトライソプロポキシドのエタノール溶液をスピンコート法により FTO 基板上に塗布し、乾燥の後、焼成して作製した。化学溶液熱分解法(CSD)法によりナノ粒子型 α-Fe_2O_3 光電極触媒も作製した。この場合、硝酸鉄のエタノール溶液を、スピンコート法で塗布、焼成し作製した。太陽光水分解の活性評価には光電気化学測定を用いた。対極に Pt 線、参照電極に Ag/AgCl 電極、電解液に 1.0 M NaOH 水溶液を、光源にソーラーシミュレーター（AM 1.5, 100 mW cm^{-2}）を使用した。物性評価は XRD、SEM、EIS 測定等を用いた。

３．結果および考察

α-Fe_2O_3 の作製法を CSD 法から水熱合成法へと変更する事で、モルフォロジーがナノ粒子からナノロッド形状へと変化し、水分解活性も 0.87 mA cm^{-2}（1.5 V vs NHE）と、約 2.1 倍向上した。XRD や EIS 測定から、ナノロッド α-Fe_2O_3 は（110）面に配向していること、また電荷移動抵抗が小さいことが明らかとなった。このことは(110)面が電子伝導性に寄与するとする文献[1]と良く対応している。更なる活性向上を目指し、TiO_2 バッファー層の形成による FTO 面からの逆電子移動反応の抑制を試みた。TiO_2 バッファー層は α-Fe_2O_3 の配向性やナノロッドの形状に大きな変化は及ぼさないが、EIS 測定により、α-Fe_2O_3 光電極触媒の界面抵抗値が減少し、また Mott-Schttoky 測定によりドナー密度が向上する事が明らかとなった。これにより、水分解活性は 1.02 mA cm^{-2}（1.5 V vs NHE）へと更に向上した。すなわち、TiO_2 バッファー層の導入により、逆電子移動反応が抑制され、界面抵抗が減少し、また α-Fe_2O_3 中に Ti^{4+} が拡散し、電子伝導性が向上したことが、水分解活性向上の要因であると示唆された。水分解の太陽光エネルギー変換効率 η= 0.057%が得られ、色素増感太陽電池とのタンデムセルを想定した場合、その変換効率 η=1.25%と算出された。

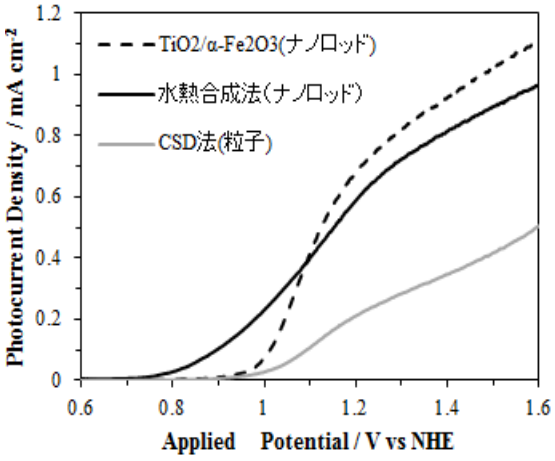


Fig. 1 Solar water splitting photocurrent of α-Fe_2O_3 photoelectrode catalyst as a function of applied bias.

1) Kevin Sivula *et al.*,*ChemSusChem*.**2011**, *4*, 432 – 449

3F10

ソルボサーマル法で作製した $BiVO_4$ 光電極触媒による太陽光水分解

井筒里実，加藤春実，小澤弘宜，○荒川裕則（東理大）
Solar Water Splitting by $BiVO_4$ photoelectrode catalyst prepared by Solvothermal Method
Satomi Izutsu, Harumi Kato, Hironobu Ozawa, and Hironori Arakawa (Tokyo Univ. of Sci.)

１．目的

地球温暖化の主要因である炭酸ガスを排出しないクリーンエネルギーである水素を、太陽エネルギーを用いて、水から一段法で水素を直接製造することが出来る、半導体光電極触媒を用いた太陽光水分解の研究が世界中で検討されている。可視光吸収特性を有する $BiVO_4$ は、水の還元準位に近い伝導帯(C.B.)を持ち、小さい印加電圧で水を酸素と水素に分解出来る為、その実用化には魅力的な材料である。しかし、電荷移動特性が乏しいという欠点を有している。本研究では、この欠点を改善し、水分解性能を向上させることを目的として、ソルボサーマル法による、高結晶性の $BiVO_4$ 光電極触媒の作製を試み、その性能を評価した。更に、色素増感太陽電池(DSC)と組み合わせたタンデムセルを作製し、太陽光のみで水を分解する検討を行なった。

２．実験

$BiVO_4$ 光電極触媒の原料溶液は、エチレングリコール：PEG300＝7:3 の混合溶媒に、$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$、NH_4VO_3 を溶解させ調製した。その溶液と FTO 基板をオートクレーブに入れ、140 ºC で 8 時間加熱してソルボサーマル法で FTO 基板上に $BiVO_4$ を形成させた。得られた $BiVO_4$ 光電極触媒前駆体を、オートクレーブから取り出し、550 ºC で 1 時間焼成して $BiVO_4$ 光電極触媒を作製した。作用極に光電極触媒、対極に Pt 線、参照電極に Ag/AgCl 電極を用いた三電極式セルを用い、疑似太陽光照射下で水分解光電流を測定して $BiVO_4$ 光電極触媒の性能を評価した。0.1 M Na_2SO_4 水溶液を電解液とし、光源にはソーラーシミュレータ（AM1.5，100 mW/cm^2）を使用した。光電極触媒の物性測定には XRD、UV-vis. 、SEM、EIS などを用いた。

３．結果および考察

ソルボサーマル法で作製した $BiVO_4$ 光電極触媒では、1.8 mA/cm^2(1.5 V_{NHE})という水分解光電流密度が得られ、化学溶液分解（CSD）法により作製した光電極触媒と比較し、水分解性能が 3.6 倍向上する事を見出した。XRD、SEM、電気化学インピーダンス測定(EIS)等から、この性能向上は、結晶性の改善による電子伝導性の増加に起因するものと推測された。更に、$BiVO_4$ 光電極触媒にコバルト−リン酸系の Co-Pi 助触媒を担持したところ、電荷分離が促進され 3.25 mA/cm^2(1.5 V_{NHE})という、世界最高性能クラスの高い水分解光電流密度が得られた。この高性能な Co-Pi/ $BiVO_4$ 光電極触媒と DSC からなる一体型タンデムセルを作製して水分解を検討した結果、印加電圧なしで実用化が考慮できる 3%以上の高い太陽光エネルギー変換効率（照射した太陽光エネルギーが水素エネルギーに変換された割合）を得ることができた。しかし、水分解活性は時間とともに低下し、光電極触媒の安定性確保が今後の課題である。

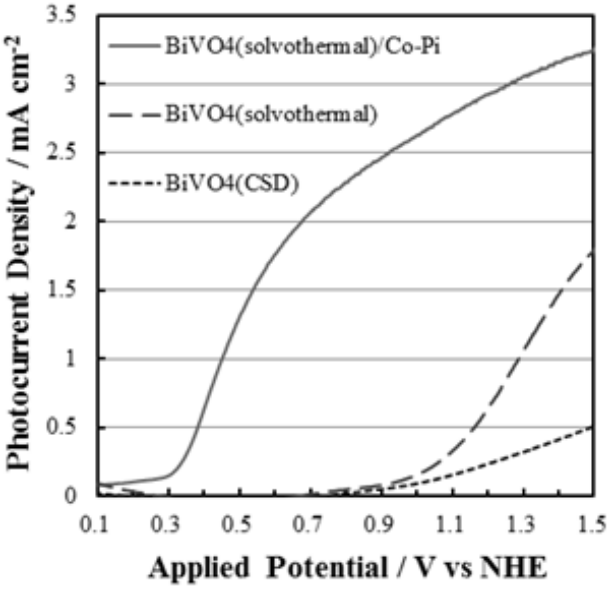


Fig. 1 Solar water splitting photocurrent of $BiVO_4$ photoelectrode catalyst as a function of applied bias.

3F11

p 型及び n 型鉄系酸化物半導体光電極を用いた光電気化学的水の分解

○二上 貴光[1]、伊田 進太郎[1,2]、萩原 英久[1,2]、酒井 孝明[1] 石原 達己[1,2](九大院工[1], I[2]CNER[2])

Photoelectrochemical water splitting with p-type and n-type iron-based oxide semiconductor photoelectrode
Takamitsu Futagami,[1] Shintaro Ida,[1,2] Hidehisa Hagiwara,[1,2] Takaaki Sakai,[1] and Tatsumi Ishihara.[1,2] (Kyushu Univ. [1], I[2]CNER[2])

１．目的

太陽光と水から直接水素と酸素を生成する光触媒反応は人工光合成とも呼ばれ、CO_2 排出のないクリーンな水素製造方法の 1 つである。光触媒を電極化して用いると、p 型半導体光電極上では水の還元が、n 型半導体光電極上では水の酸化が起こるため、水素と酸素を別々に取り出せるといった利点が挙げられる。このような水分解反応を起こす様々な光触媒材料が研究されてきたが、高活性を示す多くの光触媒材料は希少元素を必要とするといった課題がある。本研究では地球上に豊富に存在する Fe や Ca といった元素を原料とする n 型半導体の Fe_2O_3 電極と p 型半導体の $CaFe_2O_4$(CFO)電極を用いて、水の無バイアス光電気化学分解を検討した。また、原料の Fe/Ca を変化させることで CFO 電極の活性向上を検討した。

２．実験

Fe_2O_3 電極は白金基板に Fe をスパッタし、アニールすることで得た。CFO 粉末は酢酸塩、硝酸塩をポリエチレングリコール水溶液に混合して焼成することで得た。こうして得られた CFO 粉末をエタノール中に分散させてから白金基板に滴下し、アニールすることで CFO 電極を得た。2 つの電極を組み合わせ、電極間を短絡させ、電気化学測定を行うことで光照射の有無での I-V 曲線を得た。同様に電極間を接続し、光を連続照射することで水の光分解活性を検討した。また、CFO 粉末の Ca と Fe のモル比を変化させた CFO 電極を作成し、同様の手順で電極化した。その試料の光電流値を測定することで Fe と Ca の比率が CFO 電極の活性に与える影響を評価した。

３．結果および考察

CFO/Fe_2O_3 セルにソーラーシミュレーターで照射することで約 30μA の短絡電流が観察された。これは、両電極で光酸化還元反応が起こったためであると考えられる。また、約 0.32V の開回路電圧が観察された。これは 0.1M 水酸化ナトリウム水溶液中において得られた CFO 電極のオンセットポテンシャル約 0.2V vs. Ag/AgCl と Fe_2O_3 電極のオンセットポテンシャル約-0.2V vs. Ag/AgCl の差に近い値となった。CFO/Fe_2O_3 セルで水の無バイアス光電気化学分解を行った時の水素の生成量は 25 時間経過時まで時間に対しほぼ直線的に増加した。一方、25 時間以降は、生成速度が大きく低下した。また、酸素の生成は確認できなかった。この理由としては、Fe_2O_3 電極における Fe_2O_3 薄膜の剥離および CFO 電極における劣化が考えられる。Fig.1(a)に $CaFe_2O_4$(Fe/Ca=2.0)で作成した CFO 電極の、Fig.1(b)にモル比で Fe/Ca=1.8 とした原料から作成した CFO 電極の光電流密度測定結果を示す。Fig.1(a), (b)に示すように、Fe/Ca=1.8 の試料の光還元電流は $CaFe_2O_4$ の光還元電流よりも大きくなった。Fe/Ca=1.8 の試料表面を SEM と EDX で観察すると、$CaFe_2O_4$ と共に $Ca_2Fe_2O_5$ の粒が観察された。これより、$Ca_2Fe_2O_5$ が光還元反応に関与していると考えられる。

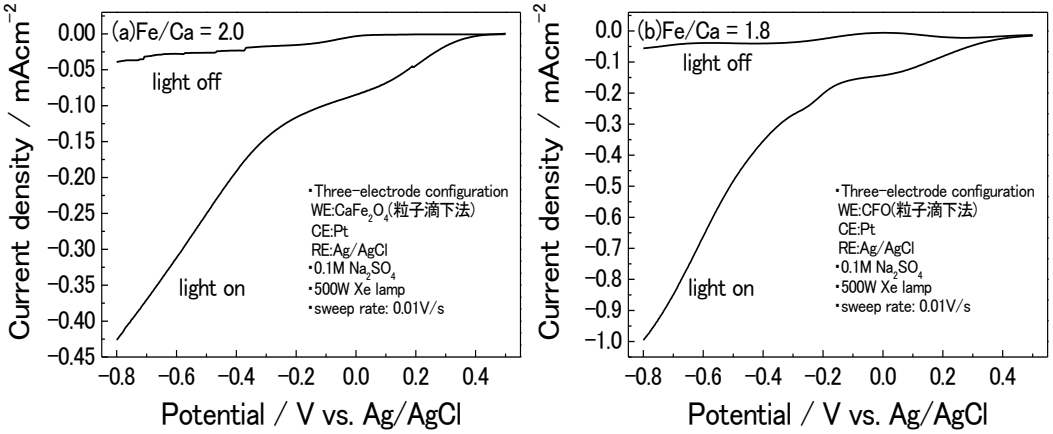


Fig.1(a) Fe/Ca = 2.0、(b)Fe/Ca = 1.8の原料比で作成したCFO電極にXeランプで照射した場合としなかった場合のI-V曲線。

3F12

高濃度炭酸塩存在下における酸化マンガンを用いた電気化学的水酸化反応

○森翔瑚[1]，山口晃[1,2]，橋本和仁[1]，中村龍平[2]（東大院工[1]，理研[2]）

Water Oxidation with Manganese Oxide under High Concentration Bicarbonate

Shogo Mori,[1] Akira Yamaguchi,[1] Kazuhito Hashimoto,[1] and Ryuhei Nakamura[2] (the Univ. of Tokyo,[1] RIKEN[2])

１．目的

葉緑体は光合成により、光エネルギーを利用して水の酸化と二酸化炭素の還元を駆動することでエネルギー貯蔵を行う。持続可能なエネルギーシステムを構築に向けて、自然界での光/化学エネルギー変換機構の理解とその人工的な再現に関して精力的に研究が行なわれている。しかし、このシステムの中で多電子移動反応である水の酸化反応には高い酸化力の貯蔵が必要とされること、及び生成物であるプロトンの集積により局所酸性化が生じることから、高賦存量の第一周期遷移金属を用いた触媒の多くは劣化が生じ、長期安定性に本質的な問題を抱えている。その一方で、分子論機構の詳細は不明であるが、葉緑体内で水の酸化反応を触媒するマンガン 4 核錯体(Mn_4O_5Ca)に対して、炭酸塩がプロトン輸送を促進し、かつ損傷のあるマンガン 4 核錯体の再構築を促進することが提唱されている[(1),(2)]。そこで本研究では、高濃度炭酸塩存在下における酸化マンガン電極触媒を用いた電気化学的水酸化反応機構について検討を行い、自然界に豊富な炭酸塩を反応促進剤ならびに安定剤として活用した電気化学的水分解システムの構築を試みた。

２．実験

$KMnO_4$ を前駆体として α-MnO_2 を合成し、FTO 電極(投影面積: 3.14 cm^2)上にスプレー法での塗布により電極を作成した。電気化学測定は、Pt 線、Ag/AgCl (sat. KCl) 電極をそれぞれ対極、参照極として用いた。電解質には 0.5 M の Na_2SO_4 水溶液(pH 7.5)を用い、$NaHCO_3$ の添加前後においてリニアスウィープボルタンメトリーを行った。反応生成物分析は、ポリテトラフルオロエチレン膜を備えた電気化学質量分析法を用い、電極表面近傍に存在する O_2 と CO_2 検出により行った。

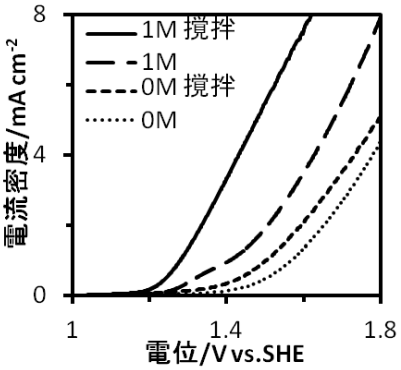


図 1. $NaHCO_3$ 添加前後における α-MnO_2 の電流-電位曲線

３．結果および考察

炭酸塩共存下での α-MnO_2 触媒電極のボルタモグラムを図 1 に示す。炭酸塩添加後に、電流値の増加及び立ち上がり電位(@ j = 0.25 mA cm^{-2})の 170 mV の負電位方向へのシフトが観測された。炭酸塩による過電圧の低下が、炭酸塩の酸化（$2HCO_3^- \rightarrow O_2 + 2CO_2 + 2H^+ + 4e^-$）ではなく水の酸化に起因することは、1.35 V (vs. SHE)の定電位印加条件下で二酸化炭素の発生が酸素の発生に対して極微小であることから確認された。加えて、炭酸塩添加電解液を攪拌することで電流値が増加が観察されたことを考慮すると(図 1)、炭酸塩による活性の向上は炭酸塩が触媒活性点に作用したと同時に、水の酸化反応生成物であるプロトンの輸送を促進したためと考えられる。さらに、α-MnO_2 触媒の安定性を検討するために、1.7 V (vs. SHE)の定電位条件下で酸素発生反応を行い、電流値の継時的変化の観察を行った。その結果、炭酸塩の添加によって電流値の減少が抑制され、プロトン受容能を有する酢酸塩添加時と比較しても安定性向上が観測された。

当研究室の過去の検討において、酸化マンガン触媒は中性 pH において Mn^{2+}から Mn^{3+}への酸化過程が律速段階であり、反応中間体である Mn^{3+}の不均化により生じた Mn^{2+}の溶出が触媒劣化の原因であることを明らかにしている[(3)]。一方、本研究では、炭酸塩添加により Mn^{2+}イオンの酸化電析電位が負電位方向に 250 mV シフトすることを光導波路分光測定により確認した。この結果は炭酸塩添加により Mn^{2+}イオンの電析が促進されて安定性が向上したことを示唆している。これまで二酸化炭素還元の基質として着目されてきた炭酸塩が、本研究により水の酸化反応の反応促進と安定化に対しても寄与することが明らかになった。この結果は、電気化学的水分解反応において CO_2 に新たな価値を付与すると同時に、酸化電位印加時の Mn^{2+}と炭酸塩の相互作用に関する知見は、高濃度炭酸塩存在下で誕生した[(1)]とされるマンガン 4 核錯体の起源の理解にも繋がる可能性が期待される。

(1) G. C. Dismukes *et al*., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*., **98**, 2170 (2001). (2) S. Koroidov *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*., **111**, 6299 (2014). (3) T. Takashima *et al., J. Am. Chem. Soc*., **134**, 1519 (2012).

特 3F17

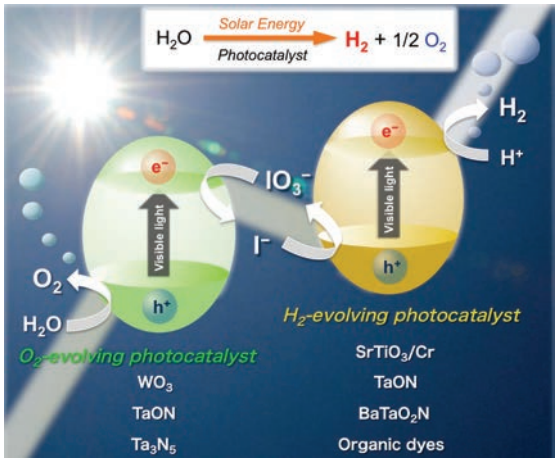
太陽光水素製造に向けた可視光応答型光触媒・光電極の開発

○阿部　竜（京大）

Development of visible-light-responsive photocatalysts and photoelectrodes toward solar hydrogen production

Ryu Abe (Kyoto Univ.)

半導体光触媒を用いた水の光分解は、クリーンエネルギーとして期待される「水素」を水から直接製造できる可能性を有しており、実用的な水素生成効率が太陽光下にて実現すれば、理想的な「人工光合成」系となりうる。1970 年代から世界中で活発化した光触媒水分解の研究は、日本において継続的な研究が進められ、いくつもの画期的な成果が発信されたが [1]、世界的には研究が一時下火になっていたことは否めない。しかし、日本における飛躍的進歩が認識されるとともに、昨今の再生可能エネルギーへの期待も相まって、再び世界中で研究が活発化している状況にある。紫外光を利用して水を分解できる光触媒系は数多く開発されてきたが、実用的化に不可欠な可視光を用いた水分解については 2000 年代に入るまで実証例は皆無であった [1,2]。我々は、植物の光合成を模倣した２段階励起型光触媒プロセスを開発し [3]、可視光を用いた水の分解を初めて実証した [2-6]。図に示すように、２種類の異なる半導体粒子を可逆的な電子伝達体（Red/Ox）を用いて連結することにより、各光触媒系に必要なエネルギーが低減され、可視光の利用が容易になるとともに、実用化に不可欠な「水素と酸素の分離生成」も可能となる。我々は、クロムをドープしたチタン酸ストロンチウム（$SrTiO_3$/Cr）を水素生成用光触媒、酸化タングステン（WO_3）を酸素生成用光触媒、ヨウ素酸イオン・ヨウ化物イオン（IO_3^-/I^-）[3]を電子伝達体として用いて世界で最初の可視光水分解を実証した [4-6]。その後、タンタル系酸窒化物 [7-10]や有機色素 [11, 12]を水素生成系として用いることにより、長波長までの可視光を用いた水分解を実証している。また、各種の半導体材料を高効率光アノード化して高効率な可視光水分解も実証しており [13-15]、その概要も紹介する。



References

1. Kudo, A.; Miseki, Y.: *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253.
2. Abe, R.: *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* **2010,** *11*, 179.
3. Abe, R.; Sayama, K.; Domen, K.; Arakawa, H.: *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *344*, 339.
4. Sayama, K.; Mukasa, K.; Abe, R.; Abe, Y.; Arakawa, H.: *Chem. Commun.*, **2001**, 2416.
5. Abe, R.; Sayama, K.; Sugihara, H.: *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16052.
6. Abe R.: *Bull. Chem. Soc. Jpn. (Award account)*, **84**, 1000–1030 (2011)
7. Abe, R.; Takata, T.; Sugihara, H.; Domen, K.: *Chem. Commun.* **2005**, 3829.
8. Higashi, M.; Abe, R.; Takata, T.; Domen, K.: *Chem. Mater.* **2005**, *21*, 1543.
9. Maeda, K.; Higashi, M.; Lu, D.; Abe, R.; Domen, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5858.
10. Abe, R.; Higashi, M.; Domen, K.: *ChemSusChem.* **2011**, *4*, 228
11. Abe, R.; Shinmei, K.; Hara, K.; Ohtani, B.: *Chem. Commun.* **2009**, 3577.
12. Abe, R.; Shinmei, K.; Koumura, N.; Hara, K.; Ohtani, B.: *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16872.
13. Abe, R.; Higashi, M.; Domen, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11828.
14. Higashi M.; Domen K.; Abe, R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 6968.
15. Higashi, M.; Domen, K.; Abe, R.: *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10238.

3F21

WO_3 光電極による酸化反応の有効利用を目指した水分解水素製造

○佐山和弘，福康二郎，Wang Nini，三石雄悟（産総研）

Hydrogen production by water splitting for effective utilization of oxidative reaction using WO_3 photoelectrode

Kazuhiro Sayama, Kojiro Fuku, Nini Wang, and Yugo Miseki (AIST)

１．目的

太陽光を利用した水分解水素製造は，有望な“エネルギー循環型化学変換プロセス”として注目されており，特に光電極システムは，通常よりも低い電解電圧で駆動できることから，水素社会実現に向けたキーテクノロジーの一つとして位置付けられている．しかしながら，これら水分解システムのほとんどは，還元的に生成する水素の製造および回収に着目されているため，光電極上で酸化的に生成する酸素のような酸化生成物の回収に対する意識は未だ低いのが現状である．光電極上での酸化反応も有効利用し，水素のみならず高付加価値な酸化生成物の製造および回収も実現出来れば，より経済性に優れた画期的なシステムの構築が期待できる．特に，水分解酸素生成のための理論電解電圧 (+1.23 V vs. RHE) よりも正に大きい酸化還元電位を保有する酸化反応の高効率化が達成できれば，太陽光エネルギーの有効利用にも繋がる．本研究では，n 型半導体光電極として優れた性能を示すことで知られる WO_3 光電極 [1] を用いて，水素および様々な高付加価値生成物の効率的な製造・回収が可能な光電極システムの設計について検討した.酸化生成物としては，選択的有機変換や抗菌・漂白・消毒など，いずれも幅広い応用が期待される $S_2O_8^{2-}$, IO_4^- や Ce^{4+}に着目した．

２．実験

光電極調製 [1]: 0.5 M Na_2WO_4 水溶液を陽イオン交換樹脂で処理した後，エタノールとポリエチレングリコール (PEG) の溶液に添加し，減圧濃縮することで WO_3 の前駆体水溶液を得た．前駆体水溶液を導電性基板 (FTO) 上へスピンコート法で塗布・焼成し，これを複数回繰り返すことで, WO_3 の積層光電極を調製した．

光電気化学特性: 2室セルを用いて，各種電解液中，疑似太陽光 (AM 1.5G) 照射下において, 1.8 C の光電流を印加した．アノード室に生成した各種酸化生成物は比色法により定量した．

３．結果および考察

Fig. 1 に示すように, H_2SO_4, $NaIO_3$ および $Ce(ClO_4)_3$ in $HClO_4$, の水溶液を電解液として用いることにより，これらの酸化生成物が高い効率で得られ，長時間の光照射下においても安定的な生成・蓄積が達成された．これらはいずれも +1.23 V vs. RHE よりも正に大きい酸化反応であり ($S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$ =+2.12 V, Ce^{4+}/Ce^{3+} = +1.70 V, IO_4^-/IO_3^- = +1.65 V) , WO_3 の高い酸化特性を利用することで，これら酸化生成物の製造・回収が実現出来た．$S_2O_8^{2-}$製造に関しては, H_2SO_4 中において高い FE での生成が可能になることは既に報告されており [2], 本系においても > 99% FE での $S_2O_8^{2-}$生成が達成された．本系での WO_3 光電極を用いることで，水素および $S_2O_8^{2-}$ 生成のための太陽光エネルギー変換効率 (ABPE:H_2,$S_2O_8^{2-}$) は 2.2%と非常に高く,世界最高値が達成できた．また，我々のグループで開発した FT89 色素からなる DSSC [3] を本系の補助電源として組み込むことで，外部バイアス無しでもこれらの製造が可能になり，電圧を印加しない系での太陽光エネルギー変換効率 (STH:$S_2O_8^{2-}$) も，世界最高値の 5.2%が達成できた．

Table 1. Production of H_2 and high value-added oxidation reagents using WO_3 photoelectrode.

Substrate	*Product*	*Impressed current / C*	*Faraday efficiency (%)*
H_2SO_4 (1 M)	$S_2O_8^{2-}$	1.8	> 99
$NaIO_3$ (0.2 M)	IO_4^-	1.8	51
$Ce(ClO_4)_3$ (1 M)	Ce^{4+}	1.8	45

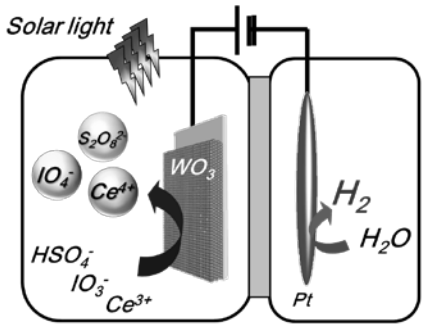


Fig. 2. Photoelectrode system for production of H_2 and high value-added oxidation reagents using WO_3 photoelectrode.

1) J. Augustynski *et al*., *J. Mater. Chem*. **18**, 2298 (2008**)**; 2) N. S. Lewis *et al*., *Energy Environ. Sci*. **5**, 5694 (2012);
3) T. Funaki, K. Sayama *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed*. **51**, 7528 (2012).

3F22

$BiVO_4$ 光電極による酸化反応の有効利用を目指した水分解水素製造

○福康二郎[1]，宮瀬雄太[1,2]，Wang Nini[1]，三石雄悟[1]，郡司天博[2]，佐山和弘[1,2]（産総研[1]，東理大[2]）

Hydrogen production by water splitting for effective utilization of oxidative reaction using $BiVO_4$ photoelectrode

Kojiro Fuku,[1] Yuta Miyase,[1,2] Nini Wang,[1] Yugo Miseki,[1] Takahiro Gunji,[2] and Kazuhiro Sayama[1,2]
(AIST,[1] Tokyo Univ. of Sci.[2])

１．目的

光電極を利用した水分解水素製造は，通常よりも低い電解電圧で駆動できることから，水素社会実現のキーテクノロジーとして注目されている．しかしながら，水分解システムのほとんどは，水素の製造および回収に着目しているため，光電極上で生成する酸素のような酸化生成物の回収に対する意識は未だ低いのが現状である．一方，過酸化水素 (H_2O_2) は，燃料電池や有機変換，抗菌・漂白のためのクリーンなエネルギー源や酸化剤として幅広い応用が期待されている．太陽光を利用した H_2O_2 合成のほとんどは O_2 の還元によるものであり，光電極上での酸化的な合成に関する報告例はほとんどない．酸化的な H_2O_2 製造が高効率で実現出来れば，水素エネルギーと H_2O_2 の両生成物の回収が同時に達成できる画期的なシステムと成り得る．本研究では，高い水分解特性を示すことで知られる $WO_3/BiVO_4$ 光電極 [1)] を利用して，効率的な水素および酸化的 H_2O_2 製造を実現するための設計について着目した．

２．実験

光電極調製：塩化タングステンの N,N-ジメチルホルムアミド溶液を導電性基板 (FTO) 上へ塗布し，焼成することで WO_3 層を得た．市販の Bi および V 塗布液 (Symetrix) の酢酸ブチル溶液 (Bi:V = 1:1) に，増粘剤としてエチルセルロースを添加後，塗布・焼成することで $WO_3/BiVO_4$ 光電極を調製した．

光電気化学特性：2 室セルを用いて，0.5 M の各種電解液 35 mL 中，疑似太陽光 (AM 1.5G) 照射下において，1.8 C (1 mA, 30 min) の光電流を印加した．アノード室に生成した H_2O_2 は，$FeCl_2$ または $Ce(SO_4)_2$ を用いた比色法により定量した．

３．結果および考察

0.5 M K_2SO_4, H_3BO_3, KH_2PO_4+K_2HPO_4 buffer, $KHCO_3$ 水溶液を電解液に用いて，1.8 C (1 mA, 30 min) の光電流を印加した酸化的 H_2O_2 生成の比較を Table 1 に示す．$KHCO_3$ を用いた系でのみ H_2O_2 の生成が可能になり，1.8 C でのファラデー効率は 27%に達した．H_2O_2 以外の酸化生成物としては O_2 の生成が確認され，長時間の光照射下においても安定的な H_2O_2 生成および蓄積が達成された．酸化的に得られた H_2O_2 の生成量は，$KHCO_3$ の濃度に依存して増加する傾向を示すことも明らかとなった．$KHCO_3$ 以外の各種電解液中では，過酸化物の生成が確認されなかったことからも，本系においては HCO_3^- の酸化中間体が H_2O_2 の生成に寄与しているものと考えられる (Fig. 2)．また，$WO_3/BiVO_4$ 光電極は $KHCO_3$ 電解液中において高い光電流特性も示し，高効率な水素および H_2O_2 両生成物の製造・蓄積が達成された．

Table 1. Effect of various anolytes on oxidative H_2O_2 production (1.8 C) using $WO_3/BiVO_4$.

Substrate	*Generated H_2O_2 / μM*	*Faraday efficiency (%)*
K_2SO_4	N. D.	N. D.
H_3BO_3	N. D.	N. D.
KH_2PO_4 +K_2HPO_4	N. D.	N. D.
$KHCO_3$	71	27

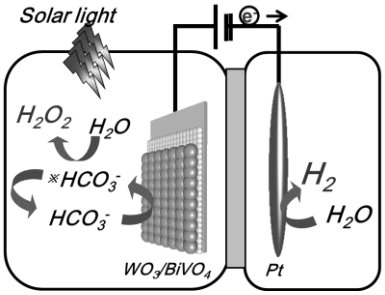


Fig. 2. Pattern diagram of the photoelectrode system for H_2 and H_2O_2 production using $WO_3/BiVO_4$.

1) K. Sayama *et al*., *Int. J. Hydrogen Energ.* **39**, 2454 (2014).

3F23

ナノサイズ酸化チタン電極を用いる水の光電気化学酸化の理論解析

○柳田祥三[1]，柳澤　将[2]，山下晃一[3]，城野亮太[3]，瀬川浩司[4]（阪大[1]，琉球大[2]，東大工[3]，東大先端[4]）

Theoretical Verification of Photoelectrochemical Water Oxidation using Nanocrystalline TiO_2 Electrodes

Shozo Yanagida[1], Susumu Yanagisawa[2], Koichi Yamashita[3], Ryota Jono[3], Hiroshi Segawa[4],

１．目的

密度汎関数理論(DFT)は化学反応や界面現象の解析・検証・予想に偉力を発揮する。演者らは瓦家正英博士（御国色素）から，アナターズ型ナノサイズ酸化チタン(nc-TiO_2)電極からなる光電気化学セル(PEC)において，酸性条件(0,1N H_2SO_4)下においても過電圧を大きく酸化側にすることで水の光酸化酸素発生が高効率に進行することを知った[1)]。空乏層に由来する界面バンド構造の本質を極めるために，nc-TiO_2 電極界面における水の光電気化学的酸化（本多・藤嶋効果）を DFT によって解析した。

２．実験

DFT(B3LYP-6-31G*)に基づく分子軌道計算を，分子力場計算(MMFF)で最適化した水素結合に基づく水分子とアナターズ型 nc-TiO_2 電極モデルとの会合分子構造に適用した。水分子モデルとしては３量体構造[$(H_2O)_3$]を，また，nc-TiO_2 電極モデルとして結晶構造からのクラスター構造[$OH(TiO_2)_9H$]を採用した。なお，計算は PC に搭載した Spartan(MMFF/DFT)を用いて行った。

Figure 1. DFT-simulation of $(H_2O)_3$&$OH(TiO_2)_9H$ as a model of interface nc-TiO_2 electrodes

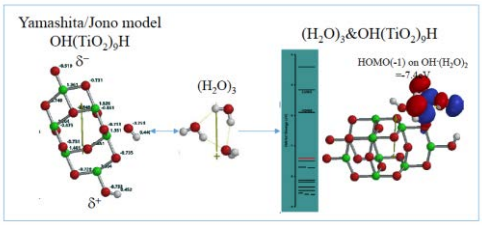
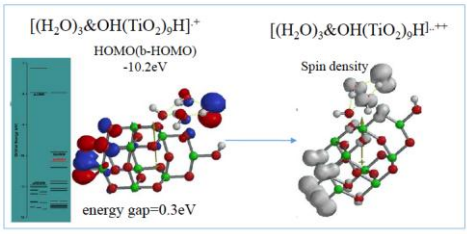


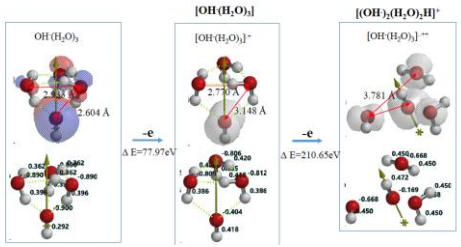
Figure 2. DFT-simulation of $[(H_2O)_3$&$OH(TiO_2)_9H]^{\cdot+}$ as one-electron oxidation state, and spin density in $[(H_2O)_3$&$OH(TiO_2)_9H]^{\cdot\cdot++}$ as two-electron oxidation state



３．結果および考察

[$OH(TiO_2)_9H$]は Dieboid の論文[2]に記載の**格子定数 a=3.782Å，c=9.502Å，を用いて結晶の空間群から構造を形成し，その時の結合角(77.78°)を固定した水酸基を有する構造の結合長を DFT で最適化した。**採用した H_2O 分子構造[$(H_2O)_3$]は，MMFF/DFT 計算で最も酸化され易い HOMO 準位を有することを検証した。続いて[$OH(TiO_2)_9H$]上の水酸基(OH)と[$(H_2O)_3$]の水素結合会合構造に対して MMFF/DFT 計算によりエネルギー的に安定な平衡構造[$(H_2O)_3$&$OH(TiO_2)_9H$]を求めた(Fig. 1)。界面吸着した[$(H_2O)_3$]上の被占軌道準位は-7.4eV(HOMO(-1))と求められた。このことは最高被占軌道 HOMO(-6.67eV)を持つ [$(H_2O)_3$]分子酸化に対して，nc-TiO_2 上の水会合体の被占軌道(HOMO(-1))の-7.4eV 準位まで低下させる過電圧 0.73eV が検証できた。

Figure 3. DFT-simulation of oxidation of $OH·(H_2O)_3$ to $[OH·(H_2O)_3]$ and $[(OH·)_2(H_2O)_2H]^+$



PEC の nc-TiO_2 電極にエネルギーギャップ光を照射して励起すると，光発生した電子は外部回路に出て対極の白金電極に流れ，nc-TiO_2 電極は１電子，さらには２電子酸化された状態になると想定する。それぞれラジカルカチオン状態$[(H_2O)_3$&$OH(TiO_2)_9H]^{\cdot+}$とジラジカル・ジカチオン状態$[(H_2O)_3$&$OH(TiO_2)_9H]^{\cdot\cdot++}$の分子軌道構造を求めた(Fig. 2)。それぞれの光励起短絡状態のエネルギーギャップは両者とも 0.3eV と求められ，nc-TiO_2 の光半導体性が検証できた。前者の HOMO 準位(-10.2eV)と後者の HOMO 準位(-13.3eV)上のラジカル(spin)電子密度を Fig.2 に示す。光励起短絡状態にある nc-TiO_2 電極は，電気伝導性にすぐれると共に，高い酸化力が維持されることが検証できた。２電子酸化状態 nc-TiO_2 電極のラジカル(spin)電子密度は[$(H_2O)_3$]上に集中している。nc-TiO_2 電極上[$(H_2O)_3$]からの OH ラジカルの生成は，OH^-イオンクラスター$[OH^-(H_2O)_3]$の２電子酸化状態の MMFF/DFT 計算により検証，PEC による水の酸化で過酸化水素が酸素の前駆体として生成する(Fig. 3)。

PEC における nc-TiO_2 電極は，水分子の触媒的吸着サイトを提供し，nc-TiO_2 電極層の高い光半導体性が水の過酸化水素経由の酸素発生を推進する。

(1) T. Yoko, K. Kamiya, S. Sakka. 窯業協会誌*(The Ceramic Society of Japan)*, **1987**, 95, 150-155. (2) U. Diebold, Surface Science Reports, **48**,(2003) 53-229.

3F24

電気化学軟 X 線吸収分光法によるホウ酸コバルト酸素生成触媒の研究

○光富耀介[1]，吉田真明[1]，峯尾岳大[1]，河村美葉[1]，長坂将成[2]，湯沢勇人[2]，小杉信博[2]，近藤寛[1]
（慶應大[1]，分子研[2]）

Cobalt-Borate Oxygen Evolution Catalyst Studied by Electrochemical Soft X-ray Absorption Spectroscopy
Yosuke Mitsutomi,[1] Masaaki Yoshida,[1] Takehiro Mineo,[1] Miwa Kawamura,[1] Masanari Nagasaka,[2] Hayato Yuzawa,[2] Nobuhiro Kosugi,[2] and Hiroshi Kondoh[1] (Keio Univ.,[1] IMS[2])

１．目的

近年，太陽光を用いて水から水素を製造する半導体光電極の研究開発が盛んに行われている．光電極は紫外・可視光を吸収すると励起電子と励起ホールを生成し，励起電子が対極上に移動して水から水素を，励起ホールが光電極表面上に移動して水から酸素を発生させる．この光電極表面上に酸素生成触媒であるホウ酸コバルト(Co-B_i)を担持すると，酸素生成反応の活性が劇的に向上することが見出されてきた．しかしながら，反応中の Co-B_i 触媒の Co 種は酸化物ナノクラスターとして存在していることが明らかになっているものの[1]，酸化物ナノクラスターと酸素生成反応の活性との相関は解明されていない．そこで，本研究では，透過法による電気化学軟 X 線吸収微細構造法(XAFS)によって Au 電極上の Co-B_i 酸素生成触媒の酸素種の電子状態を観測し，触媒活性との相関を明らかにすることを目的とした．

２．実験

透過法による電気化学軟 X 線 XAFS 測定は分子研 UVSOR-III の軟 X 線アンジュレータービームライン BL3U で行った．測定セル内には，溶液層を挟み込んだ 100~150 nm の厚さの SiC 膜 2 枚を配置し，セル内をヘリウムガスで満たすことで軟 X 線に対する試料溶液の吸光度を最適化した．軟 X 線は 1 μm 程度しか固体・液体中を透過できないため，バルブを用いてセル内のヘリウムガスの圧力を調節することにより，溶液層を 20 nm ほどまで薄くする必要がある．これにより，試料溶液を軟 X 線が透過できるようにし，XAFS 測定を可能にしている[2]．ホウ酸カリウム水溶液を電解質水溶液に，白金線を対極に，Ag/AgCl 電極(飽和 KCl)を参照極に，金を蒸着した SiC 膜を作用極に用いて，酸素生成反応が進行する中での Co-B_i 触媒の O-K 端 XAFS 測定を行った．

３．結果および考察

まず，酸素生成反応が進行しない 0.3 V の電極電位において，Au 電極上に電析した Co-B_i 触媒の O-K 端 XAFS 測定を行うと，低エネルギー側に肩構造を伴った吸収ピークが 530.9 eV 付近に観測された(Fig. 1)．この吸収ピークは，硬 X 線による Co-K 端の EXAFS 解析を基にして，Co-B_i 薄膜内に形成された多数の CoOOH ナノクラスターの酸素種であると帰属された．続いて，電極電位を変えて XAFS 測定を行うと，0.5 V 以上において 529.3 eV 付近にピークの立ち上がりが観測され，CoOOH ナノクラスターが酸化されて高酸化数の CoO_2 に構造変化することが示唆された。高電位を維持しても 530.9 eV の吸収ピークが観測され続けていることから，CoOOH ナノクラスター全体が酸化されているのではなく，縁のみが酸化されていることが推測された．さらに，電気化学測定により電流変化を追跡すると，高電位において酸素生成反応が進行する様子が観測され，この CoO_2 の生成が Co-B_i 触媒の高い酸素生成活性に寄与していることが示唆された．本講演では，XAFS で観測された活性種と触媒活性との相関について詳細な議論を行う予定である．

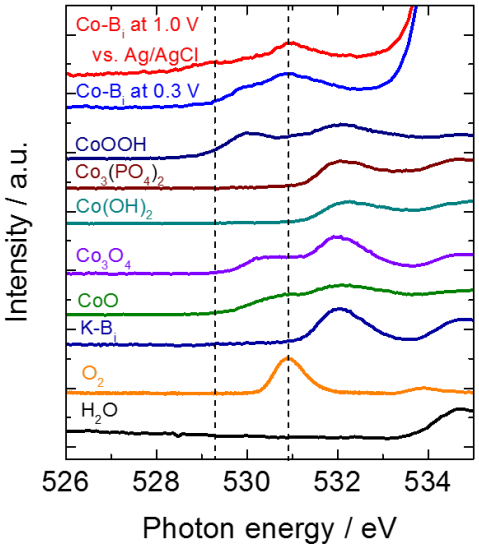


Fig.1 Co-B_i およびリファレンス化合物の O-K 端 XAFS スペクトル．K-B_i：ホウ酸カリウム．

(1) D. G. Nocera, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 6403-6406 (2013).
(2) M. Nagasaka, et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 16343-16348 (2013).

3F25

X 線吸収分光法による水分解用光電極上のリン酸コバルト酸素生成助触媒に関する研究

○吉田真明、峯尾岳大、河村美葉、近藤寛（慶應義塾大学）

Investigation of a cobalt phosphate oxygen evolution cocatalyst on a photoelectrode for water splitting by X-ray absorption spectroscopy

Masaaki Yoshida, Takehiro Mineo, Miwa Kawamura, and Hiroshi Kondoh (Keio Univ.)

１．目的

水分解用半導体光電極は，太陽光エネルギーを利用して水から水素を生成できるため，クリーンな水素製造技術として注目を集めている．光電極は太陽光を吸収して励起電子と正孔を生成し，励起正孔が光電極表面に移動して水を酸化して酸素を，励起電子が対極上に移動してプロトンを還元して水素を生成する．このとき，リン酸コバルト(Co-P_i)といった酸素生成触媒を光電極上に修飾すると，効率的な酸素生成助触媒として機能するため，光電極活性が向上することが知られている．そのため，これまで X 線吸収微細構造(XAFS)法などにより構造解析が進められ，Co 周りに 6 個の O を持つ CoO_6 八面体構造が数 nm の層状クラスターとして存在し，そのクラスターが多数積層することで数百 nm の Co-P_i 触媒が形成されていることが示されている [1]．しかしながら，触媒の数十%を占める P についてはその構造がはっきり分かっておらず，詳細な解析が望まれている．そこで本研究では，$SrTiO_3$ 光電極上の Co-P_i 助触媒について，Co-K 端と P-K 端 XAFS 測定を行ってその化学状態を調べ，CoO_6 クラスターとリン酸種の関係を明らかにすることを目的とした．

２．実験

Co-K 端 XAFS 測定は，KEK-Photon Factory (PF) BL12C および SPring-8 BL01B1 において行った．テフロン製の測定セルに，作用極として $SrTiO_3$ 基板を，対極として白金線を，参照極として Ag/AgCl 電極(飽和 KCl)を取り付け，0.3 mM $Co(NO_3)_2$ を含む 0.1 M リン酸緩衝溶液をセル内に満たし，1.0 V vs. Ag/AgCl の電極電位において紫外光照射を行いながら，蛍光法によって XAFS 測定を行った．続いて，KEK-PF の BL9A のヘリウム雰囲気チャンバー内において，光電極上の Co-P_i 助触媒の P-K 端 XAFS 測定を蛍光法によって行った．

３．結果および考察

まず，$Co(NO_3)_2$ を含むリン酸緩衝溶液中において，$SrTiO_3$ 光電極の *in-situ* Co-K 端 XAFS スペクトルを測定した(図 1a)．光電極反応の初期過程には 7725 eV 付近にピークトップを持つスペクトルが観測され，電解質溶液中の Co^{2+}イオンが観測されることを確認した．光電極反応を続けると，スペクトルが高エネルギー側にシフトして強度が増加することから，Co^{3+}である Co-P_i 助触媒が光電極上に形成され，その Co-P_i を介して酸素生成反応が進行することが分かった．

続いて，Co-P_i 助触媒中の P の化学状態を調べるため，Co-P_i/$SrTiO_3$ サンプルの P-K 端 XAFS スペクトルを測定した(図 1b)．その結果，2152.6 eV 付近にピークトップを持つスペクトルが観測され，他のリファレンス化合物と比較すると，触媒内の P はリン酸基として存在していることが確認できた．また，メインピークより低エネルギー側に肩構造が観測され，プレエッジピークが存在することが分かった．これは，Co 3d と O 2p と P 3p の軌道が混成していることを示しており，CoO_6 クラスターとリン酸が結合していることを分光学的に示すことができた(図 2)．このリン酸の配位は CoO_6 クラスターを維持する役割を担っていると考えられ，リン酸により安定化した CoO_6 クラスターが高活性な酸素生成反応に寄与していると推測される．

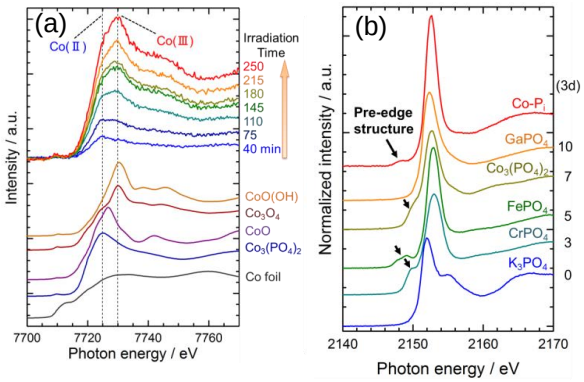


図 1. (a) $Co(NO_3)_2$ を含むリン酸緩衝溶液中の $SrTiO_3$ の Co-K 端 XAFS スペクトル. (b) Co-P_i の P-K 端 XAFS スペクトル.

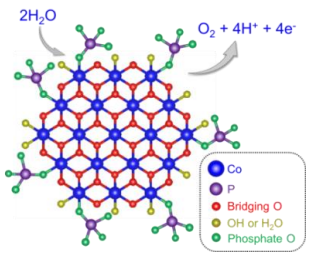


図 2. Co-P_i 内の CoO_6 クラスター.

(1) D. G. Nocera et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 6801 (2012).

3F26

酸化鉄表面における酸素発生反応中間体の分光電気化学的検討

○高嶋敏宏[1]，石川康基[1]，入江　寛[1,2]（山梨大学[1]，JST/CREST[2]）

Detection of the Intermediate Species for Oxygen Evolution on an α-Fe_2O_3 Electrode

Toshihiro Takashima,[1] Koki Ishikawa,[1] and Hiroshi Irie[1,2] (University of Yamanashi,[1] JST/CREST[2])

１．目的

太陽光を利用した水分解による水素の製造[(1)]は持続可能でクリーンなエネルギー獲得手法として注目を集めており、光触媒反応や太陽電池による水電解など様々な手法を利用した水素製造技術がさかんに研究されている。一方で水分解反応においては水を 4 電子酸化して酸素を発生するプロセスが極めて困難であり、これを効率良く駆動できないことがエネルギー変換効率の向上を妨げる大きな要因の一つとなっている。本研究では元素戦略上有利な鉄に着目し、鉄酸化物を利用した高活性酸素発生触媒の開発に向けて研究を進めている。しかしながら、鉄酸化物を酸素発生触媒として用いた報告はこれまでにほとんどなく、反応メカニズムなども明らかになっていないのが現状である。これに対し、我々は α-Fe_2O_3 電極を用いて分光電気化学的検討を行うことにより、酸素発生反応進行時に生成する反応中間体を観測することに成功したので、これについて報告する。

２．実験

沸騰した水 230 mL 中に 1 M の $FeCl_3$ 水溶液 20 mL を滴下し、2 日間透析することによりα-Fe_2O_3 コロイドを合成した。これを 10 倍希釈したものを 250 °C に加熱した FTO 基板上へスプレーし、500 °C で 2 時間焼成することによりα-Fe_2O_3 の微粒子電極を作製した。電気化学測定にはこのα-Fe_2O_3 電極を作用極とする三極一室型セル(対極:白金線、参照極:銀-塩化銀電極)を用い、電極の In-situ での紫外可視吸収スペクトルは拡散透過法により測定した。電解質中の溶存酸素濃度については蛍光消光型マイクロ酸素センサーを用いることにより電極表面近傍の濃度を測定した。

３．結果および考察

pH 7 の Na_2SO_4 水溶液中においてα-Fe_2O_3 電極の電位を正に掃引すると 1.2 V 付近から酸化電流が観測された(Fig.1)。このとき電流の生成に伴い酸素濃度の増加が観測されたことから、この酸化電流は水の酸化反応に由来することが分かる。一方で電位印加時α-Fe_2O_3 電極の吸収スペクトルを測定すると、電流の増加に対応して Fig.2 に示すような波長 580 nm にピークを持つ吸収の増加が見られた。この吸収変化は印加電位に応じて可逆的に現れ、また電解質中に過酸化水素を添加した場合には電流の生成があるにもかかわらず観測することができなかった。一方で電解質の pH を変化させた場合、波長 580 nm の吸収ピークは pH によらず観測され、7 から 13 までのすべての pH において酸化電流が立ち上がるよりわずかに負の電位から現れることが確認された。以上の結果は波長 580 nm の吸収を示す化学種が酸素発生反応の中間体であることを示唆しており、本発表ではこの中間体の帰属について議論する予定である。

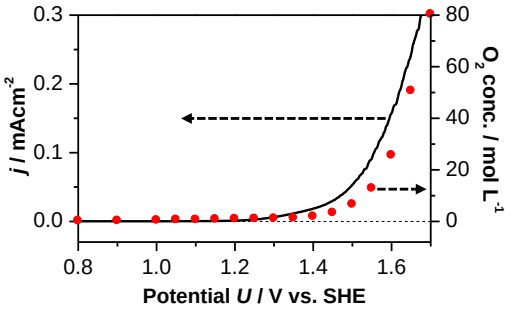


Fig. 1. α-Fe_2O_3 電極の分極曲線および酸素濃度変化

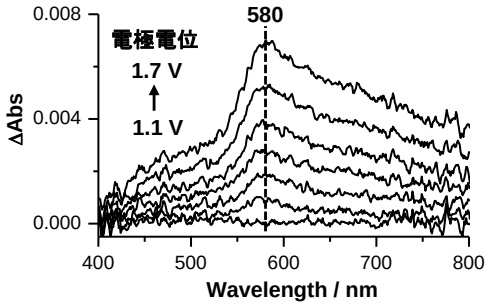


Fig. 2. α-Fe_2O_3 電極の差分吸収スペクトル (0.8 V でのスペクトルを参照スペクトルとして使用)

[参考文献]
(1) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **1972**, *238*, 37.

3F27

金の錯化溶解を利用したプラズモン誘起電荷分離の酸化力評価

○西 弘泰，立間 徹（東大生研）

Oxidation Ability of Plasmon-Induced Charge Separation Evaluated on the Basis of Coordinative Dissolution of Gold

Hiroyasu Nishi and Tetsu Tatsuma (IIS, Univ. of Tokyo)

１．目的

当研究室では、半導体に担持した金属ナノ粒子に局在表面プラズモン共鳴（LSPR）波長の光を照射することで電荷分離が誘起される“プラズモン誘起電荷分離（PICS）”を見出し[1,2]、様々な研究を展開している。例えば、金ナノ粒子と酸化チタンを組み合わせた系では、LSPR 波長の光を照射することで金ナノ粒子がフォトアノード、酸化チタンがカソードとなり、酸化還元反応が進行する。このような材料は光触媒や太陽電池として利用できる[2]。近年、国内外で PICS に関する様々な研究が行われており、例えば水からの水素発生や酸素発生に PICS が利用できることなどが報告されている[3]。このように、金ナノ粒子フォトアノードでは水を酸化できるほどの酸化力が生じていると考えられるが、その電位について系統的かつ定量的な評価を行った研究例はない。本研究では、ハロゲン化物イオン存在下において、金ナノ粒子が PICS に基づき錯化溶解する現象[4,5]を利用し、PICS における酸化力の評価を目指す。

２．実験

沸騰した塩化金酸水溶液にリンゴ酸ナトリウム水溶液を加え、30 分間還流することで金ナノ粒子を合成した。スプレーパイロリシスによってガラス基板上に酸化チタンを製膜し、pH を約 2.8 に調整した金ナノ粒子水溶液にそれらを 24 時間浸漬することでナノ粒子を担持した。作製した金ナノ粒子担持酸化チタン基板に空気中で紫外光を照射した後に、種々の pH に調整した 0.5 M KCl 水溶液に浸漬し、単色光（600-1000 nm）を照射した。光照射前後の消光スペクトル変化から、金ナノ粒子が錯化溶解する条件（照射波長および電解液の pH）を系統的に調べた。

３．結果および考察

金ナノ粒子担持酸化チタンに、0.5 M KCl 中で 600-1000 nm の単色光を照射すると、図 1 に示すように、差スペクトル中に照射波長に対応するディップ（Extinction ディップ）が生じた。これは、照射した光を吸収した金ナノ粒子が、塩化物イオン存在下で PICS に基づき錯化溶解したことを示す[4,5]。このディップの深さは、照射波長および電解液の pH に依存して変化し、照射光エネルギー（$h\nu$）と、pH に依存して変化する酸化チタンのフラットバンド電位（E_{fb}）を足し合わせた電位（$E_{fb} + h\nu$）が、塩化金酸/金系の標準電極電位よりも正側にある場合にのみ消光ディップが形成されることが明らかとなった。この結果は、PICS の酸化力が $E_{fb} + h\nu$ に相当しており、照射波長および電解液の pH によって酸化力が制御できることを示している（図２）。

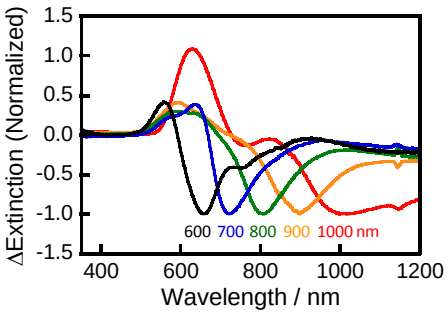


Fig. 1. Normalized difference extinction spectra of gold nanoparticle/TiO_2 after irradiation at 600-1000 nm in an aqueous solution containing 0.5 M KCl.

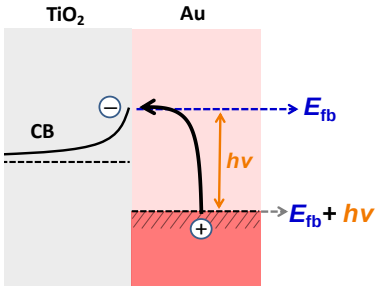


Fig. 2. Schematic energy diagram for PICS.

(1) Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota, and A. Fujishima, *Nature Mater.* **2**, 29 (2003).
(2) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
(3) C. G. Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari, and H. García, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 595 (2011).
(4) Y. Konishi, I. Tanabe, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **49**, 606 (2013).
(5) Y. Konishi, I. Tanabe, and T. Tatsuma, *Dalton Trans.* **42**, 15937 (2013).

3F28

水の理論および全分解電圧を低減した新規な３電解槽による光電気化学的ゼロバイアス水素発生（９）

加藤諒子，遠藤　遥，佐藤正隆，鴨　陽一，○酒巻健司（国立高専機構福島高専）

Photoelectrochemical Zero Bias Hydrogen Generation with a Novel Three Compartment Cell for Decreasing Theoretical and Total Water Electrolysis Voltage (9)

Kato Ryoko, Endo Haruka, Sato Masataka, Kamo Yoichi, and Sakamaki Kenji (*Fukushima College, NIT*)
(sakenji@fukushima-nct.ac.jp)

１．目的

新規に開発した陽・陰イオン交換膜をもちいた３電解槽は，水素イオン濃度差によって水の理論分解電圧を減少させ，誘起された内部起電圧（化学バイアス）が，水の全分解電圧を低減させる特徴がある。Pt の２極でも水素発生電流が僅か１ V で立ち上がる。このコンセプトを拡張するために，陽極に酸素発生過電圧が小さな電極をもちい，水の全分解電圧の画期的な低減が図られた。３電解槽を光電池へ展開し，負極に自己組織化アナターゼ酸化チタン電極を採用することによって，光エネルギーだけによるゼロバイアス水素発生をこれまでに達成している。本報告では，可視光応答 n 型半導体（Fe_2O_3, hematite）と化学バイアスによるタンデム型セルをもちいた光電気化学的ゼロバイアス水素発生を推進した。

２．実験

陽（CM）・陰（AM）イオン交換膜（セレミオン）とイオン種を複合した３電解槽（イオン交換膜の切断面からの液漏れを完全に封止）をもちいて，酸電解液槽に Pt 電極と，アルカリ電解液槽にペルメレック電極社製（JP130，JP202，JP520，JE300，JE350）や Fe，Ni(4N)電極とした 2 電極系において，順・逆方向電流－電位曲線から，水の分解電圧を評価した。L.Vayssieres らが開発した水溶液化学成長法により，ナノロッド状の Fe_2O_3, hematite 薄膜を F-SnO_2 上に作成した。さらに N.D. Carbonare らの SILAR 法によって，アモルファス状の酸素発生触媒 Fe^{III}-OEC を修飾した。Fe^{III}-OEC 修飾 Fe_2O_3, hematite 薄膜電極を負極（アルカリ電解液槽），Pt を正極(酸電解液槽)とした３電解槽に 400 nm 以上の可視光を照射して，ゼロバイアス光電流を計測した。

３．結果および考察

２電極系での順方向電流－電位曲線（アルカリ電解液槽の電極から酸素発生，酸電解液槽の Pt 電極から水素発生）において，アルカリ電解液槽に Pt よりも酸素発生過電圧が小さな電極を用いた過電圧の低下効果，および３電解槽の化学バイアスにより，水の分解電圧の画期的な低減（水素発生電流が僅か 0.7 V で立ち上がる）と電流密度の向上が達成された。逆方向では，水が反応種になるため，約 2.5 V の分解電圧を要する。

500℃の低温でアニールした Fe_2O_3, hematite 薄膜電極の光電気化学的特性は，アモルファス状の酸素発生触媒 Fe^{III}-OEC 修飾によって，h^+ の効果的な電荷分離が進行するため，格段に向上した（図１）。

Fe_2O_3, hematite 薄膜電極はアルカリ溶液中でも安定である。このことは，酸化物半導体のフラットバンド電位が負電位の方向に-59 ΔpH mV シフトすることから，極めて重要である。化学バイアスとのタンデム化により，３電解槽 Fe_2O_3 | 0.1 M NaOH | CM | 0.1 M Na_2SO_4 | AM | 0.5 M H_2SO_4 | Pt への可視光照射によって，ゼロバイアス光電流観測を達成した（図２）。

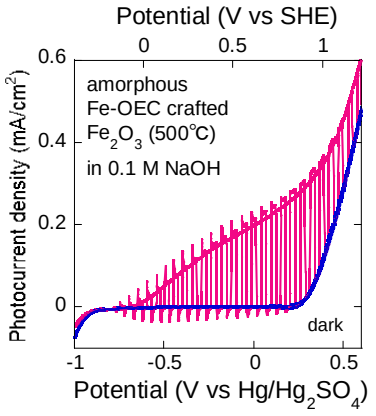


図１　Fe_2O_3 の光電流曲線

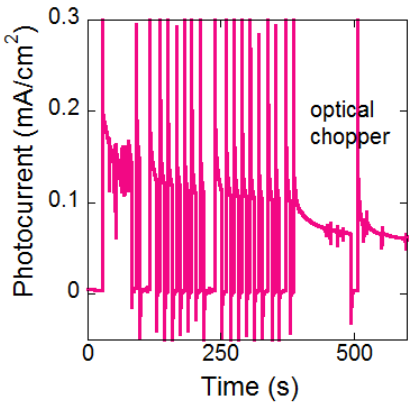


図２　可視光ゼロバイアス光電流

Ref., *62nd ISE*, s09-P-041 (2011)；*IACIS*, S5P16-03 (2012)；日化第 93 春季年会, 1PB-029 (2013)；*2013 JSAP-MRS*, 17P-PM5-5 (2013). *MRS. Proc.* Vol. 6544, p1-6 (2013)；*2013* 電化秋, 2K18；日化第 94 春季年会, 1H2-28A (2014)；2014 電化第 81 回大会, 3M06；*2nd AST 2014*, O-36 p.132；65th *ISE*, ise141164；日化第 95 春季年会, 3F9-18 (2015).

3F29

プラズモン誘起電荷分離機構を利用したピロールの酸化重合

○髙橋幸奈，古川喜崇，石田拓也(D2)，山田　淳（九大）

Oxidative Polymerization of Pyrrole via Plasmon-induced Charge Separation Pathway

Yukina TAKAHASHI, Yoshitaka FURUKAWA, Takuya ISHIDA and Sunao YAMADA (Kyushu Univ.)

１．目的

ポリピロールやポリチオフェンなどの高分子色素は、電気発光素子、有機薄膜太陽電池などへの応用が検討されている。一方演者らは、可視域にプラズモン共鳴吸収を示す金属ナノ粒子が入射光よりも著しく増強された近接場光を発生することを利用して、表面近傍に存在する色素の発光や光電変換の効率を向上することができることを報告している[1-3]。また金属ナノ粒子を酸化チタン(TiO_2)等の半導体に接触させて可視光を照射すると、プラズモン誘起電荷分離(PICS)[4]によって金属ナノ粒子から半導体へ電子を引き抜くことができることから、この原理を光電変換材料や可視光応答型光触媒への応用研究を展開している[4-6]。本研究では、金ナノ粒子（AuNP）の近接場光を効果的に利用した有機薄膜光活性電極の創製を目的として、AuNP 担持 TiO_2 基板上で可視光照射によるピロールの酸化重合を試みた(Fig. 1)。

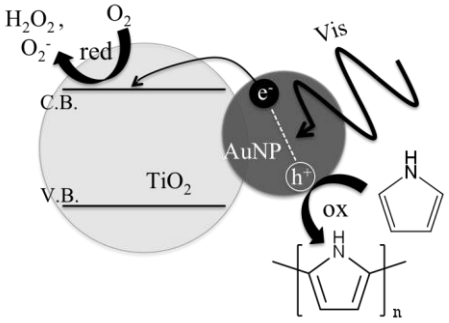


Fig. 1. A schematic illustration of oxidative polymerization of pyrrole via plasmon-induced charge separation pathway.

２．実験

耐熱ガラス上に TiO_2 膜を、titanium di-isopropoxide bis(acetylacetonate)/2-propanol 溶液を用いたスプレイパイロリシス法[6]によって製膜した。0. 1mM $HAuCl_4$/水エタノール(*v*/*v*=1:1)混合溶液中で、作製した TiO_2 膜に UV を照射し、TiO_2 光触媒還元反応により TiO_2 膜上に AuNP を担持して、TiO_2/AuNP 基板を得た。作製した TiO_2/AuNP 基板を 10 mM ピロール水溶液に浸漬し、熱線吸収フィルターおよび UV カットフィルターを装着した Xe ランプを照射することで、可視光照射によるポリピロールの酸化重合生成を試みた。

３．結果および考察

作製した TiO_2/AuNP 基板は、550 – 600 nm にプラズモン吸収ピークを持ち、原子間力顕微鏡(AFM)観察の結果から、平滑な表面を持つ TiO_2 膜上に平均粒径約 60 nm の AuNP が析出していることがわかった。そこで、ピロール水溶液中で可視光の 24 時間照射前後の TiO_2/AuNP 基板について比較評価を行った。UV-vis スペクトルから、光照射後は、基板の吸収が増加し、AuNP のプラズモン吸収ピークが長波長側にシフトしていることがわかった。これは、ポリピロールが屈折率変化に敏感な AuNP 近傍で酸化重合したことを示唆する結果である。なお、このような UV-vis スペクトルの変化は対照実験では観察されず、PICS に起因した反応であることを確認している。

また、この光照射後の基板のラマンスペクトルを、電解重合法で製膜したポリピロールと比較した結果、900 – 1600 cm^{-1} 間に、ポリピロールに帰属されるピークが観察された。さらに、XPS 表面分析の結果から、ポリピロール由来と考えられる N_{1s} ピークが観察され、基板表面にポリピロールが生成したことを示す結果が得られた。これらはいずれも可視光照射前には観察されなかったことから、TiO_2/AuNP 基板上に、PICS によって、ポリピロールの酸化重合生成反応が進行したことが明らかとなった。

(1) Y. Takahashi, S. Taura, T. Akiyama, and S. Yamada, *Langmuir* **28**, 9155 (2012); Y. Takahashi, H. Umino, S. Taura, and S. Yamada, *Rapid Commun. Photosci.* **2**, 79 (2013).
(2) K. Leonard, Y. Takahashi, J. You, H. Yonemura, J. Kurawaki, and S. Yamada, *Chem. Phys. Lett.* **584**, 130 (2013).
(3) J. You, K. Leonard, Y. Takahashi, H. Yonemura, and S. Yamada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 1166 (2014).
(4) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
(5) N. Sakai, Y. Fujiwara, Y. Takahashi, and T. Tatsuma, *ChemPhysChem* **10**, 766 (2009).
(6) Y. Takahashi and T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 182110 (2011).

3F30

微生物燃料電池における電極電位と出力との関係性について

○砂田香矢乃[1]，桐谷久恵[1]，彌永　都[1]，加藤創一郎[1]，中西周次[2]，橋本和仁[1,2]（東大先端研[1]，東大院工[2]）

Relationship between Electrode Potential and Electric Power in Microbial Fuel Cell

Kayano Sunada, Hisae Kiriya, Miyako Iyonaga, Soichiro Kato, Shuji Nakanishi and Kazuhito Hashimoto
(The Univ. of Tokyo)

１．目的

微生物燃料電池（MFC）におけるアノード，カソードそれぞれの電極電位は，MFC 出力に関与していることが報告されている[1]．特に、アノード電位は、電流生成菌の代謝・増殖や細胞外電子移動に大きく影響し，重要な出力決定因子であることが明らかとなってきた[2]．しかし，電極電位をコントロールする際には，3 電極系での MFC 運転・評価がなされているため，実際の 2 極での MFC 運転中の電極電位，さらにその電位制御について明らかにすることは，MFC 実用化の観点から必要と考えられた．そこで，本研究においては，まず MFC 運転中の実環境下でのアノード，カソード電位を測定し，それぞれの電位と MFC の出力の関係を明らかにしようと試みた．次に，電流生成菌に適したアノード，カソード電位にコントロールするために，それぞれの電極面積の比を変化させ，その際の両電極電位と MFC 出力についても評価を行った．

２．実験

0.3L 容量の MFC リアクターを用いて，カソードは，カーボンペーパーに白金-カーボン触媒を塗布したものをエアーカソードとして用いた．セパレーターにはガラス沪紙を用い，アノードには，カーボン材料を用いた．カソード触媒面積，アノード微生物触媒面積とも 144cm^2 となるように電極を作製し，その面積を基準の触媒面積とした．培養液として人工下水（有機物として主にデンプンがふくまれる）をおよそ BOD=800 になるように調製し，20mM $NaHCO_3$ を添加し，滞留時間を 24 時間として MFC を運転した．MFC の出力とともに，Ag/AgCl,KClsat.電極を参照極として，アノード，カソードそれぞれの電位を MFC 運転中，連続的に測定した．また，アノード，カソードの電極電位をコントロールするために，それぞれの触媒面積を基準面積より変化させた電極を用いて MFC を運転し，その際の電極電位と出力の関係性も調べた．

３．結果および考察

アノード，カソードそれぞれの触媒面積を基準面積とした電極（アノード対カソードの面積比 1:1）を用いて MFC を運転したところ, MFC が立ち上がり定常状態になったとき（電極間；平均 414mV，出力；平均 300mW/m^2），カソード電位 5.6 mV，アノード電位 -418 mV (vs. Ag/AgCl)をそれぞれ示した(Table 1). 人工下水を培養液として用いた MFC において，これまでアノードで主に観察された電流生成菌は *Geobacter* 属であったが，測定されたアノード電位は，その *Geobacter* に適したアノード電位より低い電位を示していた．そこで，アノード電位のプラス側へのシフトを目指して，アノードに対するカソード触媒面積比を増加させたところ，アノード，カソード電位ともプラスの方へのシフトが観察され(Table 1, Figure 1), その際の出力も, 面積比 1:1 の場合に比較して増加した．一方，カソードに対して，アノード触媒面積比を増加させた場合は，面積比 1:1 の場合とほぼ同じ電極電位，出力を示した．これらの結果より，本 MFC の出力向上には，カソード面積増加が有効であると示唆された．

Table 1. Relationship between electrode potential and area ratio of anode to cathode.

Area Ratio	Anode (mV vs Ag/AgCl)	Cathode (mV vs Ag/AgCl)	MFC (mV)
1:1	-418	5.6	414
1:3	-386	39	409
1:6	-323	100	403

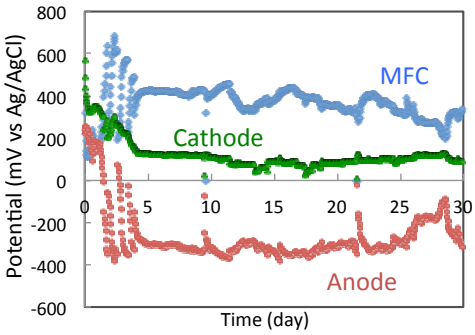


Figure 1. Electrode potential in the area ratio (1:6) of anode to cathode during MFC operation.

(1) Y. Ahn, and B.E. Logan, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **93**, 2241 (2012). (2) S. Matsuda, H. Liu, K. Hashimoto and S. Nakanishi, *Electrochemistry*. **80**, 330 (2012).

[謝辞]　本研究は，(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプロジェクトの一環として行われたものである．

G　会　場

第　1　日

1G05-招1G31

1G05

フローマイクロリアクターを用いた環境調和型電解カルボキシル化システムの開発

○舘野拓之，中林康治，跡部真人（横国大院環境情報）

Development of the environmental friendly electrochemical carboxylation system using flow microreactor

Hiroyuki Tateno, Koji Nakabayashi, and Mahito Atobe (Yokohama National Univ.)

１．目的

電解カルボキシル化は、有機金属試薬などの取り扱いが難しい試薬を用いることなく、直接的に有機化合物内へと CO_2 を取り込む有力な方法の一つである。しかしながら、従来法では中間体であるカルボキシラートイオンが不安定であるために、マグネシウムなどの犠牲陽極を用いることで安定化する必要があった [1]。一方、フローマイクロリアクターは、滞留時間の厳密な制御により不安定な反応中間体をすぐさま後続化学反応へと利用できることが知られている。そこで本研究では、フローマイクロリアクターによる滞留時間の制御により、犠牲陽極を用いることなく高効率での電解カルボキシル化を行なうことを目的とした。

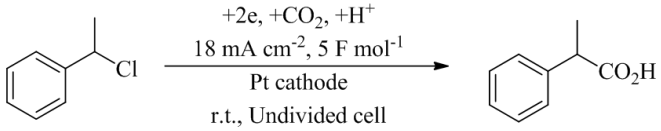
２．実験

CO_2 を 30 分間バブリングすることで飽和溶解させた 0.1 M Bu_4NBF_4/DMF 溶液中に、10 mM になるように (1-chloroethyl)benzene（**1**）を加えた。電解カルボキシル化は、作用極として白金板（1 × 3 cm^2）、対極として白金板（1 × 3 cm^2）またはマグネシウムリボンを用い、室温下で定電流電解法（18 mA cm^{-2}）にて行なった。

３．結果および考察

従来のバッチ型リアクターおよびフローマイクロリアクターを用いた **1** の電解カルボキシル化の結果について Table 1 に示す。

Table 1. Electrochemical carboxylation of **1** using conventional batch type reactor and flow microreactor



1 **2**

Entry	Reactor type	Anode	Yield[a] [%]
1	Batch type reactor	Mg	88
2	Batch type reactor	Pt	49
3	Flow microreactor	Pt	90

その結果、従来のバッチ型リアクターでは犠牲陽極としてマグネシウム電極を使用した場合、高収率で目的のカルボキシル化体 **2** が得られたものの（Entry 1）、犠牲陽極を用いない場合では収率の著しい低下が確認された（Entry 2）。一方、フローマイクロリアクターを用いた場合では、犠牲陽極を用いることなく、高収率で目的のカルボキシル化体 **2** を得ることに成功した。この結果は、フローマイクロリアクターによる滞在時間の制御により、中間体であるカルボキシラートイオンが副反応や分解反応を受けることなく、速やかに系外に排出され後続化学反応へと利用されたことを示唆している。

(1) G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, A. Gulotta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 979 (1984).

1G06

フローマイクロリアクターを用いた *o*-キノンの電解発生と Diels-Alder 反応への応用

○吉澤宏奈 [1]，舘野拓之 [2]，跡部真人 [2]（横浜国立大学 [1]，横浜国立大学院環境情報学府 [2]）
Electrochemical Generation of *o*-quinone by Using Flow Microreactor and Its Application to Diels-Alder Reaction
Hirona Yoshizawa, Hiroyuki Tateno, and Mahito Atobe (Yokohama National University)

１．目的

医農薬の合成中間体を担う *o*-キノンは有機化学や医化学だけでなく染料工業などでも扱われる非常に有用な化合物の一つである．*o*-キノンはカテコールの酸化により容易に得られることが知られており，なかでも電解酸化を利用した発生法は重金属を含む酸化剤を必要としないクリーンな反応プロセスとして注目を集めている [1]．しかしながら，*o*-キノンは反応性が高いため，分解や二量化，ポリマー化が度々生じてしまい，単離及び蓄積が困難とされている．従って，引き続き *o*-キノンと反応させる試薬等を予め反応系中に共存させることが必要になるが，共存させる反応試薬等の酸化電位が低い場合は困難を伴う．そこでこれらの問題を解決するために本研究ではフローマイクロリアクターを用い，リアクター内での電解酸化により *o*-キノンを発生させ，これをすぐさま後続の化学反応（本研究では Diels-Alder 反応）へと導くことで，不安定な *o*-キノンを簡便に利用する方法について検討した．

２．実験

フローマイクロリアクターは，電極間距離が一定となるようスペーサーを介して白金電極とグラファイト電極を貼りあわせ，送液用のテフロンチューブを接続し，全体をエポキシ樹脂でシーリングして作製した．

本研究のモデル反応には Figure 1 に示した Diels-Alder 反応を選定した．シリンジから導入されたカテコールの定電流電解により *o*-キノンを生成し，後続反応相手のフルベンとすぐさま反応させることで所望の Diels-Alder 反応生成物を得た．

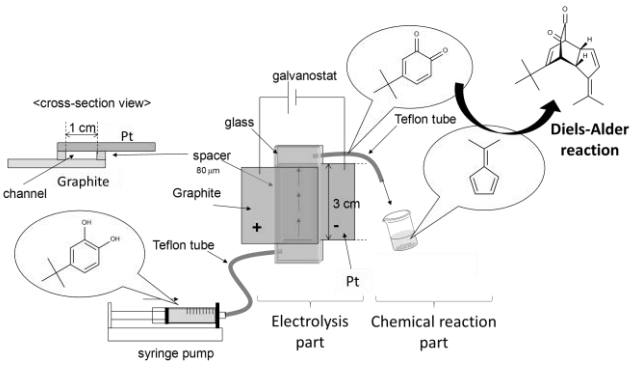


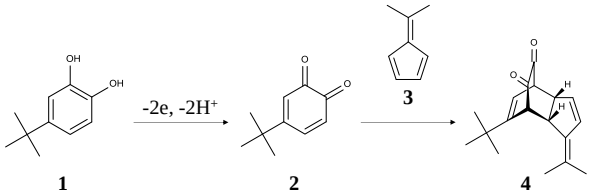
Figure 1. Schematic representation of Diels-Alder reaction between 4-tert-butyl-*o*-benzoquinone generated in a flow microreactor and 6,6-dimethylfulvene.

３．結果および考察

従来のバッチ型リアクター及びフローマイクロリアクターを用いたモデル反応の結果を Table 1 に示す．その結果，バッチ型リアクターでは十分な収率が得られなかった．これは，系中に共存させたフルベンの酸化が競合してしまったためであると考えられる．一方，フローマイクロリアクターの利用により生成物の収率が大きく向上することが分かった．これは，フルベンの酸化を伴わずに *o*-キノンを電解発生させ，迅速に後続化学反応へと導けたことによるものと考えられる．

本発表では，所望の生成物を高収率に得るための反応条件検討について詳細に述べる．

Table 1. Yield of **4** in the model reaction by using batch type reactor and flow microreactor



Entry	Reactor type	Charge passed (F mol^{-1})	Yield of **4**(%)[a]
1	Batch type cell	2.8	13
2	Flow microreactor	2.8	75

[a]Determined by HPLC.

(1) (a) T. Kashiwagi, F. Amemiya, T. Fuchigami and Mahito Atobe, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 2806-2808. (b) Mohsen Ameri, Alireza Asghari, Ali Amoozadeh, Mohammad Bakherad, Davood Nematollahi, *Chin. Chem. Lett.*, **2014**, *25*, 1607-1610.

1G07

陽極酸化により誘起される電子移動型ディールスアルダー反応の開発

○山口勇将，岡田洋平，千葉一裕（東農工大院農）

Anodically Induced Radical Cation Diels-Alder Reaction

Yusuke Yamaguchi, Yohei Okada, and Kazuhiro Chiba (Tokyo Univ. of Agric. & Technol.)

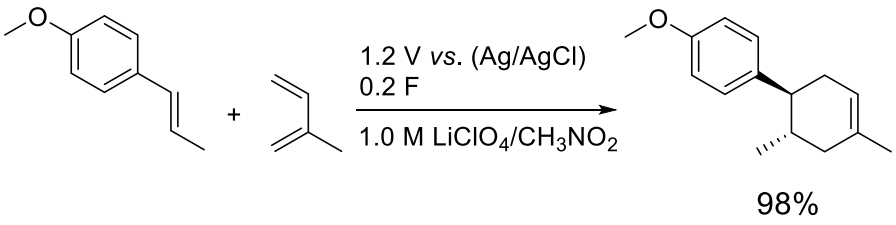
１．目的

極性転換は官能基が有する電気的な偏りを逆転させ，本来は起こらない化学反応を引き起こすことができる．例えば電子豊富なオレフィンは一電子酸化により対応するラジカルカチオンへ変換されることで求核攻撃の対象となりうる．極性転換を利用し，これまでに炭素-炭素結合形成反応をはじめとする様々な有機化学反応が開発されてきた．

ディールスアルダー反応は有機化学において最も重要な炭素-炭素結合形成反応の一つであり，電子豊富なジエンと電子不足なジエノフィルなどの電気的に相補的な基質の組み合わせの場合に反応は容易に進行する．しかしながら，電子豊富な基質どうしなど非相補的な組み合わせの場合は高温高圧など過酷な条件下においても反応はほとんど進行しない．この課題に対して極性転換は有効なアプローチであり，電子豊富なオレフィンが一電子酸化を受けることによりラジカルカチオンが発生し，同じく電子豊富なジエンの求核攻撃を受けディールスアルダー生成物を与えることができる(Scheme 1)[1]．電解反応は電極表面での電子授受が行えるため，比較的シンプルな系において極性転換を起こすことができる．そのため電極電子移動を用いた当該反応も報告されてきた[2]．

我々は過塩素酸リチウム/ニトロメタン電解質溶液を用いた炭素-炭素結合形成反応を報告してきた[3]．特にエノールエーテルの一電子酸化により誘起される[2 + 2]付加環化反応において，発生するラジカルカチオンの分子内電子移動特性について検証してきた[4]．

本研究では電気化学的なアプローチに基づき，当該ディールスアルダー反応のメカニズム解析や新たな分子設計を試みた．



Scheme 1

２．実験

電子豊富なジエノフィルを 1.0 M 過塩素酸リチウム／ニトロメタン溶液中，ジエンの存在下，陽極・陰極ともにカーボンフェルト電極を用い無隔膜の条件で，1.5~2.0 V (*vs.* Ag/AgCl) の定電位電解を行った．

３．結果および考察

本反応系は過塩素酸リチウム/ニトロメタン溶液条件下で最も効率的に進行することがわかり，種々の基質に関して高収率で目的生成物が得られた．さらに CV 測定により，本反応系において電子豊富なアニソール骨格が重要な役割を担っているとことが示唆された．アニソール骨格が分子内に存在する場合に反応が進行するため，分子内電子移動を経て反応の完結に寄与していると考えられる．

(1) S. Lin, M. A. Ischay, C. G. Fry, and T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19350 (2011).
(2) J. Mlcoch, and E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* **28**, 1081 (1987).
(3) T. Shoji, S. Kim, K. Yamamoto, K. Kawai, Y. Okada, and K. Chiba, *Org. Lett.* **16**, 6404 (2014).
(4) Y. Yamaguchi, Y. Okada, and K. Chiba, *J. Org. Chem.* **78**, 2626 (2013).

1G08

2,4,6-トリメトキシフェニル基を用いたプロリン誘導体の陽極置換反応

○小路　貴生，金　承鶴，山本　圭介，河合　朋充，岡田　洋平，千葉　一裕（東京農工大）

Anodic Substitution Reaction of Proline Derivatives Using a 2,4,6-Trimethoxyphenyl Leaving Group

Takao Shoji, Shokaku Kim, Keisuke Yamamoto, Tomomistu Kawai, Yohei Okada and Kazuhiro Chiba (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.)

１．目的

電気化学的な分子修飾法，特に電解メトキシ化やカチオンプール法に代表されるピロリジン，プロリン誘導体の陽極置換反応は，温和な条件で *N*-α位を効率的に修飾可能な手法として知られ，これまでペプチドや生理活性物質の合成にも利用されてきた．当研究室でも，$LiClO_4$-$MeNO_2$ 溶媒を電解メディアとして用いたプロリン誘導体の陽極置換反応を開発し，種々のプロリンとアザヌクレオシド誘導体の合成に応用してきた．一方，これらの修飾戦略では，*N*-アシル結合の比較的高い酸化電位と，*N*-α位に脱離基を有するプロリン誘導体の構造不安定性のために，*N*-, *C*-末端方向及び *N*-α位へ導入可能な官能基が限定され，合成可能なプロリン誘導体の構造が限定されていた．本研究では電子供与性が高く安定な C-C 結合を持つ 2,4,6-trimethoxyphenyl (TMP)基を酸化的脱離基として用い，上記課題を解決した簡便なプロリン誘導体合成法の開発を目指した．

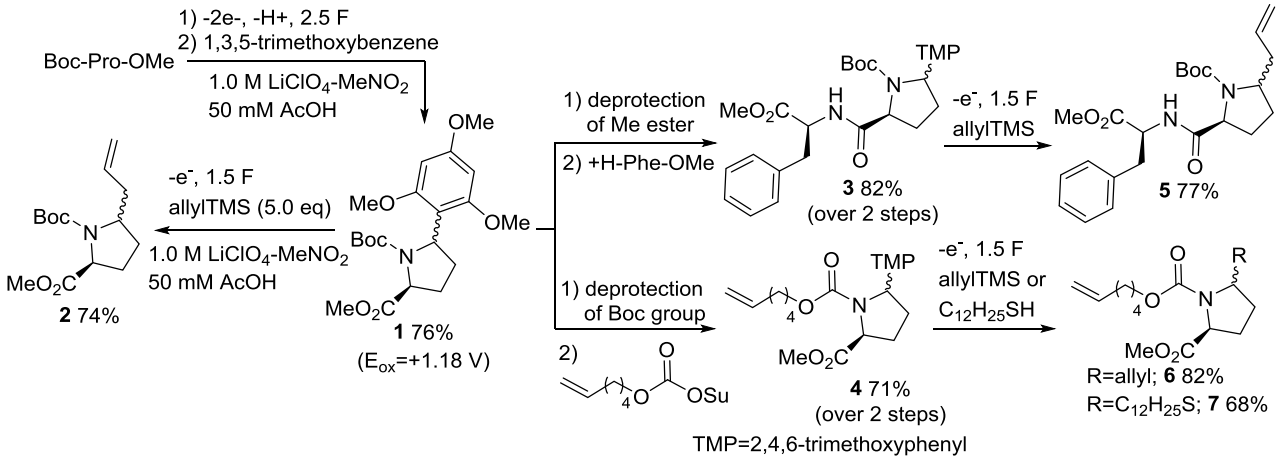
２．実験

Boc-proline methyl ester (Boc-Pro-OMe)を原料とし，$LiClO_4$-$MeNO_2$ 系を用いた陽極置換反応によってプロリンの 5 位に TMP 基を持つ化合物 **1** を合成した．次に化合物 **1** 及びその *N*-, *C*-末端を修飾した誘導体を，1.0 M $LiClO_4$-$MeNO_2$, 50 mM AcOH，5 等量の allyltrimethylsilane または 1-dodecanethiol 存在下，1.0 mA/cm^2 定電流条件で陽極酸化し，TMP 基の置換反応を行った．また，化合物 **1** から *C*-末端プロリン残基の 5 位に TMP 基を持つトリペプチドを合成し，ペプチド中のプロリン残基の選択的陽極置換反応を試みた．

３．結果および考察

Boc-Pro-OMe から陽極置換反応により化合物 **1** を収率 76%で得た．サイクリックボルタンメトリーによる酸化電位の測定の結果，化合物 **1** の酸化電位は+1.18 V (vs Ag/AgCl)であることが確認された．また，化合物 **1** 及びその脱保護中間体から誘導した類縁体の陽極置換反応の結果，5 位に allyl 基または dodecylthio 基が導入された生成物を 68-82%の収率で得ることができた．さらに，本手法を用いて，ペプチド鎖中のプロリン残基の陽極アリル化反応を試みた結果，目的の修飾ペプチドを 40%の収率で得ることができた．以上より，TMP 基をプロリンの *N*-α位脱離基として利用することで，脱離基を有する中間体を介した誘導体の合成と，低電位での選択的陽極酸化を両立する新規合成プロセスを開発することができた．また，酸化的に競合する官能基を含むプロリン誘導体やペプチドの陽極置換反応に本反応が有効であることが示唆された．

Scheme 1. Anodic substitution reactions for proline derivatives **2**, **5-7**



(1) T. Shoji, S. Kim, K. Yamamoto, T. Kawai, Y. Okada and K. Chiba, *Org. Lett.*, **16**, 6404-6407 (2014).
(2) S. Kim, T. Shoji, Y. Kitano, K. Chiba, *Chem. Commun.*, **49**, 6525-5627 (2013).

1G09

陽極酸化とパラジウム触媒による不活性炭素-水素結合切断を組み合わせた芳香族アミド類の位置選択的ハロゲン化反応

○河内卓彌，小西美葵，土田和也，睦谷仁志，垣内史敏（慶大）

Regioselective Halogenation of Benzamide Derivatives Using a Combination of Anodic Oxidation and Palladium-Catalyzed Cleavage of Unreactive Carbon–Hydrogen Bonds

Takuya Kochi, Miki Konishi, Kazuya Tsuchida, Hitoshi Mutsutani, and Fumitoshi Kakiuchi (Keio Univ.)

１．目的

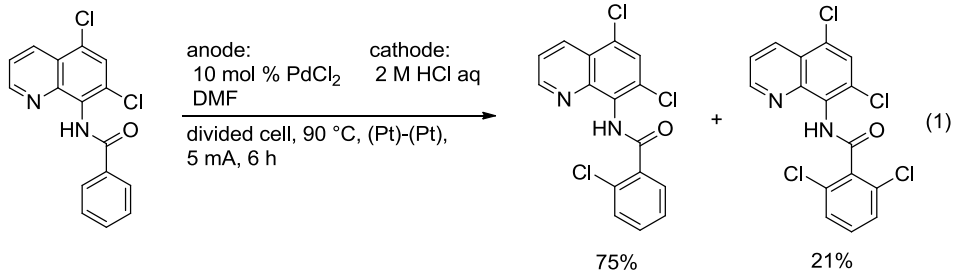
遷移金属触媒による配向基をもつ芳香族化合物の炭素－水素結合切断を経るハロゲン化反応は，位置選択的かつ高効率的に芳香族ハロゲン化物を合成する手法として注目されている．当研究室ではパラジウム触媒による位置選択的な炭素－水素結合切断を経るハロゲン化反応が，電解反応条件下で塩酸[1]や臭化水素酸[1]，ヨウ素(I_2)[2]をハロゲン源として用いて進行することを報告している．これらの反応における基質としてはアリールピリジン類やアリールピリミジン類のみが適用可能であったため，有機合成における汎用性のより高いカルボニル基を配向基としてもつ芳香族化合物の利用を目指して検討を行った．

２．実験

反応は陰イオン交換膜を隔膜とする H 型陽陰極分離型電解槽を反応容器として使用し，陽極室には基質，パラジウム塩, 有機溶媒と必要に応じてハロゲン試薬を, 陰極室にはハロゲン化水素水溶液をそれぞれ加え，陽陰極ともに白金電極を用いた定電流条件下，90 °C に加熱して行った．

３．結果および考察

種々のカルボニル化合物の反応について検討したところ，窒素上に 8-キノリニル基をもつベンズアミド誘導体[3]を基質として用いることで，パラジウム触媒と電解酸化を組み合わせたオルト位選択的な塩素化反応が進行することを見出した．まず無置換の 8-キノリニル基をもつベンズアミドの塩素化を試みたところ，目的のオルト位塩素化反応の進行が確認された. しかし 8-キノリニル基の 5 位や 7 位における塩素化も見られ，結果として導入されたクロロ基の数や位置の異なる様々な生成物が得られた．そこで，生成物選択性の向上を目的として，キノリン環上の 5 位と 7 位に予めクロロ基を導入したベンズアミドを用いて反応を試みたところ，ベンズアミド骨格のオルト位におけるクロロ化が選択的に進行し，対応するモノクロロ化体およびジクロロ化体が生成した．続いて反応条件の最適化を行ったところ，電流値を 5 mA，反応時間を 6 時間とした場合に，モノクロロ化体およびジクロロ化体がそれぞれ単離収率 75%，21%で得られた(式 1).



本反応は芳香環上に様々な電子供与性基や電子求引性基をもつベンズアミド誘導体に適用可能であった．オルト位にメチル基をもつ基質では，もう一方のオルト位におけるモノクロロ化のみが観測されたが，メタ位に置換基をもついくつかの基質では，両方のオルト位におけるクロロ化の進行も確認された．

(1) F. Kakiuchi, T. Kochi, H. Mutsutani, N. Kobayashi, S. Urano, M. Sato, S. Nishiyama, and T. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11310 (2009).
(2) H. Aiso, T. Kochi, H. Mutsutani, T. Tanabe, S. Nishiyama, and F. Kakiuchi, *J. Org. Chem.* **77**, 7718 (2012).
(3) V. G. Zaitsev, D. Shabashov, and O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc*. **127**, 13154 (2005).

特 1G10

エネルギーキャリア合成プロセスとしての SPE 電解を用いたトルエンの水素化

○光島重徳 [1,2]，高桑靖知 [2]，澤口裕喜 [2]，河野雄次 [2]，松澤幸一 [2] （横浜国大 IAS[1]，横浜国大院工 [2]）

Hydrogenation of toluene using SPE electrolysis for energy carrier synthesis process
Shigenori Mitsushima, [1,2] Yasutomo Takakuwa,[2] Yuki Sawaguchi,[2] Yuji Kohno,[2] Koichi Matsuzawa[2]
(IAS Yokohama Nat. Univ., [1] Eng. Yokohama Nat. Univ. [2])

１．緒言

地球温暖化の抑制のためには，再生可能エネルギーの大幅導入が必須であるが，わが国は再生可能エネルギーにも恵まれてはいない [1]．このため，エネルギーキャリアを用いた大規模なエネルギー貯蔵・輸送システムが必須である．この中で，有機ケミカルハイドライドのエネルギーキャリアシステムでは高活性，高耐久性脱水素触媒が開発され実証段階に入っている [2]．再生可能エネルギーからの従来のプロセスは水電解と水素化の 2 段階であるが，我々は，生成物の分離が容易で高効率化が可能な SPE 有機電解に注目した [3,4]．これまでにも固体高分子形燃料電池の技術を応用した直接電解水素化が検討されたが，性能，耐久性とも実用化レベルには至っていない [4]．

我々は最終的に大規模化が可能な技術として，アノード側に大型化が容易で発生ガスの取扱い技術も確立されている工業電解技術，カソード側に固体高分子形燃料電池の触媒層形成技術を応用した直接電解水素化電解槽の開発を目指している．本研究では，大型電解槽の出口側を検討する上で重要なトルエン濃度が低下した条件で挙動に注目した運転試験を行い，その特性を評価した．

２．実験

酸素発生用 DSE®電極(ペルメレック電極)をアノードとした．PtRu/C 触媒(田中貴金属工業, TEC61E54E) 0.5mgcm^{-2} を Nafion 溶液(デュポン, DE521)とカーボンペーパー(SGL カーボン, 35BC)に塗工した電極と電解質膜(デュポン, Nafion NRE212CS)の接合体をカソードおよび電解質とした．なお，電極面積は 11.3 cm^2 である．アノードと電解質膜の間隔はスペーサで 25μm とした．アノードには 1M 硫酸水溶液，カソード室には 1～100%トルエン(TL)-メチルシクロヘキサン(MCH)を供給し，60℃で電流−電圧特性並びに電流効率を評価した．

３．結果および考察

Fig. 1 に 1～100% TL-MCH を供給したときの電解槽の電流と電圧および電流効率の関係を示す．電解槽電圧のプロットは定電圧電解時の平均電流および電流の変動範囲，線は電圧走査による分極測定の結果である．TL 濃度 100 および 50%の電圧走査では電流密度上限の 0.44 Acm^{-2} まで電流変動は少なく，上限の電解槽電圧は約 2.3 V であった．この時，定電圧測定での電流はほぼ一定で電圧走査と一致し，電流効率も 97%以上であった．これらの条件では、ほとんど副反応はなく、比較的低いセル電圧でトルエンの電解水素化が可能であった．一方，TL 濃度 10%以下の電圧走査測定では電解槽電圧が高くなると電流が乱れ，電解槽電圧が高くなっても電流が大きくならない領域が発生した．水素発生が始まる電流密度は TL 濃度が低くなるとともに小さくなり，この値は対極を水素酸化反応としたハーフセルとほぼ同じであった．

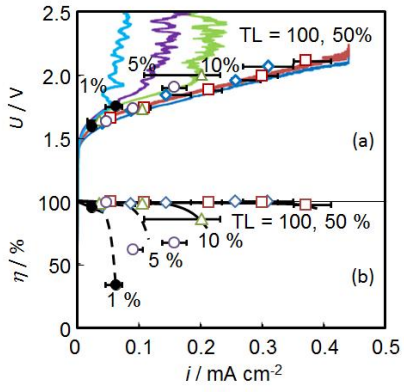


Fig. 1 Cell voltage (a) and current efficiency (b) as a function of current density for a 1%(●), 5%(○), 10%(△), 50%(□), and 100%(◇) of toluene − methylcyclohexane and 1M H_2SO_4 fed SPE electrolvzer at 60°C.

本研究は，総合科学技術・イノベーション会議の SIP（戦略的イノベーション創造プログラム）「エネルギーキャリア」(管理法人：JST)によって実施された．DSE®はプログラム参画機関であるペルメレック電極の提供を受けた．関係各位に感謝する．

参考文献

(1) BP Statistical Review of World Energy 2014.
(2) Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo, H. Nishijima, *J. Hydrogen Energy*, 31, 1348 (2006).
(3) M. Yasuzawa, A. Kunugi, M. Inaba, Z. Ogumi, *Denki Kagaku*, 62, 1183 (1994) .
(4) T. Hirashige, T. Ishikawa, M. Sugimasa, WO 2011/122155 Al (PCT/JP2011/053478) (2011).

1G17

環状アミド系溶媒中で電気化学的に生成した溶媒和電子を利用するトルエンの還元水素化

○三浦純典[1]，中込祥[2]，佐藤慎太朗[1]，田嶋稔樹[1,2]（芝浦工大院理工[1]，芝浦工大工[2]）

Reductive Hydrogenation of Toluene by Electrochemically Generated Solvated Electrons in Cyclic Amide Solvents
Suminori Miura, Sho Nakagome, Shintaro Sato, and Toshiki Tajima (Shibaura Inst. of Tech.)

１．目的

アンモニアやヘキサメチルリン酸トリアミド（HMPA）中でアルカリ金属イオンを電解還元することで強力な還元剤として働く溶媒和電子が生成し、種々の還元反応に利用できることが知られている。この電気化学的な溶媒和電子の生成法では、非常に反応性が高く発火性を有するアルカリ金属を直接用いる必要がない一方で、低沸点かつ毒性や腐食性を有するアンモニアや発癌性が疑われるHMPAを溶媒として用いる必要がある。これに対し、我々は代替溶媒として環状アミド系溶媒を選定し、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）中で電気化学的に生成した溶媒和電子を用いるトルエン（**1**）の部分還元に成功した。[1] 本研究では、種々の環状アミド系溶媒中で電気化学的に溶媒和電子を生成し、トルエンの還元水素化に利用することを目的とした（Fig.1）。

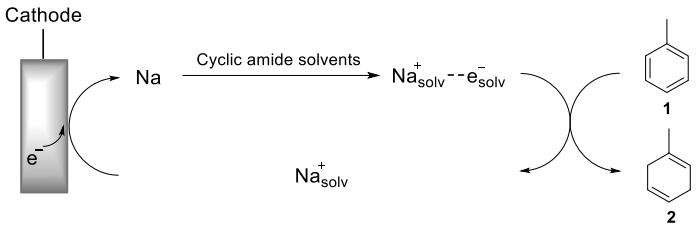


Fig.1. Reductive hydrogenation of **1** by electrochemically generated solvated electrons in cyclic amide solvents.

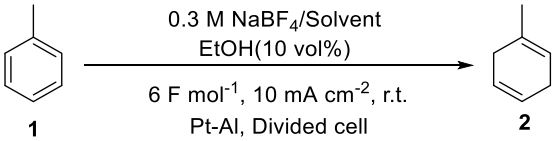
２．実験

環状アミド系溶媒である DMI、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン（DMPU）および 1-メチル-2-ピロリドン（NMP）中（18 mL）、EtOH（2 mL）存在下において、支持塩として $NaBF_4$（0.3 M）を用いて、**1**（1 mmol）の定電流電解（10 mA cm^{-2}）を隔膜付きセルで行った。陽極に白金電極（2×2 cm^2）、陰極にアルミニウム電極（2×2 cm^2）をそれぞれ使用した。

３．結果および考察

支持塩兼ナトリウムイオン源として $NaBF_4$ を用いて DMI、DMPU および NMP 中で **1** の還元水素化を行ったところ、溶媒として DMI 及び DMPU を用いた場合には対応する部分水素化体（**2**）が良好な収率で得られたのに対し、NMP を用いた場合には **2** が低収率でしか得られず、**1** の大部分が回収された。本反応の詳細については、当日発表する予定である。

Table 1 Reductive hydrogenation of **1** in cyclic amide solvents



Entry	Solvent	Yield of **2**[a](%)	Recovery of **1**[a] (%)
1	DMI	71	N.D.
2	DMPU	64	N.D.
3	NMP	18	60

[a] Determined by GC.

(1) 佐藤慎太朗，中込祥，三浦純典，吉田諒広，田嶋稔樹, 2014 年電気化学秋季大会講演要旨集, 1J07(2014).

1G18

ベンジルアルコールを出発物質とするβ-ニトロアルコールのワンポット電解合成

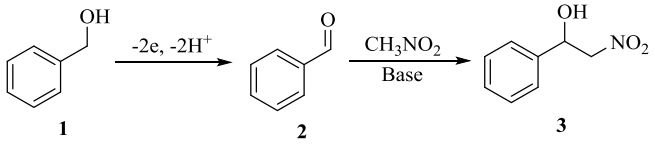
○宮崎伸雄[1]，山田将大[2]，田嶋稔樹[1,2]（芝浦工大院理工[1]，芝浦工大工[2]）

One-pot Electrosynthesis of β-Nitroalcohols Using Benzylalcohols as a Starting Material

Nobuo Miyazaki, Masahiro Yamada, and Toshiki Tajima (Shibaura Inst. of Tech.)

１．目的

β-ニトロアルコールは非常に有用な合成中間体であり、対応するカルボニル化合物とニトロアルカンとのヘンリー反応によって合成される。これに対し本研究では、カルボニル化合物の前駆体であるアルコールから、ワンポットでβ-ニトロアルコールを合成することを目的とした。そこで、ベンジルアルコール（**1**）の電解酸化（1 段階目）とそれに続くニトロメタンとのヘンリー反応（2 段階目）をモデル反応として選定した（Scheme 1）。これらの反応をワンポットで行うと、2 段階目の反応でニトロメタンを活性化するために必要な塩基が、1 段階目の電解酸化で失活してしまう恐れがある。これに対し、本研究では活性点分離の概念[1]を導入することでこの問題の解決を図った。すなわち、①電解酸化を受けない固体塩基を用いてニトロメタンを活性化する手法および②陰極でニトロメタンを電解還元によって活性化する手法、それぞれについて検討を行った。



Scheme 1 One-pot synthesis of **3**

２．実験

0.4 M $Bu_4NBF_4/MeNO_2$ 溶液中（10 mL）、**1**（1 mmol）の定電流電解（10 mA cm^{-2}）を陽極陰極ともに白金電極（2 × 2 cm^2）を用いて行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に示すように、陽極での **1** の電解酸化によるベンズアルデヒド（**2**）の合成と、陰極でのニトロメタンの電解還元によるニトロメチルアニオンの生成を同時に行い、それに続く両者のヘンリー反応によって目的とするβ-ニトロアルコール（**3**）を最大 61%の収率で得ることに成功した。なお、当日はこの反応の詳細および固体塩基を用いてニトロメタンを活性化する手法についても報告する予定である。

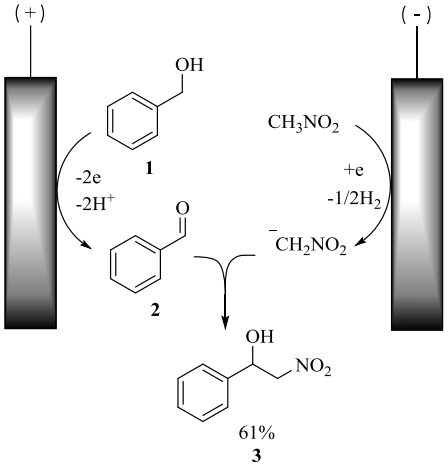


Fig. 1. Paired electrosynthesis of **3**.

(1) T. Tajima, *J. Electrochem. Soc.* **78**, 212-215 (2010).

1G19

オリゴチオフェン修飾電極を用いた π 共役ポリマーブラシの合成

○信田尚毅，西山寛樹，冨田育義，稲木信介（東工大院総理工）

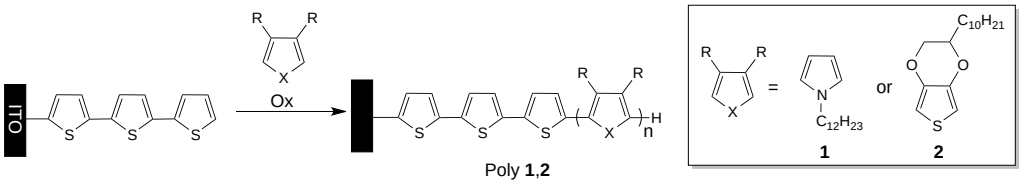
Fabrication of π-Conjugated Polymer Brushes from an Oligothiophene-Modified Electrode Surface

Naoki Shida, Hiroki Nishiyama, Ikuyoshi Tomtia and Shinsuke Inagi (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

ポリマーブラシは高分子鎖の一端が基板表面に化学結合した構造を指し、物理吸着に基づくキャストフィルムに比べて高い機械的強度を示す[1]。特に導体表面に π 共役ポリマーブラシを作成することで、電子／ホール輸送の高効率化や新たな電解反応場の創製が期待される。現在 π 共役ポリマーブラシの合成方法は触媒移動型連鎖重縮合[2]を基板表面から開始させるのが一般的であるが、先立って重合開始剤である Ni 錯体を基板表面に修飾する必要があり、煩雑な実験操作を避けられない[3]。

本研究では、既報に従い作成したオリゴチオフェン修飾電極を重合開始剤とみなし、続くモノマー**1**,**2** の電解重合により π 共役ポリマーブラシの簡便合成に成功したので報告する（Scheme 1）。



Scheme 1. Fabrication of π-conjugated polymer brushes via surface-initiated electropolymerization

２．実験

既報に従い[4]、2-アミノターチオフェンのジアゾニウム化および ITO 透明電極を駆動電極として用いた電位掃引による電解還元を *in situ* で行うことで電極表面をターチオフェンで修飾した。この ITO 基板を作用電極として用、電解重合を行った。長鎖アルキル基を有するモノマー**1**,**2** を用い、0.1 M Bu_4NPF_6/クロロホルム中で反応を行った。酸化側での電位掃引後、ITO 基板をクロロホルム中で超音波洗浄した。得られたポリマーブラシは、モノマーフリーの 0.1 M Bu_4NPF_6/アセトニトリル電解液中でのサイクリックボルタモグラム（CV）測定により評価した。

３．結果および考察

開始剤修飾を施した ITO 基板の CV を Figure 1 に示す。1.0 V 付近に可逆な酸化電流が観測され、基板表面へのターチオフェンの導入が示唆された。続いて、電解重合を行った。Figure 2 には **1** の重合中の CV を示す。電解重合中サイクル毎に電流値の増加と酸化 onset 電位の低電位側へのシフトが観測され、導電性高分子の生成が強く示唆された。続いて、Figure 3 に重合後の基板の CV を示す。超音波洗浄後であるにも関わらず、poly **1**,**2** に由来する応答が観測され、基板表面に強固に結合したポリマーブラシの生成が示唆された。発表においては他のモノマーの検討結果、更なる表面分析の結果についても併せて報告する。

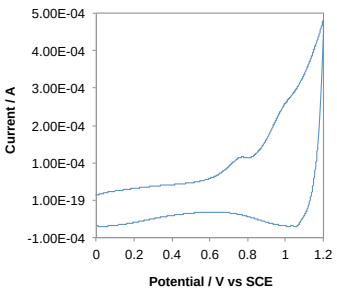


Figure 1. CV of terthiophene-modified ITO substrate (500 mV/s)

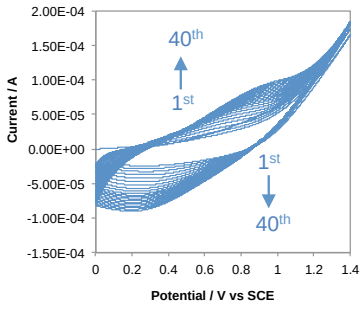


Figure 2. Elecropolymerization of **1** (50 mV/s, 40 cycles)

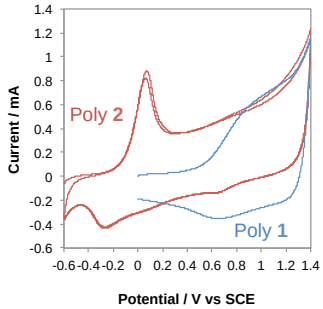


Figure 3. CV of Poly **1** and Poly **2** grafted on ITO substrate (500 mV/s)

(1) N. Shida, Y. Koizumi, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi, *Angew. Chem. Int. Ed.* In press.
(2) T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5595-5619.
(3) N. Marshall, S. K. Sontag, J. Locklin, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5681-5689.
(4) V. Stockhousen, J. Ghilane, P. Martin, G. Trippé-Allard, H. Randriamahazaka, J-C. Lacroix, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14920-14927.

1G20

チタナシクロペンタジエン骨格をもつ有機金属ポリマーの高分子反応による異種の元素ブロックを併せもつπ共役高分子の一段階合成と電気化学的性質の評価

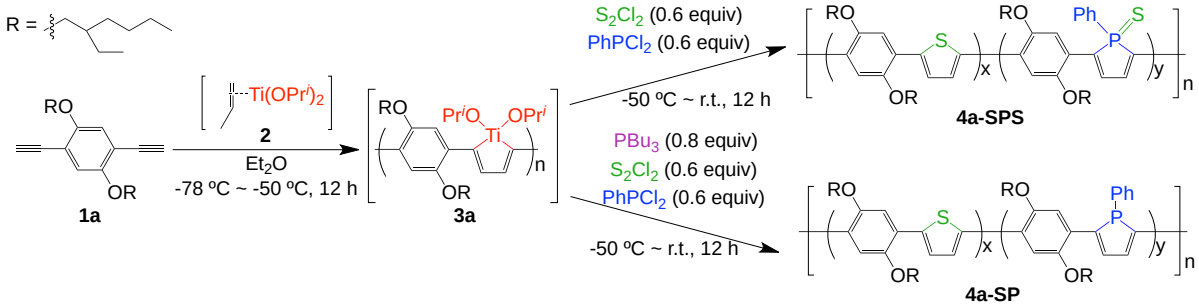
○松村吉将(D3)，稲木信介，冨田育義（東工大）

Simultaneous Synthesis of π-Conjugated Polymers Possessing Multiple Elements-blocks by Reactions of Organometallic Polymers Having Titanacyclopentadiene and Evaluation of Their Electric chemical Properties

Yoshimasa Matsumura, Shinsuke Inagi, and Ikuyoshi Tomita (Tokyo Inst. of Tech.)

1．目的

以前より我々は、反応性の高いメタラサイクル骨格を高分子主鎖に導入した有機金属ポリマーを新しいタイプの主鎖型反応性高分子として位置づけ、それらの高分子反応による様々な元素ブロックや官能基をもつ高分子の合成を種々検討してきた。例えば、低原子価チタン錯体とジイン類の重合により得られる有機チタンポリマーと硫黄、セレン、テルル、リン、スズなどの元素を含む親電子試薬との骨格変換を伴う高分子反応では、多彩な元素ブロックπ共役高分子を構築できることを報告してきている。今回、チタナシクロペンタジエン骨格を有する反応性有機チタンポリマーに複数の高分子反応試薬を同時に加え、反応を行ったところ、期待どおりホスホールやチオフェンなどの異種の元素ブロックを併せ持つπ共役高分子が一段階反応で得られることが分かったので報告する。



Scheme 1.

2．実験

ジインモノマー(**1a**)と低原子価チタン錯体(**2**)をジエチルエーテル溶媒中、-78 ºC ~ -50 ºC で 12 時間攪拌する方法で重合を行った。ここで得られる主鎖にチタナシクロペンタジエン骨格を有する中間体ポリマー(**3a**)に対し、高分子反応試薬として、例えば二塩化二硫黄とジクロロフェニルホスフィンをそれぞれ 0.6 当量ずつ、-50 ºC で同時に加えた後、室温まで徐々に昇温し、12 時間攪拌する方法で高分子反応を行った。これを少量のクロロホルムに溶解させてヘキサンに再沈殿する方法で精製し、チオフェンとホスホールスルフィドを併せ持ったポリマー(**4a-SPS**)を得た(Scheme 1)。また、犠牲試薬としてトリブチルホスフィンを用いる方法ではチオフェンとホスホール部位をもつポリマー(**4a-SP**)が得られた。

3．結果および考察

例えば、二塩化二硫黄およびジクロロフェニルホスフィンを同時に加え、反応を行った場合、濃赤色のポリマー(**4a-SPS**: M_n = 11000, M_w/M_n = 3.4)が収率 76%で得られた。^{1}H NMR スペクトルより、チオフェンとホスホールスルフィドが 0.56 : 0.44 の割合で含まれていることが示された。

得られたポリマー(**4a-SPS**)の UV-vis 吸収スペクトルの測定を行ったところ、最大吸収波長(λ_{max})および吸収端波長(λ_{onset})はそれぞれ 460 nm および 642 nm に観測され、さらに 543 nm 付近にわずかながらショルダーピークが観測された。また、サイクリックボルタメトリー(CV)の測定結果から **4a-SPS** は電子ドナー性であるチオフェン由来の高い HOMO エネルギー準位(5.39 eV)と電子アクセプター性であるホスホールスルフィド由来の低い LUMO エネルギー準位(-3.56 eV)を併せもつポリマーであることが示唆された(Figure 1)。

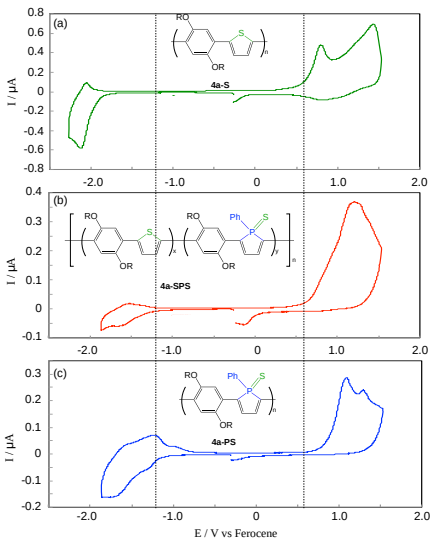


Figure 1. Cyclic voltammograms of (a), (b), (c)

1G21

アレン類のリビング配位重合によるレドックス応答性を有する多彩な高分子ナノ構造体の構築と応用

○江口裕，西山寛樹，稲木信介，冨田育義（東工大院総理工）

Synthesis and Applications of Various Polymer Nano-structures Containing Redox-responsive Moieties by Living Coordination Polymerization of Allene Derivatives

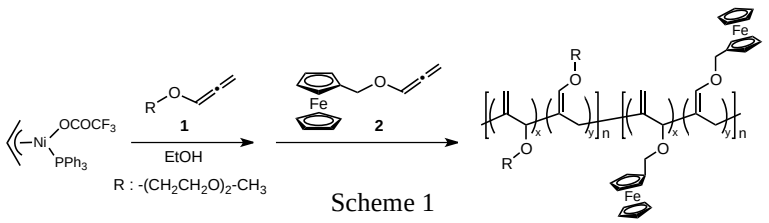
Hiroshi Eguchi, Hiroki Nishiyama, Shinsuke Inagi, and Ikuyoshi Tomita
(Interdiscipl. Grad. Sch. Sci. and Eng., Tokyo Inst. of Tech.)

【目的】

外部電位の印加や酸化剤、還元剤といった外部刺激に対して応答するレドックス応答性ポリマーは、その酸化還元反応を利用することで電極材料やセンサーをはじめとした様々な分野での応用が期待される高分子材料である。しかしながら、レドックス活性部位は高い反応性をもつことが多く同骨格をもつモノマーの精密重合は十分には展開されていない。このためブロックコポリマーの精密重合を基盤としたナノ構造体への応用についても未だに乏しい。一方、当研究室では高い官能基耐性をもつアレン類のリビング配位重合に基づき、レドックス応答部位として嵩高いニトロキシド部位やフェロセン部位を有するモノマーの精密重合が可能であることを見出してきた。そこで、本発表では特にフェロセン部位を有するモノマーと種々のコモノマーとのブロック共重合を適切な条件で行い、レドックス応答性を有する多彩な高分子ナノ構造体の構築を、重合誘起による自己組織化によって検討したので報告する。

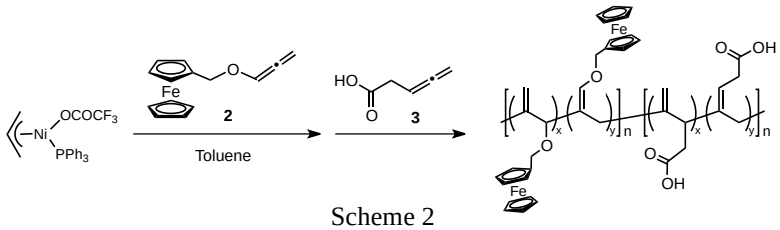
【実験･結果･考察】

[(π-allyl)NiOCOCF$_3$]$_2$/PPh$_3$（[Ni] : [PPh$_3$] = 1 : 1.25）を開始剤として、親水性のオリゴエーテル部位を有するモノマー（**1**）とフェロセン部位を有するモノマー（**2**）のブロック共重合をエタノール溶媒中、例えば[**1**] : [**2**] : [Ni] = 30 : 100 : 1 の仕込み比のもと、この順序で行ったところ、第二モノマーの共重合の進行に伴いながら系の不均一化が認められ、ブロックコポリマーの生成と同時に自発的なナノ構造の形成が示唆された（Scheme 1）。得られた分散液を透過型電子顕微鏡（TEM）により観察したところ、球状ミセルが形成していることが明らかとなった（Fig. 1a）。また、本重合系で種々のモノマーの仕込み比において行うと、得られるナノ構造は仕込み比に応じて大きく変化し、[**1**] : [**2**] : [Ni] = 50 : 200 : 1 の場合には共連続なネットワーク状の構造体が得られてきた（Fig. 1b）。



Scheme 1

一方、トルエン中において **2** と親水性を示すカルボン酸部位をもつコモノマー（**3**）のブロック共重合を[**2**] : [**3**] : [Ni] = 24 : 54 : 1 の仕込み比で同様に行ったところ、**3** の共重合の際に反応系がゲル化を起こし、親水性セグメントを内側にした逆ミセル状のナノ構造体の生成が示唆された（Scheme 2）。TEM によるモルフォロジー観察の結果、ネットワーク状のナノ構造を形成していることが明らかとなった（Fig. 1c）。本発表では、種々の共重合条件がナノ構造に及ぼす影響、及び得られたナノ構造体のレドックス応答性についても併せて報告する。



Scheme 2

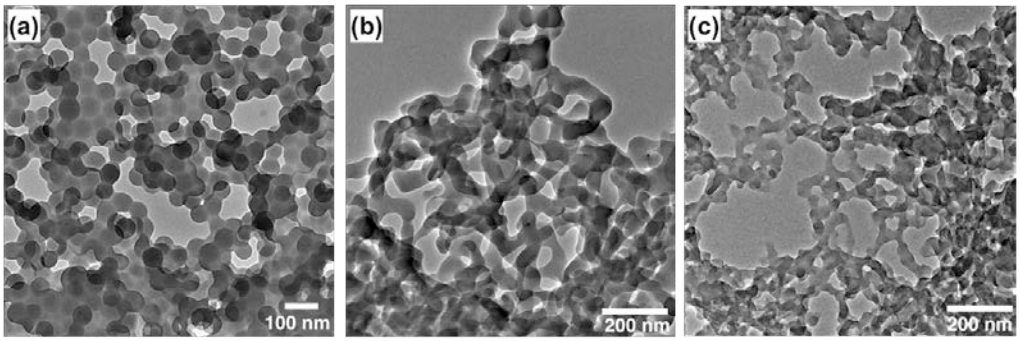


Figure 1. TEM images of polymer nano-structures obtained from (a) [**1**]:[**2**]:[Ni] = 30:100:1, (b) [**1**]:[**2**]:[Ni] = 50:200:1, and (c) [**2**]:[**3**]:[Ni] = 25:54:1.

1G22

PQQ-酵素複合固定化電極を用いた電解触媒還元反応

○柏木良友[1]，小野哲也[1]，吉田健太郎[1]，田中恵理[1]，東条直樹[1]，櫻井伸樹[2]（奥羽大[1]，JNC（株）[2]）
Electrocatalytic Reduction Using PQQ-Enzyme Multi-modified Electrode
Yoshitomo Kashiwagi,[1] Tetsuya Ono,[1] Kentaro Yoshida,[1] Eri Tanaka,[1] Naoki Tohjo,[1] and Nobuki Sakurai[2]
(Ohu Univ.[1] JNC Corp.[2])

１．目的

環境調和型電解合成反応の一つとして生体触媒である酵素の利用が検討されている。なかでも酸化還元酵素は、医薬品、農薬、液晶材料などの中間体として重要な化合物である光学活性アルコールの不斉還元反応による合成に利用できる可能性を有している。本研究は、電極からの基質に対して間接的電子移動により制御可能な電解触媒還元反応系の構築を目的とし、ADH 等の生体系酵素及びその電子移動メディエーターであるピロロキノリンキノン（PQQ）を固定化した PQQ-酵素複合固定化電極の作製とその利用について検討を行った。

２．実験

(1) PQQ-酵素複合固定化電極の作製方法

PQQ 5μmol をメタノールーH_2O(6：4)5mL に溶解し、WSC 6μmol を加えて混合したのち、PAA 100μL を添加した。この溶液を GF に浸み込ませ、室温で反応させた。反応終了後、減圧乾燥化メタノールーH_2O を蒸発させた。この GF 電極をメタノールーH_2O(3：7)で濯いだ後、再度減圧乾燥化メタノールーH_2O を蒸発させ PAA 被覆 PQQ 修飾 GF 電極とした。次に Dp(EC 1.8.1.4)20μM、WSC6μmol をメタノールーH_2O(6：4)5mL に溶解して混合したのち、 PAA 被覆 PQQ 修飾 GF 電極に浸み込ませ、室温で反応させた。反応終了後、減圧乾燥化メタノールーH_2O を蒸発させた。この GF 電極をメタノールーH_2O(3：7)で濯いだ後、再度減圧乾燥化メタノールーH_2O を蒸発させ PAA 被覆 PQQ,Dp 修飾 GF 電極とした。この PAA 被覆 PQQ,Dp 修飾 GF 電極に 0.1%ポリアクリル酸－メタノール溶液に浸み込ませ、室温で放置した後、減圧乾燥化メタノールを蒸発させ、PAA,PAAc 被覆 PQQ,Dp 修飾 GF 電極とした。次に WSC 12.0μmol をメタノールーH_2O(6：4)に溶解したのち、 PAA,PAAc 被覆 PQQ,Dp 修飾 GF 電極に浸み込ませ放置した後、NADH 30.0μmol、ADH(EC 1.1.1.1) 50 unit を用いてメタノールーH_2O(6：4)に溶解し、PAA,PAAc 被覆 PQQ,Dp 修飾 GF 電極に浸み込ませ、室温で反応させた。反応終了後、減圧乾燥化メタノールーH_2O を蒸発させる。次いでこの GF 電極をメタノールーH_2O(3：7)で濯いだ後、再度減圧乾燥化メタノールーH_2O を蒸発させ PAA,PAAc 被覆 PQQ,Dp,NADH,ADH 修飾 GF 電極とした。

(2) 電解触媒還元反応

Nafion117 を隔膜とした H 型電解槽に、作用極に PAA,PAAc 被覆 PQQ,Dp,NADH,ADH 修飾 GF 電極電極(1.0cm×1.0cm×0.5cm)、参照電極に Ag/AgCl、対極に白金板(2cm×2cm×0.1mm)を用いた 3 電極方式とし、電解質液には基質 250mM を含む 0.1M リン酸緩衝液(pH7)20mL を用い、溶存酸素を除去するため窒素ガス通気下、電解電位－0.65V vs. SCE で電解反応を行った。生成物の定性、定量はガスクロマトグラフィー、高速液体クラマトグラフィーを用いて行った。

３．結果および考察

基質として HCOOH を用いた場合、電解時間約 1 時間で定量的に CH_3OH に変換することができた。また、繰り返し使用による耐久性の評価を行なったところ、5 回繰り返し電解反応を行なっても PQQ、酵素、補酵素の電極上からの剥離、不活性化等は見られなかった。また、基質として DL-Phenylalanine を用いた場合、電解開始当初若干の誘導期が見られるものの、アルデヒド体の生成は確認されず（アルデヒド体が生成していても速やかにアミノアルコール体へ還元されてしまい検出できなかった可能性もある)、電解時間約 30 分で DL-Phenylalanine のうち L-Phenylalanine がエナンチオ選択的に L-Phenylalaninol に還元され収率(99.2%、99.5%ee)、また D-Phenylalanine は未反応のまま回収された（回収率 99.5%、99.5%ee)。また、D,L-alanine、D,L-Valine、D,L-Proline、D,L-2-Phenylglycine においても、電解時間はわずか 30 分程度、高電流効率でほぼ定量的に L-体アミノ酸のみ L-体アミノアルコールに高収率、高%ee で還元し、D-体アミノ酸は未反応物として高回収率、高%ee 回収された。

1G23

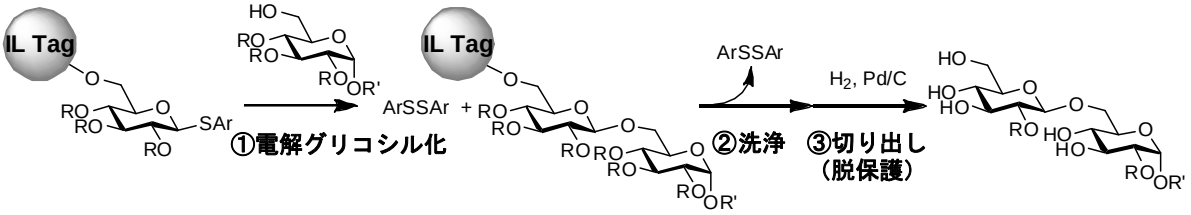
四級アンモニウム塩イオン液体タグ導入糖供与体を用いた電解グリコシル化反応

○野上敏材，佐々木紀彦，松本訓伸，深谷幸信，伊藤敏幸（鳥取大）

Electrochemical Glycosylation Using Glycosyl Donors Equipped with a Quaternary Ammonium Ionic Liquid Tag
Toshiki Nokami, Norihiko Sasaki, Kuninobu Matsumoto, Yukinobu Fukaya, and Toshiyuki Itoh (Tottori Univ.)

１．目的

有機分子にタグを導入することで，反応後の分離・精製を容易にするという戦略が有機合成化学において確立されており，その一つにイオン液体タグがある[1]．イオン液体タグを導入した基質を用いたオリゴ糖合成も既に検討されているが，フルオラスタグなどに比べて明確な利点があるとは言い難い[2]．我々はこれまでに電気化学的手法によるオリゴ糖の自動合成を報告しており[3,4]，電解グリコシル化反応にイオン液体タグを有する糖鎖ビルディングブロックを用いれば，分離精製以外にも支持電解質の添加が不必要になるなどの利点があると考えた．また，既存のイオン液体タグは塩基性条件に不安定であるため，用いることの出来る反応に制限がある．そこで，新たにベンジルエーテル型のイオン液体タグの開発を目指した．



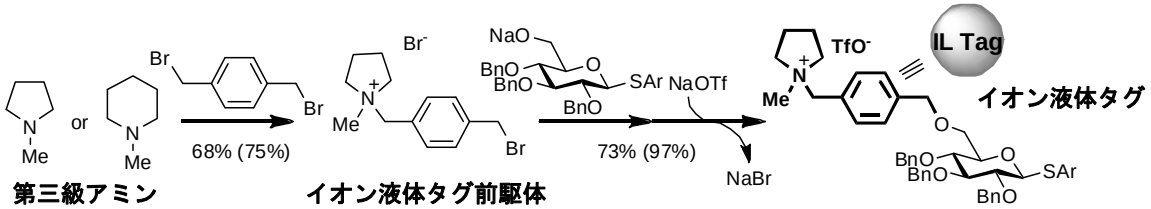
２．実験

第四級アンモニウム塩イオン液体タグの前駆体をα,α'-ジブロモ-*p*-キシレンと第三級アミンとの反応によって，臭素アニオンを有する第四級アンモニウム塩として得た．糖水酸基への導入は水素化ナトリウムにより脱プロトン化した後，イオン液体タグ前駆体を加えることで簡便に行えた．電解グリコシル化反応は低濃度の LiOTf を支持電解質として添加した上で行い，対応する二糖を得た．イオン液体の切り出しはパラジウム炭素を触媒とする水素化反応によってベンジル基の脱保護と同時に行える条件を探索した．

３．結果および考察

イオン液体前駆体の合成には第三級アミンとして *N*–メチルピロリジンと *N*–メチルピペリジンを用いたところ，対応するアンモニウム塩をそれぞれ収率 68%, 75%で得た．特に *N*–メチルピペリジンの場合，反応溶媒をトルエンとすることで，1:1 で反応したアンモニウム塩を選択的に得ることが出来た．

チオグリコシドの 6 位の 1 級糖水酸基への導入は収率 73%であり（*N*-メチルピペリジンの場合は 97%），ワンポットで NaOTf を添加して対応するトリフラート塩として得た．このトリフラート塩を用いて LiOTf (0.01 M)を支持電解質として加えて、アセトニトリル中で電化グリコシル化反応を行ったところ、目的の二糖の生成が ESI-MS により確認された。副生するジスルフィドや残存する糖受容体はジエチルエーテルで抽出出来ることから、イオン液体タグの導入によって分離・精製が簡略化された。



(1) W. Miao and T. H. Chan, *Acc. Chem. Res.* **39**, 893 (2006).
(2) M. C. Galan, R. A. Jones, and A.-T. Tran, *Carbohydr. Res.* **35**, 375 (2013).
(3) T. Nokami, R. Hayashi, Y. Saigusa, A. Shimizu, C.-Y. Liu, K.-K. Mong, and J. Yoshida, *Org. Lett.* **15**, 4520 (2013).
(4) T. Nokami, Y. Isoda, N. Sasaki, A. Takaiso, S. Hayase, R. Hayashi, A. Shimizu, and J. Yoshida, *submitted*.

1G24

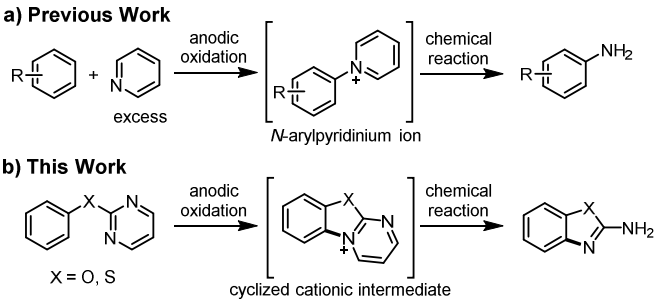
電気化学的手法による芳香族化合物の分子内 C–H アミノ化

○諸藤達也 (D2, morofuji.tatsuya.55e@st.kyoto-u.ac.jp)，清水章弘，吉田潤一（京大）

Intramolecular C−H Amination of Aromatic Compounds Using Electrochemical Oxidation
Tatsuya Morofuji, Akihiro Shimizu, and Jun-ichi Yoshida (Kyoto Univ.)

１．目的

我々はすでに芳香族化合物をピリジン存在下電解酸化し、得られた *N*-アリールピリジニウムイオンをピペリジンと反応させることで芳香族第一級アミンが得られることを報告している [1] (Scheme 1, a) 。同手法の成功の鍵は電解酸化でカチオン性の中間体を得た後、化学反応により目的の化合物に変換し過剰酸化を回避する反応設計である [2]。今回我々はカチオン性の中間体を経る反応設計を分子内 C–H アミノ化に適用し、ベンゾオキサゾール類やベンゾチアゾール類合成への応用を試みた (Scheme 1, b) 。



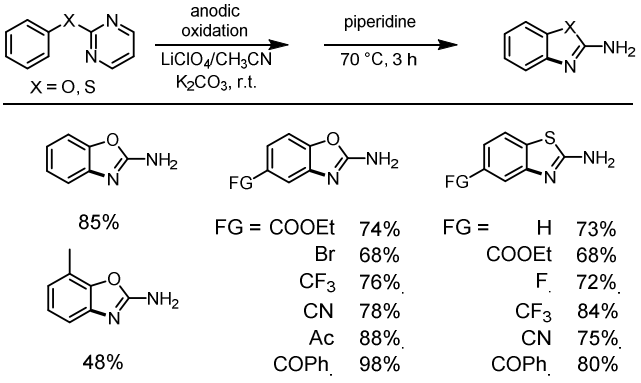
Scheme 1. (a) Intermolecular Electrochemical C–H Amination. (b) Intramolecular Electrochemical C–H Amination.

２．実験

グラスフィルター隔膜付き H 型セルを用い、電極としてカーボンフェルト陽極と白金陰極を用いた。アセトニトリル中炭酸カリウム存在下、フェノールやチオフェノールから一段階で合成できる 2-ピリミジルオキシベンゼンまたは 2-ピリミジルチオベンゼンを定電流電解酸化し、通電終了後ピペリジンを加えたのち、溶液をフラスコに移し 70 ºC で 3 時間撹拌した。

３．結果および考察

2-ピリミジルオキシベンゼンを電解酸化すると対応するカチオン性中間体の生成が ^{1}H NMR から確認できた。また通電後ピペリジンと反応させると 2-アミノベンゾオキサゾールが 85%で得られた。本反応は官能基許容性が高く、エステル、メチル、ハロゲントリフルオロメチル、ケトン、シアノ基など様々官能基が反応条件に耐えた。また原料に 2-ピリミジルチオベンゼンを用いると 2-アミノベンゾチアゾールが得られ、本反応も様々な官能基が許容であることが分かった。



ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールは医薬によく見られる骨格であるが、合成するには一般的にアミノフェノールまたはアミノチオフェノールなど二置換ベンゼン類を基質に用いる必要があった。より効率のよい合成を可能にするためアニリン類の分子内 C–H アルコキシ化や C–H チオール化等で合成する手法が開発された。一方、同骨格をフェノール類の分子内 C–H アミノ化で合成する例は一例しか報告されておらず [3] チオフェノール類の分子内 C–H アミノ化で合成する例は報告されていなかった。そのため本手法は従来の分子内 C–H 官能基化によるベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールの合成手法と相補的であり、幅広い応用が期待される [4]。

(1) T. Morofuji, A. Shimizu, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5000.
(2) T. Morofuji, A. Shimizu, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4496.
(3) M. M. Guru, M. A. Ali, T. Punniyamurthy, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5295.
(4) T. Morofuji, A. Shimizu, J. Yoshida, *Chem. Eur. J. in press*.

1G25

電極反応におけるビラジカルの関与について

○赤羽良一（長崎大学）

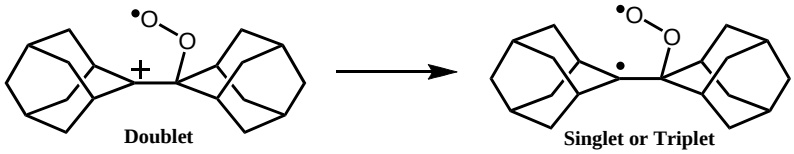
Doing Chemistry of Biradicals with Electrodes

Ryoichi Akaba (Nagasaki Univ.)

１．目的

電極はラジカルカチオンやラジカルアニオン、また、それらから誘導されるフリーラジカルの反応性を研究する反応場を提供してきたが、そこでのビラジカルの化学はほとんど知られていない。その理由の一つは、通常の電極反応では、たとえば、ラジカルカチオンの付加反応により新たなラジカルカチオンが生じ、その一電子還元によって原理的にビラジカルが生成可能であっても、多くの場合、そのビラジカルは、最初のラジカルカチオンを生成させる電位でその酸化体（すなわちラジカルカチオン）で存在する酸化電位を持っていることにあると思われる。しかし、もし、電極上での一電子酸化とそれに引き続く化学反応によって生じるラジカルカチオンを、一重項および三重項状態を持ち得るビラジカルに導くことができれば、電極反応の地平を広げることができると期待される。

本研究では、アルケンラジカルカチオンへの分子状酸素付加の付加により生ずるペルオキシラカルカチオンの一電子還元によるペルオキシ-1,4-ビラジカルの生成の可能性とその反応について検討したい。

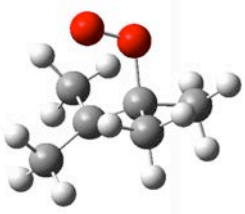


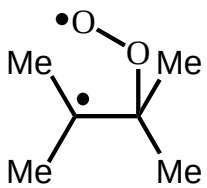
２．実験

今回は、アダマンタンなどのかさ高い置換基を持つアルケンを含む脂肪族アルケンラジカルカチオンに酸素が付加して生ずるペルオキシラジカルカチオンの一電子還元により生じる一重項（S）および三重項（T）ビラジカルについて B3LYP/6-31G(d) レベルで DFT 計算を行い、そのエネルギーを比較した。また、ペルオキシビラジカルおよびその前駆体であるペルオキシラジカルカチオンは二量化あるいはアルケン等への酸素（原子）移動でエポキシドを生成する可能性がある。このエポキシド生成反応も今回の研究対象としたい。

３．結果および考察

以下に、例として、テトラメチルエチレン由来の一重項ペルオキシビラジカルの構造（左）とスピン分布（中）を示した。（スピンの符号は酸素上と炭素上（ラジカルカチオンにおいてカチオン炭素）では異なっている。）今回調べたテトラメチルエチレンやアダマンチリデンアダマンタン由来のペルオキシ 1,4-ビラジカル（５種類）では、大きな一重項-三重項間のエネルギー差は観測されなかった。現在、これの理由について検討している。また、ペルオキシ-1,4-ビラジカルは、二量化とそれに引き続く酸素分子の脱離によってエポキシドを生成する可能性があるが、これを電極反応で実現できればクリーンなエポキシド合成反応となる。そのためには、ペルオキシラジカルカチオンを一電子的に還元してビラジカルに導く方法の開発が必要である。講演では、この一電子還元の方法とエポキシド生成反応の可能性についても論及したいと考えている。





1G26

臭化ビニルの電解還元による環化-カルボキシル化と続くハロラクトン化によるビシクロラクトン合成

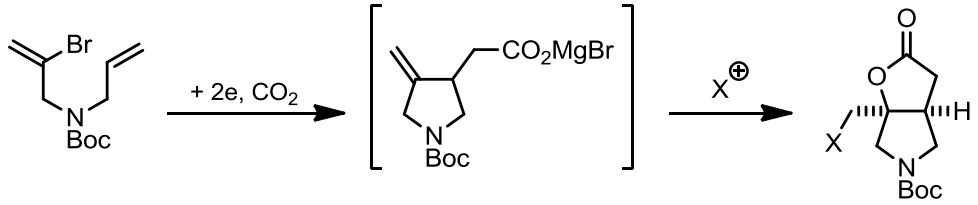
○片山朝陽[1]，仙北久典[1,2]，原正治[1,2]（北大院総合化学[1]，北大院工[2]）

One-pot Synthesis of Bicyclic Lactones by Electrochemical Reductive Radical Cyclization-Carboxylation of Vinyl Bromides followed by Halolactonization

Asahi Katayama,[1] Hisanori Senboku,[1,2] and Shoji Hara[2] (Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University,[1] Faculty of Engineering, Hokkaido University [2])

１．目的

当研究室ではこれまでに二酸化炭素存在下に臭化ビニルを電解還元すると、ビニルラジカルの発生とそれに続く環化－カルボキシル化反応によりγ,δ-不飽和カルボン酸が良好な収率で得られることを見出している。一方、反応系内で生成したカルボン酸の塩を次の分子変換反応に用いる試みは極僅かしかなく、ハロゲン化アルキルを用いるエステル化に限られていた。今回我々は、電解還元により生成するγ,δ-不飽和カルボキシラートイオンと種々のハロゲンとのハロラクトン化反応によるワンポットでのビシクロラクトン合成について検討を行った結果について報告する。

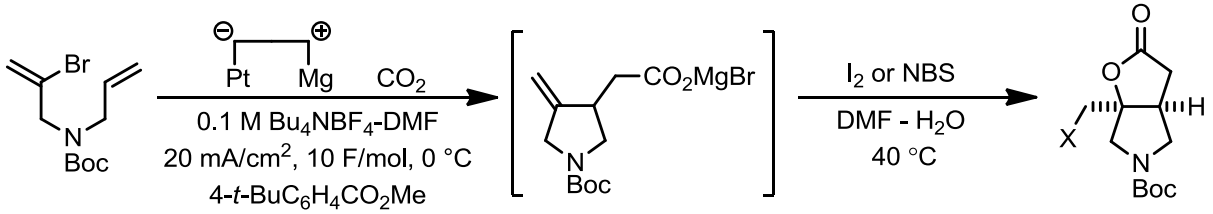


２．実験

白金陰極（2×2 cm²）、マグネシウム陽極（3 mmϕ）を備えた一室型セルに 0.1 M の支持電解質 Bu_4NBF_4 を含む DMF（10 ml）、4-*t*-ブチル安息香酸メチル（0.5 mmol）、臭化ビニル（1 mmol）を加え、二酸化炭素をバブリングしながら 0 ℃にて定電流電解を行った。電解反応終了後の溶液に DMF（10 ml）と H_2O（10 ml）を加えたのち、I_2 もしくは NBS（3 mmol）を加えて 40 ℃にて 6 時間攪拌した。反応後の溶液に 1 M 塩酸を注ぎ酢酸エチルで抽出し、$MgSO_4$ で乾燥後、溶媒を留去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、ビシクロラクトンを単離した。

３．結果および考察

下記の反応条件下にて臭化ビニルを電解し、電解終了後の溶液に I_2 のみを添加した場合にはヨードラクトン化反応は殆ど進行せず、環化－カルボン酸が主生成物として得られた。電解により生成したカルボン酸のマグネシウム塩の析出が原因と考えられたので、カルボン酸のマグネシウム塩の溶解を目的として共溶媒を種々検討した。その結果、H_2O を共溶媒に用いるとラクトン化反応が進行することを見出し、ヨードラクトン化体を 53%の収率で得ることに成功した。また、I_2 のかわりに NBS を用いても反応は良好に進行し、53%の収率でブロモラクトン化体を得ることにも成功した。



X = I: 53%
X = Br: 53%

1G27

電解還元によるカルボン酸とハロゲン化アルキルによるエステルの合成

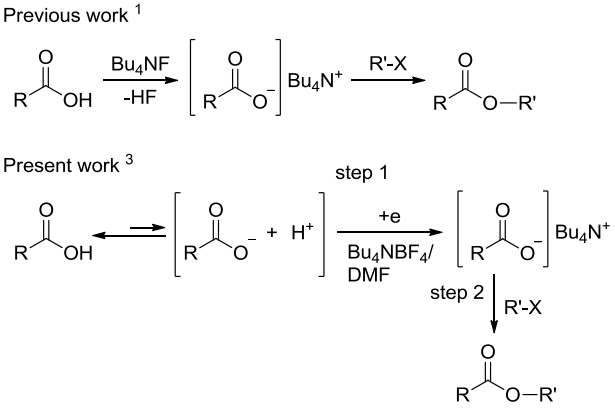
○松本　浩一[1]，宮本　侑[1]，山田　佑樹[1]，島崎　勇人[1]，島田　和明[1]，野上　敏材[2]，西脇　敬二[1]，
柏村　成史[1]（近畿大[1]，鳥取大[2]）

Esterification of Carboxylic Acids with Alkyl Halides Using Electroreduction

Kouichi Matsumoto,[1] Yu Miyamoto,[1] Yuki Yamada,[1] Hayato Shimazaki,[1] Kazuaki Shimada,[1] Toshiki Nokami,[2] Keiji Nishiwaki,[1] and Shigenori Kashimura[1] (Kinki Univ.,[1] Tottori Univ.[2])

１．目的

有機化学においてエステルは重要な官能基の一つであり，様々な構築方法が開発・報告されているが，今なお新しい合成手法を開発することは意義深い．我々は最近，化学量論量の Bu_4NF をカルボン酸に対する塩基として用いることで，対イオンとして Bu_4N^+をもつカルボン酸イオンを発生させ，これにハロゲン化アルキルを作用させると，効率よくエステル化反応が進行することを報告している[1]．本反応では，脱プロトン化の際に HF が廃棄物として生じるが，これは有毒であるため，より安全な合成方法の開発が必要とされていた．一方，電解還元法を用いたカルボン酸のエステル化反応は，クリーンな電気エネルギーを用いる反応で，有毒な廃棄物を生じることがないため，魅力的な手法である．先駆的な研究として，野中，淵上らにより，カルボン酸の電解還元によるエステル化反応が報告されている[2]．我々はこの反応に興味を持ち，その詳細について検討することを目的に研究を行った．すなわち，通電量，支持電解質，溶媒，基質の適用範囲などの検討を行うとともに，還元電位測定による反応機構の考察を行ったのでその詳細を報告する[3]．



２．実験

隔膜付分離型電解セルの陽極と陰極に白金板を装着し，陽極に 0.1 M 支持電解質/溶媒(8.0 mL)，陰極にはカルボン酸(0.50 mmol)を溶解させた 0.1 M 支持電解質/溶媒(8.0 mL)を加え，カルボン酸に対して 1.0 F/mol-2.0 F/mol の電気量を 0 ºC において定電流で通電させた後，ハロゲン化アルキル(1.0 mmol)を加え所定の時間撹拌後に反応を停止した．所定の方法により脱塩・精製を行い，目的物であるエステルの収率を求めた．

３．結果および考察

支持電解質として Bu_4NBF_4，Bu_4NOTf，Bu_4NClO_4，$Bu_4NB(C_6F_5)_4$，Bu_4NBr，Et_4OTs，$LiClO_4$，$LiBF_4$, $NaBF_4$，溶媒として，DMF，THF，CH_3CN などを検討したところ，アンモニウムイオン部位をもつ支持電解質と DMF の組み合わせの時に，高い収率で対応するエステルを与えることが分かった．反応機構を検討するために，回転ディスク電極による還元電位測定およびサイクリックボルタンメトリーによる測定を行ったところ，本反応では，溶媒に溶存している酸素が還元されることで，電解発生塩基（Electro-Generated Base; EGB）が系中で生じ，これがカルボン酸の脱プロトン化を促進している経路と，カルボン酸由来のプロトンが直接還元されている経路の両方の可能性が示唆された．

(1) K. Matsumoto, H. Shimazaki, Y. Miyamoto, K. Shimada, F. Haga, H. Miyazawa, K. Nishiwaki, and S. Kashimura, *J. Oleo Sci.*, **63**, 539 (2014), and references therein.
(2) (a) T. Awata, M. M. Baizer, T. Nonaka, and T. Fuchigami, *Chem. Lett.*, **3**, 371 (1985). (b) T. Fuchigami, T. Awata, T. Nonaka, and M. M. Baizer, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2873 (1986).
(3) Y. Miyamoto, Y. Yamada, H. Shimazkai, K. Shimada, T. Nokami, K. Nishiwaki, S. Kashimura, and K. Matsumoto, *Electrochemistry*, in press.

1G28

有機還元剤/遷移金属触媒を用いるピナコールカップリング

（岡山大学）○黒星 学，渡邉 雄也，井関 理恵，吉田 政文，田中 秀雄

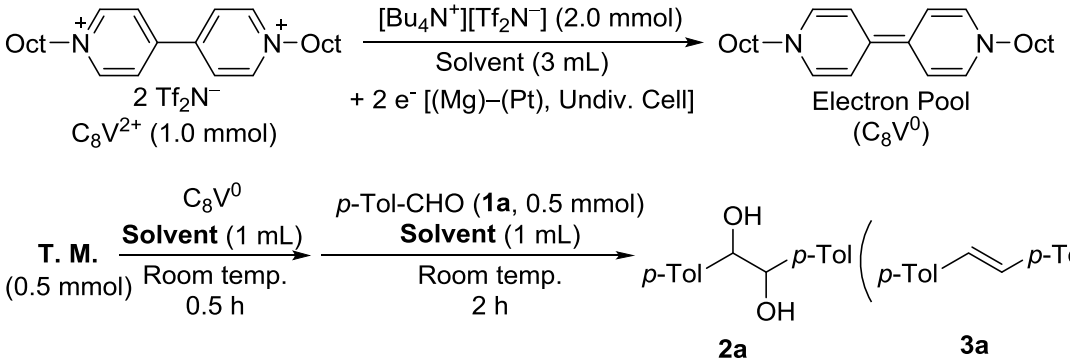
Pinacol Coupling Reaction Promoted by Organic Reductants/Transition Metal Catalysts

Manabu KUROBOSHI, Yuya WATANABE, Rie ISEKI, Masafumi YOSHIDA, Hideo TANAKA
(Okayama Univ.)

1. ビオロゲン (V^{2+}) を還元して生じるキノイド (V^0) は Zn に匹敵する還元力を持ち，これを Pd や Cr/Ni などの遷移金属反応剤と組み合せると，芳香族臭化物の還元的ホモカップリング[1]や臭化アリルによるカルボニル化合物のアリル化[2]が進行する。$Zn/TiCl_4$ で芳香族アルデヒド **1** を処理すると，相当するピナコール **2** とアルケン **3** とが得られる。一方，$V^0/TiCl_4$ で **1** を処理すると，**2** は得られるが **3** は得られない[3]。今回，本ピナコールカップリングにおける金属反応剤 (種々の Ti 反応剤や V 反応剤) と溶媒を検討したところ，精製するピナコールの *dl*/*meso*-選択性が変化することを見つけた。

2. 3. オクチルビオロゲン (C_8V^{2+}) を Mg 陽極/Pt 陰極を附した非分離型電解槽中で電解還元して C_8V^0 を得た。これに $TiCl_4$ を加えて室温で 30 分間かき混ぜて低原子価 Ti 種を発生した。この溶液に *p*-トルアルデヒド (**1a**) を加え，室温で 2 時間かき混ぜたところ，相当するピナコール **2a** が得られた。

溶媒に 1,4-ジオキサンや THF を用いると *meso* 体が優先的に得られた (Runs 1, 2) が，DME 中では *dl* 体が主生成物となった (Run 3)。CH_3CN 中では収率は 30% に低下し (Run 4)，DMI 中では反応は進行しなかった (Run 5)。一方，Ti 種として Cp_2TiCl_2 を用いると THF 中でも *dl* 体が主生成物となった (Run 6)。$TiCl_2(O^iPr_2)$, $TiCl(O^iPr)_3$ でも中程度の収率で **2a** が得られた (Runs 7, 8) が，$Ti(O^iPr)_4$ を用いると反応は進行しなかった (Run 9) ことから，Ti 上には少なくともひとつはハロゲンが結合している必要がある。Ti 反応剤の替わりに VCl_3 を用いると *dl*-**2a** が得られた (Run 10) が，$VOCl_3$ を用いると反応は進行しなかった (Run 11) ことから，C_8V^0 は３価のバナジウム種は還元できるが５価のバナジウム種 ($VOCl_3$) を還元することはできないと考えられる。また，いずれの場合もアルケン **3a** は得られなかった。



2a **3a**

Run	T.M.	Solvent	**2a** Yield (%)[a] (*dl*/*meso*)[b]
1	$TiCl_4$	1,4-Dioxane	74 (35/65)
2	$TiCl_4$	THF	73 (25/75)
3	$TiCl_4$	DME	60 (71/29)
4	$TiCl_4$	CH_3CN	30 (17/83)
5	$TiCl_4$	DMI	n.d.
6	Cp_2TiCl_2	THF	54 (62/38)
7	$TiCl_2(O^iPr)_2$	THF	22 (52/48)
8	$TiCl(O^iPr)_3$	THF	45 (25/75)
9	$Ti(O^iPr)_4$	THF	n.d.
10	VCl_3	THF[c]	58 (97/3)
11	$VOCl_3$	THF	n.d.

[a] Isolated yield. [b] Determined by ^1H NMR.
[c] Zn was used as an anode.

(1) *Synlett* **2009**, 85-88. (2) 第 37 回有機電子移動化学討論会 O13 (2013). (3) 日本化学会第 94 春季年会 1B2-39 (2014).

1G29

ジチエノシロール誘導体の効率的合成法および電気化学的挙動

○菅　誠治，光藤耕一，礒淵僚太，田中聖一（岡山大院自然）

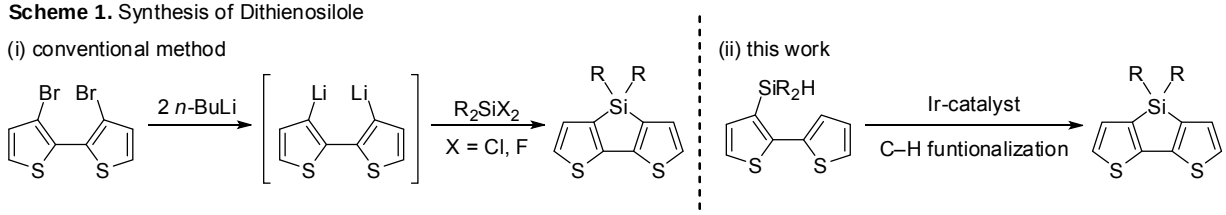
Synthesis and Electrochemical Behavior of Dithienosilole Derivatives

Seiji Suga, Koichi Mitsudo, Ryota Isobuchi, and Seiichi Tanaka (Okayama Univ.)

１．目的

ビチオフェンがケイ素で架橋したジチエノシロール誘導体は有機 EL、有機太陽電池といった有機機能性材料の活物質として有用な化合物である。ジチエノシロールを合成するには、3,3'-ジブロモ-2,2'-ビチオフェンに対して *n*-BuLi を作用させてジリチオ化し、これにジクロロシランまたはジフルオロシランと反応させる方法が一般的である (Scheme 1 (i))。しかしながら、収率が低いことが多く、また、この方法を同一分子内に 2 つのケイ素部位を有する類縁体の合成に応用する際には、不安定なテトラリチオ化された中間体を経由する必要があった。最近我々は、電解反応と有機金属触媒反応を駆使した拡張 π 電子系分子合成のための効率的かつ直截的方法論の開発を行っている[1]。今回、イリジウム触媒を用いたヒドロシランの Si–H/C–H 結合切断を経る脱水素型環化反応によるジチエノシロール誘導体の高効率的合成法を開発し (Scheme 1 (ii))、各種類縁体の合成を行ったので報告する。

Scheme 1. Synthesis of Dithienosilole

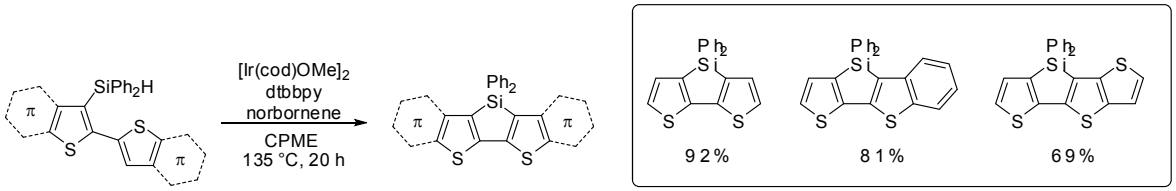


２．実験

[Ir(cod)OMe]$_2$ (1.5 mol %), 4,4′-di-*tert*-butyl-2,2′-bipyridyl (dtbbpy, 4.5 mol %), norbornene (1.2 equiv) 存在下、ヒドロシリルビチオフェン (0.10 mmol) のシクロペンチルメチルエーテル (CPME) 溶液を 135 °C で 20 時間加熱した。反応終了後、反応液をセライトろ過、濃縮し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィにより精製した。合成した化合物の光学的・電気化学的特性を UV/Vis 吸光分析、CV 測定等により調査した。

３．結果および考察

当初我々は、高井・國信らの Si–H/C–H 結合切断を経る脱水素型環化反応によるシラフルオレン (ケイ素架橋ビフェニル) 合成[2]を参考にロジウム触媒を種々検討したが、主として高分子化反応が進行し、目的物の収率は非常に低かった。そこで、さらなる条件検討を行ったところ、イリジウム触媒を用いると高分子化の進行が抑制され、目的とするジチエノシロールが高収率で得られることがわかった。本反応系は溶媒と配位子の選択が非常に重要であり、エーテル系溶媒中で電子豊富な配位子を用いたときに収率が著しく向上した。最適条件下、種々の誘導体合成も行った。また、得られた分子の光学的・電気化学的性質についても精査したので併せて報告する。



(1) (a) Mitsudo, K.; Harada, J.; Tanaka, Y.; Mandai, H.; Nishioka, C.; Tanaka, H.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Suga, S. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2763–2768. (b) Mitsudo, K.; Fukunaga, S.; Fujita, T.; Mandai, H.; Suga, S.; Tanaka, H. *Electrochemistry* **2013**, *81*, 347–349. (c) Mitsudo, K.; Shimohara, S.; Mizoguchi, J.; Mandai, H.; Suga, S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2702–2705. (d) Mitsudo, K.; Kamimoto, N.; Murakami, H.; Mandai, H.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Suga, S. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 9562–9569. (e) Mitsudo, K.; Shiraga, T.; Mizukawa, J.-i.; Suga, S.; Tanaka, H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9256–9258. (2) (a) Xiao, Q.; Meng, X.; Kanai, M.; Kuninobu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3168–3172. (b) Ureshino, T.; Yoshida, T.; Kuninobu, Y.; Takai, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14324–14326.

1G30

水中でのジオール類の選択的酸化

○尾野村　治，Julius M. William，栗山正巳（長崎大）

Selective Oxidation of Diols in Water

Osamu Onomura, Julius M. William, and Masami Kuriyama (Nagasaki Univ.)

１．目的

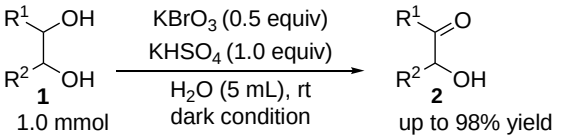
ポリオールの特定水酸基をカルボニル基に変換する反応は有用であるが，選択的に酸化することは難しい．我々は既に有機溶媒中では，ポリオールがルイス酸にキレート配位することにより活性化されると臭素や電気化学的に発生させたハロゲンカチオン種により容易に酸化されることを見出している[1]．この酸化を水中で実施できれば水溶性化合物への適用が可能となる点や安全面を含む多くのメリットがあるので，水中でジオール水酸基を選択的に酸化できるルイス酸と酸化剤の組み合わせを探索することにした．その結果，ホウ酸触媒存在下，ジブロモイソシアヌル酸(DBI)や，臭化カリウムから電気化学的に発生させた臭素カチオン種が酸化剤として有効に作用することがわかったので報告する．

２．実験

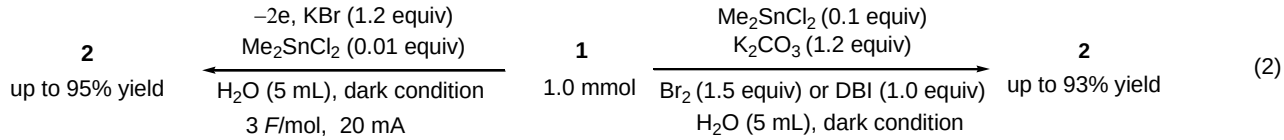
水中で市販の臭素カチオン源や電気化学的手法に発生させた臭素カチオン源を用いてジオール **1** の酸化を行い，ジオール選択性を発現するルイス酸を精査した．

３．結果および考察

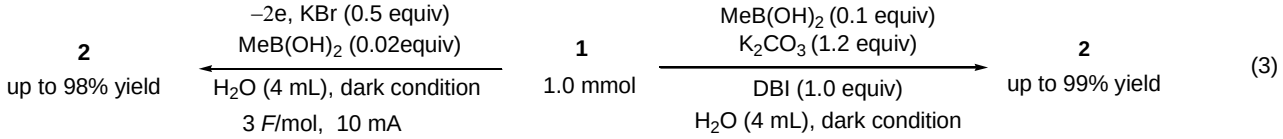
硫酸水素カリウム存在下，臭素酸カリウムを用いて **1** を酸化するとヒドロキシケトン **2** が高収率で得られた（式１）[2]．安価な酸化剤による高効率な反応であるが，モノオールとジオールの選択性はなかった．一方，スズ触媒存在下では臭素やジブロモイソシアヌル酸(DBI)によりジオール選択的に酸化が起こった（式２右矢印）[3]．臭化カリウム存在下に電極酸化した場合には，スズ触媒の量を低減しても高収率で **2** が得られた（式２左矢印）[4]．スズは毒性が懸念されるので他の触媒を検討したところ，ホウ酸触媒が有効であることがわかった[5]．特にメチルホウ酸と DBI の組み合わせが効率的酸化を促進した（式３右矢印）．メチルホウ酸を用いた場合には，電気化学的酸化も極めて有効であった（式３左矢印）．



(1)



(2)



(3)

(1) T. Maki, K. Fukae, H. Harasawa, T. Ohishi, Y. Matsumura, and O. Onomura, *Tetrahedron Lett*. **39**, 651 (1998).
T. Maki, S. Iikawa, G. Mogami, H. Harasawa, Y. Matsumura, and O. Onomura, *Chem. Eur. J*. **15**, 5364 (2009).
(2) J. M. William, M. Kuriyama, and O. Onomura, *Tetrahedron Lett*. **55**, 6589 (2014).
(3) J. M. William, M. Kuriyama, and O. Onomura, *RSC Adv*. **3**, 19247 (2013).
(4) J. M. William, M. Kuriyama, and O. Onomura, *Electrochem.* **81**, 374 (2013).
(5) J. M. William, M. Kuriyama, and O. Onomura, *Adv. Synth. Catal*. **356**, 934 (2014).

招 1G31

HFIP の溶媒効果を利用した芳香族化合物の電解重合法の開発

○田嶋稔樹（芝浦工大工）

Development of a Method for Electropolymerization of Aromatic Compounds Using Solvent Effect of HFIP

Toshiki Tajima (Shibaura Inst. of Tech.)

１．はじめに

芳香族化合物の電解（酸化）重合はモノマーの電極電子移動をキーステップとし、生成するカチオンラジカルのカップリング反応（ラジカルカップリングまたは親電子カップリング）と脱プロトン化を経て二量化する。これらの反応が電極表面で繰り返されることで重合が進行し、最終的に導電性高分子が重合膜として電極表面に析出する。すなわち、電解重合法は重合と成膜を同時に実現する特異な重合プロセスであり、これが化学重合法と比較した場合の最大の利点の 1 つである。しかしながら、ベンゼンのような高い酸化電位を有する芳香族化合物の電解重合は、強酸性条件下などの特殊な条件下でのみ重合が進行することが知られている。ベンゼンの電解重合における問題点は、①ベンゼンの酸化電位が高いことや②ベンゼンの酸化によって生成するカチオン性活性種が不安定であることが挙げられる。これに対し、我々は 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール（HFIP）を電解溶媒として用いることでこれらの問題点を克服できるものと考えた。HFIP は分子内に強い電子求引基である CF_3 基を 2 つ有し、耐酸化性、低い求核性、さらには高極性を有することから、非常に魅力的な電解溶媒である。さらに、HFIP は高い水素結合ドナー性を有し、溶媒としてカチオン性活性種を安定化する効果を有することから、これらの溶媒効果をベンゼンのような高い酸化電位を有する芳香族化合物の電解重合に積極的に利用できるものと考え検討を行ってきた。本講演では、HFIP の溶媒効果を利用したベンゼンをはじめとする芳香族化合物の電解重合法の開発と得られた重合膜の物性（ポリフェニレンの青色発光特性など）について紹介させて頂く予定である。

２．HFIP 中でのベンゼンの電解重合

HFIP を溶媒とし、種々の支持塩を用いてベンゼンの定電位重合を行ったところ、Bu_4NPF_6（PF_6^-: DN = 2.50）のような小さなドナー数を有するアニオン部を持つ支持塩を用いた場合に比較的平滑なポリフェニレン膜が得られた（Fig. 1）。また、得られたポリフェニレン膜の蛍光スペクトルを測定したところ、青色発光領域である 430 および 450 nm 付近に 2 つの発光ピークを有することが明らかになった（Fig. 2）。

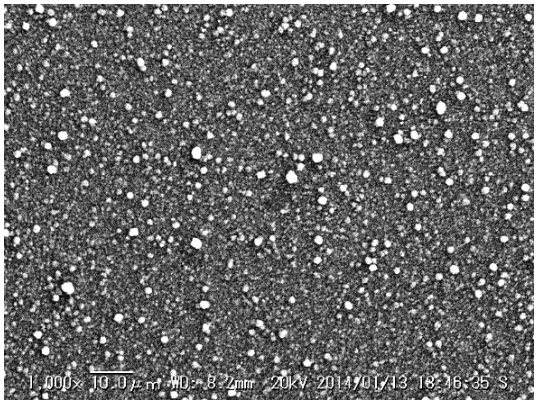


Fig. 1. The SEM photograph of a polyphenylene film.

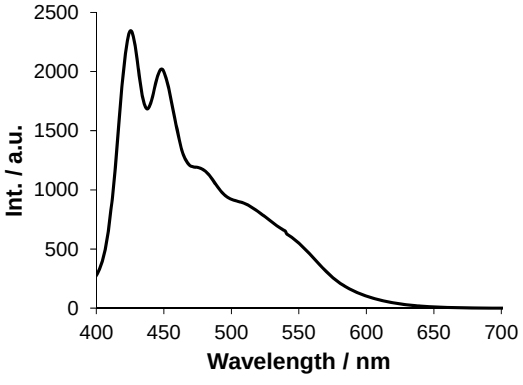


Fig. 2. The luminescence spectrum of a polyphenylene film.

３．おわりに

HFIP の溶媒効果を利用した芳香族化合物の電解重合法が、様々な材料合成に利用されることを期待する。

謝辞

ポリフェニレン膜の蛍光スペクトルや量子収率の測定は、日本分光株式会社のご指導、ご協力のもとに行われたものであり、厚く御礼申し上げます。

G　会　場

第　2　日

2G05-特2G09

2G05

超音波発泡を利用した多孔質ポリピロール材料の電解合成

○末安由佳[1]，中林康治[2]，跡部真人[1,2]（横浜国立大学[1]，横浜国大院環境情報[2]）

Electrosynthesis of Porous Polypyrrole Materials Using Acoustically Prepared Foam Template

Y. Sueyasu, K. Nakabayashi, and M. Atobe (Yokohama National University)

１．目的

近年、コンデンサやセンサなどのさまざまな電子機器への応用研究がなされている導電性高分子であるが、なかでも多孔質導電性高分子は電子機器の小型化、高性能化には欠かせない材料であり、研究開発が活発に行われている。しかしながら、導電性高分子は有機溶媒などに不溶であることから成型加工が難しく、多孔質導電性高分子を作製するためには、ハードテンプレート等を用いた煩雑な方法が必要とされてきた[1]。

本研究では、界面活性剤を含むピロールモノマー電解液に超音波を照射することにより電解液を発泡させ、発泡した状態のまま電解重合を行うことで、より簡便な多孔質ポリピロール材料の合成を試みた。

２．実験

まず、支持電解質兼界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム（0.6 M）を含むピロールモノマー（0.2 M）水溶液を調製した。この溶液に、ホーン型振動子を用いて 20 kHz で 3 分間超音波を照射し、発泡させた。その後、すぐに泡の中に電極を配して定電位重合（1.4 V *vs.* Ag/AgCl）を行い、陽極上にポリピロールの多孔質膜を得た。このとき、電解セルには作用極（ITO 板）、対極（Pt 板）、参照極（Ag/AgCl）を配した円筒型のガラス容器を用いた。通電量は 0.3 C とした。また、比較実験として超音波処理なしで同様の実験を行い、ポリピロールの平膜を得た。

得られたポリピロール膜の形態を走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察した。さらに、重合時と同様の電解セルを用いて、過塩素酸ナトリウム水溶液中にて 10 分間定電位（0.1 V *vs.* Ag/AgCl）で還元処理後、サイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行い、ポリピロール膜の電気化学特性について評価した。

３．結果および考察

得られたポリピロール膜の SEM 像を Fig. 1 に示す。その結果、超音波処理を行わなかった溶液から得たポリピロール膜は比較的平滑な形態となっていた（Fig. 1a）のに対し、超音波発泡させた電解液から得られたポリピロール膜では、直径数 μm の空孔を多数有する非常に多孔質な形態が見られた（Fig. 1b）。このことから、泡中で電解重合を行うことにより、泡をテンプレートとしたポリピロール多孔質膜を得られることが示された。

次に、得られたポリピロール膜の過塩素酸ナトリウム水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示す。その結果、超音波発泡を利用して合成したポリピロール多孔質膜は、超音波処理なしで合成した平膜よりも大きな電流応答を示した。これより、泡中で合成したポリピロール多孔質膜は平膜よりも大きな実効表面積を有することが示された。

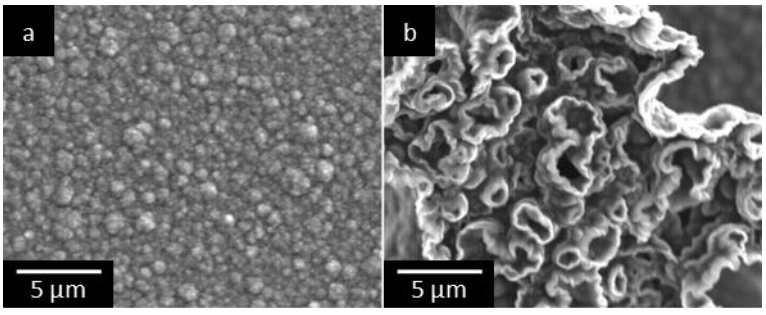


Fig. 1 SEM images of (a) flat and (b) porous polypyrrole films.

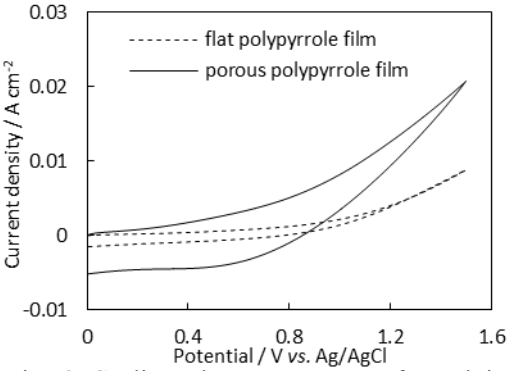


Fig. 2 Cyclic voltammograms performed in $NaClO_4$aq (1 M) in a potential range between 0 and 1.5 V using flat and porous polypyrrole films. Scan rate was 1 V s^{-1}.

(1) D. Kowalski, P. Schmuki, *Chem. Commun.* **46**, 8585 (2010).

2G06

超音波により作製したナノバブルをテンプレートとした PPy 中空微粒子の合成

○田嶋彩香 [1]，小川義幸 [2]，中林康治 [2]，跡部真人 [1,2]（横浜国大 [1]，横浜国大院環境情報 [2]）

Preparation of PPy Hollow Spheres Using Acoustically Formed Nanobubble Templates

A. Tajima, Y. Ogawa, K. Nakabayashi, M. Atobe (Yokohama National Univ.)

１．目的

中空粒子は，ドラッグデリバリーシステム（DDS）や超音波診断の造影剤などへの応用がなされている材料である．このような中空粒子の作製は，液体や固体をテンプレートとして用いる方法が一般的である．しかし，この方法では多量の熱や有機溶媒を利用してテンプレート物質を除去する必要があり，環境に対する負荷が大きい．そのため，近年では環境負荷を低減する目的で，バブルそのものをテンプレートとした中空粒子の合成に関する研究が盛んに行われている．本研究では，超音波照射により純水中に取り込まれた空気ナノバブルの物性を明らかにし，続いて発生させたナノバブルをテンプレートとして用い，バブル界面での酸化重合によってポリピロール（PPy）中空粒子の合成を試みた．

２．実験

純水 10 mL に対し単独の超音波照射（20 kHz , 250 W cm^{-2}），あるいはタンデム超音波照射（20 kHz→1.6 MH (16 W cm^{-2})，20 kHz→1.6 MHz→2.4 MHz (7 W cm^{-2})）を行い，各条件において発生させた空気ナノバブルの気泡径，ゼータ電位，および数密度を，それぞれ動的光散乱法，電気泳動法，ナノ粒子トラッキング解析法によって測定した．また，モノマーであるピロール水溶液（1.0 mM）に対し，超音波（20 kHz , 250 W cm^{-2}）を照射して溶液内にナノバブルを発生させた．続いて，この溶液に $FeCl_3$ 溶液（2.5 mM）を酸化剤として加え，遮光して重合を行った．得られた微粒子分散液は，ろ過によって不純物を除いた後，エバポレータにより粒子分散液を濃縮し，純水 2 mL に再度分散させた後，基板上にキャスト・乾燥したサンプルを FE-SEM によって観察した．

３．結果および考察

それぞれの超音波照射条件における気泡の物性を Table 1 に示した．20 kHz において 143 nm であった気泡径は，タンデム超音波照射により 1.6 MHz 照射後は 119 nm，2.4 MHz 照射後は 110 nm と小さくなっていくことが確認された．また，それぞれの気泡のゼータ電位は，一般的な粒子の分散安定性の指標とされている絶対値として 30 mV 以上の大きさを有しており，十分安定であると言える．さらに，気泡の数密度はいずれも 10^8 mL^{-1} 以上と，従来の加圧溶解方式や二層流旋回方式を用いたナノバブル発生方法と比較して，10-100 倍程度 [1,2] の濃度を有するものであることが確認された．これは，20 kHz 照射時において気液界面での激しい剪断により生じた気泡が，超音波によって水中で分断されることにより空気からなるナノバブルが生成したと考えられる．さらに，タンデム超音波照射時には，その大きな加速度によってナノバブルがより細分化され，気泡径がさらに小さくなったと考えられる．

Table 1 Properties of nanobubbles formed by ultrasonication

Bubble generation condition	Bubble size / nm	Zeta potential / mV	Bubble number density / $\times 10^8$ mL^{-1}
20kHz	143	-33.9	4.6
20kHz → 1.6 MHz	119	-30.3	4.7
20kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz	110	-41.9	1.6

また，Figure 1 には合成した PPy 微粒子の SEM 像を示した．合成された PPy 粒子の平均粒径は 600 nm 程度であった．さらに，一部殻が欠けた形状をしているものも確認され，これらの微粒子が中空であることも示唆された．

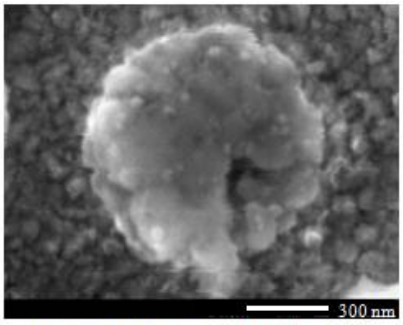


Figure 1 SEM image of PPy particle.

参考文献

1) Shu Liu et al., *Chem. Eng. Sci*., **93**, 250 (2013).
2) 丸山 涼他, *第 23 回ソノケミストリー討論会講演論文集*, 59 (2014).

2G07

電気化学的手法による新奇金属調光沢膜形成

◯徳田 琢也，星野 勝義（千葉大院・融合）

Electrochemical preparation of novel lustrous gold films

Takuya Tokuda, Katsuyoshi Hoshino (Chiba Univ.)

１．目的

金、銀、銅に代表される金属光沢は、光沢感による高級感やデザイン性の付与のほか、偽造がしにくいことを利用した偽造防止コーティングなどへ応用されている。一般的な金属光沢塗料はアルミなどの微細金属片を展色剤などの複合材料中に分散させたものであるが、時間経過により金属片が沈殿または凝集してしまい光沢ムラが発生すること、塗装自体が重いことなどが課題とされていた。これらを解決するため、世界中では非金属材料による代替材料の研究が進められているが、これまで有力な候補は報告されていなかった。そのような中、我々の研究室では近年、世界初となる有機物のみから金属調光沢膜の化学合成に成功したことを報告した[1, 2]。

本研究では、新たに電気化学的手法による金属調光沢膜の形成を試みたのでその結果について報告する。

２．実験

金属調光沢膜は、3 電極式の電解セルを用いて 3-メトキシチオフェンを電解重合することで ITO 基板上に作製した。電解液は、3-メトキシチオフェンを支持電解質および界面活性剤を含む水およびアルコールの混合溶媒に溶解させたものである。この電解液に ITO 基板を浸漬し、定電位電解およびサイクリックボルタンメトリーを行うことにより金属調光沢膜が得られる条件を探索した。参照電極には SCE を用いた。得られた膜の評価は、紫外可視分光光度計に積分球を装着した拡散反射スペクトル測定に加え、X 線回折（XRD）による膜構造の解析により実施した。

３．結果および考察

サイクリックボルタンメトリーにおいて、SCE に対して負方向の電位掃引範囲を設定したときのみ、ITO 基板上に金色の光沢を示す金属調光沢膜が得られた（Fig. 1）。Fig. 2 に得られた金属調光沢膜の拡散反射スペクトルを示す。グラフの実線が電解重合によって得られた金属調光沢膜、破線が比較対象のための金蒸着膜の反射スペクトルである。スペクトルを比較すると反射率の値に大きな差がみられるが、立ち上がり波長などのグラフ概形はほぼ同じであった。また、XRD による測定結果からラメラ構造およびオリゴマー同士のスタッキングによる 2 つのピークが観測された。これらのスペクトルおよび XRD ピークは、以前化学重合法で作製された金属調光沢膜[1, 2]とほぼ同等であり、同様な分子配向構造をもつ金属調光沢膜であると考えられる。詳細な結果及び考察は当日報告する。

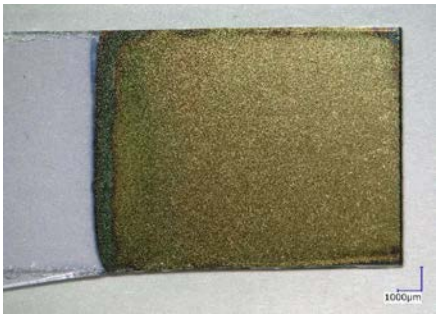


Fig. 1 Photograph of a lustrous metal-like electropolymerized film.

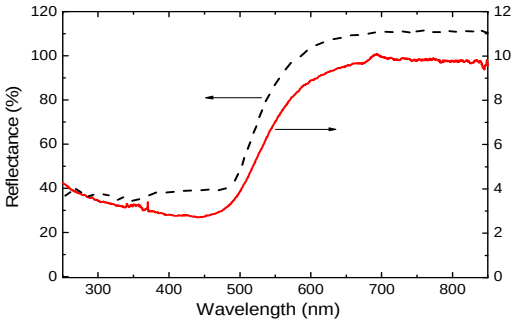


Fig. 2 Reflection spectra of the metal-like electropolymerised film (solid line) and vacuum-deposited gold film (dashed line).

参考文献

1) R. Tagawa, T. Itoh, H. Masu, K. Hoshino, Proceedings of 85th JSCM Anniversary Conference, pp. 29-32 (2013).
2) R. Tagawa, H. Masu, T. Itoh and K. Hoshino, *RSC Adv.*, **4**, 24053–24058 (2014).

2G08

21DNTT 誘導体を用いた有機薄膜トランジスタの作製と評価

○吉田隆典[1]，藤田優輝[1]，筒井雅宣[2]，岡本一男[2]，功刀義人[1]（東海大[1]，ウシオケミックス(株)[2]）

Characterization of Organic Thin-film Transistor based on 21DNTT Derivatives

Takanori Yoshida,[1] Yuki Fujita,[1] Masanori Tsutsui,[2] Kazuo Okamoto,[2] and Yoshihito Kunugi [1] (Tokai Univ.,[1] Ushio ChemiX Co.[2])

１．目的

有機半導体材料は無機材料にはない柔軟性、溶液プロセスによる低コスト生産などの利点を有しており、トランジスタの活性層に用いようとする研究が盛んにおこなわれている。しかし、有機半導体は移動度が低く、また、化合物によってその性能が大きく異なるため新規材料の開発が求められている。

我々の研究室では、高移動度かつ高い大気安定性を示すジナフトチエノチオフェン(DNTT)骨格に注目し、研究を行っている。本研究では、DNTT の異性体である 21DNTT 誘導体に注目し、その 4,4’位及び 6,6’位にπ共役系の拡張及び配向性の改善を狙ってアルキルフェニル基を導入した 21DNTT 誘導体を合成し、その導入位置によってトランジスタ特性にどのような影響を及ぼすのかを調査した。

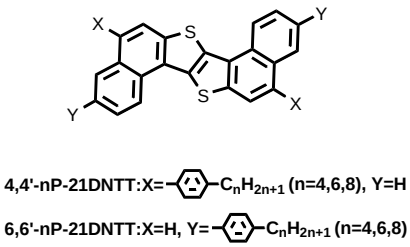


Fig. 1. 21DNTT 誘導体の分子構造

２．実験

有機薄膜トランジスタは 21DNTT 誘導体を真空蒸着装置を用いて基板上に 50nm 蒸着し、さらにその上にソース、ドレイン電極となる金を電子ビーム法を用いて 80nm 蒸着(L＝50μm、W＝1.5mm)し作製した。なお、基板は Si/SiO_2 基板を PS と CYTOP でそれぞれ表面処理し、二層絶縁膜としたものと未処理(bare)のものを用いた。作製した素子で FET 測定を行い、キャリア移動度、閾値電圧、I_{on}/I_{off} を求めた。なお FET 測定は減圧下で行った。

３．結果および考察

6,6’位にフェニルアルキル基を導入したサンプルは、全ての素子で典型的な *p* 型半導体応答を得ることが出来、6,6’-8P-21DNTT で、最高 0.46 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ という移動度が得られた。一方、4,4’位に導入したサンプルでは、最高で $9.6x10^{-6}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$（4,4’-4P-21DNTT）と、非常に低い移動度であった。

Fig. 3 に 4,4’-4P-21DNTT と 6,6’-8P-21DNTT の XRD を示す。4,4’位にアルキルフェニル基を導入したサンプルはピークが得られなかったのに対し、6,6’位に導入したサンプルは分子長に相当するピークが検出された。このことは、4,4’-4P-21DNTT の薄膜はアモルファスであるのに対し 6,6’-8P-21DNTT の薄膜は配向性のある結晶性薄膜であることが示唆される。以上、21DNTT にアルキルフェニル基を導入した分子ではその導入位置により蒸着膜の配向性が大きく異なりトランジスタ性能にも影響を及ぼすことがわかった。

Table 1. 21DNTT 誘導体のトランジスタ特性

Compound	Insulator	μ_{FET} / $cm^2V^{-1}s^{-1}$	V_{th} / V	I_{on}/I_{off}
4,4’-4P-21DNTT	CYTOP	$9.6x10^{-6}$	-19	10
4,4’-8P-21DNTT	—*	—*	—*	—*
6,6’-4P-21DNTT	PS	0.22	-25	10^8
6,6’-8P-21DNTT	CYTOP	0.46	-53	10^6

—*：FET 応答を得ることが出来なかった

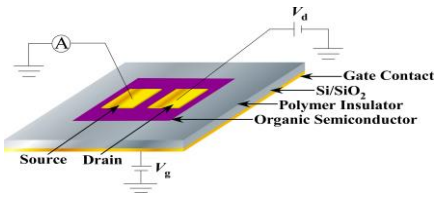


Fig. 2.有機薄膜トランジスタの素子の構造

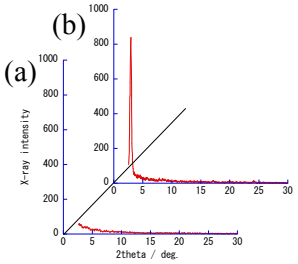


Fig. 3. 21DNTT 誘導体薄膜の XRD (a: 4,4’-4P-21DNTT, b: 6,6’-4P-21DNTT)

特 2G09

有機電解合成のための電子移動触媒系のデザイン

○田中秀雄（岡山大）

Design of Electron-Transfer Systems for Electro-Organic Synthesis
Hideo Tanaka (Okayama University)

１．はじめに―有機電解合成

有機電解合成（***EOS***）は電極上での電子の授受に始まり、生成する電子欠損あるいは電子過剰反応種が化学反応過程を経て生成物に至る。目的の反応を選択的且つ効率的に行うには、必要な電子移動を惹起する仕組みが必要である。電極と基質間の電子移動を介在するメディエーターを起用することで、電子移動過程、あるいは、つづく化学反応過程をきめ細かく且つ多様に制御することが可能となり、***EOS***の適用範囲を大いに拡大してきた。本講では、ハロゲン化物イオン、金属、レドックス性有機化合物をメディエーターとする***EOS***、さらには、2 種以上の異なるメディエーターからなる多重レドックス系での***EOS***について、著者らの研究を中心に紹介し、精密且つ効率よい***EOS***を実現するための電子移動触媒系（メディエーター系）のデザインについて考察する[1]。

２．ハロゲン化物イオンをメディエーターとする*EOS*

塩化物、臭化物、ヨウ化物イオンの電解酸化で生成するハロゲン種は極めて多様で、ハロゲンの種類、濃度、ｐH，溶媒、等により変わる。これら活性ハロゲン種による、S-S, S-N, N-N, N-P, S-P 等のヘテロ原子―ヘテロ原子結合の形成や S-S, C-S 結合の切断、さらには、アルケンのエポキシ化、ジハロゲン化、エン型塩素化等に成功しており、複雑なベーターラクタム系化合物の特異的官能基変換にも活用されている[2]。

３．金属をメディエーターとする*EOS*

金属イオンの電解還元で生成する低原子価金属、例えば、Sn(0), Pb(0), Ni(0),Co(I), Ti(0～II), Cr(II), Pd(0)等を多様な炭素―炭素結合形成反応や特異的官能基変換に活用することができる。電解還元(陰極)に換えて金属アルミニウム[3]や Tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE) 等を電子源(e^-)とする同様の電子移動反応が実現している。具体例としては、Al/cat.$CrCl_2$/cat.$NiCl_2$や TDAE/cat.$CrCl_3$/cat.$NiBr_2$系での触媒的野崎・檜山・岸反応、TDAE/cat. $NiBr_2$や Al/cat.$PbBr_2$/cat.$NiCl_2$系でのアリールハライドの還元二量化、カルボキシル化等が挙げられる。電解酸化で生成する高原子価金属、例えば Pd(II), OsO_4, RuO_4、はアルケンの特異的官能基変換等に活用できる。

４．レドックス性有機化合物をメディエーターとする*EOS*

トリアリールアミンや 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO)をメディエーターとするアルコールや芳香族化合物の電解酸化をはじめ多くの***EOS***が報告されている。ビオロゲン関連誘導体の 2 電子還元体を活用する還元的炭素結合形成反応等についても概説する。

５．多重レドックスをメディエーターとする*EOS*

上記のハロゲン化物イオン、金属イオン、レドックス性有機化合物から選ばれた二つ以上の異種メディエーターを組み合わせた多重レドックス系により、***EOS***の適用範囲が大幅に拡張され、多くの高効率、高選択的な***EOS***が実現している。臭化物イオンと TEMPO からなる 2 重レドックス系は、アルコールの高効率、高選択的酸化が進行する。TEMPO を固定化しシリカゲルやポリエチレン等のポリマー粒子を臭化物塩を含む水中に分散した *固体粒子分散―水系電解* でアルコールの酸化－固液分離－洗浄・抽出－濃縮などの簡便な操作で、生成物の分離と、TEMPO を固定化した固体粒子及び臭化物塩を含む水の回収・再利用ができるので、廃棄物のない完全クローズドシステムが構築できる[4]。TEMPO と $Pd(OAc)_2$からなる 2 重メディエーター系では、末端アルケンの Wacker 型反応やアリールボロン酸のホモカップリング等が高効率、高選択的に進行する[1]。

(1) H. Tanaka, M. Kuroboshi, and K. Mitsudo, *Electrochemistry* **77**, 1002 (2009).
(2) S. Torii, H. Tanaka, T. Inokuchi, Topics in Current Chemistry, 148, 153 (1988).
(3) H. Tanaka and M. Kuroboshi, Current Organic Chemistry, 2004, 8, 1027-1056.
(4) 田中秀雄、黒星　学、化学と工業　83 (5), 206 (2009).

H　会　場

第　1　日

特1H01-1H24

特 1H01

分子性液体中の分子およびイオンの拡散：
溶質−溶媒、溶媒−溶媒、溶質−溶媒−溶質間相互作用の効果

○冨永敏弘（岡山理大工）

Diffusion of Ions and Molecules in Molecular Liquids:
Effects of Solute-Solvent, Solvent-Solvent, and Solute-Solvent-Solute Interactions

Toshihiro Tominaga (Okayama Univ. Sci.)

１．はじめに

粘度ηの連続媒体中で, 半径 r の球状溶質の無限希釈における拡散係数 D^0 は, Stokes-Einstein の式によると, $D^0 = kT/(f\pi\eta r)$, で与えられる.ここで f は溶質-溶媒界面が stick のとき 6, slip のとき 4 で，他の記号は通常の意味を持つ．一方，無限希釈におけるイオンのモル導電率λ^0 と D^0 の関係は Nernst の式、$\lambda^0 = [|z|F^2/(NkT)]D^0$, で与えられる．ここで z はイオンの電荷，F は Faraday 定数，N は Avogadro 定数である．以前に Evans と発表者らは，各種溶媒中で希ガスやテトラアルキル錫等の分子の拡散係数 D^0 を測定し，アルカリ金属イオンやテトラアルキルアンモニウムイオンのλ^0 と比較することによって，イオンの易動度に対するサイズの効果と電荷の効果を分離して考察した．この中で電荷を持たない分子の D^0 は，分子サイズが小さくなると Stokes-Einstein の式による予測から大きく外れ，D^0 はηに反比例するのではなく η^p に反比例し，$D^0 = A/\eta^p$ であらわされることを明らかにした。ここで A と p は溶質によって決まる定数である。p は r に反比例して r の減少とともに減少するが，r が十分大きくなると（測定した一連の溶媒中では r > 0.8nm）1 となり Stokes-Einstein の式に従うこととなる。その後，A の対数と p の間にも直線関係があり，r から p と A を計算して D^0 を求めることができることを明らかにした．本発表ではこれらの結果を踏まえて，各種相互作用が拡散に及ぼす効果を検討した結果について述べる．

２．実験

拡散係数は Taylor 分散法によって測定した．内径 0.5 または 0.8ｍｍ，長さ 20−50ｍの SUS または Teflon のキャピラリーチューブの中に溶媒（溶液 1）を流し，これに溶液２を注入して，拡散・分散後の溶質の濃度分布を高速液体クロマトグラフィー用の紫外・可視分光検出器または示差屈折検出器を用いて検出して，トレーサ拡散係数および相互拡散係数を求めた.蛍光減衰は､光源にピコ秒ライトパルサー, 検出器に MCP-PMT を用いた時間相関単一光子計数法に基づく自作の装置によって測定した.

３．結果および考察

水中で−8℃の過冷却水中から+160℃の高温水中の範囲に渡って芳香族炭化水素の拡散係数を測定した結果, 160℃においても D^0 の値は同じ粘度の有機溶媒中の値よりも小さい [1]．なお，有機溶媒中では p の値は上述のように 1 より小さいが，水中ではほぼ 1 となり，水中の方が Stokes-Einstein 則はよく成り立っている．拡散に対する活性化エネルギーは，ポリオール類の場合 [2] も含めて水中では水の自己拡散に対するそれに近く，溶質の個性が余り現れないが，有機溶媒中では溶質によって異なり，溶質−溶媒相互作用をより大きく反映している．エタノール中のシクロヘキサンジオールやトリオールの場合も，D^0 は溶質分子内水素結合の為に溶質-溶媒水素結合ができない場合に大きく，溶質-溶媒間水素結合の多い場合に小さくなっている [3]．まとめると，有機溶媒中では溶質サイズの他に溶質-溶媒相互作用を反映して拡散係数やその活性化エネルギーの溶質依存性が大きい．水中では溶質の個性が反映されにくい．これは水分子-水分子間の相互作用が強いためと思われる．

二分子蛍光消光反応の過渡効果の解析から，反応分子の拡散係数（D_F+D_Q）と反応距離 R を求めることができる．この方法で得られた値を，Taylor 分散法のような方法で得られた長時間，長距離平均の蛍光体の D_F と消光剤の D_Q の和と比較すると，前者の方が小さい [4,5]．溶媒を介した溶質-溶質間相互作用の効果等について考察する [6]．**謝辞**　本研究の一部は，文部科学省科研費補助金および私学助成を得て行われた。

文献

(1) T. Tominaga, S. Matsumoto, T. Ishii, *J. Phys. Chem.*, **90**, 139 (1986).
(2) T. Tominaga, S. Matsumoto, *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 45 (1990); *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **63**, 533 (1990).
(3) T. Tominaga, S. Tenma, H. Watanabe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*., **92**, 1863 (1996).
(4) H. Saiki, K. Takami, T. Tominaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 303 (1999).
(5) S. Pant, H. Ohtaka-Saiki, M. Takezaki, A.D. Scully, S. Hirayama, T. Tominaga, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 5378 (2008).
(6) 冨永，A. D. Scully, 大高，竹崎，第 36 回溶液化学シンポジウム講演要旨集，p.27 (2013)（札幌）; 投稿中.

特 1H05

その場観察 NMR 法による高温水・水溶液系のダイナミクスと反応の解析

○吉田健 （徳島大）

Analysis of Dynamics and Reactions in Water and Aqueous Solutions at High Temperatures Studied by In-Situ NMR Method

Ken Yoshida (Univ. of Tokushima)

１．目的

高温条件の水・水溶液系は、疎水性有機分子を溶解させる安価で安全な反応溶媒として注目されている。溶媒特性の基礎として、溶質分子の動的な溶媒和・脱溶媒和、隣接分子間の相互配置と配向、その構造緩和の系統的な知見の構築が望まれる。並進拡散は、流体中の最も基礎的な動的性質であり、溶質粒子に作用する引力的・斥力的な相互作用を反映する。並進拡散は反応分子の出会いと水和・脱水和を支配する運動モードであり、反応媒体としての超臨界水の理解に重要である。我々の研究開始以前には、超臨界水における分子ダイナミクスの研究例は、特に並進拡散に関しては極僅かなものに限られていた。本講演では、我々が新規な NMR 装置を開発し、広範囲の熱力学条件において水の拡散係数の精密測定を行い、拡散係数を温度と密度の関数として解析し、高温で水にはたらく動的な水素結合の影響を明らかにした結果を報告する。実験を相補う目的で計算機シミュレーションを行い、実験との整合性が保証されたうえで、実験のみでは手の届かない分子描像を計算から明らかにした。さらに最近、我々はこれまでの高温の水・水溶液の NMR 研究をグリーンケミストリーの発展に資する方向に展開し、多糖類からの再生可能バイオ資源生成の反応を解明したので報告する。

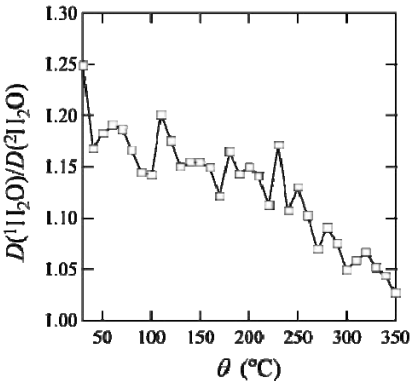


Fig. 1. Temperature dependence of the isotope ratio $D(^1H_2O)/D(^2H_2O)$ along the liquid branch of the liquid-vapor coexisting curve.

２．実験

高温 NMR の拡散測定については文献 1 を、反応のその場観察については文献 2 を参照されたい。

３．結果および考察

我々は、独自に開発した高温高圧多核 NMR 装置を用い、常温から超臨界に至る広い温度・密度領域の水の拡散係数測定に成功した。続けて、軽水/重水の同位体効果からみた水素結合の効果 (Fig. 1)、0.004 g cm^{-3} という極めて低い密度の超臨界水の拡散測定と気体分子運動論の適用限界の検証、水と無極性有機溶媒の拡散に対する分子間相互作用の影響の解明と、従来は検証不可能であった課題を考究した。

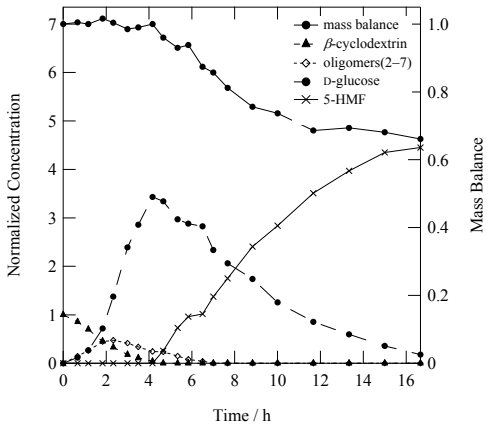


Fig. 2. Time evolutions of the concentrations of the reactant and products for the reactions of β-cyclodextrin at 180 ºC with $x_w = 0.30$.

最近、高温 NMR その場観察法を応用し、セルロースおよびデンプンのモデル物質であるオリゴ糖から 5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド(5-HMF)の無触媒生成反応を解析した。5-HMF はバイオ燃料やポリマー原料として極めて広い用途があるものの、安価な合成法が確立していない。我々は、非プロトン性有機溶媒であるジメチルスルホキシド（DMSO）と水の混合溶媒を用いて 5-HMF 収量を水の組成比に対して検討することで、水のモル分率が約 0.3 の中間的組成において 5-HMF の最大収率が得られることを突き止めた。この成果は、複数の生成物や異性体が混在する分解生成物の化学種を、^{13}C NMR 法を駆使することで漏れなく同定・定量しながら反応追跡をすることにより、水濃度への依存性が競合する 2 経路の副反応が中間的な水濃度において最も抑えられることを見出したことによる(Fig. 2)。

(1) K. Yoshida, N. Matubayasi, M. Nakahara: J. Chem. Phys., **129**, 214501 (2008).
(2) H. Kimura, M. Hirayama, K. Yoshida, Y. Uosaki, M. Nakahara: J. Phys. Chem. A, **118**, 1309 (2014).

特 1H09

イオン伝導性液体の構造緩和と輸送物性

○山口　毅（名大院工）

Structural Relaxation and Transport Properties of Ion-conducting Liquids

Tsuyoshi Yamaguchi

１．目的

有機電解液やイオン液体などのイオン伝導性液体の輸送物性を液体の微視的構造から理解することは，実用･学術の両面において重要である．特にイオン液体においては，イオン部と無極性部からなる特異的なドメイン構造があることが報告されており，このような中距離構造が巨視的な輸送物性にどのような影響をもたらすかは非常に興味深い．また我々は，リチウムイオン二次電池用電解液の典型的モデルとして用いられている $LiPF_6$/Propylene Carbonate (PC)溶液においても，2 mol/kg 以上の高濃度域において，イオン液体と同様の中距離構造が存在することを見出している．我々はこれまで，中性子スピンエコー(NSE)法による構造緩和測定と周波数依存の粘度･伝導度測定を組み合わせることによって，構造―物性相関の解明に取り組んでおり，本発表では現時点での成果について報告したい．

２．実験

octylmethylimidazolium ([omim])カチオンを持つ 3 種のイオン液体および $LiPF_6$/PC 溶液について研究を行った．NSE 測定による中間散乱関数は，イオン液体については Yamamuro らによる文献値を用い [1,2]，$LiPF_6$/PC 溶液については NIST Center for Neutron Research の NSE 分光器 NGA/NSE を用いた．周波数依存のイオン伝導度は誘電分光法を用いて 300 kHz ~ 3 GHz の周波数領域で，粘性緩和スペクトルはずりインピーダンス法を用いて 5 ~ 205 MHz で測定した．

３．結果および考察

[omim]系イオン液体は，~10 nm^{-1} のミクロ構造に加えて~3 nm^{-1} の中距離構造を有し，後者のダイナミクスは前者と比べてはるかに遅いことが報告されている．本研究で周波数依存の粘度･伝導度を測定したところ，そこに見られる緩和は中距離構造のダイナミクスから予想されるものよりも速く，イオン液体に特徴的な中距離構造は，粘度･伝導度などの輸送物性と直接は結合していないことが明らかとなった．また，低粘度のイオン液体では両輸送物性の緩和時間はミクロ構造のものとほぼ等しく，粘性が上がるにつれて，両輸送物性の緩和時間はミクロ構造の緩和時間より遅くなった．輸送物性とミクロ構造緩和とのデカップリングの大きさは伝導度よりも粘度のほうが大きく，このことが Fractional Walden rule の原因となっていることが考えられる．

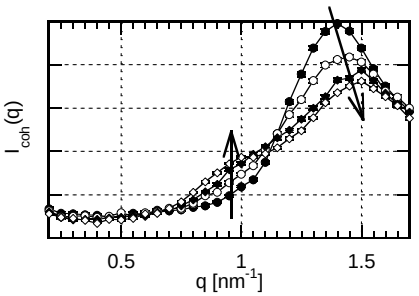


Fig. 1　Neutron diffraction of $LiPF_6$ / PC solutions. The arrows indicate the direction of the increase in salt concentration.

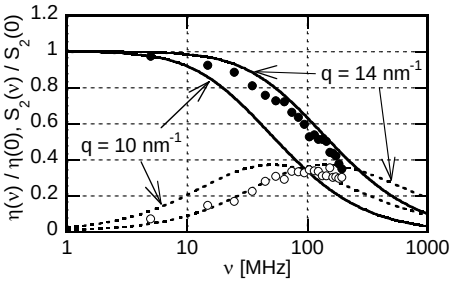


Fig. 2　Frequency-dependent shear viscosity (circles) and relaxation functions of 3 mol/kg $LiPF_6$ / PC solution calculated from the NSE intermediate scattering functions (lines).

Fig. 1 に $LiPF_6$ / PC 溶液の中性子散乱を示す．純溶媒でも見られる 14 nm^{-1} のピークに加えて，リチウム塩の添加により~10 nm^{-1} に新たな中距離構造が成長している．Fig. 2 に 3 mol/kg での粘性緩和スペクトルと，NSE 中間散乱関数から計算された緩和スペクトルを示す．粘性緩和と q = 14 nm^{-1} の構造緩和との対応が見られる．一方イオン伝導度は粘性緩和より遅く，3 mol/kg では q = 10 nm^{-1} の構造緩和と対応していた．濃度および温度依存性に関しても現在解析を進めており，当日はその結果についても発表したい．

この研究は，香田忍教授，三河健一氏，中原栄一郎氏，米澤拓也氏（以上　名古屋大学），山口敏男教授，吉田亨次博士（以上　福岡大学），Antonio Faraone 博士，長尾道弘博士（以上　NIST），関志朗博士(電中研)との共同研究で行いました．

(1) O. Yamamuro, T. Yamada, M. Kofu, M. Nakakoshi, and M. Nagao, *J. Chem. Phys.* **135**, 054508 (2011).
(2) M. Kofu, M. Nagao, T. Ueki, Y. Kitagawa, Y. Nakamura, S. Sawamura, M. Watanabe, and O. Yamamuro, *J. Phys. Chem. B* **117**, 2773 (2013).

1H17

$Mg(TFSA)_2$ を溶解した Glyme 系電解質溶液のイオン溶媒和構造

○木村俊貴 [1]，佐藤喜樹 [2]，吉本信子 [1]，藤井健太 [1]，森田昌行 [1]（山口大院理工 [1]，山口大 [2]）

Solution Structure of $Mg(TFSA)_2$ Electrolyte in Glyme Solutions

Toshiki Kimura, Yoshiki Sato, Nobuko Yoshimoto, Kenta Fujii, and Masayuki Morita (Yamaguchi Univ.)

１．目的

次世代二次電池の一つとして金属マグネシウム(Mg)を負極に用いた Mg 二次電池が注目されている。Mg 金属は一般的な有機溶媒電解液中では不動態皮膜を形成するため、可逆な Mg の析出/溶解は困難であったが、最近、$Mg(TFSA)_2$ 塩を Glyme 系溶媒に溶解した電解質溶液中で Mg が析出/溶解することが報告された [1,2]。しかし、Glyme 系電解質溶液中での Mg の析出/溶解のメカニズムは未だ明らかになっていない。本研究では、この Mg の析出/溶解のメカニズムを明らかにするための基礎研究として、$Mg(TFSA)_2$ を Glyme 系溶媒の Triglyme (G3)、Diglyme (G2)に溶解した電解質溶液のイオン溶媒和構造をラマン分光法を用いて調査した。またイオン伝導度、電気化学挙動を調査し、$Mg(TFSA)_2$ / Glyme 系電解質溶液のイオン溶媒和構造と電気化学特性との相関について考察した。

２．実験

所定濃度の $Mg(TFSA)_2$ を Glyme 系溶媒である G3、G2 に溶解して電解質溶液を調製した。得られた電解質溶液のイオン溶媒和構造をラマン分光法により調査した。また電解質溶液のイオン伝導度は交流法により求めた。電気化学挙動は、試験極に Pt、対極に Mg、参照極に Ag を使用した 3 極式セルを用いて、サイクリックボルタンメトリー (CV) により調査した。

３．結果および考察

0~1.77 M $Mg(TFSA)_2$/G3 溶液に対して得られたラマンスペクトルを Fig. 1 に示す。$Mg(TFSA)_2$ 塩の濃度増加に伴い、ν (C-O-C) + δ (CH_2) に由来するバルクの G3 (free G3)のピーク強度は減少し、代わりに高波数側に Mg イオンに溶媒和した G3 (bound G3)のピーク強度が増加した。また 1.6 M 以下の濃度において 875 cm^{-1} 付近に等散乱点が確認された。この波数領域で得られたラマンスペクトルに対してピーク分離を行い、free G3 及び bound G3 のピーク面積強度を算出した。この free G3 面積強度の $Mg(TFSA)_2$ 濃度依存性を解析することによって Mg^{2+} に対する G3 の溶媒和数 n_{G3} を算出したところ、1.6 M 以下では n_{G3} = 2.0 (1)が得られ、$[Mg(G3)_2]^{2+}$ 錯体が生成することが分かった。1.6 M 以上の濃厚系では free G3 のピークはなくなり、bound G3 のピーク強度が減少した。これはこの濃度以上で、イオン溶媒和構造が変化することを示唆している。そこで、この濃厚系における TFSA の配位状態に着目し、配位数 n_{TFSA} を算出した。その結果、0~1.60 M では n_{TFSA} = 0、1.60 M 以上では n_{TFSA} = 2.8 (2)となった。

$Mg(TFSA)_2$/G2 は G3 系に比べて $Mg(TFSA)_2$ 塩の溶解度が低く、0~0.92 M $Mg(TFSA)_2$/G2 溶液に対するラマン分光測定を行った。上記の同様な解析を行い、G2 の溶媒和数 n_{G2} を算出したところ n_{G2} = 2.5 (2)となった。イオン溶媒和構造と電気化学特性との相関については当日報告する。

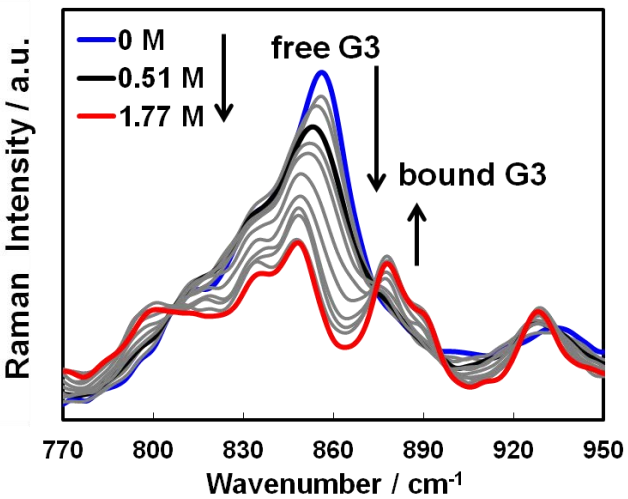


Fig. 1 Raman spectra obtained for $Mg(TFSA)_2$ in G3 solutions.

(1) Ha, S.-Y. *et al*. ACS Appl. *Mater. Interfaces* **6**, 4063–4073 (2014).
(2) Y. Orikasa, *et al., Scientific Reports*, **4**, 5622 (2014).

1H18

N,*N*-Dimethylformamide を溶媒とする濃厚 LiTFSA 溶液の構造解析と電気化学特性

○若松英彰，吉本信子，森田昌行，藤井健太（山口大院理工）

Structural and electrochemical properties of the concentrated LiTFSA/DMF solutions

Hideaki Wakamatsu, Nobuko Yoshimoto, Masayuki Morita and Kenta Fujii (Yamaguchi Univ.)

１．目的

Li イオン電池のための有機電解液は、エチレンカーボネート(EC)ベースの混合溶媒が一般的である。これらの電解液は、黒鉛電極に SEI を形成することにより可逆的なリチウムイオンの挿入・脱離を可能にするのに対し、他の有機溶媒系では溶媒および溶媒和した Li^+の挿入により黒鉛の層状構造を破壊する。最近、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(LiTFSA)と一般的な非水系ドナー溶媒から成る電解液において、電解質濃度が 3 M 以上の濃厚溶液系では、EC やその他の SEI 形成剤を必要とすることなく、良好な電池特性を示すことが報告された。[1,2] 本研究では、高いドナー性を有する *N*,*N*-ジメチルホルムアミド(DMF)を溶媒として、希薄から濃厚領域における LiTFSA 電解液の溶液構造を調べ、電気化学特性との相関関係について議論した。

２．実験

0 ~ 3.2 M LiTFSA / DMF 電解液に対して Raman 分光実験を行い、得られた Raman スペクトルの Li イオン濃度依存性を詳細に解析した。また、1.0 M および 2.5 M の電解液に対して、試験極にグラファイト電極、対極と参照極にリチウム箔を用いた三極式セルを用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)により電気化学挙動を調査した。

３．結果および考察

0 ~ 3.2 M LiTFSA/DMF 溶液に対して得られた Raman スペクトルを Fig. 1 に示す。LiTFSA 濃度の増加に伴い、δ(O=C-N)に由来するバルクの DMF(*free*, 663 cm^{-1})の強度が減少し、Li^+ に溶媒和した DMF(*bound*, 677 cm^{-1})の強度が増加した。2.0 M 以下では 670 cm^{-1} に等散乱点が確認できるのに対し、これ以上の濃度になると bound DMF のピーク位置が高波数側にシフトした。これは、2.0 M 以上の濃厚領域において溶媒和状態が変化することを示唆している。得られた Raman スペクトルに対してピーク分離を行い、*free* DMF および *bound* DMF のピーク面積強度を算出した。この *free* DMF 面積強度の LiTFSA 濃度依存性を解析することにより、DMF の溶媒和数（n_{DMF}）を算出したところ、n_{DMF} = 3.6 (1) が得られた。また、2.0 M 以上の濃厚系では TFSA の配位状態に着目し、その TFSA 溶媒和数（n_{TFSA}）を算出した。結果として、0 ~ 2.0 M までは n_{TFSA} = 0、2.0 M 以上では n_{TFSA} = 2.1 (1)となった。この構造情報に基づき、Li イオンの溶媒和状態が異なる 1.0 および 2.5 M LiTFSA/DMF に対して CV 測定を行った。2.5 M（濃厚）溶液では、グラファイト負極中への Li イオンの挿入･脱離が観測された。0.15 V および 0.5 V に Li の挿入に対応する還元電流応答が現れた。前者は従来系でも見られる Li 挿入時のステージ構造に、後者は濃厚系で特有に生成する TFSA が配位した Li イオン錯体に起因すると考えられる。詳細については、現在、調査中である。これに対し、1.0 M（希薄）溶液では、初期サイクルでの Li イオンの挿入・脱離は観測されるものの、その電流値は濃厚系に比べると非常に小さく、Li イオンの溶存構造が大きく影響する結果となった。

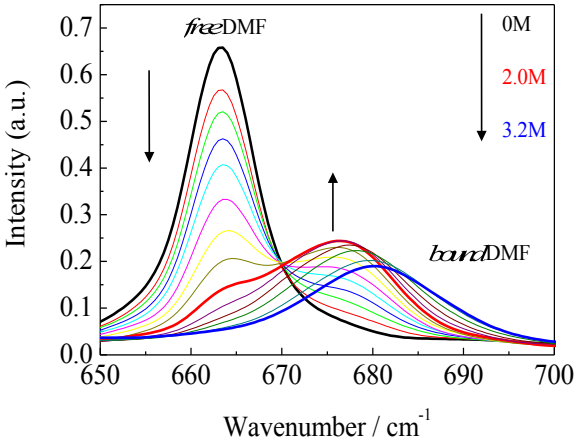


Figure 1 Raman spectra obtained for 0 – 3.2 M LiTFSA in DMF solutions.

1) Y. Yamada *et al*., *J. Am. Chem. Soc*., **136**, 5039-5046 (2014).
2) Y. Yamada *et al*., *J. Am. Chem. Soc*., **6**, 10892-10899 (2014).

1H19

油水界面での有機イオンの溶媒間移行ギブズエネルギーの理論的予測

○大堺利行[1]，内藤恭裕[1]，枝　和男[1]，山本雅博[2]（神戸大[1]，甲南大[2]）

Theoretical Prediction of the Gibbs Energy of Transfer of Organic Ions across the Oil/Water Interface

Toshiyuki Osakai,[1] Yasuhiro Naito,[1] Kazuo Eda,[1] and Masahiro Yamamoto[2] (Kobe Univ.,[1] Konan Univ.[2])

１．目的

二つの混じり合わない有機溶媒(O)と水(W)との間の界面（油水界面）でのイオン移動のギブズエネルギー（$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$）は，イオンの疎水性の尺度として，溶媒抽出，液膜，コロイド，生体膜などでのイオンの移動現象を理解する上で重要である．先に我々は，イオンと溶媒の近接相互作用に基づく非ボルン型モデルを用いて，球形の，主に無機イオンのニトロベンゼン(NB)/W 界面での $\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$（イオン表面積当たり）が，イオンの表面電場 E の二次関数で表されることを報告した[1]．ただし，NB 相へ水分子を伴って移動する親水性イオンについては，水和イオンの E を用いた．また非ボルン型モデルは，荷電基を持ち，表面電場が不均一な有機イオンの水和エネルギーの評価にも有用であることが分かっている[2]．本研究では，非ボルン型モデルを用いて有機イオンの $\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$ の評価を試みた．

２．方法

34 種の有機アニオン（RSO_3^-, RCO_2^-, RO^-）と 63 種の有機カチオン（RNH_3^+, $R_2NH_2^+$, R_3NH^+）の NB/W 界面での $\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$ の実験値を文献から収集した（一部のイオンは，微小油水界面を用いるイオン移動ボルタンメトリーによって測定）. 全ての有機イオンについて, Gaussian09 による量子化学計算（計算レベル: B3LYP/6-311++G(2d,p)）による構造最適化（真空中）を行い，Mulliken, MK, NPA の三つの方法で部分原子電荷を求めた．この部分原子電荷のデータと先に開発したサブプログラム[2]を用いて，イオンの表面（van der Waals 表面または溶媒接触表面(SAS)）の微小領域（面積 S_i ; i = 1,2,3…）の電場（E_i）を計算した。この計算結果と $\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$ の実験値を用いて，下記の回帰式に基づく多変量解析を行った。

３．結果および考察

別途行った抽出実験により，上記のような有機イオンは，荷電基上の電場の大きさに依存して，W から NB へ数個の水分子を共抽出することが分かった。本解析では，有機イオンの表面を水を共抽出する強い電場をもつ“水和表面”と，共抽出しない弱い電場の“非水和表面”に分けた。そして二種類の表面を区別する E_i の境界値（ξ）をいくつか選定し，次式の回帰式（アニオンの場合）を用いて多変量解析を行った。

$$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}} = \Delta A\sum S_i + \Delta B^*\sum_{E_i\le\xi} S_iE_i + \Delta C^*\sum_{E_i\le\xi} S_iE_i^2 + \Delta B_+\sum_{E_i>\xi} S_iE_i + \Delta C_+\sum_{E_i>\xi} S_iE_i^2 + \Delta B_-\sum_{\xi<E_i<0} S_iE_i + \Delta C_-\sum_{\xi<E_i<0} S_iE_i^2$$

ここで右辺の各項の係数は，イオンと溶媒分子との近接相互作用によって決まるモノであるが，本解析では調節パラメータとした。部分原子電荷の計算方法とイオン表面の設定を最適化することにより，$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$ の実験値と理論値の間に優れた相関が得られた。$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$ の平均絶対誤差は，アニオンおよびカチオンにおいて 1.9 または 2.4 kJ mol^{-1} であり，O/W 界面での標準イオン移動電位（$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\phi^{\circ\prime}$）に換算すると±20 mV 程度で，十分に実用的精度があることが分かった。

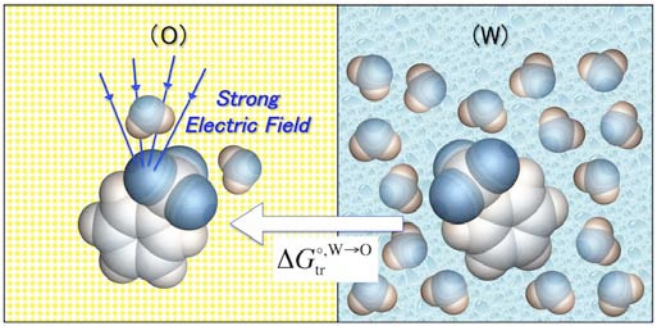


Fig. 1 有機イオンの油水界面移動のモデル

(1) W. Murakami, K. Eda, M. Yamamoto, and T. Osakai, *J. Electroanal. Chem.* **704**, 38 (2013).
(2) W. Murakami, M. Yamamoto, K. Eda, and T. Osakai, *RSC Adv.* **4**, 27634 (2014).

1H20

中性子・X線回折データの同時解析による Na^+の水和構造解析

○亀田恭男[1]，後藤麗樺[1]，天羽優子[1]，臼杵毅[1]（山形大理[1]）

Hydration Structure of Na^+ Determined from Combined Analysis of X-ray and Neutron Diffraction Data

Yasuo Kameda,[1] Reika Goto,[1] Yuko Amo[1] and Takeshi Usuki[1] (Yamagata Univ,[1])

１．目的

同位体により中性子の散乱能率が異なる事を利用した同位体置換法中性子回折実験により、Ni^{2+}、Li^+、Cl^-をはじめとするイオンの水和構造に関する詳しい知見が得られてきた。一方、安定天然同位体が存在しないNa^+については、その化学的な重要性にも関わらず、これまでX線あるいは中性子回折単独の回折データから構造解析を行わざるを得なかった[1]。このため、Na^+の水和構造の濃度依存性を含めて不明な点が多かった。X線と中性子では散乱機構が異なるため、同じ試料であっても、構成原子による散乱の相対的な寄与が異なる。この性質を利用すれば、試料溶液中の注目する原子周囲の部分構造を高い精度で調べる事が可能となる。さらに、中性子の干渉性散乱長は H 原子(-0.3740×10^{-12}cm)と D 原子(0.6671×10^{-12}cm)では符号が逆であるため、適切な比で両者を混合する事により中性子に対して水素原子が”見えない”試料を使用する事が可能である。本研究では、中性子回折およびX線回折実験から得られた高精度の回折データの同時解析を行い、広い濃度範囲における Na^+の水和構造の詳細を求める事を目的とした。

２．実験

試料として、H の平均中性子散乱長を 0 とした塩化ナトリウム水溶液、$(NaCl)_x(^0H_2O)_{1-x}$, x = 0.02, 0.05 および 0.098 を用いた。中性子回折実験は J-PARC　MLF 実験施設に設置されている NOVA 分光器を用いて 25℃で行った。陽子加速器出力は約 300 kW、積算時間は約 2 時間であった。X線回折実験は天然同位体比の試料溶液を用い、１次元位置敏感検出器 D/teX を備えた Rigaku 製 Smart Lab 回折計(山形大学)を用いて 25℃で行った。X線源として Mo 管球(波長 0.7107Å、50 kV、40 mA)を使用して、散乱角 2θ =3.0～150.0° の範囲で１試料あたり約 12 時間の積算を行った。

３．データ解析

中性子回折およびX線回折実験から得られた散乱強度に対して吸収、多重散乱等の補正を行い、各試料の構造情報を含む干渉項 i(Q)を求めた。中性子回折データの非弾性散乱補正は、広い散乱角度範囲にわたり測定した同一波長（1Å）の散乱データを用い、散乱強度を散乱ベクトル Q に対する多項式で近似する方法により行った。中性子およびX線回折から得られた干渉項 i(Q)に対して、原子間距離 r_{ij}、平均振幅 l_{ij} および配位数 n_{ij} を独立パラメータとして最小二乗法解析を行った。

４．結果および考察

Fig. １にX線および中性子回折実験から得られた干渉項に対する最小二乗法解析の結果を示す。今回の解析により、10、5 および 2mol% NaCl 水溶液中における最近接 $Na^+\cdots H_2O$ 距離は各々2.382(2)、2.44(2)および 2.42(4)Åであり、Na^+の水和数は各々4.33(2)、5.1(2)および 5.0(4)である事が明らかになった。従来のX線回折実験の結果によれば、最近接 $Na^+\cdots H_2O$ 距離は 2.4～2.5Å、Na^+の水和数は 4～8 と広い範囲にばらついているが[1]、本研究により Na^+の水和数には濃度依存性が存在し、低濃度領域では約 5 である事が明らかになった。本研究の解析方法を用いる事により、非水溶液を含む広範囲な溶液系の構造研究が可能になると期待される。

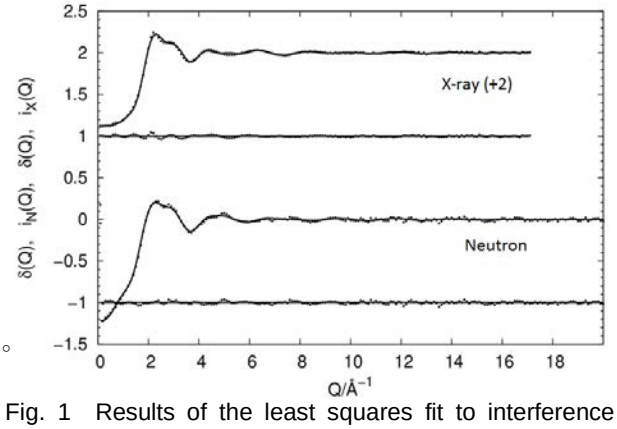


Fig. 1　Results of the least squares fit to interference terms observed from X-ray and neutron diffraction experiments.

(1) H. Ohtaki, T. Radnai, *Chem. Rev.* **93**, 1157 (1993).

1H22

イオン液体|電極界面の構造とその電位応答: 溶媒和 Li イオンの影響

○本林健太[1]，南 和也[2]，内田権一[1]，西 直哉[2]，作花哲夫[2]，大澤雅俊[1]（北大[1]，京大[2]）

Influence of solvated Li ions on potential-dependent structures of ionic liquid | electrode interfaces

K. Motobayashi,[1] K. Minami,[2] K. Uchida,[1] N. Nishi,[2] T. Sakka,[2] and M. Osawa[1] (Hokkaido Univ.,[1] Kyoto Univ.[2])

１．目的

イオン液体は，その優れた特性から各種電気化学デバイスの電解質材料として期待される．しかし実際の反応場であるイオン液体／電極界面の構造及びダイナミクスは未だよく理解されていない．発表者らは，優れた界面選択的振動分光である表面増強赤外分光法(Surface enhanced infrared absorption spectroscopy: SEIRAS)を用いた電位制御下における電極表面近傍の in situ 観測により，イオン液体の層状秩序構造に起因する界面第一層の安定性やそれに伴う電位走査に対する界面構造の履歴効果等を明らかにしてきた[1]．一方，イオン液体中に溶存するイオンや分子の挙動についての詳細は未だ不明である．特に，イオン液体中における Li^+の拡散及び脱溶媒和の理解は，Li イオン電池の性能向上につながる重要課題である．そこで発表者らは，Li 塩を添加したイオン液体に対し，電極電位制御下において SEIRAS 測定を行った．昨年我々は主に butylmethyl-imidazolium bis(fluorosulfonyl)amide (BMIMFSA)と金電極との界面における溶媒和構造の Li^+濃度依存性について報告[2]したが、今回はアニオンに bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($TFSA^-$)を採用した場合の Li^+の溶媒和挙動の電位依存性を中心に，Li^+の添加がイオン液体の形成する界面構造に与える影響について報告する．

２．実験

イオン液体には BMIMTFSA を用い，LiTFSA の添加により Li^+濃度を制御した．電極近傍の物質輸送の制限を避けるため電極裏側から赤外線を照射する内部反射(ATR)配置を採用し，電位制御した金属電極界面におけるイオン液体の SEIRAS 測定を行った．電極には半円筒 Si プリズム上に無電解めっきにより作成した金薄膜を用いた．測定は白金対極及び白金擬似参照電極が封入された真空ガラスセル中で行った．

３．結果および考察

LiTFSA を 10%添加した BMIMTFSA と金電極との界面で測定した SEIRA スペクトルを Fig.に示す. 全てのスペクトルは-1.3 V におけるスペクトルを差し引いた差スペクトルである．1362 cm^{-1}において-0.7 V でピークが，正電位でディップが観測された．これは Li^+を含まないイオン液体でも観測される，Li^+と結合していないフリーな $TFSA^-$の SO_2 非対称伸縮振動$\nu_{as}(SO_2)_{sol}$に対応する．また正電位において 1345 cm^{-1}に新たなピークが観測された．これは Li^+と結合した溶媒和 $TFSA^-$の$\nu_{as}(SO_2)_{free}$ である．$\nu_{as}(SO_2)_{sol}$ は電位に対して単調増加する一方，$\nu_{as}(SO_2)_{free}$は零電荷電位(pztc, -0.7 V)付近より負では増加，正では減少する．この結果は，電極が正に帯電している場合，電位が上昇するにつれて表面近傍のフリーな TFSA が $Li(TFSA)_2^-$のように錯形成した TFSA に入替わる様子を示唆している．そのドライビングフォースについては現在検討中である．CF_3 伸縮振動の波数変化が小さいこと，$\nu_{as}(SO_2)$の波数変化がバルクに比べて大きいことから，Li^+はバルク同様 $TFSA^-$の-SO_2 基と相互作用するが，界面に濃縮され特有の溶媒和構造を形成すると考えられる．

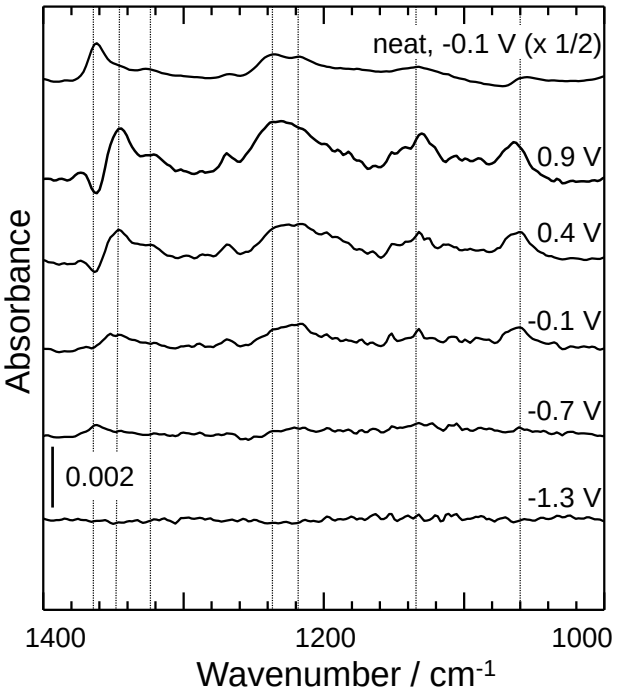


Fig. SEIRA spectra of $Li_{0.1}BMIM_{0.9}TFSA$/Au recorded at various electrode potentials. The reference spectra taken at -1.3 V (vs Fc/Fc^+) were subtracted. The top most spectrum was taken for neat BMIMTFSA/Au at -0.1 V.

(1) K. Motobayashi, K. Minami, N. Nishi, T. Sakka, M. Osawa, J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 3110.
(2) 南 和也, 西 直哉, 本林健太, 作花哲夫, 大澤雅俊, 電気化学会第 81 回大会(2014) 2L06.

1H23

NMR によるイミダゾール-酢酸等量混合液体中の分子回転に関する研究

○渡辺日香里[1]，梅木辰也[2]，土井寛之[1]，高椋利幸[2]，梅林泰宏[1]（新潟大[1]，佐賀大[2]）

Study on the rotational motions in imidazole-acetic acid equimolar mixture by NMR

Hikari Watanabe,[1] Tatsuya Umecky,[2] Hiroyuki Doi,[1] Toshiyuki Takamuku,[2] and Yasuhiro Umebayashi[1]
(Niigata Univ.,[1] Saga Univ.[2])

１．目的

プロトン性イオン液体は、燃料電池の電解質としても期待されている。われわれは、イミダゾール(hIm)-酢酸(AcOH)等量混合液体がプロトン性イオン液体ではなく、hIm と AcOH のほとんどが分子として存在する分子性混合液体にもかかわらず、高いモルイオン伝導率を示すことを見出した。さらに、パルス磁場勾配 NMR 法による自己拡散係数測定から AcOH OH が hIm N との間(OH･･･N)で交換されながら等量混合液体中で最も速く拡散することを明らかにした。これらの事実は、特異的プロトン伝導を強く示唆する。われわれは、このような液体を擬プロトン性イオン液体 *p*PIL と呼ぶことを提案している。特異的プロトン伝導では、拡散だけでなく分子の回転運動も関与する。本研究では、*p*PIL 中のプロトン伝導機構を分子論的に解明するため、NMR によるスピン−格子緩和時間 T_1 測定から回転相関時間 τ を見積もった。

２．実験

試料は、重水素化イミダゾール(hIm-d_4)と重水素化酢酸(AcOH-d_4)を Ar 雰囲気下で等量混合して調製した。重水素核の T_1 は、反転回復(IR)法により 15～70 ℃ の温度範囲で測定した。IR 法によるスペクトル強度 $I(t)$ は、時間間隔 t の関数として与えられる。

$$I(t) = I_\infty\{1 - 2\exp(-t/T_1)\}$$

ここで、I_∞ は平衡状態でのスペクトル強度である。極度尖鋭化条件では、重水素核の T_1 と τ は次式の関係がある。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{8}\left(\frac{e^2qQ}{\hbar}\right)^2\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\tau$$

hIm-d_4 および AcOH-d_4 の四極子結合定数 e^2qQ/h (eq および eQ、h は、それぞれ電場勾配および核四重極モーメント、Plank 定数)と非対称パラメータ η は、それぞれ 170 kHz と 0 [(1)] および 58 kHz と 0.1 [(2)] を用いた。

３．結果および考察

^{2}H-NMR スペクトルには 4 本のピークが観測され、低磁場側から AcOH-d_4 と hIm-d_4 間で交換される OD･･･N、hIm-d_4 C_2D、C_4D および C_5D、AcOH-d_4 CD_3 に帰属された。それぞれのピークから得られたいずれの T_1 値も温度上昇に伴い単調に増加し、四極子緩和が支配的であった。

τを Fig. 1 に示す。C_2D および C_4D (C_5D)、CD_3 の τ 値は、数 10～数 100 ps 程度を示し、各測定温度においてほぼ同程度であった。τ は測定温度範囲で直線的に変化し、Arrhenius 式から見積もった活性化エネルギーは、C_2D および C_4D(C_5D)で 17 kJ mol^{-1}、CD_3 では 16 kJ mol^{-1} であり、ほぼ等しかった。

NMR によれば、hIm-AcOH 等量混合液体中の hIm と AcOH の分子回転の時間スケールは数 10～数 100 ps で同程度であることがわかった。現在、OH･･･N 交換速度を見積もっている。

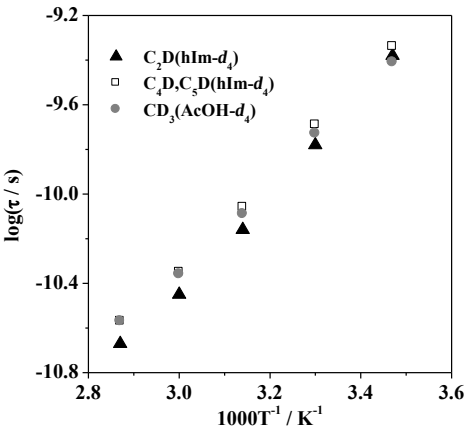


Fig. 1. Temperature dependence of τ for hIm-d_4–AcOH-d_4 equimolar mixture.

(1) 海山剛史, 第 5 回分子科学討論会講演要旨, 1P033 (2011).
(2) G. J. Adriaenssens, and J. L. Bjorkstam, *J. Chem. Phys. 56*, 1223 (1972).

1H24

PVA のケン化度が $Li_{4.3}Ti_5O_{12}$ 炭素複合体の炭素層およびその電気化学的特性に及ぼす影響

門磨義浩，○多田有矢，渡辺　久，宇井幸一，竹口竜弥（岩手大）

Influence of Saponification Values of PVA on Carbon Layer and Electrochemical Characteristics of $Li_{4.3}Ti_5O_{12}$ Carbon Composite

Yoshihiro Kadoma, Yuya Tada, Hisashi Watanabe, Koichi Ui, and Tatsuya Takeguchi (Iwate Univ.)

１．目的

$Li_4Ti_5O_{12}$ は充放電時の体積変化がほぼないため、良好なサイクル特性を示し、安全性が高いことから、黒鉛に替わるリチウムイオン二次電池用負極材料として研究されてきた。しかし、$Li_4Ti_5O_{12}$ の電子伝導性は非常に乏しく($< 10^{-13}$ S cm^{-1})、大電流での電気化学的特性が不十分であるため、炭素複合化などによる電子伝導性の改善が必要とされている。当研究室では、炭素源にポリビニルアルコール(PVA)を用いることで、$Li_{4.3}Ti_5O_{12}$ 炭素複合体(LTO/C)が良好なレート特性を示すこと [1]、炭素仕込み量 10 wt. %の場合、PVA のケン化度が LTO 粒子の炭素層に影響を及ぼし、電荷移動抵抗が減少することで、LTO/C のレート特性が改善されること [2] を見いだした。そこで本研究では、スプレードライ法により、PVA の各ケン化度で炭素仕込み量 5 wt. %の LTO/C を合成し、ケン化度の違いが LTO/C の炭素層および電気化学的特性に及ぼす影響を検討した。

２．実験

炭素源にケン化度(87.0-89.0 および 98.0-99.0 mol%: 重合度は 1700 に固定)の異なる PVA を用いて、各ケン化度で炭素仕込み量 5 wt. %で、スプレードライ法により前駆体を合成し、800 °C、12 時間、窒素雰囲気中で焼成することで目的の物質を得た。試料の同定および表面観察には、粉末 X 線回折(XRD)測定、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、およびレーザーラマン分光分析を用いた。正極に活物質 : アセチレンブラック : PVdF = 88 : 6 : 6(wt. %)で混練したもの、負極に金属リチウム箔、電解液に 1.0 mol dm^{-3} - $LiPF_6$/EC+DMC(30 : 70 vol. %)、セパレータとして Celgard2325 を用いて、R2032 コインタイプセルを作製した。また、電気化学的測定には、R2032 コインタイプセルを用いて、電圧範囲 1.2-3.0 V、電流密度 17.5-1750 mA (g-LTO/C)$^{-1}$(0.1*C*-10*C*)、測定温度 25 °C の条件下で定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

XRD の結果から、$Li_4Ti_5O_{12}$ 由来の回折ピークのみが検出されたが、複合化した炭素由来のピークは検出されなかった。レーザーラマン分光分析を用いて炭素の性状を検討したところ、両者の Asp^2/Asp^3 比は約 0.6 であり、有意差はみられなかったことから、炭素の導電性に大きな差異がないと考えられた。定電流充放電試験の結果から、ケン化度 87.0-89.0 mol%および 98.0-99.0 mol%の試料の 10*C* での放電容量は、それぞれ 134.1 mAh (g-LTO/C)$^{-1}$ および 123.7 mAh (g-LTO/C)$^{-1}$ であった。Fig. 1 に(a)ケン化度 87.0-89.0 mol%および(b)98.0-99.0 mol%の試料の TEM 像を示す。ケン化度 87.0-89.0 mol%およびケン化度 98.0-99.0 mol%の試料の炭素層の平均膜厚はいずれも約 11 nm であった。しかし、ケン化度 87.0-89.0 mol%の試料では、すべての LTO 粒子の表面が炭素層に覆われていたのに対して、ケン化度 98.0-99.0 mol% の試料では、炭素層に覆われていない部分があった。LTO 粒子全体のうち、このように LTO 粒子表面が炭素層に覆われていないものが約 1 割も存在していた。

以上より、PVA のケン化度は LTO 粒子の炭素層の被覆形態に影響を及ぼし、全ての LTO 粒子の表面が炭素層に覆われているケン化度 87.0-89.0 mol%の試料が良好な充放電特性を示すことがわかった。

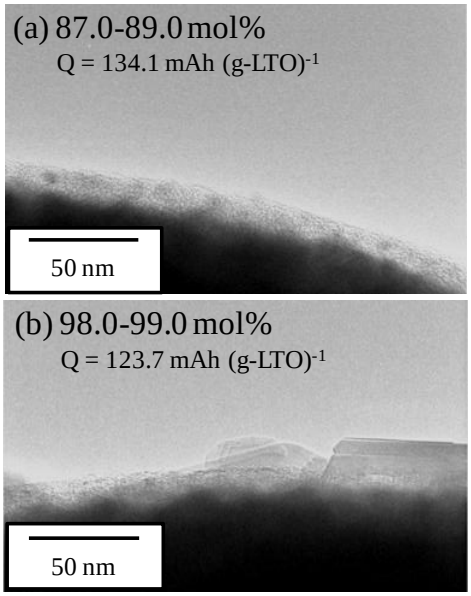


Fig. 1. TEM images of the LTO/C samples with the different saponification values of PVA at the saponification values: (a) 87.0-89.0 mol% and (b) 98.0-99.0 mol%. Q represents the discharge capacity of samples at 10*C*.

参考文献

(1) Y. Kadoma, *et al.*, *Electrochemistry*, **80**, 759 (2012).
(2) 門磨義浩他, 第 55 回電池討論会講演要旨集, 1D03 (2014).

H　会　場

第　2　日

2H01-特2H11

2H01

$0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiMO_2$(M=Mn, Ni, Co)の電池特性と充電に伴う熱力学的安定性、結晶構造変化の組成依存

○酒見 拡孝[1]，石田 直哉[1]，北村 尚斗[1]，井手本 康[1]（東理大[1]）

Composition Dependence of Thermodynamic Stability, Crystal Structure Change and Cathode Performance during Charge Process of $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiMO_2$(M=Mn, Ni, Co)

Hirotaka Sakemi[1], Naoya Ishida[1], Naoto Kitamura[1] and Yasushi Idemoto[1] (Tokyo Univ. of Science[1])

１．目的

Li_2MnO_3-$Li(Mn_xNi_yCo_z)O_2$ 系固溶体は、高容量を示すリチウムイオン電池正極材料として注目されており、精力的に研究されている。しかしこの系では、充放電に伴う結晶構造変化や高放電容量の発現機構等、未だに不明な点が多い。そこで本研究では、この系の遷移金属層の組成を変化させた試料を合成し、電池特性を評価するとともに、充電過程に伴う結晶構造変化の組成依存について、放射光 X 線回折、中性子回折、XAFS 測定のデータを用いて検討した。また、試料のエンタルピー変化ΔH から熱力学的安定性の組成依存を検討し、電池特性および結晶構造変化との相関関係についても検討した。

２．実験

各試料は共沈法で合成した。合成した試料は $0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{x/12}N_{y/12}Co_{z/12})O_2$(x:y:z = 5:5:2, 5:2:5, 2:5:5)の 3 試料である(以下、LMNC552, LMNC525, LMNC255 と表記)。得られた試料は、粉末 X 線回折により相の同定を行い、ICP により金属成分の組成を決定した。熱力学データとして、$Fe(ClO_4)_2$ を添加した $HClO_4$ 溶液における溶解熱を測定し、得られた溶解熱と Hess の法則より単純酸化物から目的酸化物を得るときの反応エンタルピー変化ΔH から、標準生成エンタルピー$\Delta_f H^0$、1g 原子当たりの反応エンタルピー変化ΔH_R を算出し、熱力学的安定性について検討した[1)]。電気化学測定では、HS セルを用いて充放電特性を検討した。また、中性子回折(SuperHRPD, iMATERIA ; J-PARC)、放射光 X 線回折測定(BL02B2 ; SPring-8)を行い、Rietveld 解析(Z-code, RIETAN-FP)により結晶構造を、MEM により電子密度分布について検討した。さらに、XAFS 測定(BL14B2, SPring-8)から局所構造の検討も行い、充電過程に伴う平均・局所構造変化の組成依存、熱力学安定性と電池特性との関係について検討した。

３．結果および考察

粉末 X 線回折測定により、得られた試料の主要なピークは全て、単斜晶 *C2/m* で帰属できた。また、ICP より、各試料の金属組成が制御できていることを確認した。熱力学的安定性については、ΔH_R が遷移金属組成に依存しており、LMNC525<LMNC255<LMNC552 の順に変化することが明らかになった。このことは Mn, Co の含有量が多いほど熱力学的に安定であることを示している。また、Li 組成 α に着目すると、ΔH_R 変化の組成依存性は直線的ではなく、充放電前(α≒1.2)から 4.5V(0.7<α<0.9)までのΔH_R 変化と 4.5V から 4.8V(0.2<α<0.4)までのΔH_R 変化は異なっており、充電過程における遷移金属配列の変化が示唆される。充放電試験においては LMNC255 が LMNC552 と LMNC525 に比べて容量維持率が悪い結果になった。結晶構造解析を行った結果、各遷移金属の占有率の変化から、いずれの試料とも Mn, Co は充電過程におけるサイト移動が起こりにくく、含有量にも依存しないことがわかった。一方、Ni はいずれの試料とも顕著なサイト移動が見られ、特に LMNC255 は他の 2 試料よりも充電過程の 4.5V から 4.8V にかけて、Li 層の 2c サイトで最もカチオンミキシング量が多くなる結果となった(Fig.1)。このことがサイクル特性劣化の原因の一つになっていると考えられる。さらに、XAFS 測定による充放電時の局所構造の変化についても検討した。

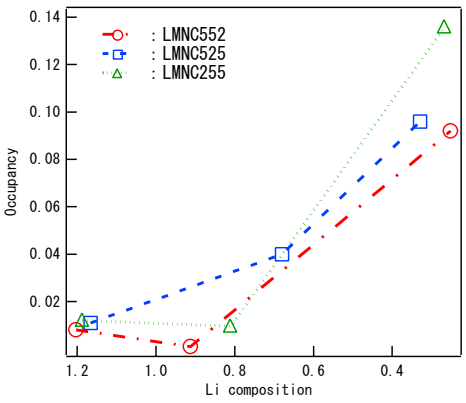


Fig.1 Change of Ni occupancy at 2c site during charge process

参考文献

1) Y. Idemoto, *et al.*, *Solid State Ionics*, **179**, 625 (2007).

2H02

白金電極に対する Fe-22Cr-5.5Al(mass %)合金の熱起電力特性

○堀川大智[1]，河村憲一[2]（東工大(院生)[1]，東工大院・理工[2]）

Thermoelectromotive force properties of the Fe-22Cr-5.5Al (mass %) alloy for the platinum electrode

Daichi Horikawa, and Kenichi Kawamura (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

安定化ジルコニアを用いた固体電解質酸素センサーは製鋼プロセスや自動車排気ガスの酸素濃度測定に広く用いられている．しかし材料である安定化ジルコニアは高価で，衝撃や熱衝撃によって破損しやすいという問題点を抱えている．Kawamura ら[1]は，金属 Zr の高温酸化皮膜を用いた酸素センサーを提案した．金属 Zr の酸化皮膜である ZrO_2 を電解質として利用するため，破損した場合でも酸化による自己修復が可能である．また金属/酸化皮膜界面を参照極するため，特別な参照極が必要ないという利点を持つ．しかし，金属 Zr の酸化速度は速いために，酸素の供給律速を引き起こし，金属 Zr と高温酸化皮膜表面との間の起電力は干渉性のない Ar 雰囲気において低下した．

そこで本研究では金属表面に形成される高温アルミナ酸化皮膜を電界質に用いた酸素センサーの実現可能性について調査する，今回は試料における熱起電力特性の評価を行った．

２．実験

試料にはカンタル社 A-1 合金(Fe-22Cr-5.5Al(mass %))の棒状試料(30 cm, φ 8.0)を用いた．試料の片面に白金線をスポット溶接し，作製した試料ホルダーに設置した.試料を炉内に設置し Ar 雰囲気中(流量 100 ml/min)での熱起電力の測定を行った．試料両端の温度は R 熱電対を用いて測定した．

３．結果および考察

図 1 に熱起電力測定の試料両端の温度および起電力の経時変化を示す．炉内温度と対応した起電力が得られた．

熱起電力は次の式で表わされる．

$$S = \frac{dE}{dT} \qquad (1)$$

ここで S はゼーベック係数，E は熱起電力(V)，T は温度(K)である．

一般に，ゼーベック係数は金属の伝導電子に起因するゼーベック係数 S_d とフォノンの伝導電子に起因するゼーベック係数 S_g の和で表わされる．[2]

$$S = S_d + S_g \qquad (2)$$

単純な Fermi 面を仮定した自由電子モデルで考えると S_d は温度に比例し S_g は温度に反比例する．したがって温度に対して次の関数形で表わせる．

$$S = a\,T + b\,T^{-1} \qquad (3)$$

式(1)，式(2)より金属の両端の温度が T_1 および T_2 のときの熱起電力は次の式で表わされる．

$$E = a\left(T_1^2 - T_2^2\right) + b \log \frac{T_1}{T_2} \qquad (4)$$

a,b の値を求めるために，式(4)の両辺を$\log \frac{T_1}{T_2}$で割り，横軸に $\frac{T_1^2 - T_2^2}{\log \frac{T_1}{T_2}}$，縦軸に$\frac{E}{\log \frac{T_1}{T_2}}$ をとり，測定された値をプロットした．図 2 にそのグラフを示す．値はよい直線関係を示し，その直線の傾きと切片は a=9.78×10^{-6},b=2.55 となった．したがって熱起電力は

$$E = 9.78\times10^{-6}\left(T_1^2 - T_2^2\right) + 2.55 \log \frac{T_1}{T_2} \qquad (5)$$

と表わされる．

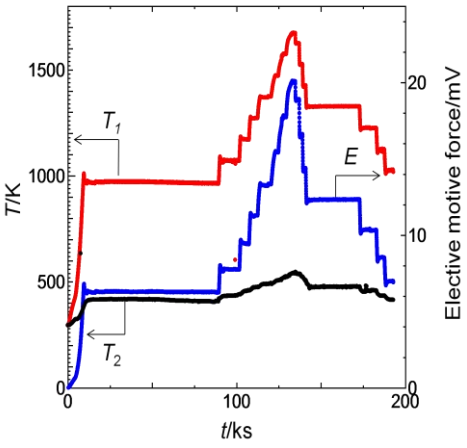


Fig.1 Result of the measurament

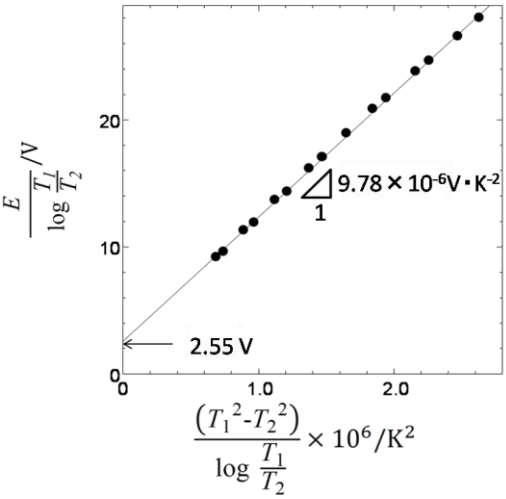


Fig.2 Determination of the coefficients

(1) K.Kawamura *et al.*:*J.Electrochem.Soc.*,**146**(1999)1608-1611

(2)池田弘毅：日本金属学会会報 11(1974)789-801

2H03

銀コバルトデラフォサイト酸化物薄膜の作製と電気化学評価

○豊田健治，足立秀明，宮田伸弘，日野上麗子（パナソニック株式会社）

Preparation and electrochemical characterization of silver cobalt delafossite oxide thin films

Kenji Toyoda, Hideaki Adachi, Nobuhiro Miyata, Reiko Hinogami (Panasonic Corp.)

１．目的

再生可能エネルギーを用いた水電解は、CO_2 を排出せずに水素を製造できるため、“グリーン水素”として注目されている。我々は、水電解の陽極の材料として、デラフォサイト型酸化物(ABO_2)に着目した[1]。その中で、*B* サイトが活性中心であることが示唆され、$AgCoO_2$ が非貴金属材料触媒として高性能であることを見出した[2]。

しかしながら、これまで粉末材料を用いたため、モルフォロジーや表面積等の制御が困難であり、触媒性能向上の要因を探るのが困難であった。そこで本研究では、デラフォサイト型酸化物表面上の触媒反応メカニズムを明らかにすることを目的に、面方位を制御した $AgCoO_2$ 薄膜を作製し、作製した薄膜の電気化学評価を実施した。

２．実験

$AgCoO_2$ 薄膜をスパッタ法により、0.5wt%Nb がドープされた $SrTiO_3$(111)基板上に作製した。次に、作製した $AgCoO_2$ 薄膜を酸素雰囲気中にて 300℃のアニールを行った。構造評価は、X 線回折(XRD)を用いて行った。電気化学評価は、1M KOH 水溶液中において、作製した薄膜を作用極、Pt を対極、可逆水素極(RHE)を参照極として、サイクリックボルタンメントリー(CV)法により行った。なお、作用極は回転ディスク電極に取り付けた。

３．結果および考察

作製した $AgCoO_2$ 薄膜の XRD 測定結果を図 1 に示す。$AgCoO_2${001}面に起因するピークがみられた(図 1(a))。また $AgCoO_2$(1 0 10)ピークの面内分布を調べたところ、6 回対称であった(図 1(b))。スパッタ法によって、$AgCoO_2$ エピタキシャル薄膜が形成されることを確認した。

次に、電気化学評価の結果を図 2 に示す。約 1.6 V 以上の電位において、酸素発生反応(OER)特性を示した。OER の活性サイトを特定するために、飛行時間原子散乱分光評価(TOFLAS-3000)により、最表面の元素を調べた。シミュレーションモデルとの比較により、最表面は Co 層であることが分かった。このように、面方位が制御された薄膜触媒を詳細に解析することにより、活性サイトを明らかにすることができた。

(1) R. Hinogami, et. al, Electrochem. Comm. 35, 142 (2013).
(2) 日野上他、2014 年電気化学秋季大会、講演番号 1E07.

謝辞　飛行時間原子散乱分光評価を行って下さいました(株)パスカル様に感謝致します。

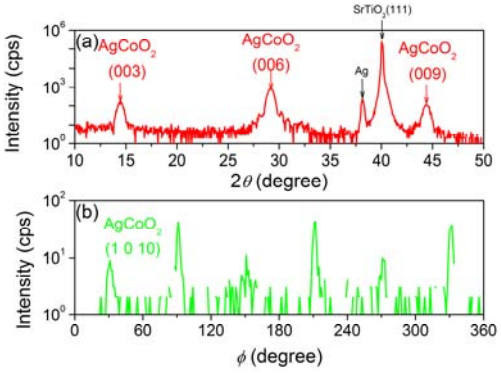


図 1. $AgCoO_2$ の XRD 測定結果. (a) θ-2θスキャン、(b)ϕスキャン.

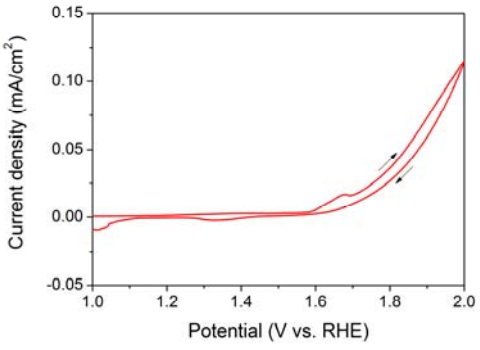


図 2. $AgCoO_2$ の CV 特性.

2H04

3d, 4d, 5d 金属の凝集性・拡散性・*d*バンド幅の周期的相似性に関する考察

○鈴木 愛[1], 三浦 隆治[1], 畠山 望[1], 宮本 明[1]（東北大[1]）

A Study of periodical similarity on the cohesion, diffusivity, and *d*-band width of 3*d*, 4*d* and 5*d* metals

Ai Suzuki[1], Ryuji Miura[1], Nozomu Hatakeyama[1], Akira Miyamoto[1] (Tohoku Univ.,[1])

１．目的

3*d*, 4*d*, 5*d*族遷移元素は貴金属代替元素として燃料電池用触媒に利用されている. 純粋な金属よりも、異なる金属の組み合わせによる触媒性能や耐久性の向上を目指し、2種以上の元素から成る合金触媒の酸化還元反応の研究が試行錯誤によるコンビナトリアル実験的研究により行われてきた[1]. 本研究では基礎的な遷移金属の物性について、凝集諸特性を調べた.

２．計算手法

3*d*, 4*d*, 5*d* 元素から成る金属バルク結晶モデルをTight-Binding量子化学(TBQC)[2]手法、およびdensity functional theory (DFT)[3] 手法により計算した. 各結晶の生成熱[4]を結合数で割った値とも比較検証した.

３．結果および考察

DFTおよびTBQC計算による3*d*, 4*d*, 5*d* 金属結晶の内部金属結合エネルギーを*d*電子占有順にFig. 1に示す. TBQC計算による内部金属結合エネルギーはDFT計算および実験値とも良好に合致した. 内部結合エネルギーの大きさは, d軌道占有電子数が0である3*d*のCa, 4*d*のSr, 5*d*のBa、さらに、d軌道電子が完全占有状態にある3*d*のZn, 4*d*のCd, 5*d*のHgで最低値を示した. 一方、*d*電子が半占有の3*d*のMn, 4*d*のTc, 5*d*のReで大きな値を取り、そこで一律に対称となる火山型を呈した. 金属触媒の凝集性および耐久性に密接な関係のある物性値として、拡散開始温度であるTammann温度, 表面エネルギー、自己拡散の活性化エネルギーなどがある. また、触媒の反応性に関わる物性値として、金属のdバンド幅、dバンド中心の位置などが提案されている. ここで、3*d*, 4*d*, 5*d* 金属結晶の内部金属結合エネルギーは、実験で確認されてきた凝集エネルギー、Tammann 温度、表面エネルギー、自己拡散の活性化エネルギー、*d*バンド幅と周期的相似性の関係を有している事がわかった. これら凝集諸物性の大小は、内部金属結合エネルギーの大きさと比例する関係にある.

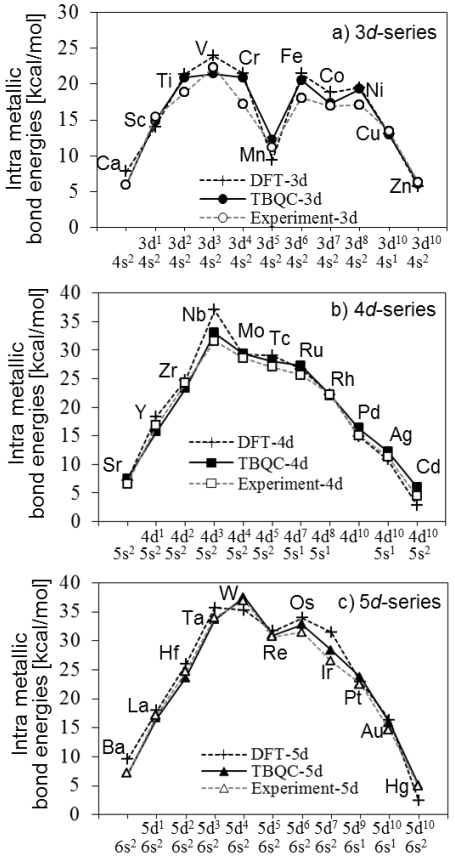


Fig. 1. The plot of “DFT”, “TBQC” and “Experiment” mean the calculated results by the DFT (Density Functional Theory) and by TBQC (Tight-Binding quantum chemical calculation), and the experimental measurement, respectively. (a) 3d-series, (b) 4d-series, (c) 5d-series metals

文献

(1) V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Marcović, *Sience*, **315**, 493 (2007).
(2) A. Suzuki, K. Nakamura, R. Sato, K. Okushi, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, M. C. Williams, A. Miyamoto, *Surface Science*, **603**, 3049 (2009).
(3) B. Delley, *Journal of Chemical Physics*, **113**, 7756 (2000).
(4) W. M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91st ed., CRC press, Boca Ranton, 2010-2011.
(5) Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics,* 8th edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2005. p.50
(6) J.A.Mouljin, *Appl. Catal. A General* **212**, 3-16 (2001).
(7) A. R. Miedema, P. F. de Chatel, F. R. de Boer, Physica 100B (1980)1-28, Andries Rinse Miedema, 69-5 (1978) 287-292, Surface Energies of Solid Metals, Zeitschrift Metallkunde/ Materials Research and Advanced Techniques, Cohesion in alloys –Fundamentals of a semi-empirical model
(8) H. Mehrer, Landolt-Börnstein, vol.26 Diffusion in Solid Metals & Alloys 34-65 (1990).

2H05

Lithium ion conduction in doped $LaLiO_2$ system

○Muhammad Iqbal[A] , Kota Suzuki[A], Genki Kobayashi[B], Guowei Zhao[A], Masaaki Hirayama[A], Ryoji Kanno[A]

[A]Department of Electronic Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Yokohama 226-8502, Japan

[B]Research Center of Integrative Molecular Systems, Institute for Molecular Science, 38 Nishigonaka, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

1. Introduction

Lithium ion conducting solid-electrolytes are attractive due to their potential application in all-solid-state lithium batteries. Oxide systems have specific advantages because they are easily synthesized and chemically stable over a wide range of operation temperature and under ambient condition, whereas the high-conducting sulfide materials have stability problems [1–3]. In particular, the search for new structural types with conductivity is important with respect to both practicality and scientific perspective. Previously, $LaLiO_2$ with monoclinic geometry has been reported to offer Li ion transport through a polyhedral network, however conductivity is not enough (10^{-7} order S cm^{-1}) even at 350 °C [4]. $LaLiO_2$ has similar structure as that of $CeLiO_2$ and $NdLiO_2$ with the space group $P2_1/c$; the structure of $CeLiO_2$ and $NdLiO_2$, contains lithium in a trigonal bi-pyramidal coordination environments which connect with each other to form rings around the central rare-earth cation. In these structures, aliovalent doping might create vacancies or interstitial lithium ions and thus improve their ionic conductivity. In this study, solid solutions of the $LaLiO_2$ were synthesized with the Sr^{2+} and Mg^{2+} doping and their lithium ion conductivity was investigated.

2. Experimental

$LaLiO_2$ was synthesized by the solid-state reaction method. The $LaLiO_2$ single phase was synthesized from mixing and grinding La_2O_3, Li_2O (with 1:1 ratio), encapsulated the precursor in gold capsules and then subjected to heat treatment at 800 - 1000 °C for 24 hours. Similarly, the $La_{1-x}Sr_xLi_{1+x}O_2$ (x = 0.1, 0.2) and the $LaLi_{1-y}Mg_yO_2$ (y = 0.1, 0.2) samples were also synthesized with same procedure to obtain the solid solutions. XRD data of powdered samples were collected using X-ray diffractometer Rigaku, Smartlab (RU-200B). The conductivity was evaluated as a function of temperature using ac-impedance spectroscopy.

3. Results and discussion

Single-phase formation of $LaLiO_2$ with monoclinic symmetry was confirmed by XRD measurement. The diffraction lines were indexed using space group of $P2_1/c$ as shown in figure 1 (a). Strontium was doped at the La site [$La_{1-x}Sr_xLi_{1+x}O_2$] when x = 0.1, however when x = 0.2, sample showed some unknown reflections. On the other hand, Mg cations were doped at the Li sites [$LaLi_{1-y}Mg_yO_2$] to introduce Li vacancies in the structure. Mg doping gives comparative single phase character when y = 0.1, however small amount of unreacted La_2O_3 was observed in the sample with y = 0.2. The peak shift to lower angle indicates lattice expansion with Mg doping and introducing of Li vacancies in the system. Conductivity was investigated from 100 °C to 300 °C. The observed distance of apical oxygen of trigonal bi-pyramidal Li is too large (2.32 Å on one side and 2.58 Å on other side) than the sum of ionic radii of Li and oxygen (2.16 Å). This increase of the Li – O bond provides Li diffusion pathway (bottleneck) in the structure. However, this passage is not enough for effective Li-ion diffusion. By substituting larger cation Sr^{+2} at La^{+3} site, we tried to increase the size of bottleneck for Li ion diffusion. Sr^{+2} doped sample show better conductivity (4.64 x 10^{-5} S cm^{-1}) than undoped sample (2.35 x 10^{-5} S cm^{-1}) at same temperature. However, Mg doped sample show the highest conductivity (9.22 x 10^{-5} S cm^{-1} at 300 °C) in the all solid solutions. This might be due to creation of Li vacancies in the structure. Structural characterization revealed the direction to improve the ionic conductivity in $LaLiO_2$ system.

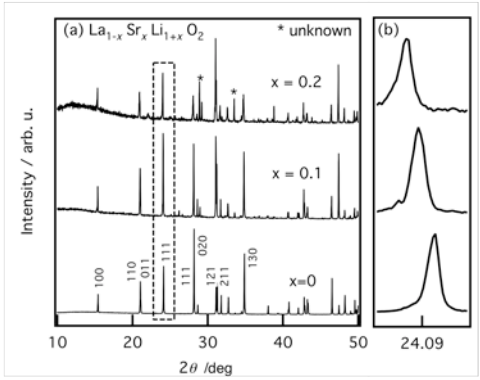


Figure 1. X-ray diffraction patterns of (a) $LaLa_{1-x}Sr_xLi_{1+x}O_2$ (b) magnified patterns of 110 and 011 reflections

References

(1). Inaguma, Y.; Liquan, C.; Itoh, M.; Nakamura, T.; Uchida, T.; Ikuta, H.; Wakihara, M. *Solid State Commun.* **1993**, *86*, 689–693.
(2). Knauth, P. *Solid State Ion.* **2009**, *180*, 911–916.
(3). Kuwano, J.; West, A. R. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 1661–1667.
(4). Pantyukhina, M. I.; Martem'yanova, Z. S.; Batalov, N. N. *Inorg. Mater.* **2008**, *44*, 1110–1114.

2H06

Synthesis, structure and ionic conductivity of new lithium ion conductors in Li*M*O_2 (*M*= Sc, Ga) system

○Guowei Zhao, Iqbal Muhummad, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno*

Department of Electronic Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Yokohama 226-8502, Japan

1. Introduction

The lithium ion conductive oxides have been attracted much attention for application in all-solid-state lithium batteries. However, a great challenge still remains for better conductive materials. There is very strong urge to investigate new class of material in this field. The ternary oxide Li*M*O_2 (*M* = Sc, and Ga) is expected as the new candidates for electrolyte material as it offers reasonably flexible structure patterns to accommodate Li vacancies and interstitial as charge carrier within the lattice. In the present study, in order to develop new lithium ionic conductors, doped Li*M*O_2 (*M* = Sc, Ga) systems were synthesized. Structures and electrochemical characteristics of the doped samples were investigated.

2. Experimental

Doped Li*M*O_2 (*M*= Sc, Ga) systems by various valence cations (Mg^{2+}, Zr^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}) were prepared by a conventional solid-state reaction method. Appropriate molar ratio of starting materials (Li_2CO_3 and metal oxides) were weighted and mixed in an agate mortar. The mixture powders were pressed into the pellets, and then sintered at 800 – 1350 °C in air. Excess lithium of 20mol% was used for all the samples to compensate lithium loss during the synthesis process at high-temperature. The obtained materials were characterized by an X-ray diffractometer (Rigaku SmartLab). The structural and profile parameters were refined by Rietveld analysis with the refinement program of RIETAN-FP [3]. Ionic conductivity was measured by the ac impedance spectroscopic method.

3. Results and discussion

Rietveld analysis on the X-ray diffraction data demonstrates that the undoped Li*M*O_2 (*M*= Sc, Ga) has a tetragonal and orthorhombic geometry with $I4_1/amd$ and $Pna2_1$ space groups, respectively [4]. The XRD patterns shows noticeable shift of diffraction lines to the lower Bragg angle for the $Mg^{2+}$and the Zr^{4+} doped samples. However, X-ray diffraction profiles of the Nb^{5+} and the Ta^{5+} doped samples indicate reflection shift to the higher Bragg angle. This might be due to the cation-size difference of Mg^{2+}, Zr^{4+}, Nb^{5+} and Ta^{5+}. The shift of the diffraction peaks with alivalent cation doping indicates the formation of solid solutions by partial substitution of *M* with Mg^{2+}, Zr^{4+}, Nb^{5+} and Ta^{5+}. Fig. 1 shows the conductivity of doped Li*M*O_2 (*M*= Sc, Ga) samples at 350 °C. The highest observed value of conductivity is 7.94×10^{-6} S cm^{-1} at 350 °C for Zr^{4+} doped sample, $Li_{0.9}(Sc_{0.9}Zr_{0.1})O_2$. Observed changes in the lattice parameters and the lattice expansion of Zr doped sample ($Li_{0.9}(Sc_{0.9}Zr_{0.1})O_2$) might be due to the existence of Li-site vacancies. Enhancement in conductivity might be due to the creation of vacancies in the structure.

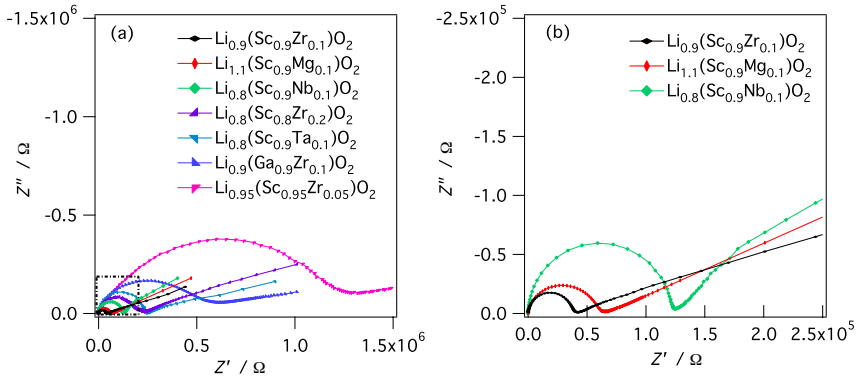


Fig. 1 (a) Complex impedance plots at 350 °C for Li*M*O_2 (*M*= Sc, Ga) doped system and (b) Impedance plots from enlarged portion in figure (a).

[1]. Inaguma Y., Liquan C., Itoh M, et al., *Solid State Communications*, **86**, 689 (1993).
[2]. Hellstrom E. E., Van Gool W., *Solid State Ionics*, **2**, 59 (1981).
[3]. F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
[4]. Rooymans C J M., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **313**, 234 (1961); Marezio M., *Acta Crystallographica*, **18**, 481(1965).

2H07

RMC と DFT を用いた Li_2S-P_2S_5 ガラスのモデリング

○森 正弘，尾原 幸治，三井 昭男，小山 幸典，荒井 創，内本 喜晴，小久見 善八（京大）

Atomic structure modeling of Li_2S-P_2S_5 glass with RMC and DFT calculations

Masahiro Mori, Koji Ohara, Akio Mitsui, Yukinori Koyama, Hajime Arai, Yoshiharu Uchimoto, Zempachi Ogumi
(Kyoto University)

１．目的

高いイオン伝導度と広い電位窓を持つ Li_2S-P_2S_5 系ガラスは安全性の高い全固体二次電池用の電解質として期待されている．このガラスを熱処理したガラスセラミックスは組成により Li イオン伝導度が大きく変化することが知られているが [1]，構造と伝導度の関係は未だ明らかでない．ガラス構造の実験的な解析には，回折実験と逆モンテカルロ (Reverse Monte Carlo, RMC) 法による解析が用いられている．この手法は実験で得られた構造因子 $S(Q)$を再現するように単位格子中に原子を配置する手法である．しかし，実験結果に対し一意に構造を決めることは出来ず，局所的な原子配列が適切であるかの保証はない．本発表では伝導率変化が大きい $Li_2S : P_2S_5$ = 67 : 33，70 : 30，75 : 25 の組成比で合成した Li_2S-P_2S_5 ガラスに関し，X 線・中性子回折データを用いた RMC 計算と DFT 計算を組合せ，全散乱実験の結果を満たし且つ十分なバンドギャップを持つガラス構造を構築する手法について発表する．

２．計算

初期構造として，組成比と密度を満たす 100 原子程度の単位格子 (一辺約 13 Å の立方体) を各 100 種作成した．初期原子配列は，Li，PS_4，P_2S_7 をランダムに配置することにより構築した．これに RMC++を用いて，X 線・中性子回折から得られた構造因子 $S(Q)$を共に満たすよう各原子を再配置した．この際，PS_4，P_2S_7 分子を維持するように P-S 結合に拘束を加えた．その構造を基に DFT 計算による最適化を行うことで，適切な局所構造とバンドギャップを持つ原子配列を得た．DFT 計算には VASP を用いた．RMC 計算と DFT 計算を繰り返し行い原子配列の差が十分に小さくなった時点で繰り返し計算を打ち切り，最終的な原子配列とした．また，320 原子程度 (一辺約 18 Å) においても同様の計算を行った。

３．結果および考察

ランダムに作成した初期原子配列は，測定で得られた構造因子 $S(Q)$を全く再現せず，電子状態を計算するとバンドギャップが存在せず，金属的な電子状態となった．それに対し，RMC 計算のみにより得られた原子配列は，X 線・中性子回折両方の $S(Q)$を良く再現しており，用いた単位格子のサイズで再現できる範囲において実験結果をよく再現する原子配列が得られた．また，RMC 計算と DFT 計算を繰り返して得た最終的な構造も同様に良い一致を示している．一方，それらの構造の電子状態を計算すると，RMC 計算のみから得られた原子配列にはバンドギャップが存在せず，金属的な電子状態となったのに対し，最終的な配列では 2 eV 程度のバンドギャップが存在し，より適切な電子状態となったと言える． Fig. 1 に最終的な構造のバンドギャップとそれに対する全エネルギーを示す．全エネルギーは原子辺り 50 meV 程度の範囲に収まったが，それに対し，バンドギャップは構造による変化が比較的大きく 0.8 eV 程度となった．DFT 計算と RMC 計算両方を用いる事でより良い構造が求められるが，バンドギャップ等に計算によるばらつきも存在する事が分かった．

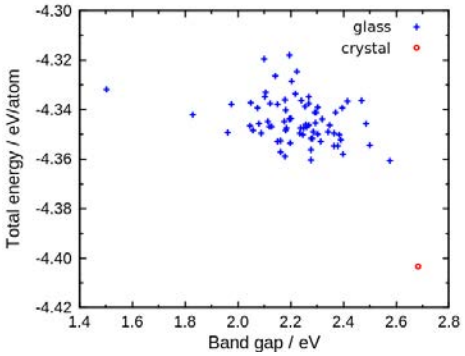


Fig. 1. Band gaps vs total energies of Li_2S : P_2S_5 = 70 : 30.

謝辞

本研究は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)」の一環として行われた。

(1) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, Adv. Mater. **17** 918 (2005).

2H08

アルジロダイト型 $Li_6PS_5Cl_{1-x}Br_x$ 固体電解質のキャラクタリゼーション

○鵜川洋輔[1]，計　賢[1]，林　晃敏[1]，井上裕樹[2]，菅野了次[2]，辰巳砂昌弘[1]（大阪府立大[1]，東京工業大[2]）

Characterization of argyrodite-type $Li_6PS_5Cl_{1-x}Br_x$ solid electrolytes

Yosuke Ukawa,[1] Takashi Hakari,[1] Akitoshi Hayashi,[1] Yuki Inoue,[2] Ryoji Kanno,[2] and Masahiro Tatsumisago[1] (Osaka Prefecture Univ.,[1] Tokyo Institute of Tech.[2])

１．目的

従来の可燃性の電解液を使用したリチウムイオン二次電池と比較して，難燃性の無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は，高い安全性，長寿命，高エネルギー密度が期待できるため，近年注目されている．固体電解質の中でも硫化物をベースとする材料は室温で 10^{-2} S cm^{-1} 以上の高いリチウムイオン伝導度を示すことが報告されている[1,2]．今回我々は，硫化物系固体電解質としてリチウム系アルジロダイト型 Li_6PS_5X (X = Cl, Br) 結晶に着目した．上記材料は，室温で 10^{-3} S cm^{-1} 以上の高いリチウムイオン伝導度および 5 V 以上の広い電位窓を有することから，全固体電池への応用が期待されている[3]．本研究では，メカノケミカル法とそれに続く熱処理により，2 種類のハロゲンを含む $Li_6PS_5Cl_{1-x}Br_x$ ($0 \le x \le 1$) 固溶体を作製し，その組成とイオン伝導度の関係について調べた．また，結晶構造や電気化学的安定性，化学的安定性についても評価した．

２．実験

Li_2S，P_2S_5 および LiX (X = Cl, Br) の結晶粉末を出発原料として使用し，遊星型ボールミル装置を用いたメカニカルミリング処理を 20 時間行った後，550°C で 1 時間の熱処理を行うことで，目的とする $Li_6PS_5Cl_{1-x}Br_x$ ($0 \le x \le 1$) 固体電解質を作製した．作製した試料の構造を X 線回折により同定した．また，交流インピーダンス測定を行い，組成とイオン伝導度の関係について調べた．走査型電子顕微鏡を用いたペレット破断面の形態観察も行った．さらに，サイクリックボルタンメトリーによる電気化学的安定性の評価，および大気暴露下における硫化水素発生量を測定することによる化学的安定性の評価も行った．

３．結果および考察

$Li_6PS_5Cl_{1-x}Br_x$ ($0 \le x \le 1$) はすべての組成領域でアルジロダイト相に帰属される X 線回折パターンが観察された．また，x の値に対し，格子定数が連続的に変化しており，固溶体の形成が示唆された．ペレット破断面の SEM 観察から，緻密な電解質が得られていることがわかった．室温におけるイオン伝導度に関しては，Li_6PS_5Cl，Li_6PS_5Br がそれぞれ 4.6×10^{-3} S cm^{-1}，3.0×10^{-3} S cm^{-1} であったのに対し，$Li_6PS_5Cl_{0.75}Br_{0.25}$ は 5.0×10^{-3} S cm^{-1} という高い値を示した．Fig. 1 には $Li_6PS_5Cl_{0.5}Br_{0.5}$ のサイクリックボルタモグラムを示す．作用極にステンレス鋼，対極（参照極を兼ねる）にリチウムを用いた全固体 2 極式セルを使用した．0 V 付近にリチウムの析出，溶解に伴う還元，酸化電流が観測された．それ以降は 5 V まで明瞭な酸化，還元電流が観察されていないことから，電気化学的に安定であることが示唆された．化学的安定性の評価およびリートベルト解析による結晶構造については当日発表する．

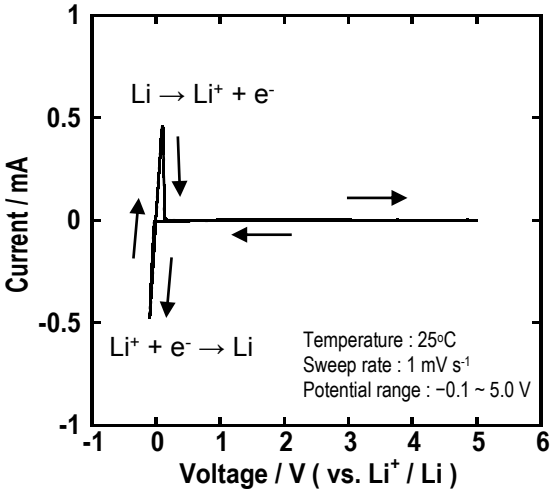


Fig. 1　Cyclic voltammogram of $Li_6PS_5Cl_{0.5}Br_{0.5}$.

謝辞：本研究は JST ALCA-SPRING の一環として行われたものであり，関係各位に感謝致します．

(1) N. Kamaya *et al., Nat. Mater.,* 10 (2011) 682.
(2) Y. Seino *et al*., *Energy and Environ. Sci*., 7 (2014) 627.
(3) S. Boulineau *et al*., *Solid State Ionics*, 221 (2012) 1.

2H09

全固体電池における $LiCoO_2$ 電極の起電力に及ぼす機械的応力の影響

○ファカオ　マハンノップ[1]，舟山啓太[1]，中村崇司[2]，桑田直明[2]，河村純一[1]，川田達也[3]，雨澤浩史[2]
（[1]東北大院工，[2]東北大多元研，[3]東北大院環境科学）

Effect of mechanical stress on electromotive force of $LiCoO_2$ electrode for all-solid-state battery

Mahunnop Fakkao[1], Keita Funayama[1], Takashi Nakamura[2], Naoaki Kuwata[2],
Junichi Kawamura[2], Tatsuya Kawada[3], and Koji Amezawa[2]
([1]Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ., [2]IMRAM, Tohoku Univ., [3]Grad. Sch. of Environment Studies, Tohoku Univ.)

1. Introduction

Lithium-ion batteries (LIBs) are the most promising power sources in these days because of their large energy density. However, conventional LIBs have a limitation with their scalability, lifetime, and particularly safety issues with combustible liquid electrolytes. All-solid-state LIBs offer the possibility to overcome these problems with nonflammable solid electrolyte [1]. Moreover, all-solid-state LIBs can increase the energy density with more compact size. However, energy density of all-solid-state batteries at present was lower than expected mainly due to a large resistance at the solid electrodes/solid electrolyte interface [2]. Mechanical stress, which can be introduced to the interface during the fabrication process and the lithium intercalation/deintercalation in charge/discharge processes, might affect electrochemical properties of the interface. In this paper, we aimed to investigate a relationship between mechanical stress and chemical potential of lithium through electromotive force (*emf*) measurements of LIBs' electrodes on a solid electrolyte under mechanical stress.

2. Experimental Procedure

An all-solid-state cell was prepared in the following configuration. A 2 mm thick substrate of $Li_{0.33}La_{0.55}TiO_3$ (LLT, TOSHIMA MFG CO., LTD) was used as the solid electrolyte. The $LiCoO_2$ film electrodes were deposited on both sides of the substrate by pulsed laser deposition (PLD). Films of alminium and $LiFePO_4$ were also deposited by Ar-sputtering or PLD as a counter and a reference electrodes, respectively, for charging the $LiCoO_2$ electrodes.

The $LiCoO_2$ films were charged to the desired state of charge between x = 1 and 0.4 in Li_xCoO_2 (LCO), and afterwards both electrodes were short-circuited each other to equalize the chemical potential of lithium. The four point bending flexural test was carried out with the cell by the universal testing machine (Instron©5565), while measuring *emf* between the two Li_xCoO_2 electrodes.

3. Result and Discussion

Figure 1 shows *emf* observed with two Li_xCoO_2 electrodes as a function of the applied nominal stress. The generation of *emf* was clearly observed under mechanical stress, and *emf* seemed proportional to the amount of the applied stress. However, the different *emf* response was seen with the state of charge. As mentioned earlier [3], *emf* of $LiCoO_2$ under mechanical stress could be explained by the relation between the CoO_2 interlayer distance, *i.e.* the lattice parameter in *c*-axis, and the lithium contents. According to this consideration, larger change in the lattice constant *c* gives larger *emf* under a constant mechanical stress. In Li_xCoO_2, it is known that the lattice parameter *c* constantly increases with decresing x for $x > 0.5$ but becomes independent of x around $x = 0.4$ [4]. Such a different dependence of the lattice parameter *c* on the lithium contents x is considered to cause the different *emf* response with the state of charge.

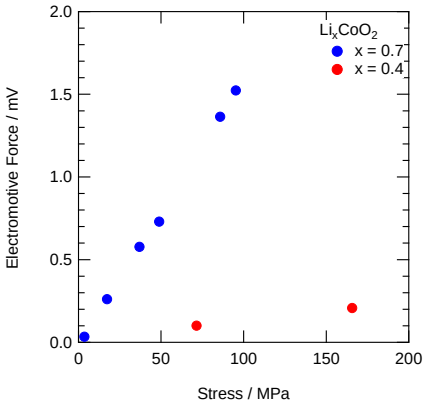


Fig. 1. Electromotive force of Li_xCoO_2 observed under various stress conditions at x = 0.4, and 0.7

(1) J. B. Goodenough, and Y. Kim, *Chem. Mater.*, **22**, 587-603 (2010).
(2) K. Yamamoto, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4414-4417 (2010).
(3) K. Funayama, *et al.*, *ECS Meeting abstract*, **MA2014-04**, 261 (2014).
(4) G. G. Amatucci, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1114-1123 (1996)

2H10

P2 型 $Na_{2/3}MnO_2$ の結晶多形と非化学量論性

○田原 禎之[1]，久保田 圭[1]，熊倉 真一[1,2]，後藤 和馬[3]，駒場 慎一[1]
（東京理科大学[1]，ユミコアジャパン株式会社[2]，岡山大学[3]）

Polymorphism and non-stoichiometry of P2-type $Na_{2/3}MnO_2$

Yoshiyuki Tahara,[1] Kei Kubota,[1] Shinichi Kumakura,[1,2] Kazuma Gotoh,[3] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo University of Socience,[1] Umicore Japan,[2] Okayama University[3])

１．目的

Na 含有マンガン酸化物は 1980 年代からナトリウムイオン電池用正極材料として研究されており、多種の材料が報告されている [1]。その中でも Na の含有量が 2/3 近傍となる組成では、P2 型と呼ばれる Na がマンガン酸化物層間の酸素六配位の三角柱位置を占有した層状構造を有しており、直方晶および六方晶の 2 つの多形が存在する [1]。直方晶はヤーン・テラーイオンである $Mn^{3+}(3d^4)$の割合が多いために格子が歪んでいるとされているが、2 つの多形を単相合成した報告はなく、正確な組成やマンガンの原子価、酸素欠損量は明らかになっていない。さらには、六方晶ではマンガンが欠損した構造モデルも提案されており、非常に複雑な材料系である。本研究では直方晶および六方晶系 $Na_{2/3}MnO_2$ の単相合成を目指し、結晶多形が電気化学特性および磁気特性等の物性に与える影響を調査した。

２．実験

直方晶体は炭酸ナトリウム、酸化マンガンを混合、ペレット成型して空気中 900 – 1200 °C で焼成することで得た。一方、六方晶体は合成した直方晶体を粉砕し、再びペレット成型したものを空気中で再焼成することで得た。試料は XRD、SEM、^{23}Na MAS NMR、SQUID などを用いて評価した。電気化学測定は、正極に活物質と導電剤および結着材を 80 : 10 : 10（重量比）の割合で混合した合剤、負極に金属 Na、電解液に 1.0 mol dm^{-1} $NaPF_6$ / PC : EC : DEC = 1 : 1 : 3（体積比）を用い、コインセル中で行った。

３．結果および考察

合成した直方晶および六方晶系 $Na_{2/3}MnO_2$(*o*-/*h*-$Na_{2/3}MnO_2$)の結晶構造は放射光 XRD によって評価し、過去に報告された相よりも単相に近い相であることがわかった。XRD からは長距離秩序構造しかわからないため、固体 ^{23}Na MAS NMR 測定によって Na 周囲の局所構造を調査した。Fig. 1 に NMR スペクトルを示す。直方晶では 834 ppm 付近に、六方晶では-3.5 ppm 付近にシフトが観測され、Na 周囲の環境が顕著に異なることがわかった。過去に $Mn^{3+}(3d^4)$を含有する Li-Mn-O 系では反強磁性相互作用が化学シフトに影響を及ぼすという報告があるため [2]、SQUID を用いて 2 つの多形の磁気特性を調査した。5 K, 1000 Oe における磁化率の温度依存性を Fig. 2 に示す。どちらの相も 100 K 以下で反強磁性転移しており、六方晶は直方晶よりも非常に高い磁化率を示した。したがって、六方晶は外部磁場の影響を受けやすく、NMR シフトに影響を及ぼしたと考えられる。当日は、結晶構造と充放電特性、充放電中の構造変化との関係性についても議論する。

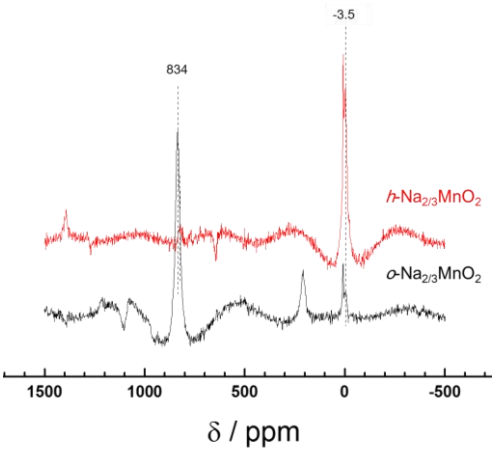


Fig. 1 ^{23}Na MAS NMR spectra of *o*- and *h*-$Na_{2/3}MnO_2$.

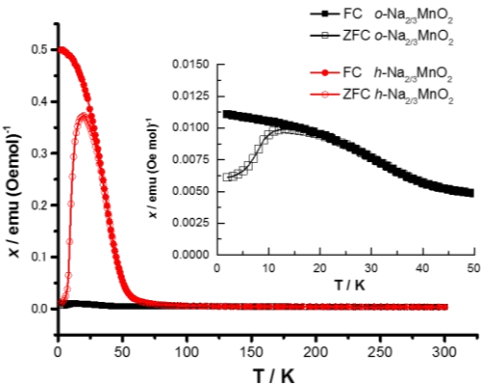


Fig. 2 Field cooled and zero field cooled magnetic susceptibility of *o*- and *h*-$Na_{2/3}MnO_2$ in 1000 Oe.

(1) A. Mendiboure, C. Delmas, and P. Hagenmuller, *J. Solid State. Chem.*, **57**, 323-331 (1985).
(2) C. P. Grey, Y. J. Lee, *Solid State Sci.*, **5**, 883-894 (2003).

特 2H11

回折・全散乱法と理論計算を併用した結晶性酸化物の欠陥構造モデリング

○北村 尚斗（東理大）

Defect-Structure Modellings on Crystalline Oxides by Diffraction and Total Scattering Methods, and Theoretical Calculations

Naoto Kitamura (Tokyo Univ. of Sci.)

１．目的

多くの結晶性酸化物は欠陥の導入により高機能を発現することが知られており，電気化学の分野では，異原子置換等により酸素空孔，格子間酸化物イオン・プロトンを導入した結晶が，各種発電・蓄電デバイス等に応用されている。したがって，結晶中における欠陥の分布とその周辺の原子配列 ― すなわち欠陥構造 ― を明らかにすることが，これらの電気化学デバイスの高機能化には必要不可欠である。完全結晶の場合，原子配列が時間平均として周期性をもつため，回折図形に Bragg 反射を生じる。したがって，空間群に基づいた Rietveld 解析等により原子配列を決定できる。一方，欠陥をもつ結晶の場合，基本的に欠陥構造には周期性が無いため，空間群に基づく解析では不十分なことが多い。そこで，一般的には NMR，IR 等を併用しているが，この場合は周期性のある母構造と周期性のない欠陥構造を個別に議論することになる。さらに，数十 Å オーダーの中距離構造は明らかにならないという課題も残る。そこで，本研究では平均構造を反映する Bragg 反射と，欠陥構造の情報も含む構造因子 $S(Q)$や原子対相関関数 $G_{PDF}(r)$を同時に用いた逆モンテカルロ解析に着目し，理論計算も併用することで，欠陥を含む結晶性酸化物の中距離構造を検討した [1]。

２．実験

中性子回折・全散乱データは iMATERIA, NOVA(J-PARC)および HIPPO, NPDF(LANSCE)で測定した。また，放射光 X 線回折・全散乱データは BL04B2, BL02B2(SPring-8)で測定した。得られた Bragg 反射から Rietveld 解析(Z-Rietveld, GSAS, Rietan-FP)を行うとともに，$S(Q)$および $G_{PDF}(r)$を併用することで逆モンテカルロ法(RMC: RMCProfile)により 3 次元欠陥構造をモデリングした。なお，RMC 解析を行う際には必要に応じて原子間ポテンシャルを適用した。第一原理計算(D　FT)は CP2K あるいは VASP コードを，第一原理分子動力学計算(DFT-MD)は CP2K を用いて行った。なお，これらの計算はフィンランドの CSC の Cray XT4/XT5 あるいは JAIST の Cray XC30 で行った。

３．結果および考察

プロトン伝導性を示す $Ba(Zr,Y,Zn)O_3$，酸化物イオン伝導性を示す $La_{9.33}Si_6O_{26}$，リチウムイオン二次電池の正極材料として用いられる $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$等について Bragg 反射と中性子および放射光 X 線の $S(Q)$あるいは $G_{PDF}(r)$を併用した RMC シミュレーションを行った。Fig. 1 に $La_{9.33}Si_6O_{26}$ のフィッティングパターンの一例を示す。O-Si-O 結合について原子間ポテンシャルの制約を課すことで，平均構造と欠陥構造を同時に精密化することができた。また、得られた 3 次元中距離構造から，La 空孔周辺では局所的な原子変位が見られることが明らかになった。

$Ba(Zr,Y,Zn)O_3$については，第一原理分子動力学計算により一部のプロトンが Zn にトラップされている(会合している)ことが明らかになり，その機構を電子構造解析(Bader 解析，Wannier 関数)により検討した。さらに，RMC 解析等の実験的手法によるプロトン分布の検討も行った。

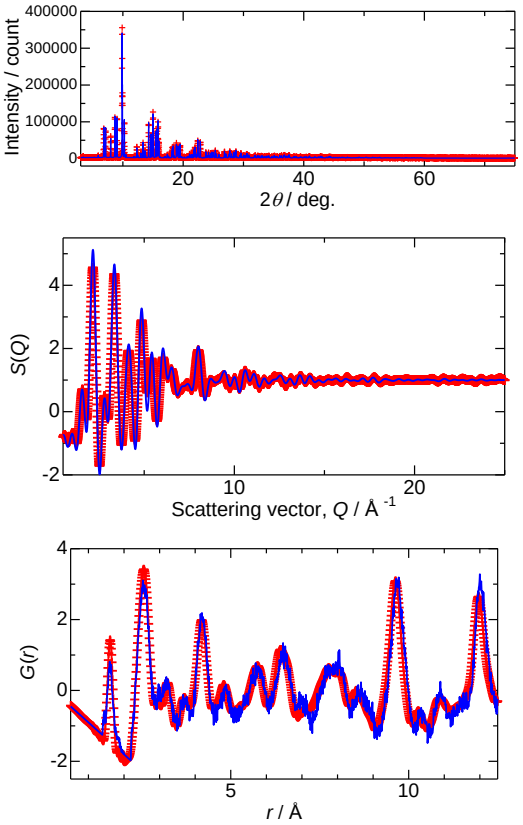


Fig. 1 (a) X-ray Bragg reflections, (b) X-ray $S(Q)$, and (c) neutron $G_{PDF}(r)$ of $La_{9.33}Si_6O_{26}$. The red marks and the blue solid lines represent the experimental data and the simulated pattern by the RMC modelling, respectively.

参考文献

(1) N. Kitamura, J. Akola, S. Kohara, K. Fujimoto, Y. Idemoto, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 18846-18852 (2014).

H　会　場

第　3　日

3H02-3H30

3H02

逆モンテカルロ法による $La_2NiO_{4+\delta}$ 系混合伝導体の欠陥構造解析

○溝口　泰紀，北村　尚斗，石田　直哉，井手本　康（東京理科大学）

Defect structure analysis of $La_2NiO_{4+\delta}$ – based mixed ionic-electronic conductor with reverse Monte Carlo modeling

Y. Mizoguchi, N. Kitamura, N. Ishida, Y. Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

固体酸化物型燃料電池が次世代のエネルギーデバイスとして注目を集めており、その低温作動化への期待から、優れた酸化物イオン伝導性を持つ K_2NiF_4 型構造のイオン-電子混合伝導体が空気極材料として注目されている。K_2NiF_4 型構造を持つ $La_2NiO_{4+\delta}$ は過剰酸素が結晶内に入ることで格子間酸素と正孔が生じ、優れた酸化物イオン伝導性を示すことが知られている [1]。しかし Rietveld 法などの通常の結晶構造解析では、格子欠陥周辺の局所構造を表現できないため、格子間酸素周辺の局所構造や置換効果については未解明な点も多い。そこで本研究では中性子および放射光 X 線回折、全散乱測定より得られたデータを用いて逆モンテカルロ(RMC)シミュレーションによる構造解析を行ない、$La_2(Ni,Cu)O_{4+\delta}$ の格子間酸素周辺の局所構造、Cu の置換効果を検討することを目的した。

２．実験

$La_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$（x=0, 0.2, 0.4）はクエン酸法 [2]により合成した。合成した試料は粉末 X 線回折により相の同定を行い、ICP 発光分光分析により金属元素の組成を確認した。また、電極特性を評価するため固体電解質表面に $La_2(Ni,Cu)O_{4+\delta}$ の多孔質電極を焼き付けた対称セルを用いて交流インピーダンス法により電極抵抗を測定した。構造解析については、まず粉末中性子回折測定（iMATERIA, J-PARC）より得られたデータを用いて、Rietveld 解析（Z-Rietveld）および MEM（Z-MEM）により結晶構造、原子核密度分布の解析を行なった。次に、中性子全散乱測定（NOVA, J-PARC）、放射光 X 線全散乱測定（BL04B2, SPring-8）を行ない、これら全散乱測定の結果と中性子回折測定の回折パターンを用いて RMC シミュレーション（RMCProfile）による構造解析を行なった。

３．結果および考察

XRD の結果より、クエン酸法により合成した試料はいずれも $La_2NiO_{4+\delta}$ と同じ正方晶の層状ペロブスカイト型構造として帰属でき、単一相が得られたことが確認できた。また ICP による組成分析から、金属イオンの組成は仕込み値通りに制御されていることを確認した。次に、交流インピーダンス測定より、Cu 置換に伴い分極抵抗が減少する結果が得られた。この Cu 置換の影響について酸化物イオン伝導性の観点から検討するために、$La_2(Ni,Cu)O_{4+\delta}$ の構造解析を行なった。まず、$La_2(Ni,Cu)O_{4+\delta}$ の詳細な結晶構造を求めるため、中性子回折測定より得られたデータを用いて Rietveld 解析を行った。全ての試料で空間群を *Fmmm* とし、格子間酸素が岩塩層に存在すると仮定することで、良好なフィッティングが得られた。また、Rietveld 解析の結果から、MEM を用いて原子核密度分布の解析を行なった。これらの結果から、他の K_2NiF_4 型混合伝導体と同様に [3]、岩塩層内における O2 サイト-格子間酸素サイト間の酸化物イオンの拡散経路が示唆された。次に $La_2(Ni,Cu)O_{4+\delta}$ の格子欠陥の構造を検討するため、RMC による構造解析を行なった。まず、Rietveld 解析の結果を基に単位格子を拡張した仮の構造モデルを作製し、これを基に RMC シミュレーションにより実測データを満たす構造モデルを求めた。RMC の結果の一例として、$La_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}O_{4+\delta}$ の中性子全散乱測定の結果に対するフィッティングを Fig.1 に示す。また解析後の構造モデルからは、Ni と Cu の配位環境の違いが見られたため、これらの結果を用いて、酸化物イオンの伝導機構、および Cu の置換効果について検討した。

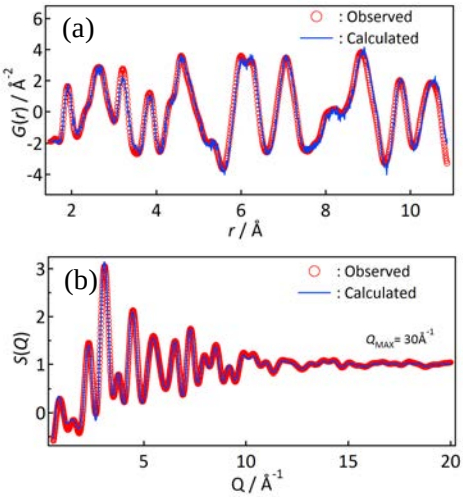


Fig. 1 Fitted (a) reduced pair distribution function $G(r)$ and (b) total scattering structure factor $S(Q)$ obtained by neutron total scattering for $La_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}O_{4+\delta}$.

1) J.M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin, M. Pouchard, *Solid State Ionics*, **167**, 341(2004).
2) A. Aguadero, J. A. Alonso, M. J. Escudero, L. Daza, *Solid State Ionics*, **179**, 393 (2008).
3) M. Yashima, H. Yamada, N. Sirikanda, T. Ishihara, *Chemistry of Materials*, **24**, 4100 (2012).

3H03

中性子・放射光 X 線を用いた $Sr_{2-x}Na_xMgSi_2O_{7-\delta}$ 系酸化物イオン伝導体の平均・局所構造解析

○宇野　弘樹[1]，北村　尚斗[1]，石田　直哉[1]，井手本　康[1]（東理大[1]）

Average and local structure analysis of $Sr_{2-x}Na_xMgSi_2O_{7-\delta}$-based oxide ion conductor using neutron and synchrotron radiation X-ray

Hiroki Uno[1], Naoto Kitamura[1], Naoya Ishida[1], Yasushi Idemoto[1] (Tokyo Univ. of Science.[1])

１．目的

現在、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の電解質には、酸化物イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニアが主に用いられている。しかし、作動温度が高温(800℃以上)であることや、それに伴い高価な部品材料を使用する必要があること等が問題点として挙げられ、低温作動化に向けた代替材料の探索が精力的に行われている。そこで本研究では電解質材料として、中温域で高酸化物イオン伝導性を示し、レアメタルフリーの $Sr_{2-x}Na_xMgSi_2O_{7-\delta}$ に着目し[1]、その物質の平均・局所構造について検討することを目的として放射光 X 線・中性子を用いた回折または全散乱測定を行った。また、イオン伝導機構に関する知見を得るため、酸化物イオンの挙動を第一原理分子動力学計算で検討した。

２．実験

$Sr_{2-x}Na_xMgSi_2O_{7-\delta}$ (x=0 , 0.1 , 0.2 , 0.3 , 0.35 , 0.4)の合成は固相法で行った[1]。出発原料として $SrCO_3$、MgO、SiO_2、Na_2CO_3 を用いた。これらの原料を所定比にて湿式混合し、仮焼(700～1000℃ , Air , 12 h)した。得られた試料を粉砕し、混合後にペレット成型(40MPa , 2 min)を行い、本焼(800～1300℃ , Air , 12 h)することで目的の試料を得た。これらの試料について粉末 X 線回折測定にて相の同定を行い、ICP および原子吸光によって金属組成を測定した。表面及び断面形態を SEM により観察し、アルキメデス法にて相対密度を測定することで焼結性を確認した。その後、各試料の導電率を交流インピーダンス法(測定温度 ： 300～800℃)にて測定した。また、放射光 X 線(BL02B2, SPring-8)および中性子(Super HRPD, J-PARC)を用いて回折パターンを測定し、Rietveld 解析(Z-Code , Rietan-FP)により平均構造解析を行った。また、最大エントロピー法(Z-MEM , Dysnomia)により原子核密度および電子密度分布の検討を行った。その後、Rietveld 解析によって得た結晶モデルを用いて第一原理計算(CP2K)による構造最適化を行うとともに、第一原理分子動力学計算(CP2K)より酸化イオンの挙動を検討した。また、計算より求めたモデルを用いて全散乱データ(BL04B2, SPring-8)を用いた局所構造解析を行った。

３．結果および考察

$Sr_{2-x}Na_xMgSi_2O_{7-\delta}$ (x=0～0.4)の粉末 X 線回折パターンより、得られた試料の主相は正方晶のメリライト型構造(空間群 $P\text{-}42_1m$）に帰属できた。また、x=0.4 の時、不純物が見られたことから x=0.35 付近が Na の固溶限界だと考えられる。SEM による断面形態観察とアルキメデス法による相対密度の測定より、相対密度は 92%以上であり、導電率を測定するのに十分な密度の試料が得られたことが分かった。平均構造について検討するために放射光 X 線・中性子回折データを Rietveld 法により解析した。その結果、x=0.3 の Na 置換体は全ての Na が Sr 置換していると仮定することで R_{wp}=5.73%, S=1.59 となり、実測の回折パターンと計算値が良好なフィッティングを示した。その後、得られた結晶構造モデルを用いて第一原理計算により最も安定な原子配列について検討し、さらにこの物質における酸化物イオンの挙動を明らかにするため、第一原理分子動力学計算を行った。これらの結果より、酸素空孔は Mg 周辺で生成して 3 配位を形成し(Fig. 1)、この酸素空孔を介してイオン伝導性を発現していることが分かった。このような理論計算の結果を実験的観点から検証するため、計算で求めた原子配列を初期構造として放射光 X 線全散乱パターンを用いた局所構造解析を行った。

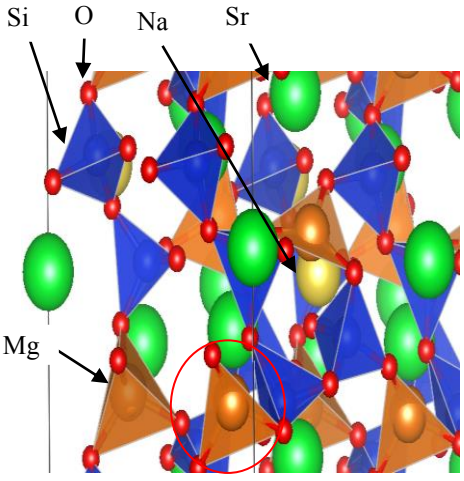


Fig.1 Structure after calaculation

参考文献

1) C. Tealdi, G. Chiodelli, S. Pin, L. Malavasi and G. Flor, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 907–910 (2014).

3H04

混合伝導性ペロブスカイト型酸化物におけるカチオン不定比が酸素不定比に及ぼす影響

○岡本悠佑[1]，桑原彰秀[2]，中村崇司[1]，川田達也[1]，雨澤浩史[1]
（東北大[1]，JFCC[2]）

Influence of cation nonstoichiometry to oxygen nonstoichiometry in mixed ionic and electronic conducting perovskite oxides

Yusuke Okamoto,[1] Akihide Kuwabara,[2] Takashi Nakamura, [1] Tatsuya Kawada,[1]and Koji Amezawa[1]
(Tohoku Univ.,[1] JFCC, [2])

１．目的

ペロブスカイト型酸化物に代表される複合酸化物の中には，顕著な酸素不定比性を示し，それに伴いイオン伝導性やイオン - 電子混合伝導性などの特異な材料物性を発現するものが存在する．そのため，複合酸化物の酸素不定比性に関する研究は広く行われてきた．一方，複合酸化物のカチオン不定比が材料物性に及ぼす影響についてはこれまであまり議論がなされていない．複数種のカチオンが含まれる複合酸化物では，温度および酸素分圧が規定されても，自由度が 1 以上残るため，酸化物の状態は規定されない．このことは，同じ相状態であっても，僅かなカチオン組成の変化によって酸素不定比や電子状態が大きく異なる可能性のあることを示唆している．以上を踏まえ，本研究では，複合酸化物におけるカチオン不定比の変化が酸素不定比や結晶構造，ひいては材料物性に与える影響を理解することを目的とした．具体的には，A, B サイトが一種類のみのカチオンからなり，かつ，検出が比較的容易な酸素不定比性を示すペロブスカイト型酸化物 $SrFeO_{3-\delta}$をモデル複合酸化物とし，カチオンの組成比を連続的に変化させた $Sr_AFe_BO_{3-\delta}$を作製し，同材料の酸素不定比，結晶構造を評価した．

２．実験

異なるカチオン組成比（A/B = 0.9～1.1）をもつ $Sr_AFe_BO_{3-\delta}$をペッチーニ法により作製した．得られた試料の相状態は X 線回折（XRD）測定により同定した．酸素不定比量は，温度 873～1037 K において，酸素分圧 10^{-4}～1 bar では高温微重量天秤測定により，酸素分圧 10^{-5} ~ 10^{-20} bar ではクーロン滴定により，それぞれ温度，酸素分圧に対して評価した．また，高温雰囲気制御の XRD 測定を行い，同酸化物の結晶構造を同じく温度，酸素分圧に対して評価した．

３．結果および考察

空気中で焼成された試料では，すべてのカチオン組成比に対し，ペロブスカイト相が主相として得られた．Sr が 1 mol%以上過剰な試料では $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$が，Fe が 3 mol%以上過剰な試料では Fe_2O_3が不純物相として僅かに観測された．組成比が A/B = 0.97, 1.03 の $Sr_AFe_BO_{3-\delta}$について酸素不定比の測定を行った．上述の通り，これらの試料ではともに不純物が見られたが，二相共存状態の三元系酸化物であるため主相の状態が規定できること，かつ，含まれる不純物量が非常に少量であるため観測された酸素不定比量は主相のものとみなせることから，この組成の試料を測定に用いた．結果を Fig. 1 に示す．ここで，酸素不定比の絶対値は，$SrFeO_{3-\delta}$が低酸素分圧下でブラウンミレライト構造に相転移し，酸素量 2.5 のプラトーを示すことを仮定し，決定した．Sr 過剰の試料における酸素不定比は，水崎等[1]が報告している“定比”の $SrFeO_{3-\delta}$の結果とよく一致した．一方，Fe 過剰の試料では，Sr 過剰の試料よりも少ない酸素量を持つことがわかった．この結果は，カチオン組成のわずかな違いにより，$SrFeO_{3-\delta}$の酸素不定比性が大きく変化することを示している．さらに，低酸素分圧域において，Sr 過剰の試料では特定の酸素分圧で急激な酸素量の減少が観測されたのに対し，Fe 過剰の試料では酸素分圧の低下とともに，緩やかに酸素量が減少した．Sr 過剰の試料で見られた急激な酸素量の減少はペロブスカイト構造からブラウンミレライト構造への相転移によると考えられるが，Fig. 1 で示した結果は，カチオン組成のわずかな違いが $SrFeO_{3-\delta}$の相転移挙動にも影響を及ぼすことを示している．

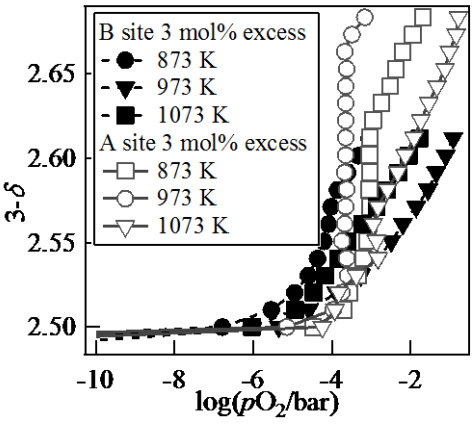


Fig. 1 Oxygen nonstoichiometry of $Sr_AFe_BO_{3-\delta}$ (A/B = 0.97 and 1.03) as a function of $p(O_2)$.

(1) J. Mizusaki, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **99**, 166 (1992).

3H05

スカンジア安定化ジルコニア系酸化物の同位体酸素交換法による物性評価

○酒井孝明，兵頭潤次，大串雅子，猪石篤，伊田進太郎，石原達己 (九州大学)

Evaluation of Self-diffusion Coefficient and Surface Exchange Coefficient of Sc_2O_3 stabilized ZrO_2 by Oxygen Isotope exchange method

Takaaki Sakai, Junji Hyodo, Masako Ogushi, Atsushi Inoishi, Shintaro Ida, Tatsumi Ishihara (Kyushu University)

１．目的

近年、環境保護の観点より環境負荷の少ない水素エネルギー社会が望まれている。本社会は水素をエネルギー貯蔵媒体とし、必要に応じて燃料電池などによって電力に変換することで成り立っている。燃料電池としては高効率な固体酸化物形燃料電池(SOFCs)が有力視されており、その電解質にはイットリア安定化ジルコニア(YSZ)やスカンジア安定化ジルコニア(ScSZ)などのジルコニア系酸化物の使用が見込まれている。特にイオン伝導率の高い ScSZ が注目されている。本講演では ScSZ 系酸化物においていまだ不明であった拡散係数や表面交換反応係数に関して、同位体酸素交換にて評価を行ったためその詳細について報告する。

２．実験

10mol%Sc_2O_3-ZrO_2 (10ScSZ)，6mol%Sc_2O_3-ZrO_2 (6ScSZ)，10mol%Sc_2O_3/1mol%CeO_2-ZrO_2 (10Sc1CeSZ)は市販の試薬(第一稀元素社製)を用いた。これらの試薬をペレット型に成型し、300 MPa で静水圧プレス後、空気中にて 1500℃ で 10 時間焼成して緻密な焼結体にした。各焼結体の同位体交換面はダイヤモンドペースト(粒系:15～0.25μm)にて鏡面研磨仕上げした。その後、それぞれの焼結体は任意の温度にて約 150 torr の酸素中で同位体交換時間の 10 倍以上アニールを行い、その後目的の温度において、約 150torr の $^{18}O_2$に任意の時間さらし同位体交換反応を行った。^{18}O の拡散プロファイルを二次イオン質量分析装置(Ion Mircroprobe Model 4100, Atomika)にて分析を行い、プロファイルを拡散方程式でフィッティングすることで自己拡散係数(D^*)と表面交換反応係数(k^*)を算出した。

３．結果および考察

Fig. 1 に ScSZ における酸化物イオンの自己拡散係数を示す。また、Kilner らによって報告された 9mol%Sc_2O_3/2mol%Y_2O_3-ZrO_2 (YScSZ)の自己拡散係数も示す。Fig. 1 より 650℃ 以上におけるそれぞれの同位体拡散係数は、Kilner らによって報告された YScSZ のものとほぼ同じ値を示したことが分かる。また、同位体拡散係数は 650℃ 以上において 10Sc1CeSZ と 10ScSZ が 6ScSZ よりも高い値を示し、導電率測定の結果と一致するものであった。また 10ScSZ のみ 600℃ 以下で急激な同位体拡散係数の低下がみられたが、これは相転移によるものであり、その結果も報告された挙動と一致する(2)。また、Fig. 2 にそれぞれの表面交換反応係数を示す。Fig. 2 より 650℃ 以上において表面交換反応係数が 2×10^{-7} cm^{-1} s^{-1} 以上と YSZ の報告値と比較して高い値を示すことが分かった。

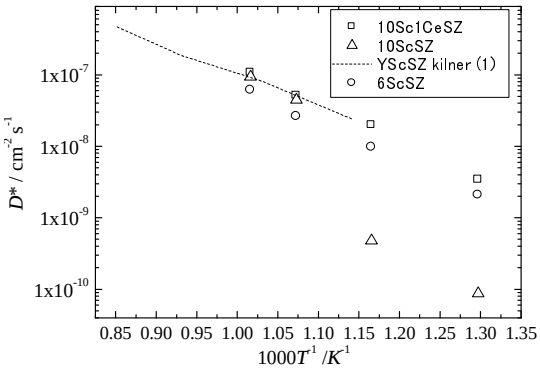


Fig. 1 ^{18}O diffusion coefficient of Sc_2O_3 stabilized ZrO_2

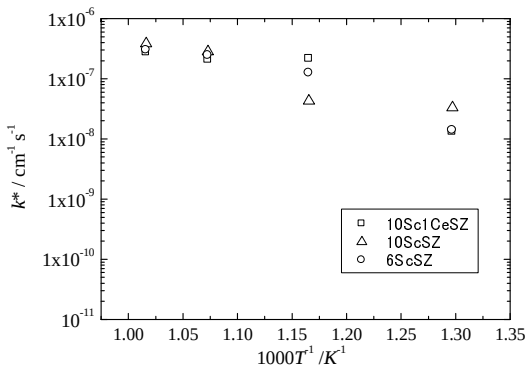


Fig. 2 Surface exchange coefficient of Sc_2O_3 stabilized ZrO_2

(1)E.S. Raj, J.A. Kilner et al., Solid State Ionics 180 (2009) 952-955
(2)Y. Mizutani et al., Solid State Ionics, 72(1991) 271

3H06

$LnFeO_3$ (Ln：ランタノイド)の組成制御による導電設計

○丹羽 栄貴(RA, e-niwa@phys.chs.nihon-u.ac.jp)[1], 佐藤 翼[1], 渡辺 裕貴[1],豊田 裕一郎[1], 畠山 義清[1], 十代 健[1], 小豆川 勝見[2], 松尾 基之[2], 橋本 拓也[1]
（日本大学[1], 東京大学[2]）

The Design of the Electrical Conduction Property by the Compositional Control of $LnFeO_3$ (Ln; Lanthanoid ion)
Eiki Niwa,[1] Tsubasa Sato,[1] Yuhki Watanabe,[1] Yuhichiro Toyota,[1] Yoshikiyo Hatakeyama,[1] Ken Judai,[1] Katsumi Shozugawa,[2] Motoyuki Matsuo,[2] and Takuya Hashimoto[1] (Nihon Univ.[1], The Univ. of Tokyo[2])

１．目的

ペロブスカイト構造を持つ $LnFeO_3$ (Ln；ランタノイド)は、高い電気伝導率と熱力学的安定性を持つため、様々な電気化学デバイスとしての応用が期待されている。このようなデバイスでは、Ln イオンとして La イオンが広く使用されている。これは、原料である La_2O_3 が他のランタノイド酸化物に比べ安価であるためであることが主な要因として考えられるが、他のランタノイドイオンを置換したものが電気伝導性や触媒活性に優れている可能性がある。本研究では、ペロブスカイト酸化物 $LnFeO_3$ の Ln-site を La イオンの他に Pr, Nd, Sm イオンにした物質について電気伝導性を中心とした物性評価を行い、Ln イオンによる違いを検討した。

２．実験

$LnFeO_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm)は Pechini 法を用いて作製した。得られた前駆体を空気中で 750℃、24 時間仮焼し、プレス成型後 1000℃で 10 時間焼結させた。単相か否かは X 線回折測定を用いて確認した。また、得られた回折パターンから格子定数とモル体積を見積もった。電気伝導率は Pt ペーストを電極とする直流四端子法で、空気中 300℃から 800℃の間で測定した。また、メスバウアー分光測定や紫外・可視光拡散反射測定を用いて、$LnFeO_3$ の化学状態や電子構造を解析した。

３．結果および考察

Fig. 1 にメスバウアー分光スペクトルから算出したアイソマーシフト δ と内部磁場 H_i を示す。横軸はペロブスカイト型結晶の対称性の因子であるトレランスファクターt をイオン半径から見積もりプロットした。B-site が Fe イオンの場合には、Ln-site のイオン半径が大きいほど、t が 1 に近く対称性の高い構造を持つことが分かった。Fe イオンの価数に対応する δ は、どの試料でも差はなく、外因的なキャリア密度は Ln イオンに依存せず、また、結晶の対称性が高いほど H_i つまりスピン間相互作用が強いことが分かった。Fig. 2 に $LnFeO_3$ のホッピング導電のアレニウスプロットを示す。全ての試料で線形関係が得られていることから導電特性は、ホッピング導電機構で説明可能であった。また、対称性が高いほど導電率が高く、E_a が低いことが分かった。対称性が高いほど、スピン間相互作用が高いことは、導電には一見不利であるが、実際には E_a は低いことから、スピン間相互作用より FeO_6 八面体連結形式の対称性に伴う軌道の重なりの大きさが易動度を決めていると考えられる。

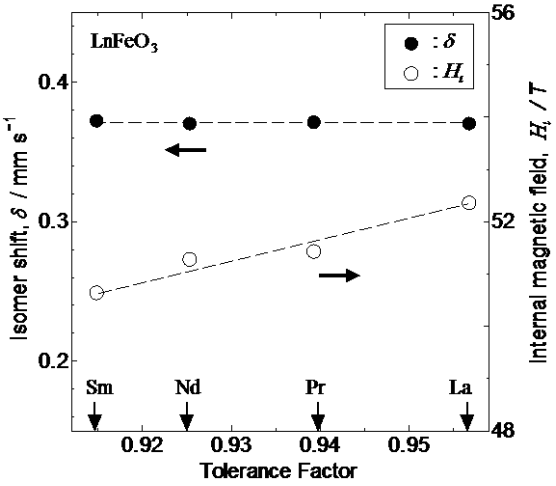


Fig. 1 Dependence of isomer shift, δ and internal magnetic field, H_i on tolerance factor of $LnFeO_3$ estimated from Mössbauer spectra.

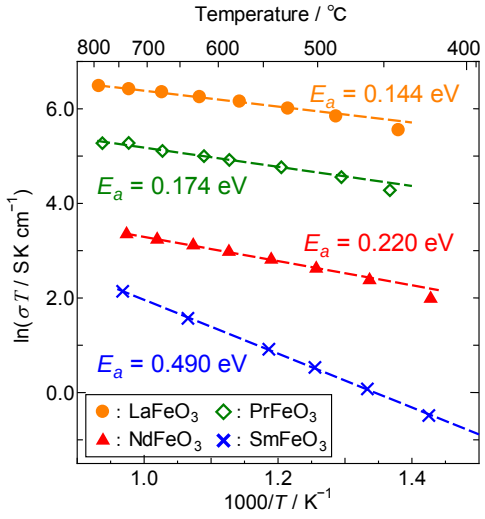


Fig. 2 Arrhenius plot of electrical conductivity of $LnFeO_3$ and activation energy for hopping conduction, E_a of each oxide.

3H07

$PrNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$の単相試料合成と結晶構造・導電特性

○倉田和宏，豊田裕一郎，佐藤翼，丹羽栄貴，橋本拓也（日本大学）

Synthesis of Single-Phase and Analysis of Crystal Structure and Conduction Properties of $PrNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$

Kazuhiro Kurata, Yuhichiroh Toyota, Tsubasa Sato, Eiki Niwa, Takuya Hashimoto (Nihon Univ.)

１．目的

$LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$は Sr フリーの新規 SOFC カソード材料として注目されている。電気伝導特性の低いペロブスカイト構造の $LaFeO_{3-\delta}$ の Fe-site に Ni を固溶させるとホール濃度が上がり導電率が向上するが、過剰に Ni を置換すると高温安定性や焼結特性が低下するため、$LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$がカソード材料として最適であるといわれている。La サイトを他のランタノイドにしたペロブスカイト酸化物も報告されているが、そのカソード材料としての特性は報告されていない。本研究では、$LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$の La を Pr に代えた場合の結晶構造および導電特性について調査した。La は価数が 3+で安定なのに対して、Pr は 3+と 4+の混合価数がとれるため、導電特性・カソード特性が変化する可能性があること、$Pr_2NiO_{4+\delta}$ が $La_2NiO_{4+\delta}$ より過剰酸素が多く、優れたカソード特性を持つ可能性があること、PrO_2 を電極に加えるとカソード特性が変化することが報告されていることから $PrNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ では $LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ と異なる機能、望ましくは優れた機能が得られることを期待した。

２．実験方法

$PrNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ は低温で均質試料の合成が可能な Pechini 法により作製した。各カチオンの溶液を混合し、エチレングリコールとクエン酸を混合して、約 450℃で熱処理して得られた前駆体を 750℃で 24 時間、空気中で仮焼きした後、1000℃で 10 時間、空気中で本焼き、その後 900℃、空気中で 12 時間追焼きした。結晶構造の同定及び格子定数の算出にはX線回析測定(XRD)を用いた。また、プレス成型したものを 1000℃で 10 時間焼結して作製した試料について、空気中 300℃から 800℃まで 50℃おきに導電率を直流四端子法で測定した。さらに焼結体を用いて、$PrNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($0.4 \leqq x \leqq 1.0$) の線熱膨張挙動を測定し、Ni 固溶量による熱膨張係数の変化および電解質材料の熱膨張挙動との比較を行った。

３．結果と考察

Fig. 1 に $PrNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($0.4 \leqq x \leqq 1.0$) の XRD パターンを示す。x=1.0 は 33° 付近に $Pr_4Fe_3O_{10}$ のピークが僅かに認められたが、その量は微量であった。$0.5 \leqq x \leqq 0.9$ は斜方晶 *Pbnm* (No. 62) で全てのピークに指数付けが可能であり、単相が合成できた。また、Ni 固溶量が増加すると格子定数の値が単調減少、Ni の Fe-site への固溶が確認された。x=0.4 では一部のピークの分裂が消滅し、格子定数 a と b の値が同じ値を示したことから、結晶構造が正方晶に変化したことが推定された。

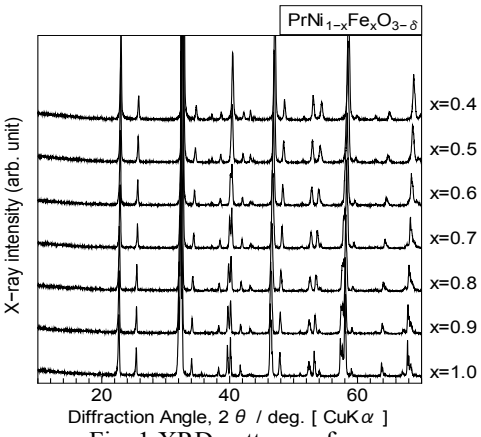


Fig. 1 XRD patterns of $PrNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($0.4 \leqq x \leqq 1.0$)

Fig. 2 に $PrNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($0.5 \leqq x \leqq 1.0$) の空気中での導電率の温度依存性をホッピング伝導のアレニウスプロットで示す。どの試料も温度上昇に伴い導電率が増加すること、特に Ni を固溶した試料では直線的に増加しホッピング伝導モデルが適用できることが判った。また Ni 固溶量が増加するにつれて導電率が増加すること、ホッピング導電の活性化エネルギーが減少することが確認できた。これは、Ni を固溶することによって Ni イオンと Fe イオンの間で電子のホッピングの確率が増加し、移動度が向上したためと考えられる。また $PrNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ の導電率は $LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ より低かった。これはホール濃度が Pr の価数変化により低下したことや構造対称性の低下により Ni と Fe の軌道の重なりが減少したことが原因として考えられるが詳細は検討中である。

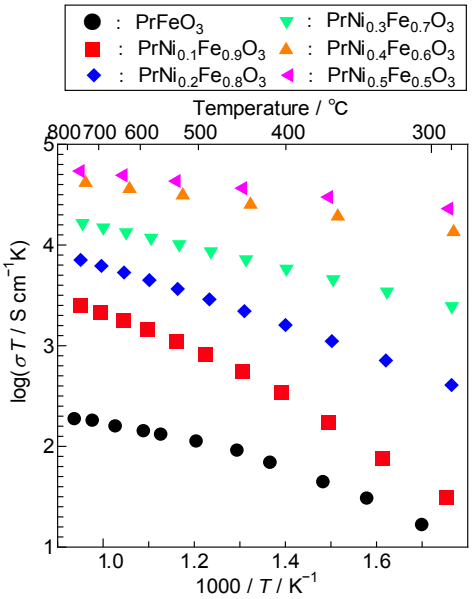


Fig. 2 Electrical conductivity of $PrNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($0.5 \leqq x \leqq 1.0$)

3H08

3 価ランタノイドドープ CeO_2 単結晶の Raman スペクトルに関する考察

○原　将之[1]，三好　正悟[1]，土屋　敬志[2]，山口　周[1]（東京大[1]，NIMS[2]）

Consideration on Raman spectra of single-crystal CeO_2 doped with Lanthanoid

Masashi Hara,[1] Shogo Miyoshi,[1] Takashi Tsuchiya[2], and Shu Yamaguchi[1] (Univ. Tokyo,[1] NIMS.[2])

1．目的

金属酸化物系の固体電解質は高温における内部のイオン伝導性を利用する事により，特定のイオン種による選択的な化学反応を用いた電気化学デバイスに利用されている．CeO_2 は幅広い温度領域において安定して蛍石型構造を保ち，酸素空孔の移動度が高く，アクセプタとなるカチオンの導入により酸素空孔濃度制御が容易である．

CeO_2 系酸化物の Raman スペクトルにおいては，F_{2g} ピークの他，カチオン置換や酸素空孔生成に伴いピークが現れることが知られている．これを利用し，in-situ 測定において Raman 分光法により酸素空孔濃度変化を追跡することも行われているが，これらのピークの起源は十分に解明されていない．本講演では，アクセプタをドープした CeO_2 の単結晶および多結晶について Raman 分光測定を行った結果を報告する．

2．実験

多結晶試料は $Ce(NO_3)_3$ および $RE(NO_3)_3$(RE=La,Nd,Gd,Yb)を出発物質として，クエン酸法により合成した酸化物粉末を 1873K で 10 時間焼成して作製した．単結晶試料は浮遊溶融帯法により作製した．試料の表面を研磨し RT,473,673,873 および 1073K において 1atm の 10%O_2-Ar 雰囲気で波長 532nm のレーザー光を用い Raman スペクトルを測定した．

3．結果および考察

CeO_2 およびドープ CeO_2 のいずれのスペクトルにおいても 468cm^{-1} 付近に格子振動由来の F_{2g} ピークが観察された．図 1 に RT における Raman 測定で得られた各組成における F_{2g} ピーク位置を，ドーパントのイオン半径[1]とあわせて示す．ドーパントのイオン半径は La>Nd>Gd>Yb であり，ドーパントイオン半径が大きいほど F_{2g} ピークは短波長側へ現れ，これは格子定数の変化に対応している．なおイオン半径は Yb>Ce であるが，Yb^{3+} のドープ量増加ともに格子定数は減少し，これに対応して F_{2g} ピークは長波長側にシフトした．また，F_{2g} の Raman シフトの温度依存性も格子定数変化と整合する．

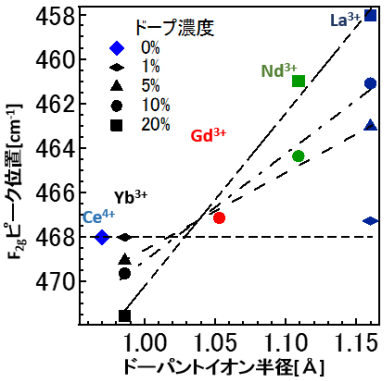


図1. Ce系単結晶のF_{2g} Ramanシフトとドーパントイオン半径の関係

ドープ CeO_2 においては図 2 に示すように Ⓐ-Ⓓに新たなピークが現れた．先行研究によれば Ⓑピークはドーパントカチオンとホストカチオンのイオン半径差による格子歪み，Ⓓピークは 3 価カチオンで Ce^{4+} を置換した事で導入された酸素空孔に由来するとされている[2]．Ⓑピークは，Nd, Gd および Yb ドープ CeO_2 においては 1 本のブロードなピークであったが，La ドープ CeO_2 においてⒶ-Ⓒと複数に分裂して観測された．なお，これらのピーク強度はドープ濃度と共にブロード化しつつ増大した．La^{3+} は 4 種のドーパントの中でイオン半径が最も大きく，Ⓑピークの分裂はドーパントイオン半径とホストカチオンとのイオン半径の違いが大きい事に由来すると考えられる．La1%ドープ CeO_2 の単結晶と多結晶体における Raman スペクトルを図 3 に示す．La1%ドープ CeO_2 の単結晶においてⒶ-Ⓓの 4 本に分裂したピークが観察されたが，多結晶体においてはそのうち 1 本しか観察されなかった．Ⓐ-Ⓓのピーク分裂は La ドープ濃度の低い単結晶において強く観察された事から，La 周辺の局所的な非対称性に由来すると推測している．低ドープにおいてはこの構造は孤立するために明瞭に観察されるが，高ドープではより欠陥の相互作用のためにブロード化すると推定される．

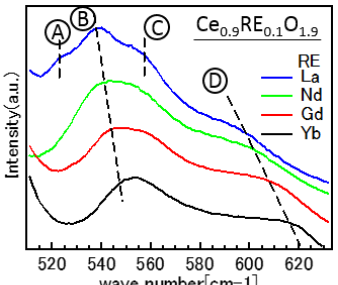


図2. $Ce_{0.9}RE_{0.1}O_{1.95}$単結晶のRamanスペクトル

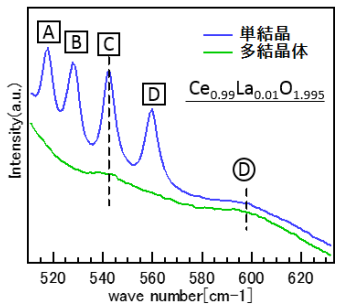


図3. La1%ドープCeO_2の単結晶・多結晶体のRamanスペクトル

Ⓓの酸素空孔由来のピーク形状はドーパント種によらず同様に観察されることから，酸素空孔周辺の構造は複数のドーパントの種類によらず類似した構造であることが示唆される．

(1) R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32(5), 751 (1976).
(2) Lan Li et. al. *Journal of Physical Chemistry A.* 115(27), 7972 (2011).

特 3H09

ペロブスカイト型酸化物の物理と化学

○水崎純一郎（東北大名誉教授）

Physics and Chemistry of Perovskite-type Oxides

Junichiro Mizusaki (Prof. Emeritus of Tohoku Univ. Atelier Mizusaki)

１．ペロブスカイト構造の特徴

Fig. 1 は $LaMnO_3$ のイオン半径比を用いて描いた立方晶ペロブスカイト型 ABO_3 の構造である．体積の大部分を酸素が占め，大きな酸素イオンの隙間に小さな陽イオンがいるという酸化物に共通な特徴が見て取れる．

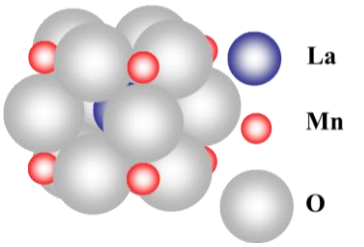


Fig. 1. Schematic drawing of $LaMnO_3$ in the cubic perovskite-type structure with real ratio in ionic radii.

周知のように A サイトを体心に置くと，酸素が各辺の中央に，頂点に B サイトが来る．それぞれのイオンが密に接するようなイオン半径比のとき，A, B, O のイオン半径を r_A, r_B, r_O で表せば，格子定数 a は $2(r_B+r_O)$，面の対角線の長さ $2^{1/2}a$ は $2(r_A+r_O)$になる．ペロブスカイト構造の安定性を占う Tolerance factor, t,は $t = (r_A+r_O)/\{2^{1/2}(r_B+r_O)\}$で与えられ，概ね t = 0.9~1.1 程度では立方晶が安定になる．t = 0.75~0.9 程度では斜方晶，正方晶，菱面体晶などに歪む．ここで，t の計算に用いられる r_A や r_B の値は平均値である．ペロブスカイト構造の中には様々な欠陥があり，イオンが無い空格子点，A サイトと B サイトのイオンが入れ替わったアンチサイト欠陥，B サイトイオンの価数が複数存在する場合などがある．しかし，結晶全体で A サイト, B サイト，O サイトそれぞれの平均イオン半径が t を満たしていれば，ペロブスカイト構造は安定である．

A イオンは各辺中央にある 12 の酸素イオンに囲まれ，イオン性が強い．一方，B イオンは 6 つの酸素イオンと配位し，B-O-B の 3 次元ネットワーク，あるいは頂点酸素を共有している BO_6 正 8 面体のネットワークを形成している．酸素を介した B イオン間に超交換相互作用の発現などもある共有性の強い結合である．BO_3 を酸素酸基と見なすチタン酸バリウム $BaTiO_3$，アルミン酸ランタン $LaAlO_3$ 等の表現が生まれる由縁である．

A, B が典型元素である場合，最高被占位準位は酸素 2p 軌道を主成分とする結合軌道である．遷移元素が含まれる場合，その内殻準位が最高被占位準位になる．共有性の強い B サイトが遷移金属のときペロブスカイト型酸化物が興味ある性質を示す由来である．ペロブスカイト型を基本とした層状化合物，固溶体，超格子構造など，多様な類似構造が存在することも周知の通りである．

２．ペロブスカイト型酸化物の不定比組成と電子物性を結ぶ格子体積と歪みの変化および電子構造変化

雰囲気の酸素分圧変化や温度変化による酸素不定比組成の変化と欠陥濃度変化の関係は，欠陥平衡論で議論され，微少な不定比組成や欠陥濃度のときは理想溶液的取扱いで綺麗な説明が行われてきた．ペロブスカイト型酸化物では価数が変化しない $LaAlO_3$ 系，$SrZrO_3$ 系などがその例に当たる．$YBa_2Cu_3O_{7-d}$, $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-d}$ 等，大きな不定比組成を示す材料では，欠陥平衡関係が理想溶液的振る舞いから大きくずれる．大多数の研究者はそのずれを複合欠陥などで説明しようとする．演者等は，組成変化が結晶の格子エネルギー自体を変化させる可能性を示唆し，複合欠陥モデルを排し欠陥を正則溶液的な溶質としてとらえるモデルを従来から提案していた [1,2]．近年，高温その場計測で結晶構造・格子定数と温度雰囲気の関係を定める研究が急速に進み，大きな不定比的組成変化に伴って構成イオンの価数の変化が生じ，それによって格子定数が大きく変わること，この電荷と格子の変化が共に物性変化に密接であること等が次第に明らかになってきている [3,4]．

３．不定比組成と機械的性質，今後の展開

不定比組成による空孔の増加は，強度変化だけでなく化学拡散も促進する．そのため，高温雰囲気中では巨視的なクリープ現象や反りなどの他，例えば接触物との間の局所的な熱の出入りや局所的応力場により，化学拡散を伴う凹凸発生，局所的組成変動などが起こる．また，不定比的な組成変化に伴うヤング率の変化など，材料の機械特性が大きく変化することが充分考えられる．欠陥化学の熱的機械的性質への展開は，今後，多数の多様な固体科学者の参入が期待される大きな new frontier であると考えられる．

(1) J. Mizusaki et al., Solid State Ionics , **12**, 119-124 (1984). (2) J. Mizusaki, Solid State Ionics, **52**, 79-91 (1992).
(3) J. Mizusaki et al., J. Am. Ceram. Soc., **78,** 1781-1786 (1995).
(4) M. Kuhn et al., Solid State Ionics **195,** 7‑15 (2011)

3H17

混合導電体を用いた酸素分離膜における $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ 酸素放出層の検討

○三谷　康人，達城　裕樹，湯浅　雅賀，島ノ江　憲剛（九大院総理工）

Study of Oxygen Desorption Layer Using $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ on the Mixed Conducting Oxygen Permeable Membrane

Yasuhito Mitani, Hiroki Tatsushiro, Masayoshi Yuasa, and Kengou Shimanoe (Kyushu Univ.)

１．目的

混合導電体膜は、酸素の分圧差のみを駆動力とした酸素分離が可能であり、省エネルギー型酸素分離膜として期待されている。我々はこれまで Co を含まない Ba-Fe 系ペロブスカイト型酸化物に着目し、比較的高い酸素透過能を示すこと [1]、酸素分離膜の酸素放出側表面の反応が酸素透過能を支配すること [2]、を報告している。もし、$Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$ (BLF)膜の酸素放出側表面に酸素放出特性の高い多孔質層を接合できれば、高い酸素透過能が得られると期待される。そこで本発表では、中高温域で使用可能な酸素放出層として $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (LSF, x= 0~1)を選び、その酸素脱離速度および酸素欠陥量の酸素透過速度に及ぼす影響について検討した。

２．実験

LSF は硝酸塩分解法を用いて調製した。所定の各種金属硝酸塩を蒸留水に溶解し、350℃にて蒸発・乾固した。得られた前駆体を 850℃で仮焼成を行い、遊星型ボールミルを用いて 300rpm、15 時間粉砕を行った。この粉末を整粒後 1175℃で焼成を行い、再度粉砕して LSF 粉末試料を得た。粉末試料は XRD, TG およびヨードメトリー法によりキャラクタリゼーションを評価した。酸素放出特性は、試料を熱重量測定装置にセットし、一定温度で流通ガスを Air から N_2 に変化させたときの重量変化から評価した。

３．結果および考察

図 1 に TG 測定より求めた LSF と BLF の酸素脱離速度の温度依存性を示す。LSF では、Sr 組成比の増加と温度の上昇に伴い酸素脱離速度は増加する傾向が見られた。一方 BLF では、温度の上昇に伴い酸素脱離速度は減少した。酸素脱離速度の観点から中高温域(700℃)では BLF よりも大きい酸素脱離速度を示す LSF 組成比 x= 0.6~1 が優れた酸素放出層材料と考えられる。次に、ヨードメトリー法により求めた、室温での酸素欠陥量を表 1 に示す。Sr の割合が高くなると酸素欠陥量は増加する傾向が確認された。これは 600℃における LSF の酸素脱離速度の序列(図 1)と同様の傾向を示している。これは、La^{3+}を Sr^{2+}に置換することにより電気的中性条件を保つために酸素欠陥量が増加し、その結果欠陥を介した酸素脱離が促進されたと考えられる。これらの結果より、酸素放出層の材料探索において酸素脱離速度と酸素欠陥量の関連性は重要な指標となると言える。

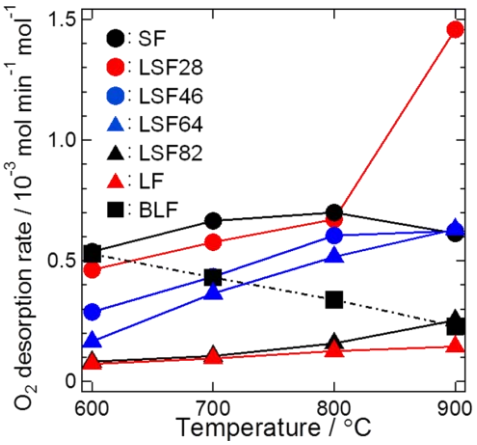


図 1 各試料の酸素脱離速度と温度の関係

表 1 600℃における各試料の酸素欠陥量と酸素脱離速度

試料	δ	O_2 desorption (600℃) / 10^{-4} mol min^{-1} mol^{-1}
LF	0.04	0.73
LSF82	0.14	0.82
LSF64	0.21	1.56
LSF46	0.31	2.88
LSF28	0.45	4.63
SF	0.57	5.38
BLF	0.51	5.29

(1) K. Watanabe, D. Takauchi, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, Y. Teraoka, and N. Yamazoe, *J. Electrodem. Soc.* **156**, E187 (2009).
(2) T. Kida, S. Ninomiya, K. Watanabe, N. Yamazoe, and K. Shimanoe, *American Chem. Soc.* **10**, 2849 (2010).

3H18

同位体酸素交換を用いた空気極—電解質界面の酸化物イオン拡散特性の評価

○兵頭潤次(PD, hyodo_j@cstf.kyushu-u.ac.jp)[1]，John Druce[2]，Hellena Tellez[2]，酒井孝明[1]，伊田進太郎[1,2]，石原達己[1,2]（九大院工[1]，WPI-I[2]CNER[2]）

Oxygen Exchange Property at the Cathode-Electrolyte Interface for Solid Oxide Fuel Cells with Isotope Oxygen Exchange Technique

Junji Hyodo,[1] John Druce,[2] Hellena Tellez[2], Takaaki Sakai, Shintaro Ida[1,2], and Tatsumi Ishihara[1,2]
(Kyushu Univ.,[1] WPI-I[2]CNER[2])

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)などの酸化物イオン伝導体を利用した電気化学デバイスの低温作動化が望まれている。これを達成するために電極過電圧の低減が求められている。過電圧を低減するには電解質に取り込まれる酸素の交換特性が重要であることが知られている。気相中の酸素が固体電解質内部まで到達する経路には、電極表面を拡散した酸素原子が三相界面(TPB)で取り込まれる経路と酸化物イオンとして電極内部に取り込まれ電極内部を拡散し電解質に到達する二層界面経路が考えられている。これまでの研究において気相酸素の電極内部への取り込まれやすさ、および拡散性については検討されているが、電極-電解質界面のイオン交換性については十分、検討されていない。本研究では電極-電解質界面のイオン交換特性を評価することを目的とした。

２．実験

電解質材料および電極材料には緻密な $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{2-d}$(YSZ)、$La_{1.8}Sr_{0.2}NiO_{4+d}$(LSN)を使用した。LSN を 600℃、20kPa の $^{18}O_2$ 中で 150h アニールを 2 回行うことで緻密 LSN 中の格子酸素を ^{18}O に置換した。^{18}O で置換した LSN と YSZ を接触させた状態で 600℃に急速加熱し 30min 保持することで LSN 中の ^{18}O を YSZ 中へ拡散させた。^{18}O 濃度プロファイルを YSZ 中、LSN 中それぞれ二次イオン質量分析計(SIMS)にて測定し、得られた濃度曲線を拡散方程式にフィッティングすることで YSZ,LSN の拡散係数および界面における酸化物イオン交換係数を算出した[1]。

３．結果および考察

図 1 には SIMS にて測定した同位体酸素濃度プロファイルを示している。接触界面を 0 とし、負の距離が電極材料内部、正の距離が電解質材料の内部となっている。YSZ と LSN 界面において同位体酸素濃度にギャップがあり、電極−電解質界面において拡散抵抗が存在することが分かった。得られた拡散プロファイルを拡散方程式にフィッティングし YSZ,LSN の自己拡散係数と界面交換反応係数を算出した。得られた拡散係数は YSZ,LSN それぞれ 4.61×10^{-9} cm^2/s, 9.70×10^{-10} cm^2/s であった。気相交換法にて測定した値(YSZ: 3×10^{-9} cm^2/s, LSN: 1.67×10^{-9} cm^2/s)と比較すると得られた値には差があるが、比較的近い値であり、各材料については格子酸素の拡散に大きな変化は無いと考えられる。一方、界面におけるイオン交換係数は、1.32×10^{-5} cm/s であった。気相酸素との表面交換反応係数(YSZ: 5×10^{-10} cm/s, LSN: 2.52×10^{-7} cm/s)と比較すると、YSZ と比較して約 2×10^4 倍、LSN と比較して約 50 倍大きくなっており、二相界面の交換は早く進行することが考えられる。以上より、LSN-YSZ 界面において、格子イオン交換は速い速度で行われると考えられる。

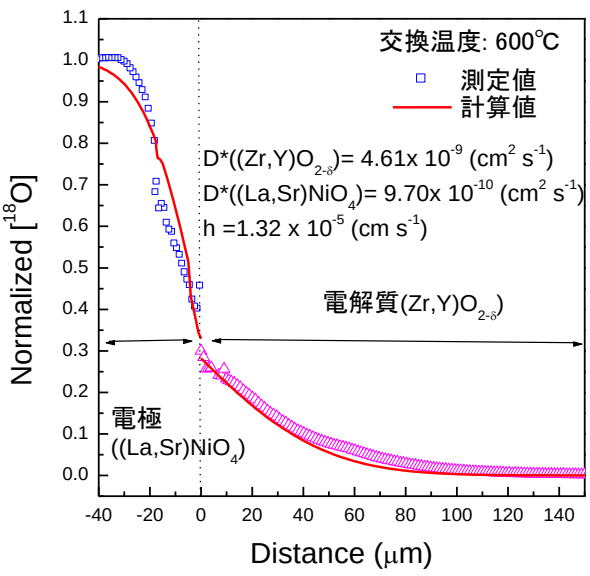


図 1 600℃にて ^{18}O 交換した際の深さプロファイルとフィッティング結果

(1) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion, 2nd ed.*, Oxford University Press, **1975**.

3H19

(La,Sr)CoO_3 系酸化物における表面状態の分析

○三好正悟，山口　周（東京大）

Analysis of surface chemical state of (La,Sr)CoO_3–based oxides

Shogo Miyoshi, Shu Yamaguchi (Univ. Tokyo)

１．目的

(La,Sr)CoO_3 (LSC)を始めとする多くの混合伝導性 SOFC カソードにおける電極反応では表面反応が律速過程となることが知られており，電極の表面状態が反応特性に大きく影響すると考えられる．LSC においては表面近傍に Sr が関わる変質領域が生成することが知られている [1]．この変質領域は Sr 内殻電子の結合エネルギーがバルク LSC よりも大きいことを特徴とするが，その化学状態の詳細や空間分布は十分明らかになっていない．また，変質領域が高温アニールにより成長するという報告がある一方で，昇温により変質領域が解消される傾向を示した報告もあり，その生成駆動力も検討する必要がある．このため，変質領域の生成に伴い低下するとされている電極性能との関連も十分に議論することができない．

本研究では上記の変質領域に着目し，LSC 系酸化物の表面状態・電子状態を XPS などにより分析した結果を報告するとともに電極反応特性との関連について考察する．

２．実験

$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$，$(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}CoO_3$，$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.99}O_3$ をクエン酸法により合成し，ペレット状に成形した後に 1200℃で焼成して相対密度 95%以上の焼結体を作製した．表面を鏡面研磨し，温度・雰囲気を制御して熱処理を行った．得られた試料を XRD，XPS，Raman 分光などにより分析した．

３．結果および考察

XRD の結果，$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ においてはペロブスカイト相のピークのみが観測されたが，$(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}CoO_3$ では Co_3O_4，$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.99}O_3$ では$(La,Sr)_2CoO_4$ に帰属されるピークが僅かに観測された．Raman 分光測定においては熱処理の有無および組成に依らず同様のスペクトルが得られ，$SrCO_3$ など第二相によるピークは観測されなかった．また，入・出射光と試料面の成す角度を制御して表面敏感測定を試みた結果も同様であった．

Fig. 1 に $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ の Sr3p 内殻 XPS スペクトルを示す．Fig. 1(a)は研磨後・未熱処理の試料を取出し角度（TOA）90°で測定，Fig. 1(b)は TOA18°の表面敏感条件で測定したスペクトルである．研磨後・未熱処理の試料においては $Sr3p_{1/2, 3/2}$ ともに単一のピークを示した(図中α)．このピークの結合エネルギーはバルク敏感である硬 X 線 (~6keV)で測定した XPS の結果 [2] と一致し，バルクにおける Sr の結合エネルギーに対応していると考えられる．一方，600℃，O_2 で 24h 熱処理を行った試料の TOA90°のスペクトル（Fig. 1(c)）ではピークの高結合エネルギー側にショルダーが生じた．この高結合エネルギー成分は表面敏感な TOA18°のスペクトル（Fig. 1(d)）では支配的であり（図中β），表面近傍に生成した変質領域に由来すると考えられる．A/B サイト比を変えた $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}CoO_3$，$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.99}O_3$ についても熱処理後の TOA18°におけるスペクトルにおいて表面変質領域の特徴である高結合エネルギー成分が観測されたことから，生成駆動力に及ぼす Sr 活量の影響は小さいことが示唆される．

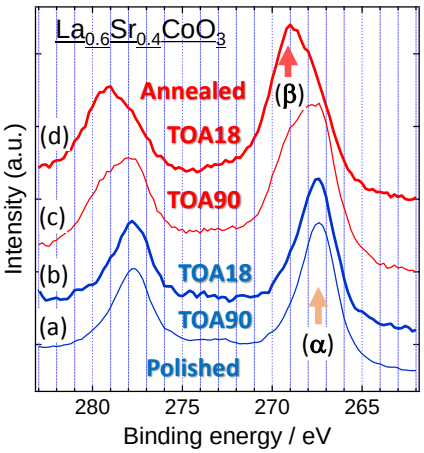


Fig. 1. Sr3p XPS spectra of $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ before (a,b) and after (c,d) heat-treatment at 600C in O_2 atmosphere. (a, c) and (b, d) were measured with TOA being 90deg. and 18 deg., respectively.

Sr 以外の成分の内殻 XPS スペクトルにおいては熱処理の有無やバルク・表面による変化は非常に小さい．結合エネルギーもほとんど変化せず，Sr の内殻成分を除き，表面変質領域の生成が LSC の電子構造に与える影響は顕著ではない様に観察されている．

(1) Z. Cai, M. Kubicek, J. Fleig, B. Yildiz, *Chem. Mater.* **24**, 1116 (2012).
(2) S. Miyoshi et al., unpublished work.

3H20

$LaSrCoO_3$表面での酸素解離反応に関する理論解析

○石元孝佳[1,2]，佐藤賢治[1,2]，多田朋史[2,3]，雨澤浩史[2,4]，古山通久[1,2]
（九州大[1]，JST-CREST[2]，東工大[3]，東北大[4]）

Theoretical Study of Oxygen Dissociation Reaction on $LaSrCoO_3$ Surface

Takayoshi Ishimoto,[1,2] Kenji Sato,[1,2] Tomofumi Tada,[2,3] Koji Amezawa,[2,4] and Michihisa Koyama[1,2]
(Kyushu Univ.,[1] JST-CREST,[2] Tokyo Tech,[3] Tohoku Univ.[4])

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)におけるカソード電極性能の決定因子の一つとしてカソード材料として用いられるドープ型 $LaCoO_3$ 系酸化物の電子状態の影響が考えられる。このドープ型 $LaCoO_3$ 系酸化物中の Co イオンは low spin (LS)、intermediate spin (IS)、high spin (HS)状態を取ることが知られており、Hong らはこのようなスピン状態の違いによる電子状態変化が $LaCoO_3$ バルクの酸素空孔生成エネルギーに影響を及ぼしていることを示した[1]。電子状態制御により酸化物表面での酸素分子の吸着・解離を促進することができれば、高効率電極材料の設計指針を得ることが期待されるが、酸化物のスピン状態変化が表面化学反応にどのような影響を与えるのか不明な点が多い。本研究では密度汎関数理論(DFT)計算を用いて、Sr ドープ型の $LaSrCoO_3$ モデル表面による酸素空孔の安定性や酸素分子の吸着・解離反応について解析した。

２．計算方法

本研究では、立方晶の $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$結晶構造を LaSrO 面で終端した(001)面を作成し、図 1 に示すような 5 層からなるユニットセルとして取り上げた。ここで Sr は LaO 層に 2 原子ずつ 3 層に均一に分布したモデルとした。エネルギーおよび安定構造の計算は交換相関汎関数に GGA-PBE、PAW 法を使用し、k-point を 2×2×1、エネルギーカットオフを 600eV として実行した。DFT 計算には VASP プログラムを使用し、電子相関の補正として＋U パラメータを設定した。

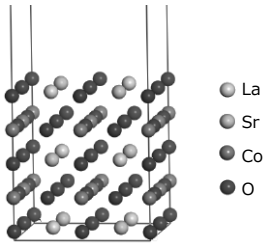


Fig. 1 Surface model of LaSrO-terminated $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$(001).

３．結果および考察

まず始めにモデル表面による酸素空孔生成エネルギーを解析した。図 2 に Co のスピン状態と酸素空孔生成エネルギーの関係を示す。ここで波線の円は酸素空孔の位置を表している。全てのスピン状態において 1 つ目より 2 つ目の酸素空孔が生成する場合にエネルギーは不安定化している。しかしながら、HS 状態では、LS、IS 状態よりも酸素空孔生成エネルギーは小さくなった。このように Co のスピン状態が表面での酸素空孔生成エネルギーに影響を及ぼしていることが分かった。これら表面モデル構造に対する酸素吸着・解離反応とスピン状態の関係性については当日報告する。

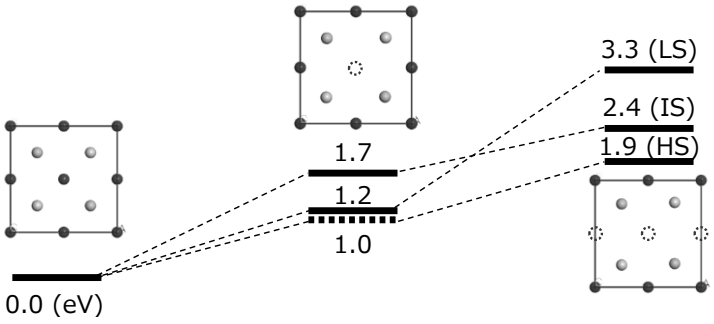


Fig. 2 Energy diagram of oxygen vacancy formation energy from LaSrO-terminated $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$(001) at different spin states. The atomic and vacancy positions in surface are shown.

【謝辞】

九州大学稲盛フロンティア研究センターの研究活動は京セラ(株)の支援により行われた。また本研究は九州大学情報基盤研究開発センターの高性能アプリケーションサーバ(HA8000)を用いて行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

(1) W.T. Hong, M. Gadre, Y. –L. Lee, M. D. Biegalski, H. M. Christen, D. Morgan, and Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2493 (2013).

3H21

PrO_x 系酸化物カソードの ORR 律速過程

○岡田　哲，三好正悟，山口　周（東京大）

Rate detarming step in ORR of PrO_x-based film cathodes

Satoshi Okada, Shogo Miyoshi, and Shu Yamaguchi (Tokyo Univ.)

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の単セル性能はカソードにおける酸素還元反応(ORR)で律速されていることが知られており，ORR 機構の解明は重要な課題である．SOFC の ORR 総括反応は，$1/2O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \rightarrow O_O^{\times}$ と表わされ，電子の化学ポテンシャルが高いと電子供与反応において有利になると考えられる.このため，ORR では電子構造により電子の供与反応活性が大きく変化する．これは，$1/2O_2 + 2e' \rightarrow O_2^{2-}$ と塩基度(aO^{2-})とも関連しており，これまでの多くの研究では電子のポテンシャルによる議論が不明確で混乱している．本研究においては，従来のカソードよりも単純な系であるプラセオジム酸化物系に着目し，その反応特性を通して ORR 機構を考察する．また，表面の吸着酸素密度が ORR 活性に与える影響を検討するため，強い塩基点を持つとされる $BaPrO_x$(BPO)で PrO_x の表面を修飾したカソードを作製し，反応活性に与える影響を調べる．

２．実験

単結晶 YSZ(100)電解質基板の両面に，Ar95%, $O_2$5%下で RF スパッタを用いて PrO_x 薄膜電極を作製した．作製した薄膜を X 線回折(XRD)，ラマン分光，X 線光電子分光法(XPS)により分析した．Pt ペーストによって参照極を設けた. 作製したセルの種類は Table.1 にまとめた. BPO による修飾は，PrO_x の上に BPO を Ar95%, O5%下でスパッタにより 1nm 程度の厚さで製膜した．三端子交流インピーダンス測定によって電極反応抵抗を評価し，その温度・酸素分圧(Po_2)依存性を調べた．

３．結果および考察

得られた Cole-Cole plot の例として，セル 1 の 650˚C，酸素分圧 1atm での Cole-Cole plot とフィッティングに用いた等価回路を Fig.1 に示す．測定した 3 つのセル全てに 3 つの半円が見られている．このうち R_{EL} は電解質抵抗であり，ORR 反応は 2 段階の律速反応から成り立っていると考えられる．本研究においては，このうち，表面反応に対応していると考えられる低周波成分(R_{LF})について，面積導電率σ_{LF} を導出して電極性能の指標とした．

	A面(研磨面)	B面(非研磨面)
セル1	90nm	90nm
セル2	270nm	90nm
セル3	270nm+BPO修飾	270nm+BPO修飾

Table.1 セルの種類

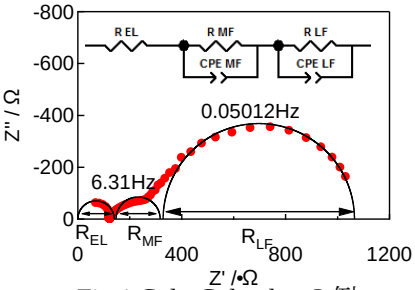


Fig.1 Cole-Cole plot の例

Fig.2 に 700˚C におけるσ_{LF} の酸素分圧依存性を示す．どの電極においてもσ_{LF} は酸素分圧の 1/2 乗に比例しており，ORR においては吸着酸素と空孔の反応，$O_{2(ad)}^{2-} + V_O^{\bullet\bullet} + e' \rightarrow O_O^{\times} + O_{(ad)}^{-}$ が律速素過程となっているものと考えられる．

Fig.3 にσ_{LF} の温度依存性を示す．図中の活性化エネルギーは 550˚C 以上の高温域での計算値を示している．電極膜厚 90nm と 270nm のセルでは，σ_{LF}，活性化エネルギーが大きく異なっており，律速反応が異なっている可能性がある．また，膜厚 270nm のセルにおいては，500 -550˚C 間においてσ_{LF} の不連続な低下が見られるが，この不連続は Pr_6O_{11}(β相)→PrO_x(α相)の相転移を反映したものと考えられる. BPO で修飾した電極は σ_{LF} が向上しており，表面塩基度の向上によって E_F が向上し，ORR 反応速度が向上した可能性がある．

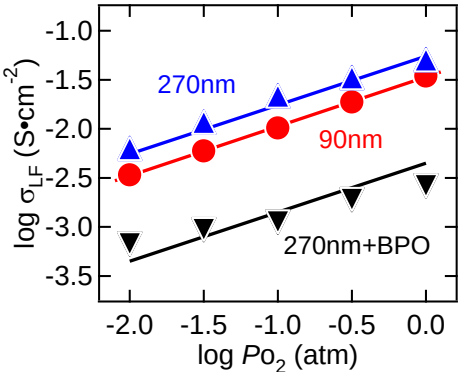


Fig.2 σ_{LF} の Po_2 依存性

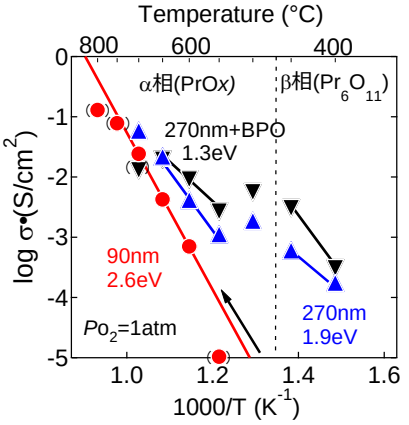


Fig.3 σ_{LF} の温度依存性

3H22

圧力スイング吸着法用としての Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の酸素収脱着特性

○森田 淳[1], 土田明憲[1], 池田 弘[1], 三浦則雄[1]（九州大学[1]）

Oxygen sorption/desorption properties of Sr-Co-Fe-based perovskite oxides for pressure-swing adsorption

Jun Morita,[1] Akinori Tsuchida,[1] Hiroshi Ikeda,[1] Norio Miura[1] (Kyushu Univ.[1])

1. 目　的

著者らは、省電力で高効率な酸素製造が可能な圧力スイング吸着（PSA）法に注目し、ゼオライトなどの実用吸着剤と比較して酸素分離係数が非常に高く、酸素収着量もかなり大きいペロブスカイト型酸化物に対する酸素収脱着特性について検討してきた[1)]。これまでに、$La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$（LSCF1991）は比較的良好な酸素収着剤であることが報告[2)]されているが、高価な La を含んでいるし、PSA の最適作動温度が 600˚C 程度と高い。そこで本研究では、酸素収着剤の低コスト化と、酸素収着量および脱着速度の改善による PSA 作動温度の低下を目的とし、La を含まない Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型酸化物について、酸素収脱着特性の検討を行った。

2. 実　験

Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型酸化物試料は、所定の組成比になるように各金属硝酸塩を精製水に溶解し、その混合水溶液を 250˚C で蒸発乾固し、得られた乾燥粉末を仮焼成（850˚C, 5 h）した後、本焼成（1200˚C, 6 h）を空気中で行うことにより調製した。得られた粉末試料の結晶構造は、X 線回折法（XRD）によって決定した。また、酸素の収脱着に伴う試料重量の変化は、熱重量分析（TGA）を用いて評価した。

3. 結果および考察

調製した $SrCo_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ （x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.85, 0.9, 1.0）各試料の室温における XRD 測定を行った結果、x = 0 - 0.85 の範囲では正方晶ペロブスカイト型構造、x = 1.0 では六方晶ペロブスカイト型構造を示すことが分かった。ただし、x = 0.9 の場合には単相のペロブスカイト型構造を示さなかった。

Fig. 1 には、単相のペロブスカイト型構造を示した x = 0 - 0.85, 1.0 の各試料について、400˚C における TG 測定結果より求めた酸素脱着速度を示した。これより、脱着速度は x の増加に伴って増加し、x = 0.85 の時に極大値を示すことが分かる。そこで、各試料について、窒素中における昇温脱着過程の結晶構造変化を高温 XRD を用いて調べた。その結果、結晶構造がペロブスカイトからブラウンミレライトへと相転移する温度が x の増加に伴って低下し、x = 0.85 の試料において最も低くなり、その相転移温度は 400℃付近であることが分かった。このことより、400℃における酸素脱着速度は、ペロブスカイト型構造からブラウンミレライト型構造への相転移温度に依存しており、この相転移温度が最も低くなる x = 0.85 の場合に、酸素脱着速度が最大になることが分かった。

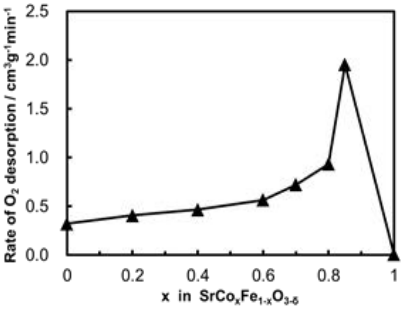


Fig. 1　O_2 desorption rate of the $SrCo_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ samples at 400˚C.

Fig. 2 には、x = 0.85 の試料について、400℃において空気中での収着工程と窒素中での脱着工程を交互に繰り返した場合の高温 XRD パターンを示した。これより、x = 0.85 の試料は他のペロブスカイト型酸化物に関して報告されている 600℃程度における可逆的相転移よりかなり低温の 400℃においても、ペロブスカイトとブラウンミレライトとの可逆的な相転移を繰り返すと同時に、可逆的な酸素収脱着が起こることが分かった。以上の結果より、x = 0.85 の試料においては PSA 作動温度の低下が期待できると考えられる。

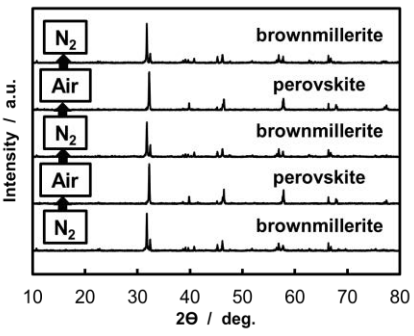


Fig. 2　XRD patterns of the $SrCo_{0.85}Fe_{0.15}O_{3-\delta}$ samples in air and N_2 at 400˚C.

参考文献

1) T. Masunaga, J. Izumi, N. Miura, *Chem. Eng. Sci.*, **84**, 108-112 (2012).
2) Q. Yin, Y.S. Lin, *Solid State Ionics*, **178**, 83-89 (2007).

3H23

Mn をドープした $CaZrO_3$ のプロトン溶解と電気化学特性

○奥山 勇治[1], 永峰 慎也[1], 中島 暉[1], 高橋 総子[2], 木股 幸司[2], 大島 智子[2], 酒井剛[1], 松永 直樹[1]
（宮崎大[1]、（株）TYK[2]）

Incorporation of proton and electrochemical properties for Mn doped $CaZrO_3$
Yuji Okuyama[1], Shinya Nagamine[1], Akira Nakajima[1], Fusako Takahashi[2], Koji Kimata[2], Tomoko Oshima[2], Go Sakai[1], Naoki Matsunaga[1]
([1]Univ. Miyazaki, [2]TYK Co., Ltd.)

1. 目的

一般的なプロトン伝導性酸化物は低原子価カチオンを添加することで形成した酸化物イオン空孔を介して結晶内に水蒸気を取り込み、その際に酸素原子間にプロトンとして欠陥を形成する。一方で遷移金属を添加した酸化物には従来のプロトン伝導体とは異なる機構で水素が直接的に溶解する。コバルトを添加したαアルミナは水素中に暴露すると遷移金属の還元で結晶内にプロトンが溶解することが報告されている[1]。さらにバナジウムをドープしたαアルミナや Mn をドープした $SrZrO_3$ は遷移金属の還元によって導入されたプロトンが優勢な電荷種となりプロトン伝導性を発現することが報告されている[2, 3]。本研究では遷移元素である Mn を添加した $CaZrO_3$ へのプロトン溶解機構を明らかにするために赤外線吸収スペクトル分析、電子スピン共鳴測定を行うことで Mn の還元時の水素吸収と Mn の価数状態を確認した。また、Ｍｎの還元に伴って導入したプロトンの伝導度やイオン輸率を明らかにするためインピーダンス測定、ガス濃淡電池の起電力測定を行った。

2. 実験

$CaZr_{1-x}Mn_xO_3$(x = 0.05、0.005)は固相反応法により作製した。出発物質として $CaCO_3$、ZrO_2、MnO_2 を用いて所定の組成になるように秤量しエタノール中で湿式混合を行った。得られた粉末を 1000℃、10h 空気中で焜焼した。さらにボールミルにて粉砕後、成形し静水圧プレスにて圧粉し 1500℃、10h 空気中で焼結した。得られた試料は粉砕し 1.9 %H_2O-1 %H_2-Ar, 1.9 %H_2O-1 %O_2-Ar にて熱処理し、ＩＲ吸収スペクトル分析、ESR 測定を行った。さらに電気化学的特性を明らかにするため、得られた試料を角柱状に加工し、白金電極を取り付け、交流４端子法にてインピーダンス測定を行った。また、ディスク試料の両面に白金電極を取り付け以下の電池を構成しガス濃淡電池の起電力特性を明らかにした。

$$(-), \mathrm{Pt}(P_{\mathrm{H_2\ or\ O_2(I)}}, P_{\mathrm{H_2O(I)}}) | \mathrm{CaZr_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}} | \mathrm{Pt}(P_{\mathrm{H_2\ or\ O_2(II)}}, P_{\mathrm{H_2O(II)}}), (+)$$

3. 結果および考察

電気伝導度測定の結果、1.9%H_2O-1%H_2-Ar における電気伝導度は 1.9%H_2O-1%O_2-Ar 雰囲気での電気伝導度よりも１桁以上高い値であることがわかった。伝導種を明らかにするためガス濃淡電池の起電力測定を行った結果、水素を含んだ還元雰囲気下において水素濃淡電池ではネルンストの式に従った起電力が得られた。さらに水蒸気濃淡電池において起電力は観察されなかったことから酸化物イオン伝導は無視できるほど小さく、プロトンが優勢な電荷担体であることが明らかになった。また、酸化性雰囲気において酸素濃淡電池の起電力は観察されなかったことから酸化性雰囲気では正孔もしくは過剰電子が優勢な電荷担体であることが明らかになった。

1.9%H_2O-1%H_2-Ar、800℃において熱処理した試料と 1.9%H_2O-1%O_2-Ar、800℃において熱処理した試料の IR 吸収スペクトル分析の結果、3300cm^{-1} 付近に OH 伸縮振動に起因するスペクトルが観測された。さらに、その吸収強度は水素中で処理した試料は酸素中で処理したものよりも大きかった。また、ESR 測定より Mn^{2+} に起因するスペクトルが観測され、酸素中で熱処理した試料よりも水素中で熱処理した試料の ESR スペクトル強度が大きいことがわかった。以上の結果から Mn の 3 価から 2 価への価数変化に伴いプロトンが結晶内に取り込まれていると考えられる。

参考文献

(1)R. Müller and Hs.H.Günthard, J. Chem. Phys., 44(1966)365.
(2)M.M. El-Aiat and F.A. Kröger, Proc. Wager symposium AIME, (1981) 483.
(3)H. Matsumoto et al. Abstract of SSPC-15 (2010) 24.

3H24

$BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$におけるプロトン溶解

○今井玄行，中村崇司，雨澤浩史（東北大）

１．目的

$BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ は，高い化学的安定性と優れたプロトン伝導性を示すことから，プロトンセラミック燃料電池(PCFC)の電解質材料として注目されている．この材料におけるプロトン伝導度は，雰囲気中の水蒸気との平衡により結晶中に溶解するプロトンの濃度と易動度に依存する．そのため，$BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ へのプロトン溶解過程を理解することは，さらに優れたプロトン伝導性セラミックスを開発する上で重要である．これまで Kreuer，Yamazaki，Kjløseth らが，$BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ におけるプロトン濃度を定量的に評価することで，プロトンの溶解過程について検討している [1-3]．これらも含め，従来の研究では，プロトン伝導性セラミックスへのプロトン溶解過程は，各温度において一定の標準生成エンタルピーをもつと解釈されることが多い．しかし，Sasaki らは，水和反応の標準生成エンタルピーが温度だけでなく，プロトン濃度にも依存する可能性を示唆している [4]．そこで本研究では，$BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ におけるプロトン濃度を温度・水蒸気分圧に対して精密測定することで，同材料へのプロトン溶解過程の熱力学特性についてより詳細に検討することを目的とした．

２．実験

$BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.1, 0.2) は固相法を用いて作製された．仮焼温度は 1673 K とし，ペロブスカイト単相を得るために，粉砕および仮焼の工程を 2 回繰り返した．プロトン溶解量の評価には高温微重量天秤を用いた．測定は 773-1173 K で行った．酸素分圧は 0.1 bar とし，水蒸気分圧を 8.6, 12.1, 16.8, 23.1 mbar に調整することで，プロトン濃度の温度・水蒸気分圧依存性を評価した．

３．結果および考察

高温微重量天秤より得られたプロトン濃度の水蒸気分圧依存性から，以下の式において活量係数を 1 と仮定し，$BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ へのプロトン溶解過程の見かけの標準ギブス自由エネルギー変化を求めた．

$$G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln\frac{[OH_O^{\cdot}]^2}{p(H_2O)[V_O^{\cdot\cdot}][O_O^{\times}]} - RT\ln\frac{\gamma_{OH_O^{\cdot}}{}^2}{\gamma_{V_O^{\cdot\cdot}}\gamma_{O_O^{\times}}} \quad (1)$$

結果を Fig. 1 に示す．Fig. 1 より，プロトン濃度の増加につれて，標準ギブス自由エネルギー変化は増加するように見える．しかし，標準状態での値であるΔG^{O}は本来温度のみの関数であるべきである．したがって Fig. 1 に示した結果は， (1)式中の活量係数が 1 ではなく，プロトン濃度に依存することを示唆している．酸化物中の欠陥の活量係数がその濃度に依存する現象は，酸化物中の酸素空孔では頻繁に見られる現象である [5, 6]．酸化物中における酸素空孔形成のギブス自由エネルギー変化の活量係数依存項は，酸素空孔濃度に比例すると考えられている [5, 6]．$BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ へのプロトン溶解についても同様に考えれば，ギブス自由エネルギー変化の活量係数依存項は以下のように表すことができる．

$$G_{\mathrm{dev}} = RT\ln\frac{\gamma_{OH_O^{\cdot}}{}^2}{\gamma_{V_O^{\cdot\cdot}}\gamma_{O_O^{\times}}} = a[OH_O^{\cdot}] \quad (2)$$

ただし，a は比例定数である．当日の発表では，実験結果のフィッティングにより求めた a の値と，その物理的意味に関しても議論を行う予定である．

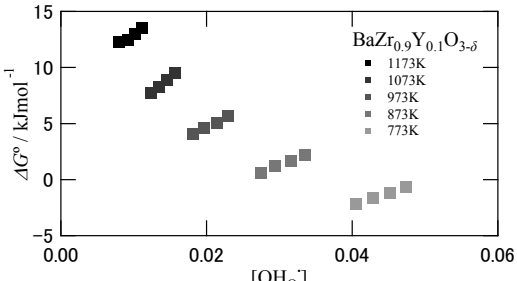


Fig. 1. $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ へのプロトン溶解過程における見かけの標準ギブス自由エネルギー変化のプロトン濃度依存性

(1) K. D. Kreuer, St. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, *Solid State Ionics*, **145**, 295-306 (2001)
(2) Y. Yamazaki, P. Babilo, S. M. Haile, *Chem. Mater.*, **20**, 6352-6357 (2008)
(3) C. Kjolseth, L-Y. Wang, R. Haugsrud, T. Norby, *Solid State Ionics*, **181**, 1740-1745 (2010)
(4) 佐々木出，奥村友輔，野瀬嘉太郎，宇田哲也，栗倉泰弘，日本金属学会春季大会(2009)
(5) J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki, A. Ishikawa, *Solid State Ionics*, **12**, 119-124 (1984)
(6) S. Onuma, K. Yashiro, S. Miyoshi, A. Kaimai, H. Matsumoto, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, K. Kawamura, N. Sakai, H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, **174**, 287-293 (2004)

3H25

NMR と第一原理計算による Sc 含有酸化物の局所構造解析

〇及川　格，高村　仁（東北大）

Local structural analysis of Sc-containing oxides by NMR and first principles calculation

Itaru Oikawa and Hitoshi Takamura (Tohoku Univ.)

１．目的

酸化物材料の局所構造解析には核磁気共鳴(NMR)分光が有効な方法のひとつであり，これまでリチウム二次電池や燃料電池材料に広く用いられてきた[1-3]. NMR では観測核種周囲の化学的環境の違いを測定するため，得られる情報は核種の性質によって様々である．本研究の目的は，局所構造を観測するプローブとして ^{45}Sc に着目し，NMR と第一原理計算によりその有効性を明らかにすることである．^{45}Sc はイオン伝導性酸化物の置換元素などとして用いられており，NMR 核種としては天然存在比が 100%で高感度であるため，信号を観測しやすい特徴がある．さらに、核スピンが 7/2 の四極子核であるため，スピンと電場勾配の相互作用を利用して周囲の配位多面体の対称性を解析できる．これらの特徴から，X 線回折等で観測が困難な僅かな局所構造の違いを ^{45}Sc 位置での電場勾配を指標として観測し，密度汎関数理論(DFT)を用いた第一原理計算と組み合わせることにより，局所構造と物性の理解に役立つことが期待される．

２．実験

Sc 含有酸化物として Sc_2O_3, $Ba_3Sc_4O_9$, および $BaSc_2O_4$ を用いた. 試料はすべて固相反応法により作製された. 原料の $BaCO_3$, Sc_2O_3 を所定の組成になるように秤量, 混合した後, 試料は圧粉成形され, 大気中 1473 K で 10 h か焼された. か焼後の試料は粉砕，混合，圧粉成形した後，大気中 1673 K で焼結された. ^{45}Sc magic-angle spinning(MAS) NMR 測定は, JNM-ECA800(JEOL)を用いて磁場強度 18.8 T, ラーモア周波数 194.34 MHz で行われた. ^{45}Sc 化学シフト標準として 1M $Sc(NO_3)_3$ aq.を 0 ppm とした. DFT 計算は WIEN2k を用いて行われた.

３．結果および考察

Fig. 1 に Sc_2O_3，$Ba_3Sc_4O_9$，および $BaSc_2O_4$ の ^{45}Sc MAS-NMR スペクトルとフィッティングによるピーク分離結果を示す．それぞれの NMR スペクトルは複数の 6 配位 Sc によるピークが観測され，核四極子相互作用の影響を受けた形状を示す．このピークの広がりは Sc 位置での電場勾配の大きさを表し，フィッティングによりそれぞれの電場勾配を決定した．核位置での電場勾配は，ScO_6 配位多面体が正八面体に近く対称性が高いと互いに打ち消し合い 0 になるが，配位多面体の対称性が低いと Sc 位置での電場勾配が大きくなる．したがって、核位置での電場勾配の大きさから Sc 周囲の局所構造の対称性が明らかになる．

各 Sc 酸化物の結晶構造を用いて DFT 計算により Sc 位置での電場勾配を計算し，NMR による実測値と比較するとその傾向は一致した．さらに，各原子に働く力が最小となるように構造最適化を行うと，NMR 結果により近い値となった．構造最適化による原子変位量は, Sc-O 結合距離のおよそ 6%以下であり，それに対する Sc 位置での電場勾配の変化が最大で 2 倍程度であった．これは，核位置での電場勾配が原子の僅かな変位に対して敏感であることを示し，微小な局所構造変化を観測するのに有効であることが示唆される．

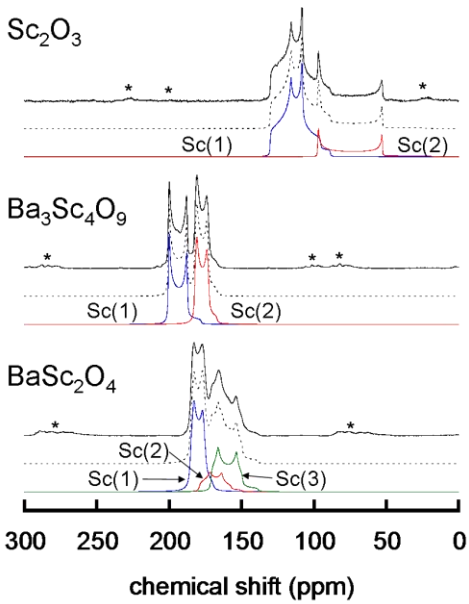


Fig. 1 ^{45}Sc MAS-NMR spectra of Sc-containing oxides. Asterisks indicate the spinning sidebands.

(1) C.P. Grey and N. Dupré, *Chem. Rev.* **104**, 4493 (2004).
(2) K. Kawata, H. Maekawa, T. Nemoto, and T. Yamamura, *Solid State Ionics* **177**, 19 (2006).
(3) I. Oikawa, M. Ando, H. Kiyono, M. Tansho, T. Shimizu, and H. Maekawa, *Solid State Ionics* **213**, 14 (2012).

3H26

層状複水酸化物の構成カチオンとアニオン伝導の相関性

○張　心彤，宮崎晃平，福塚友和，安部武志（京大院工）

Correlation between Constituent Cations and Anion-Conduction of Layered Double Hydroxides

Xintong Zhang, Kohei Miyazaki, Tomokazu Fukutsuka, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

層状複水酸化物（LDH）は金属水酸化物のホスト層と層間のアニオン種および水分子から構成される層状化合物である。LDH は水酸化物イオン伝導性を有し、酸素還元反応の三相界面の活性を向上する効果も報告されている[1, 2]。そのためアルカリ形燃料電池の電解質材料としての応用が期待されている。しかし、LDH のアニオン伝導度は低く、燃料電池材料として使用するためには、優れた水酸化物イオン伝導性を有する LDH の開発が重要となっている。したがって、LDH の伝導特性を調べ、水酸化物イオンの伝導メカニズムを解明する必要がある。そこで、本研究ではホスト層構成カチオン種及び二価、三価カチオンの比率を制御した LDH を作製し、電気化学インピーダンス測定を用いてイオン伝導性を調べ、それぞれのパラメータと水酸化物イオン伝導性の相関性を明らかにすることを目的とした。

２．実験

共沈法[3]を用いて、$Ni(NO_3)_2・6H_2O$ と $Co(NO_3)_2・6H_2O$ をそれぞれ $Al(NO_3)_2・9H_2O$ と配合比が $1\text{-}x : x$ (by mol) (x = 0.22~0.35)となるように、$Ni_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2}・zH_2O$ (NiAl-LDH)と $Co_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2}・zH_2O$ (CoAl-LDH)を作製した。同様に $Ni(NO_3)_2・6H_2O$ と $In(NO_3)_3・9H_2O$ の配合比を $1\text{-}x : x$ (by mol) (x = 0.25~0.33)として $Ni_{1-x}In_x(OH)_2(CO_3)_{(2x-1)/2}・zH_2O$ (NiIn-LDH)の作製をした。作製した試料をそれぞれ X 線回折測定 (XRD) や誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) を用いてキャラクタリゼーションを行った。作製した LDH に PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）を粘着剤として 5 wt%加え、両軸成形プレス機で 20 MPa の圧力で 10 分間プレスしてから、冷間静水等方圧プレス機で 300 MPa で 30 分間プレスすることによりペレット化した。ペレット両面に金スパッタをし、相対湿度 40~80 %RH、温度 30~80 ^oC の条件下で、インピーダンス測定を印加交流電圧 50 mV、周波数領域 1×10^7 – 1 Hz で行い、伝導度を算出した。

３．結果および考察

XRD 及び ICP の結果から、所定のカチオン組成比を制御した LDH が作製できたことを確認した。同様なカチオン種からなる LDH の異なる組成において異なるイオン伝導度を示すことが確認された。また、三種類の LDH のイオン伝導度は x の値と単純な線形関係を持たず、三価カチオンの比率が 1/4 において最大値を示すことが分かった。NiAl-LDH と NiIn-LDH および CoAl-LDH それぞれのイオン伝導度の最大値を Table 1 にまとめた。ホスト層構成カチオンの種類を変えるに伴いイオン伝導性が変化したこと、また特定のカチオン比率におけるイオン伝導度が最大値を示すことから、LDH のイオン伝導はホスト層構成カチオンと相関性があることが示唆された。

Table 1. Maximum ion conductivities of NiAl-LDH, NiIn-LDH and CoAl-LDH

LDH type	NiIn	NiAl	CoAl
Ion conductivity (σ / S cm^{-1})	5.2×10^{-6}	9.0×10^{-6}	5.7×10^{-5}

(1) K. Tadanaga, Y. Furukawa, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Adv. Mater.*, **22**, 4401 (2010).
(2) K. Miyazaki, T. Abe, K. Nishino, H. Nakanishi, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **195**, 6500 (2010).
(3) Y. Zhao, F. Li, R. Zhang, D. G. Evans, and X. Duan, *Chem. Mater.*, **14**, 4286 (2002).

3H27

同位体効果を用いたペロブスカイト型プロトン伝導体の溶解プロトンの状態と電気伝導特性の解明

○石山 智大[1,2], 岸本 治夫[1,2], バガリナオ カテリン・デベロス[1,2],
山地 克彦[1,2], 山口 十志明[1,2], 藤代 芳伸[1,2]
（産総研[1], JST-CREST[2]）

Study of dissolved protons and electrical conductive properties in perovskite-type proton conductors via isotope effects.

Tomohiro Ishiyama,[1,2] Haruo Kishimoto,[1,2] Katherine Develos-Bagarinao,[1,2]
Katsuhiko Yamaji,[1,2] Toshiaki Yamaguchi,[1,2] and Yoshinobu Fujishiro[1,2]
(AIST,[1] JST-CREST[2])

１．背景と目的

Y_2O_3 などの 3 価イオンを添加した $BaZrO_3$ 系のペロブスカイト型プロトン伝導体は、ドーパントによって形成された酸素空孔($V_O^{\cdot\cdot}$)に水(H_2O)が溶解することで結晶中にモバイルなプロトンを保有する。これらの材料のプロトン伝導特性はプロトンが溶解したサイトの周囲環境や溶解濃度などと密接な関係があり、詳細な伝導メカニズムについて様々な議論がなされている[1]。本研究では、重水(D_2O)を用いて結晶中に溶解させた D^+を H^+の同位体として用いて、in-situ での赤外吸収(FT-IR)スペクトルの測定と脱ガスの同時分析により、H^+もしくは D^+の溶解サイトに依って異なる脱離挙動を調べた。脱離や溶解によって変わる結晶中の H^+または D^+の状態と電気伝導特性との相関を研究した。

２．実験方法

実験には、$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(BZY20)[2]および $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ [3] (BZCYYb)を用いた。BZCYYb 焼結体の作製には Ni を焼結助剤(2wt%)として用いた。焼結体を粉砕して粉末状にした試料を前処理として H_2O または D_2O で加湿(1vol.%)した空気中で 800℃まで昇温し、結晶中に H^+もしくは D^+を溶解させた。その後、真空中での昇温脱離ガス分析(Q-mass)と同時に in-situ FT-IR 測定を行い H^+および D^+の脱離挙動を解析した。ペレット状の焼結体を用いて H_2O もしくは D_2O で加湿した空気中で交流インピーダンス法により電気伝導度の測定を行い、同位体効果による伝導度の低下の程度から部分伝導度について評価した。

３．結果および考察

Fig.1 に D_2O-Air 中で加熱した際の FT-IR スペクトルの変化を示す。最下に示すスペクトルは D_2O 加湿への切り替え前に H_2O-Air 中で測定した。結晶中の OH 基による吸収は主に 3 つのピークが観測された。これらのピークが D_2O-Air 流入後は同位体効果によるピークシフトに対応する低波数側へ移動し、30ºC においても H^+から D^+への置換が確認された。500℃への加熱後には、OH バンドがほぼすべて消失し、OD バンドへと置換された。3 つのピークのうち低波数側に現れるピーク(図中のν_{OH-2},ν_{OH-3} とν_{OD-2},ν_{OD-3})はドーパントイオン近く、高波数側のピーク(ν_{OH-1}とν_{OD-1})はホストイオン近くに存在する OH または OD にそれぞれ帰属される。すべての OH バンドが OD バンドへと置換されたことから、高温でも比較的安定に保持されるホストイオン近くに溶解した H^+または D^+も結晶中を可動なことがわかった。次に、真空中で In-situ FT-IR と同時に脱ガス分析の測定を行った。その結果、低波数側のピークの減少が大きかった 350~700ºC の範囲で D_2O の発生が大きかった。また、低波数側のピークがほぼ消失した後の 700ºC 以上では D_2 の顕著な発生および高波数側のピークの減少を確認した。今回、各溶解サイトへの溶解の仕方によって異なる D^+の脱離挙動が観測できた。講演では結晶中の H^+および D^+の溶解状態と電気伝導度との関係を含め議論する。

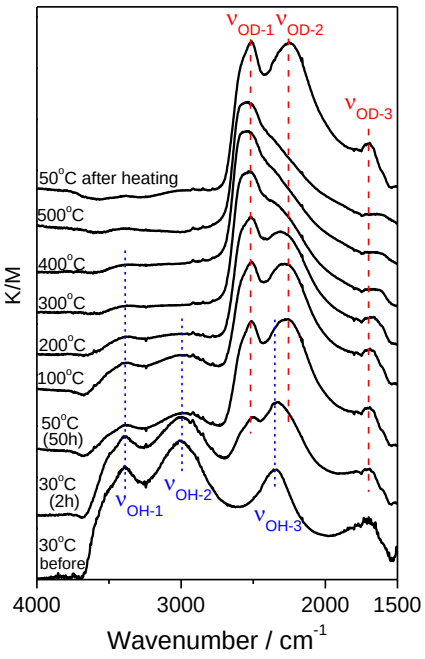


Fig.1 In-situ FT-IR spectra of BZCYYb-Ni in D_2O-Air at 30~500ºC.

謝辞 :本研究の一部は JST-CREST の支援により行われた。

参考文献 : [1] E. Fabbri *et. al.*, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 4355.
[2] P. Babilo *et. al.*, *J. Mater. Res.* **22** (2007) 1322.
[3] L. Yang *et. al.*, *Science* **326** (2009) 126.

3H28

RF スパッタ法により作製した TiN_x 薄膜の水素透過性

○倉 千晴[1]，青木 芳尚[1,2]，辻 悦司[1]，幅崎 浩樹[1]（北大[1], JST さきがけ[2]）

Hydrogen permeability of TiN_x thin films prepared by RF sputtering process

Chiharu Kura,[1] Yoshitaka Aoki,[1,2] Etsushi Tsuji,[1] and Hiroki Habazaki[1] (Hokkaido Univ.,[1] JST-PRESTO[2])

１．目的

水素を燃料としたエネルギー循環システムを構築する上で，水素燃料の安全な貯蔵・運搬は必須である。この観点から，水素をアンモニアや有機ハイドライドなどの水素キャリアーに転換し活用することが検討されている。これらの水素キャリアーから再び水素を分離精製するために，近年アンモニアなどの腐食性ガス雰囲気でも安定で，また貴金属を使用しない水素膜が求められている。最近，4 族金属窒化物が水素吸収能を示すことが報告された[1]。これまでに報告されている合金ベースの水素透過材料と比較して，これらの金属窒化物は腐食性ガスおよび酸化雰囲気でも化学的に安定であるため，新規水素膜材料として期待される。しかしながら，その自立膜を作製した報告はなく，またその水素透過性についても詳細に調べられていない。本研究では，RF 反応性スパッタ法により窒化チタン TiN_x メンブレンを多孔質基板上に作製し，その水素透過能を調べることを目的とする。

２．実験

厚さ 600 nm の TiN_x 薄膜を，反応性 RF スパッタリングにより基板温度 500 ºC でシリコンウェハー上に作成した。また自立膜の多孔質支持体として γ-Al_2O_3/α-Al_2O_3 多孔質基板を作製した。粒径 300 nm の α-Al_2O_3 粒子を 1200°C で焼成してマクロポーラス α-Al_2O_3 焼結体を作製した。続いて 0.6 M ベーマイトゾルをスピンコートし，更に 700°C で焼成しメソポーラス γ-Al_2O_3 層(1.2 μm)を作製した。さらに N_2 ガス中 RF 反応スパッタ法により，γ-Al_2O_3/α-Al_2O_3 多孔質基板上に TiN_x 自立膜を作製した。スパッタリングは純度 99.9 %の Ti ターゲットを用いて，窒素分圧を制御し，圧力 0.9 Pa で行なった。作製した TiN_x 薄膜の構造および化学組成は SEM，XRD，EPMA によって評価した。水素透過試験は，試料基板側から N_2 と H_2 の 1:1 混合ガスを一定量流し，TiN_x 薄膜を透過した水素をガスクロマトグラフィーで定量することで，その水素透過性を評価した。

３．結果および考察

反応性 RF スパッタ法により，窒素分圧および基板温度を制御することで，結晶性の良い TiN_x (x=1.02-0.62) 薄膜を作製することができた。Fig.1 に，反応ガス中の窒素濃度と得られた薄膜の窒素不定比性の関係を示す。反応ガスの窒素分圧が 3%以上の場合，ほぼ化学量論組成の膜が得られたが，2-2.5%では急激に薄膜の窒素含有量が減少し，N 欠損型の薄膜を成膜することができた。しかしながら 1%以下になると，TiN_x に加え金属 Ti 相の生成が確認された。また窒素濃度に応じて薄膜の配向性が Table.1 のように変化することがわかった。膜厚 600 nm のこれらの試料を，γ-Al_2O_3/α-Al_2O_3 多孔質基板上に成膜し水素透過試験を行なった。多孔質基板からの水素および窒素透過速度は温度に依存せず一定で，およそ 10^{-3} mol s^{-1} 程度であった。一方 TiN_x 薄膜を積層すると，明らかな水素選択的透過を示し，また水素透過速度は明らかな温度依存性を示した。以上から TiN_x 薄膜が水素透過性を示すことが明らかになった。

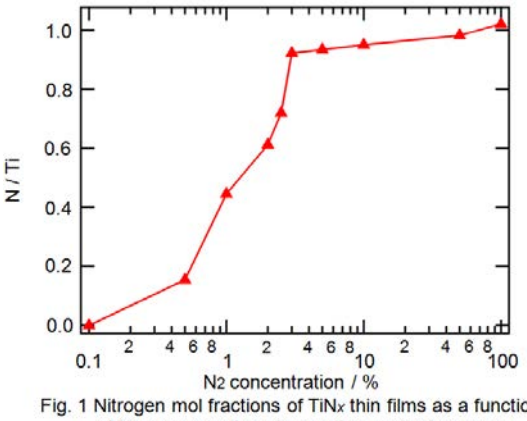


Fig. 1 Nitrogen mol fractions of TiN_x thin films as a function of N2 concentrations in reactive sputtering gases.

Table.1 Crystalline orientation of TiN_x samples

N2 concentration	Crystalline orientation
0.5%	—
1%	—
2%	No orientation
2.5%	No orientation
3%	(111)
5%	(111)
10%	(111)
50%	No orientation
100%	(100)

(1) Anne Gringoz, Nicolas Glandut, and Stephane Valette, *Electrochem Commun*. **11**, 2044-2047 (2009)

3H29

リチャージブル PEM 燃料電池 1:アントラキノンを水素貯蔵媒体としたコンセプトの実証

○日比野高士，小林和代，長尾征洋（名大）

Rechargeable PEM Fuel Cell Part 1: Demonstration Tests of Its Concept Using Anthraquinone as Hydrogen Storage Medium

Takashi Hibino, Kazuyo Kobayashi, and Masahiro Nagao (Nagoya Univ.)

１．目的

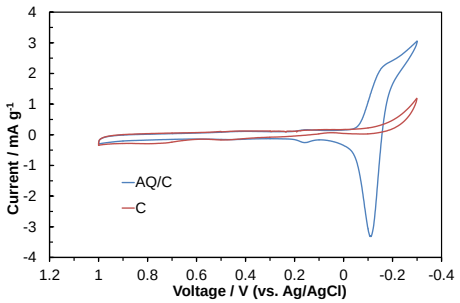
充放電が可能な燃料電池は Rechargeable もしくは Regenerative Fuel Cell (RFC)として呼ばれ、セル部と水素貯蔵部が分離した構造を持ち、1000 Wh/kg 級の大型電源として開発されてきた。これに対して、我々はセルの電極自体が水素貯蔵媒体を兼用する 100 Wh/kg 級の一体型電源として RFC の再設計を試みた。この電源開発のキーとなる技術は水素を燃料電池作動条件（RT－80℃）で貯蔵・放出でき、且つそれらの過程で余分なエネルギーを必要としない点であるが、従来の水素貯蔵媒体ではそのような要求を満たしていない。本研究では、この課題を打開するための手段として、ポーラスカーボン電極表面にカルボニル基等を高密度で官能基化し、それらの可逆的な redox 特性を水素の吸脱着に活用する。ここでは、このコンセプトを実証するため、分子内に二個のカルボニル基が有るアントラキノン（AQ）を水素貯蔵媒体としてカーボン電極に高分散させた RFC を構成し、その充放電及びサイクル特性を評価した。

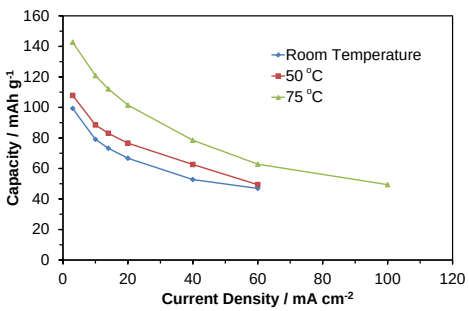
２．実験

AQ が溶解したベンゼン溶液にポーラスカーボン紛体を混ぜて、50℃で撹拌しながら蒸発乾固し、続いて120℃で加熱してベンゼンを完全に気化させた。得られた AQ/C 紛体（33 wt% AQ）に少量のリン酸イオノマーを含浸させ、電池の負極材（AQ/C 量: 20 mg/cm^2）として使用した。電解質膜にはガス透過性が無いことを確認した $Sn_{0.9}In_{0.1}P_2O_7$-PTEF 複合膜（厚さ 250 μm）、また正極には Pt/C もしくは RuO_2/C を用いた。負極と電解質膜間は耐熱性シールで密閉し、正極は 30 mL/min の流速で大気を供給した。充放電性能及びサイクル安定性試験は RT－75℃で行った。

３．結果および考察

AQ の redox 能を評価するため、AQ/C 電極の CV 測定を行った。Fig. 1 に示すように、AQ は-0.14 V に大きな redox ピークを示し、次式のようにアントラヒドロキノン（AH_2Q）と平衡状態にあることが分かった : $AQ + 2e^- + 2H^+ \leftrightarrow AH_2Q$ (1) また、この電位は水素生成電位（*ca.* -0.2 V）よりポジティブであるので、セルの充電電圧を 1 V に設定すれば、水素発生無しに AQ を AH_2Q に還元して水素貯蔵できると期待される。事実、定電流で充電したセルの OCV は約 0.8 V であり、長時間に亘って安定していた。続いて、セルの充放電特性を測定したところ、セル電圧は Pt/C と RuO_2/C 正極ともにプラトー現象がなく時間とともに増減した。ただし、RuO_2/C 正極の方が ORR の分極抵抗が小さいため、高電流でも比較的高い電気容量を示した。また、充放電特性は温度上昇とともに向上し、75℃では室温に比べ充電時にはセル電圧が低く抑えられ、放電時にはセル電圧を高く保持できた。これは主に AQ/C 負極の分極抵抗が温度上昇により低減したことに起因していた。Fig. 2 が示すように、電気容量は高温ほど高くなる傾向を示し、特に 75℃では AQ の理論容量に対して 56%の値を発揮した。（参考までに、100℃では理論容量の 87%であった。）これも高温になるほど、(1)式の反応が促進したことによると考えられる。しかし、300 回までのサイクル特性は、初期容量に対して室温では 100%、50℃では 91%、75℃では 63%であった。この劣化原因は正極のカーボン担体が充電時に酸化されるためであった。





左 Fig. 1. CVs for AC/C and C electrodes at a scan rate of 50 mV s^{-1} and a scan number of 5 cycles.
右 Fig. 2. Capacity as a function of current density at various temperatures.

3H30

リチャージブル PEM 燃料電池 2: 官能基化ポーラスカーボンを水素貯蔵媒体とした充放電特性

○長尾征洋，小林和代，日比野高士（名古屋大）

Rechargeable PEM Fuel Cell Part II: Charge-Discharge Properties of Carbon Materials Modified with Surface Functionalized Groups for Hydrogen Storage Media

Masahiro Nagao, Kazuyo Kobayashi, and Takashi Hibino (Nagoya Univ.)

１．目的

前報告でリチャージブル燃料電池（RFC）が 1)燃料電池の作動温度で水素の貯蔵・放出が可能，2)充電過程で電気エネルギー以外を必要としないことを実証した．その一方で，RFC の実用化にはアントラキノン（AQ）以上の水素貯蔵能が必要であることも判明した．通常，電極に用いられるカーボンは触媒担体かつ導電体として機能しているが，このカーボン表面に Redox 活性種を直接導入することで大幅な水素吸蔵能の向上が期待できる．本報告では，ポーラスカーボン電極表面にカルボニル基，カルボキシ基等の含酸素官能基を成長させることにより，電極内での Redox 活性種の高密度化を試みた．電極材のキャラクタリゼーションの他，その電極を負極に使用した RFC の電気化学特性を評価した．

２．実験

ポーラスカーボン粉体に 6 もしくは 24%硝酸を加え，室温もしくは 50°C で一定時間攪拌し，得られた懸濁液をろ過・洗浄することにより，表面酸化度の違うポーラスカーボン（O/C=0.0101～0.1308）を調整した．FT-IR（Varian7000）を用いて ATR 法により，得られた粉末表面の反射スペクトルを測定した．その他のキャラクタリゼーションとして，SEM-及び TEM-EDX，Boehm 法による酸塩基滴定，窒素吸着，XPS 等の測定を行った．セルの構成は前報告と同様に得られたカーボンに少量のリン酸イオノマーを含浸し，負極（カーボン量: 約 7mg/cm^2 ）とした．電解質膜は $Sn_{0.9}In_{0.1}H_{0.1}P_2O_7$–PTFE 複合膜，正極は RuO_2/C である．充放電試験およびサイクル試験は室温から 75°C で行った．

３．結果および考察

カーボンを硝酸により条件を変えて処理することで，O/C 比を 0.010 から 0.131 まで増加できることを EDX で確認した．また，O/C 比とともに全酸性官能基量が増加し，BET 比表面積が少しずつ減少することも見出された．酸性官能基同定のために行った FT-IR スペクトルを Fig. 1 に示す．O/C 比とともに，官能基に由来する吸収が顕著になることがわかる（3500~3000 cm^{-1}: OH 伸縮振動，1720 cm^{-1}: C=O 伸縮，1580 cm^{-1}: カルボン酸塩の COOH-伸縮，1400-1000 cm^{-1}: C-O 伸縮）．従って，酸化度が進むにつれ，カルボニル基及びカルボン酸が生成していることがわかる．次に，各種 O/C 比を持つカーボン電極を用いた RFC の室温における充放電特性を Fig. 2 に示す．O/C 比とともに充放電容量が増加し，最大容量は 125 mAh/g C に達し，この値は同条件で AQ/C を負極に用いた場合の約 5 倍に匹敵していた．しかし，過度に酸化したカーボンでは，容量の著しい低下が観察された．これはカーボン表面の過度な酸化により，カーボンの導電性が低下したためであった．また，充放電容量は RFC の作動温度が高温になるに従い増加し，50°C で 136 mAh/g，75°C で 202 mAh/g に達した．最も高い容量が得られたカーボン負極を用いてサイクル試験（0-1V, 40 mA/cm^2, 50°C）を行った結果，300 サイクル後の容量維持率はほぼ 100%であった．以上のことから，官能基化したポーラスカーボンの Redox 反応を利用することで，RFC の性能が大きく改善し，また繰り返し安定して作動することも確認できた．

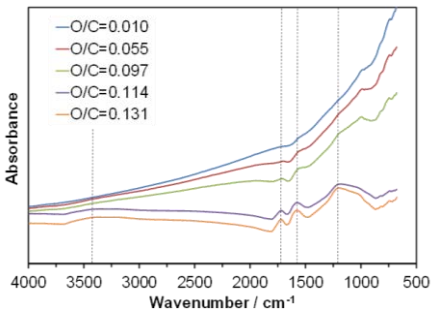


Fig. 1 FT-IR spectra of carbon materials with various O/C ratios.

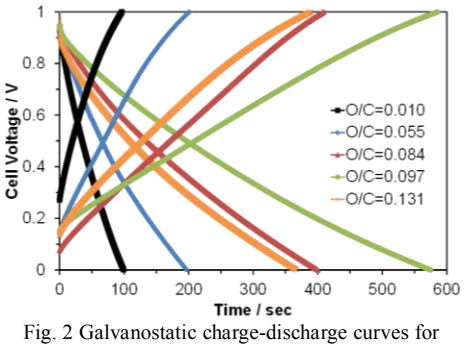


Fig. 2 Galvanostatic charge-discharge curves for the cells using carbon materials with various O/C ratios as fuel electrodes.

Ⅰ　会　場

第　1　日

1I03-1I35

1I03

フッ化鉄(III)正極の充放電特性に及ぼす温度の影響

○田和慎也，松本一彦，野平俊之，萩原理加（京都大学）

Effects of temperature on charge–discharge characteristics of iron(III) fluoride as a positive electrode material for lithium secondary batteries

Shinya Tawa, Kazuhiko Matsumoto, Toshiyuki Nohira, and Rika Hagiwara (Kyoto University)

１．目的

フッ化鉄(III) (FeF_3)はリチウム二次電池の新規正極材料の候補に挙げられる材料であり、コンバージョン反応を利用することで 712 mAh g^{-1} の高い理論容量を有する[1]。これまで有機電解液を用いた室温での充放電特性が多く調べられているが[2-4]、コンバージョン反応を利用した際には分極が大きく、充放電で 1 V 以上の大きい電圧ヒステリシスが確認される。この電圧ヒステリシスの原因は、放電時のコンバージョン反応における核生成の過電圧などで説明されている[5]。有機電解液を用いて 70°C で充放電試験を行っている報告もあり、この場合は放電時の分極が比較的小さく抑えられている[1,5]。本研究においては、150°C の中温域でのリチウム二次電池用電解液として利用可能であることを既に報告されている$(Li_{0.2}–K_{0.1}–Cs_{0.7})$[TFSA] (TFSA: bis(trifluoromethylsulfonyl)amide)イオン液体[6]を電解液として用いることで、中温域での充放電挙動を調べた。

２．実験

正極を作製するにあたり、まず市販 FeF_3 と AB を重量比 70:25 でボールミル処理することで FeF_3/AB コンポジットを作製した。得られた FeF_3/AB コンポジットと PTFE バインダーを重量比 95:5 で混錬することにより正極膜を作製し、これをアルミニウムメッシュに圧着したものを正極とした。150°C での充放電試験は、電解液として$(Li_{0.2}–K_{0.1}–Cs_{0.7})$[TFSA]イオン液体を、負極として金属リチウムを用い、二電極式セルによって行った。比較のため、1M $LiPF_6$ /EC+DMC(1:1 vol.)を電解液として用い、室温での充放電試験も行った。

３．結果および考察

FeF_3 正極の実験に先立ち、AB と PTFE のみを重量比 5:1 で混錬して作製した電極を用い、150°C の$(Li_{0.2}–K_{0.1}–Cs_{0.7})$[TFSA]イオン液体中で充放電試験を行ったところ、カットオフ電圧を 1.8 - 4.0 V より広く設定すると AB と TFSA アニオンの反応と考えられる容量が発現した。このため、FeF_3 正極の性能評価を行う際は、カットオフ電圧を 1.8 - 4.0 V と設定した。Fig.1 にレート 0.1C (= 71.2 mA g^{-1})での初回充放電曲線を示す。比較として、1 M $LiPF_6$/EC+DMC(1:1)を電解液に用いた室温での初回充放電曲線も示してある。室温の有機電解液中では、過去の報告と同様に充電曲線と放電曲線でおよそ 1.5 V の大きな電圧ヒステリシスが確認された。一方、150°C のイオン液体中では、放電時の分極が大きく抑えられ、2.2 V でコンバージョン反応によると考えられる容量が発現した。これは 150°C という比較的高温において、コンバージョン反応時の鉄やフッ化リチウムの核生成に必要な過電圧が大きく抑えられたためと考えられる。また、放電時の分極が抑えられたことで、充放電曲線の電圧ヒステリシスはおよそ 0.5 V に抑えられた。

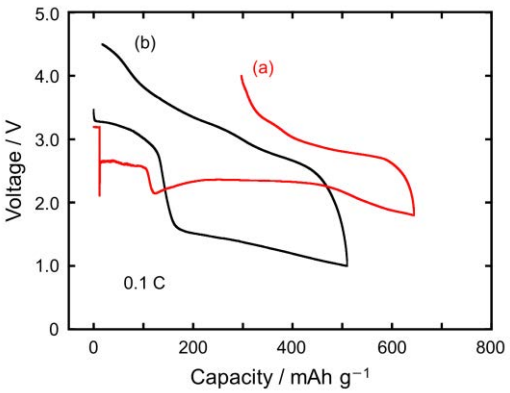


Fig. 1 Initial discharge–charge profiles of (a) a Li/$(Li_{0.2}–K_{0.1}–Cs_{0.7})$[TFSA]/$FeF_3$ cell at 150°C and (b) a Li/$LiPF_6$-EC+DMC/FeF_3 cell at 25°C .

参考文献

[1] F. Badway, N. Pereira, F. Cosandey, G.G. Amatucci, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A1209.
[2] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J. Yamaki, *J. Power Sources*, **68** (1997) 716.
[3] N. Yabuuchi, M. Sugano, Y. Yamakawa, I. Nakai, K. Sakamoto, H. Muramatsu, S. Komaba, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 10035.
[4] M. Zhoua, L. Zhao, A. Kitajou, S. Okada, J. Yamaki, *J. Power Sources*, **203** (2012) 103.
[5] J.K. Ko, K.M. Wiaderek, N. Pereira, T.L. Kinnibrugh, J.R. Kim, P.J. Chupas, K.W. Chapman, G.G. Amatucci, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6** (2014) 10858.
[6] A. Watarai, K. Kubota, M. Yamagata, T. Goto, T. Nohira, R Hagiwara, K. Ui, N. Kumagai, *J. Power Sources*, **183** (2008) 724.

1I04

LiF-NiO コンポジット正極の作製と充放電特性

○冨田 靖正[1]，和泉 佑甫[1]，那須 大将[1]，新井 寿一[2]，小林 健吉郎[1]（静岡大[1]，ヤマハ発動機株式会社[2]）

Preparation and Charge-discharge Properties of LiF-NiO Composite Cathode
Yasumasa Tomita,[1] Yusuke Izumi,[1] Hiromasa Nasu,[1] Juichi Arai,[2] and Kenkichiro Kobayashi[1] (Shizuoka Univ.,[1] YAMAHA Motor CO., LTD.[2])

１．目的

リチウムイオン二次電池は，小型電子機器の電源として広く普及しているが，電気自動車用電池のような汎用的な大電流電源としての必要性から，これまで以上の高エネルギー密度化が望まれている．現在，リチウムイオン二次電池の正極活物質は，$LiCoO_2$ や $LiMn_2O_4$，$LiFePO_4$ などの酸化物が主流であり，広く研究が進められている．一方，フッ化鉄やフッ化マンガンのような遷移金属フッ化物も，正極活物質として応用するために研究が進められ，中でも，フッ化鉄 FeF_3 は，鉄を中心金属とした活物質の中で高いエネルギー密度を達成できる化合物として知られている．われわれは，Li 含有遷移金属フッ化物として，Li_2NiF_4 などを合成し，正極活物質として検討したが，伝導性が低いことなどから，ある程度の容量は得られるものの，優れた充放電特性を得るに至っていない．そこで，導電性の向上を目的として，原料の一部に酸化物を用いた合成を試み，LiF-NiO コンポジットにおいて，充放電が可能なことを見出した．本研究では，この LiF-NiO コンポジットの作製条件について検討し，得られたコンポジット試料の充放電特性を評価した．

２．実験

原料として LiF，NiO を使用し，所定の量の原料を，遊星ボールミルによって混合・粉砕することにより，コンポジット試料とした．粉砕条件は，650 rpm，1～144 h とし，熱処理試料に関しては，200～800 ℃にて，大気下で焼成した．得られた試料は，XRD，XPS，SEM，CV，充放電測定により評価した．CV および充放電測定では，得られたコンポジット試料を，ケッチェンブラック(KB)と複合化した後，PVdF を混合(試料：KB：PVDF = 70：20：10 wt%)し，Al 箔上に塗布して作用極または正極とした．対極または負極に Li 金属，電解液に 1M $LiPF_6$ EC:DEC(1:1)を使用し，ステンレス製の 2 極セルを用いてセルを作製した．

３．結果および考察

Fig. 1 に，異なる粉砕時間で作製した LiF-NiO = 1:1 コンポジット試料の XRD パターンを示す．観測された回折ピークは，すべて原料である NiO の回折ピークと一致しており，LiF のピークは消失していた．また，NiO 以外の回折ピークが観測されなかったことから，新たな結晶性化合物が生成していないことが分かった．NiO の回折ピークは，粉砕時間の増加とともにブロードになっており，NiO の粒子径が小さくなったことを示しているが，ピークシフトは僅かであり，NiO 中への LiF の明確な固溶は確認されていない．

Fig. 2 に，作製した試料を正極として用いた電池の充放電曲線(0. 1 C)を示す．粉砕時間が 12 時間では，116 mAh/g 程度の放電容量であったが，粉砕時間を長くすることで充放電特性が向上し，144 h 粉砕では，平均電圧が 3. 53 V，放電容量は，理論容量の 81 %に相当する 217 mAh/g の値を得ることができた．長時間のコンポジット化により，充放電特性が発現・向上したと考えられる．

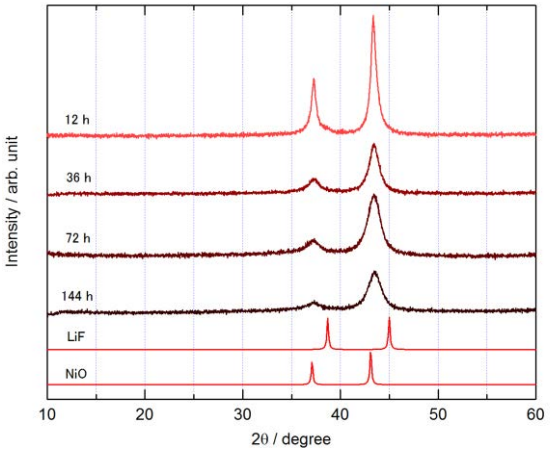


Fig. 1. XRD patterns of LiF-NiO composites after 12, 36, 72, and144 h milling.

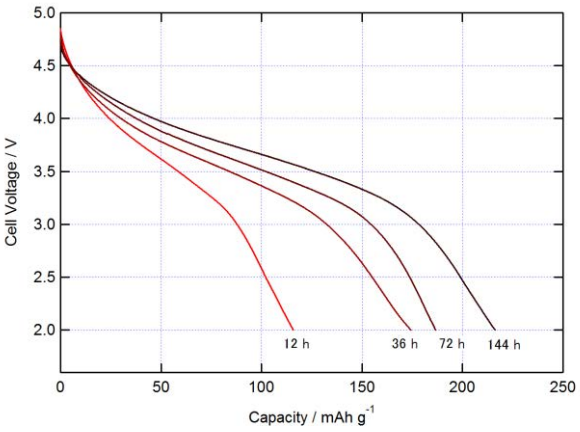


Fig. 2. Discharge profiles of LiF-NiO composites after 12, 36, 72, and144 h milling.

1I05

遷移金属酸化物を用いたコンポジット正極の作製と充放電特性

○和泉 佑甫[1]，那須 大将[1]，新井 寿一[2]，小林 健吉郎[1]，冨田 靖正[1]（静岡大[1]，ヤマハ発動機株式会社[2]）

Preparation and Charge-discharge Properties of Composite Cathode Using Transition Metal Oxides

Yusuke Izumi,[1] Hiromasa Nasu,[1] Juichi Arai,[2] and Kenkichiro Kobayashi,[1] Yasumasa Tomita[1] (Shizuoka Univ.,[1] YAMAHA Motor CO., LTD.[2])

１．目的

リチウムイオン二次電池は，小型電子機器の電源として広く普及しているが，電気自動車用電池のような汎用的な大電流電源としての必要性から，これまで以上の高エネルギー密度化が望まれている．正極活物質の新規化合物開発においては，酸化物やフッ化物などについて，広く研究が進められている．われわれの最近の研究において，LiF-NiO コンポジット試料がリチウムイオン二次電池の正極活物質として機能することが確認され，高い放電容量を得ているが，その充放電メカニズムなどは分かっていない．そこで，本研究では，新たなコンポジット正極活物質の探索およびそのメカニズムの検討を目的として，いくつかの遷移金属酸化物を用いて NiO と同様に LiF とのコンポジット試料を作製し，その電池特性を評価した．

２．実験

NiO と Mn_2O_3 を 1:1 のモル比で，乳鉢混合し，800 ℃で焼成した後，再度，同条件で混合と焼成を行い，$NiMn_2O_4$ を合成した．得られた $NiMn_2O_4$ に LiF を加え(1:4 mol 比)，遊星ボールミルを用いて，650 rpm，72 h 混合・粉砕することにより，コンポジット試料を得た．得られた試料をケッチェンブラック(KB)と 300 rpm，30 min 複合化し，PVdF と混合，Al 箔上に塗布したものを正極として電池を作製した．得られた試料は，XRD，サイクリックボルタンメトリー(CV)，充放電測定にて評価した．電池には，負極に Li 金属，電解液に 1M $LiPF_6$ EC:DEC(1:1)を使用した．また，$NiMn_2O_4$ の他に，同様の手法で，CoO および MnO，Mn_2O_3 と LiF とのコンポジット試料(1:1)を作製し，評価した．

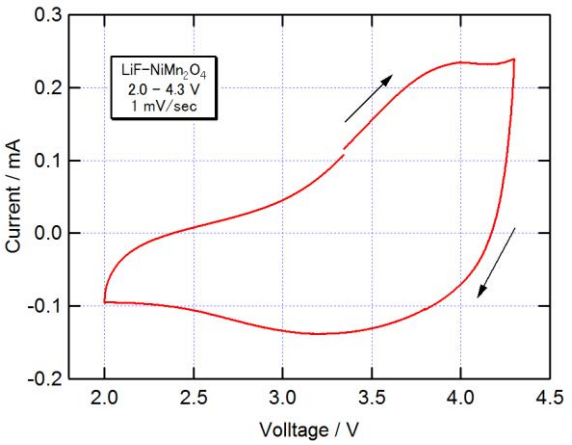


Fig. 1. Cyclic voltammogram of LiF-$NiMn_2O_4$ composites after 72 h milling.

３．結果および考察

Fig. 1 に，$NiMn_2O_4$:LiF = 1:4 の電極シートを作用極とした CV 測定の結果を示す．電位を正方向に掃引すると 3 V 付近から正の電流の増加が見られた．これは，電池の充電反応に対応する酸化電流ピークであると考えられる．また，電位を 4.3 V から負方向に掃引した場合は，負の電流が流れており，この電流サイクルは繰り返し手も変化せず可逆的であることから，電池の放電反応に対応した負電流と考えられる．

Fig. 2 に，作製した各コンポジット試料の放電曲線を示す．72 h 粉砕の条件で比較すると，NiO では 187 mAh/g の放電容量が得られているが，NiO と同じ二価の酸化物である CoO および MnO では，それぞれ 75 mAh/g，118 mAh/g となり，放電電圧も低くなった．また，Mn_2O_3 については，53 mAh/g の放電容量しか得られなかった．これに対し，スピネル型の $NiMn_2O_4$ は放電容量 211 mAh/g であり，高い放電容量が得られた．現状では，Ni を含む酸化物が高い放電容量を示しており，結晶構造との相関は見られていない．また，$NiMn_2O_4$ での放電容量は，Ni^{3+}→Ni^{2+}による放電だけでは説明できず，Ni^{4+}→Ni^{2+}の寄与が考えられる．

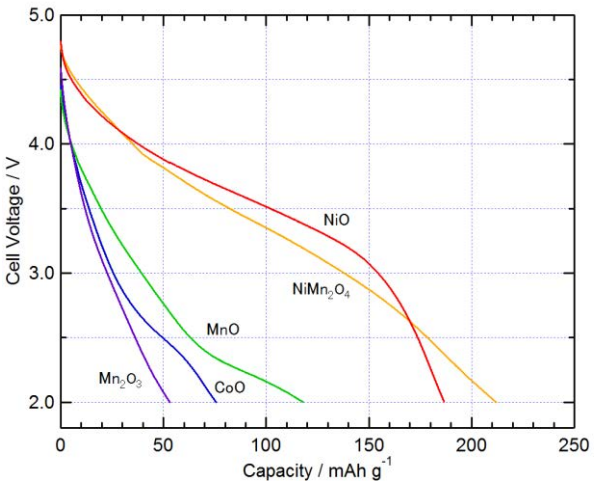


Fig. 2. Discharge profiles of obtained composites after 72 h milling.

1I06

リチウム過剰不規則岩塩型正極のリチウムイオン二次電池特性

○喜多條　鮎子[1]，田中　康介[1]，三木　秀教[2]，古賀　英行[2]，趙　麗巍[3]，猪石　篤[1]，岡田　重人[1]
（九大[1]，トヨタ自動車[2]，京大[3]）

The electrochemical performance of Li-excess disordered rocksalt-type cathode for Li-ion batteries

Ayuko Kitajou,[1] Kousuke Tanaka,[1] Hidenori Miki,[2] Hideyuki Koga,[2] Liwei Zhao,[3]
Atsushi Inoishi[1] and Shigeto Okada[1] (Kyushu Univ.,[1] Toyota Motor Co.,[2] Kyoto Univ.[3])

１．目的

従来の層状岩塩型 $LiMO_2$ 正極に変わる新たなリチウムイオン二次電池用酸化物正極候補として、不規則岩塩型 Li_2MTiO_4 (M = Mn、Fe、Co、Ni)がある[1]。この正極は、ファンデルワールスギャップを持たない三次元構造を持ち、Li、M、Ti がすべて同じ 6 配位 8 面体サイトに共存するのが特徴である。このため、二次元 Li 層をもつ層状岩塩型 $LiMO_2$ に比べレート特性にハンディキャップがあるものの、特に Li_2MnTiO_4 では、Ti や Mn という安価な遷移金属のみからなり、満充電でも構造変化や 4 価異常原子価に起因する酸素脱離を起こしにくくなることで、低コスト、高安全性に加え、2 電子反応の大きな可逆容量（297 mAh/g）が期待される。しかしながら、これまでの報告における Li_2MnTiO_4 は、最大で 1 電子反応相当の可逆容量しか得られていないのが現状である[2]。一方、Ceder らは、不規則岩塩構造を有する正極材料について Li 過剰添加を行うことにより、Li の固相拡散ルートの増加に伴う拡散性の改善が可能であることを DFT 計算から提案している[3]。この結果を基に、Li 過剰添加による 1 電子反応の容量限界を突破することを目的とし、Li 過剰添加した $Li_{2+2x}Mn_{1-x}Ti_{1-x}O_4$ $(0 \le x \le 0.3)$正極の単相合成とその正極特性について検討を行った。さらに、充放電過程における結晶構造変化や不規則岩塩型正極の熱安定性についても検討した。

２．実験

Li 過剰不規則岩塩型 $Li_{2+2x}Mn_{1-x}Ti_{1-x}O_4$ $(0 \le x \le 0.3)$の合成は、固相法を用いて行った。出発物質である Li_2CO_3、MnO と TiO_2 をそれぞれの化学量論比で混合粉砕したものを Ar 雰囲気下にて 850 ℃で 12 時間、仮焼成を行った。得られた混合物を粉砕後、950 ℃で 96 時間、Ar 雰囲気下で本焼成し、試料を得た。正極は、得られた試料、アセチレンブラック及び、ポリテトラフルオロエチレンを重量比 70 : 25 : 5 で混合したものをペレット成形したものを用いた。得られた試料の電気化学特性は、電解液に非水電解液（1 M $LiPF_6$/EC : DMC = 1 : 1 in vol.）、負極に Li 金属を用いた 2032 コインタイプセルにて評価した。

３．結果および考察

得られた試料の結晶構造を粉末 X 線回折測定にて同定したところ、すべて空間群 *Fm-3m* の立方晶系であることが明らかとなった。しかしながら、Li 過剰量が増えることにより、若干 Li_2MnO_3 と考えられる不純物ピークの混入が確認された。得られた試料の充放電測定を行った結果、無添加 Li_2MnTiO_4 では、初回充電容量 207 mAh/g、初回放電容量 137 mAh/g であるのに対し、Li 過剰添加した $Li_{2.4}Mn_{0.8}Ti_{0.8}O_4$ では、初回充電容量 243 mAh/g、初回放電容量 186 mAh/g と 1 電子理論容量である 148 mAh/g を超える大きな可逆容量を示すことが明らかとなった。また、そのサイクル特性についても比較的良好であり、15 サイクル後の放電維持率は 80 %を超えることを確認した。一方、トップデータを得た Li 過剰添加系 $Li_{2.4}Mn_{0.8}Ti_{0.8}O_4$ の熱安定性評価を行うため、TG-DTA 測定を行った。Fig. 1 に充電前後の $LiMnTiO_4$ 及び、$Li_{2.4}Mn_{0.8}Ti_{0.8}O_4$ 電極ペレットの DSC 曲線を示す。また、比較として、満充電相での酸素脱離が報告されている $LiCoO_2$ 及び、0.5Li 脱離後の $Li_{0.5}CoO_2$ の DSC 曲線を示す。その結果、$Li_{0.5}CoO_2$ の状態ではすでに知られているように 150 ºC に大きな発熱ピークが見られているのに対し、不規則岩塩型構造を有する $LiMnTiO_4$ 及び、$Li_{2.4}Mn_{0.8}Ti_{0.8}O_4$ ではほとんど発熱ピークが見られず、良好な熱安定性を有する材料であることが確認された。当日は、Li 過剰添加組成の詳細な充放電機構の検討及び、熱安定性評価について発表する予定である。

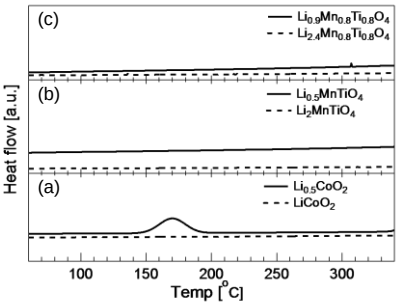


Fig. 1 TG-DTA profiles of (a) $LiCoO_2$, (b) Li_2MnTiO_4 and (c) $Li_{2.4}Mn_{0.8}Ti_{0.8}O_4$ at the initial state and the fully charged state (4.7 V).

1) M. Küzma, *et al.*, *J. Power Sources*, **189**, 81, (2009).
2) 田中ら、2014 年電気化学秋季大会要旨集, 1P18, (2014).
3) J. Lee, *et al.*, *SCIENCE*, **343**, 519, (2014).

1I07

Li_2CoSiO_4 とメソポーラスカーボンの複合体の合成とリチウム二次電池正極特性

○大日方陽一，吉武英昭（横国大）

Synthesis and Electrochemical Properties of Composite of Li_2CoSiO_4 and Mesoporous Carbon

Yoichi Obinata, Hideaki Yoshitake (Yokohama National Univ.)

１．目的

Li_2CoSiO_4（以下 LCS）は理論容量(325 mAh/g)が大きい、安全性が高いといった特徴から次世代のリチウム二次電池正極材料として期待されている．一方で導電性が低いという問題があり、理論どおりの容量は得られていない。これまでに粒径を小さくする、不純物としての炭素を意図的に残存させるといった手法で容量が改善することが報告されている[1]．粒径を小さくすることで、粒子内のリチウムイオンの拡散距離が短縮され、炭素により導電性が向上すると考えられている．本研究では、メソポーラスカーボン（以下 MC）の細孔内で LCS の結晶を成長させ結晶の粒子径を制御する。この複合体構造においては炭素構造体により LCS 粒子を連結する効果が期待される．

２．実験

20 nm 程度の細孔径を有するメソポーラスシリカを型材とし、MC を合成した．MC にテトラエトキシシラン、塩化コバルトのエタノール溶液、水酸化リチウム水溶液を加え、よく混合した． 150℃で水熱合成を行い、ろ過することで複合体(LCS/MC)を得た。構造は XRD、窒素吸着により解析した．得られた正極材料に導電材(アセチレンブラック)、粘結材(PTFE)加え、成型し正極とした．負極に金属リチウム、電解質に 1M $LiPF_6$ EC/DMC(1:1)溶液を用い、2 極式セルを組み立て室温にて充放電測定を行った．

３．結果および考察

窒素吸着により MC と複合体に細孔構造が見られ、複合化後にも細孔構造が維持されることがわかった．

複合体の X 線回折による分析結果(Fig.1)、LCS のピークと一致するピークが得られたが、不純物として水酸化コバルトもわずかに見られた．MC を用いずに合成した純物質の LCS ピークと比較してピークの半値幅は大きかった。

充放電測定により、充放電特性が確認され、初期放電容量は 183 mAh/g であった。ここには MC のキャパシタとしての容量が含まれているため、窒素吸着による表面積減少を考慮し、炭素のみで電極を作成し充放電測定を行った．その結果、LCS のみによる容量は、209 mAh/g となった．

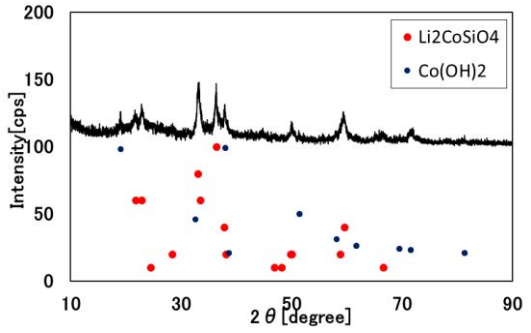


Fig. 1. Charge-discharge curves of LCS/MC.

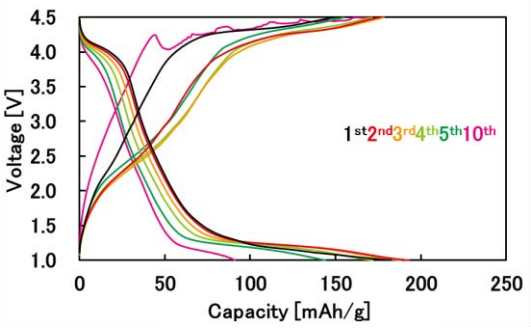


Fig. 2. XRD patterns of LCS/MC.

(1) C. Lyness, B. Delobel, A. R. Armstrong, and P. G. Bruce, *Chem. Commun.* 4890 (2007).

1I08

正極活物質 Li_2MnSiO_4 のゾルーゲル法による作製と評価

○辻孝祐[1]，与儀千尋[2]，片山真祥[1]，稲田康宏[1]，藤岡大毅[2]，太田俊明[2]，小島一男[1]
（立命館大[1]，立命館大 SR[2]）

Sol-gel synthesis of Li_2MnSiO_4 cathode material and its characterization

Kosuke Tsuji,[1] Chihiro yogi,[2] Misaki Katayama ,[1] Yasuhiro Inada,[1] Daiki Fujioka,[2] Toshiaki Ohta,[2] Kazuo Kojima[1]
(Ritsumeikan Univ.,[1] Ritsumeikan Univ. SR Center[2])

１．目的

近年、リチウムイオン電池は小型電子機器のみならず、全電気自動車などの大型電子機器への応用が進んでおり、高容量・高出力の正極活物質の開発が求められている。Li_2MnSiO_4 は、Si および Mn が資源的に豊富で安価・無毒であるため、低コストでの作製が可能であり、環境適合性および安全性に優れている。また、2 電子反応の理論容量が 333 mAh/g と大きく、高容量の正極活物質として注目されている。しかし、電子伝導性が極めて低いため(5×10^{-16} S/cm)[1]、1 電子以上の容量を発現させることが難しく、高容量を発現させた試料で、充放電過程における結晶構造や電子状態の変化を報告した例は少ない[2]。本研究では、1 電子以上の容量を発現可能な Li_2MnSiO_4 をゾル-ゲル法で作製し、ex-situ の XRD や XANES 測定により、充放電過程の結晶構造や電子状態の変化を調べた。

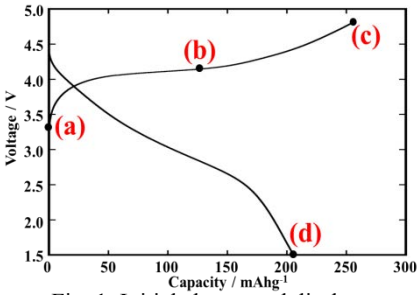


Fig. 1. Initial charge and discharge curves of Li_2MnSiO_4 : (a)SOC0%, (b)SOC50%,(c)SOC100%, and (d)SOD100%.

２．実験

Li_2MnSiO_4 はゾル-ゲル法で作製した。酢酸リチウム、酢酸マンガン四水和物をモル比 2 : 1 で水に溶解させて撹拌(30 min)し、クエン酸飽和水溶液を滴下した。この溶液を 80 ℃で還流しながらオルトケイ酸テトラエチルとエタノールの混合溶液を滴下・撹拌(14 h)してゾル溶液を得た。このゾル溶液を乾燥後、Ar 雰囲気下、700 ℃で 12 h 焼成して Li_2MnSiO_4 を得た[3]。正極は Li_2MnSiO_4、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを 80 : 10 : 10 の重量比で混合して作製した。この正極、Li 箔（負極）、および電解液から電池を作製した。電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートを体積比 1 : 1 で混合した溶媒に 1 M となるように $LiPF_6$ を溶解させて調製した。作製した Li_2MnSiO_4 および電池は XRD、TEM、充放電測定、XANES で評価した。充放電測定は走査電位範囲 1.5 - 4.8 V で、電流密度 0.05 C の定電流測定で行った。XANES 測定には立命館大学 SR センターの、Mn-L および O-K については BL-2 を、Mn-K については BL-3 を用いた。

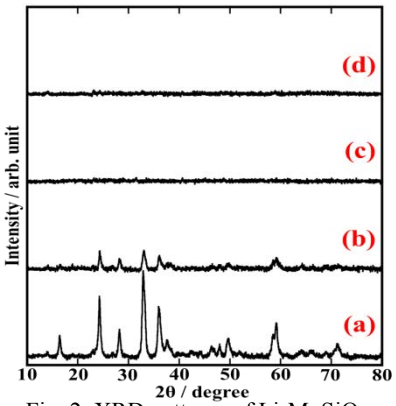


Fig. 2. XRD patterns of Li_2MnSiO_4 samples shown in Fig. 1.

３．結果および考察

XRD 測定より、斜方晶 Li_2MnSiO_4 がほぼ単相で得られたことが分かった。Fig. 1 に初回充放電曲線を示す。その充電容量 254.6 mAh/g および放電容量 205.6 mAh/g は、それぞれ 1.53 および 1.23 電子反応に相当する。Fig. 1 に示す充放電量の異なる 4 種の正極について、XRD パターンを Fig. 2 に、Mn-L 端 XANES スペクトルを Fig. 3 に示す。Fig. 2 における斜方晶 Li_2MnSiO_4 のピーク強度は、(b)では(a)の約 20 %にまで低下し、(c)と(d)ではピークが確認できなかった。これは、Fig. 3 の XANES スペクトルが充電による Mn^{2+}から Mn^{3+}への変化を示していることから、ヤーン・テラーイオンである Mn^{3+}のために、結晶構造が崩れたためと考えられる。当日は、Mn-K 端や O-K 端 XANES スペクトルなども合わせて報告する。

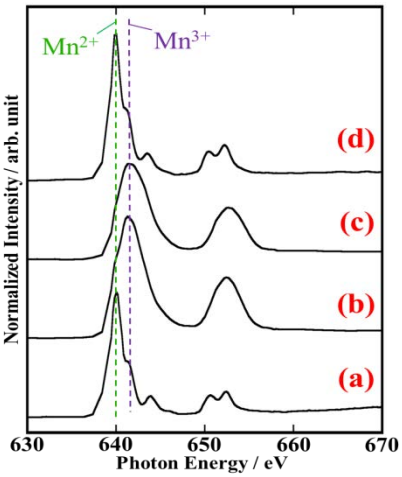


Fig. 3. Mn-L edge XANES spectra of Li_2MnSiO_4 samples shown in Fig. 1.

1) R. Dominko, *J. Power Sources*, **184** (2008) 462‑468.
2) P. T. Kristiansen *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys*., **16** (2014) 3846-3852.
3) C. Deng *et al*., *Mater. Chem. Phys*., **120** (2010) 14–17.

1I09

水熱法による $Li_2Mn_{1-x}Co_xSiO_4$ の合成と電気化学的特性

○山下弘樹[1]，大神剛章[1]，金村聖志[2]（太平洋セメント[1]，首都大院都市環境[2]）

Electrochemical performance of $Li_2Mn_{1-x}Co_xSiO_4$/C composites synthesized by hydrothermal method
Hiroki Yamashita,[1] Takaaki Ogami,[1] and Kiyoshi Kanamura[2] (Taiheiyo Cement Corp.,[1] Tokyo Metropolitan Univ.[2])

１．目的

高容量と高い安全性が期待できるケイ酸塩系材料(Li_2MSiO_4; M=Fe, Mn, Co)は，リチウムイオン電池の正極活物質として有用である．既報において，Li_2MnSiO_4 は 200 $mAhg^{-1}$ を超える大きな放電容量は報告されているが平均電圧は 3 V 程度と低く[1]，Li_2CoSiO_4 は 4 V 以上の高い電圧で放電するが放電容量は 100 $mAhg^{-1}$ 程度と小さいことが報告されている[2]．そこで本研究では，ケイ酸塩系材料の高電圧化と高容量化を目的として，Mn と Co を含むケイ酸塩系材料として，$Li_2Mn_{1-x}Co_xSiO_4$ について検討した．

２．実験

LiOH· H_2O，Na_4SiO_4· nH_2O，$MnSO_4$· $5H_2O$，および $CoSO_4$· $7H_2O$ に水を加え，作製したスラリーを耐圧容器に投入し，水熱法により $Li_2Mn_{1-x}Co_xSiO_4$ を合成した．合成後のスラリーを固液分離，乾燥して得られた粉末に対してカーボンとの複合化を行った．合成した試料の鉱物相は，X 線回折(XRD)により定性分析を行った．電気化学試験はハーフセルを用いて行い，正極は，カーボンと複合化した試料，ケッチェンブラック，ポリフッ化ビニリデンを重量比 75 : 20 : 5 で混合して作製した．また，負極としてリチウム箔，セパレータとして Celgard2400，電解液として 1 mol/l $LiPF_6$(EC:EMC=1:1 vol%)を用いて，CR-2032 型のコインセルを構築した．電気化学試験は 30℃で行い，充電条件は 33 mAg^{-1}，4.5V の定電流定電圧充電とし，放電条件は充電と同じ電流密度で 1.5V の定電流放電とした．

３．結果および考察

水熱合成した $Li_2Mn_{1-x}Co_xSiO_4$ の XRD パターンを，Fig. 1 に示す．XRD パターンから，全ての組成においてケイ酸塩系材料以外の不純物に由来するピークは確認されず，空間群は $Pmn2_1$ で指数付けができた。また，Co 量の増加に伴って(0 1 0)，(0 1 1)，および(2 0 0)のピーク強度は小さくなり、(1 1 0)ならびに(1 0 1)のピーク強度は大きくなった。つぎに，カーボンと複合化した $Li_2Mn_{1-x}Co_xSiO_4$ の 1 サイクル目における放電曲線を，Fig. 2 に示す．平均電圧は，Co 量の増加に伴って高くなった．また、x≦0.75 においては，Co 量の増加に伴って放電容量が大きくなり，x = 0.75 ($Li_2Mn_{0.25}Co_{0.75}SiO_4$)で 203 $mAhg^{-1}$ が得られた。

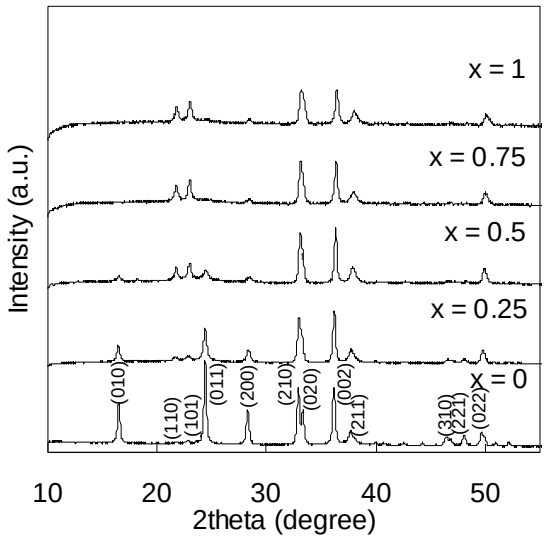


Fig. 1. Powder XRD patterns of $Li_2Mn_{1-x}Co_xSiO_4$ (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1) materials.

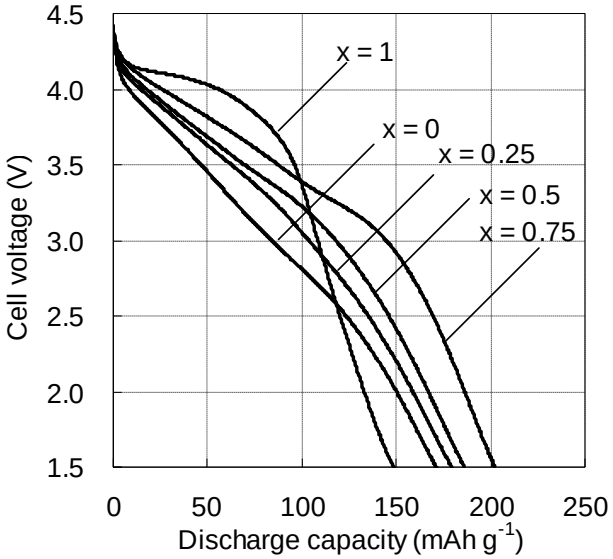


Fig. 2. First discharge curves of $Li_2Mn_{1-x}Co_xSiO_4$ (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1) materials.

(1) S. Liu et al., *J.Power Sources*, **232**, 258 (2013).
(2) M. K. Devaraju, Q. D. Truong and I. Honma, *RSC Adv.*, **3**, 20633 (2013).

1I10

中温型溶融塩を用いた $LiFePO_4$ の相変化挙動解明

○大谷和史[1]，宗定暁之[2]，森拓弥[1]，マセセタイタス[1]，山本健太郎[1]，折笠有基[1]，尾原幸治[1]，福田勝利[1]，
小山幸典[1]，野平俊之[1]，萩原理加[1]，稲葉稔[2]，小久見善八[1]，内本喜晴[1]（京都大[1]，同志社大[2]）

Phase transition behavior of $LiFePO_4$ using intermediate temperature molten salt electrolyte.

Kazufumi Otani,[1] Toshiyuki Munesada,[2] Takuya Mori,[1] Titus Masese,[1] Kentaro Yamamoto,[1] Yuki Orikasa,[1] Koji Ohara,[1] Katsutoshi Fukuda,[1] Yukinori Koyama,[1] Toshiyuki Nohira,[1] Rika Hagiwara,[1] Minoru Inaba,[2] Zempachi Ogumi,[1] and Yoshiharu Uchimoto[1] (Kyoto Univ.,[1] Doshisha Univ.[2])

１．目的

オリビン型化合物である $LiFePO_4$ はリチウムイオン二次電池の正極材料として注目されている。その充放電反応は Li-rich(LFP)相と Li-poor(FP)相の二相に分離する二相共存反応により進行する(1)。しかし、このような相変態を生じるにもかかわらず $LiFePO_4$ は出力特性が非常に優れており、近年、高速充放電中で二相の中間相として準安定相である固溶相(L_xFP)の存在が高速時分割 XRD 測定により確認されている。この固溶相を介すことで二相の格子ミスマッチが軽減され高速充放電が可能となると説明されている(2)。一方、200ºC 以上においては $Li_{0.6}FePO_4$ 付近の固溶相が、安定して存在することが温度制御 XRD 測定により確認されている(3)。本研究では 200ºC 付近で作動可能な TFSA 系の中温型溶融塩を電解質として用い、固溶相を介した $LiFePO_4$ の相変化挙動を解明することを目的とした。

２．実験

活物質として $LiFePO_4$, 導電助剤としてアセチレンブラック(AB)、結着剤としてポリイミドバインダー(PI)を 90：5：5(wt%)で混合し、Al 箔上に塗布した合剤電極を作製した。電気化学測定は三電極式セルで行い、電解質は LiTFSA : CsTFSA = 2 : 8 (mol%)を用いた。対極、参照極には同電解質中、170ºC で Al 線に Li を電気化学的に挿入し作製した Li-Al 合金を用いた。充放電測定は 170ºC および 230ºC、1C で測定を行った。充放電反応中の XRD 測定を SPring-8 BL28XU にて行った。グローブボックス中に温度制御可能な三電極式のセルを設置し、2θ = 7.20 º ~ 7.76 º 間を 175 秒で 136 点繰り返し測定をおこなった。

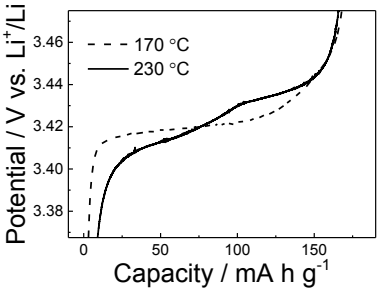


Fig.1. Charge curve of $LiFePO_4$ at 170ºC and 230ºC. Current density is 17 mA/g.

３．結果および考察

Fig. 1 に 170 および 230ºC での $LiFePO_4$ の充電曲線を示す。170ºC では 1 段のプラトーが得られたのに対し、230ºC では 2 段の電位平坦部を有する曲線が得られた。これは 200 ºC 以上では熱力学的に安定な固溶相が存在する既報の相図によい一致を示している(3)。充電中の結晶構造変化を追跡するために、*operando* XRD 測定をおこなった。Fig. 2 に示すように、充電初期に確認できる LFP(211)(020)面の 7.35 º のピークが衰退し L_xFP(020)面のピークが 7.44º~7.48º 付近に確認された。回折線がシフトしていることから充電反応が進行するにつれ、L_xFP 相の格子定数減少が確認された。充電末期には FP(211)面のピークを 7.49º 付近に、FP(020)面のピークを 7.62º 付近に確認した。以上の結果から、$LiFePO_4$ は 230ºC において、固溶相を介した 2 段の二相共存反応であり、固溶相は格子定数の変化を伴うことが判明した。

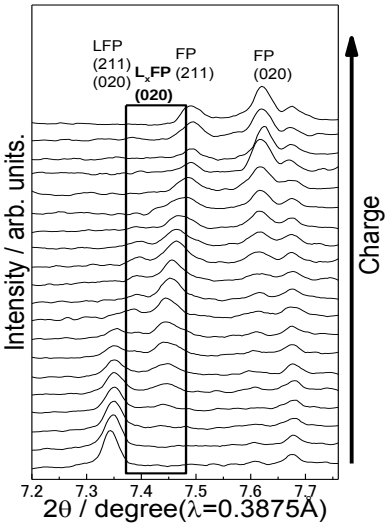


Fig.2. *operando* time resolved X-ray diffraction pattern of $LiFePO_4$ during charge reaction at 230ºC.

(1) A. Yamada et al., *Nature Mater*. **5**, 357 (2006).
(2) Y. Orikasa et al., *J. Am. Chem. Soc*. **135**, 5497-5500 (2013).
(3) J. L. Dodd et al., *J. Electrochem. Soc*. **154**, A627 (2007).

謝辞　本研究の一部は NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究（RISING）事業」の援助を得て実施された。

1I11

薄膜モデル電極を用いた $LiFePO_4$-$FePO_4$ 相転移機構の解析

○吉成崇宏[1]，山本健太郎[1]，加藤愛梨[2]，森拓弥[1]，折笠有基[1]，稲葉稔[2]，内本喜晴[1]（京都大[1]，同志社大[2]）
Phase transition mechanism of $LiFePO_4$-$FePO_4$ using a thin-film model electrode
Takahiro Yoshinari,[1] Kentaro Yamamoto,[1] Eri Kato,[2] Takuya Mori,[1] Yuki Orikasa,[1] Minoru Inaba,[2] and Yoshiharu Uchimoto[1] (Kyoto Univ.,[1] Doshisha Univ.[2])

１．目的

$LiFePO_4$ は良好なサイクル特性・低コスト・高安全性という特徴をもち実用的にも広く用いられている．オリビン型ポリアニオン化合物の性質として電子伝導性・イオン伝導性がともに低く，微粒子化や炭素被覆なしには高速充放電が困難である．このためレート特性を向上させるには電子伝導性・イオン伝導性を改善する必要がある[1]．たとえば，カチオンサイト（Li^+に Zr^{4+}や Nb^{5+}，Fe^{2+}に Ni^{3+}や Cr^{3+}や V^{3+}）またはアニオンサイト（O^{2-}に Cl^-や F^-）にドープすると高レートでも比較的高い容量を示したとの報告がある．一方で核生成･成長反応が律速因子であるとの指摘もあるが[2], レート特性向上のための指針はいまだ定まっていない．この一因として合剤電極では複雑な 3 次元構造を有しているので，電極/電解質界面の情報を選択的に抽出することが困難な点が挙げられる．本研究では $LiFePO_4$ 薄膜モデル電極を作製し，電極/電解質界面での核生成・成長反応を解析した．特に，核生成・成長反応の議論について，Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA)解析により行った．

２．実験

$LiFePO_4$ 薄膜電極を Pulsed Laser Deposition 法により作製した．ターゲットには還元雰囲気（Ar97%+$H_2$3%）において 600°C でアニールした $LiFePO_4$ を，基板には金板を使用した．成膜は Ar 雰囲気（0.0001 Pa）で基板温度を 650°C として行った．電気化学測定には 3 極式セルを用いた．対極，参照極にはリチウム金属，電解液には 1M $LiClO_4$/PC を用いた．KJMA 解析では電位を 3.28 V から 3.48 V にステップし，3.48 V で保持したときの時間に対する電流の変化を観察した．

３．結果および考察

Fig. 1 に $LiFePO_4$ 薄膜電極の Avrami プロットを示す．KJMA 式より相転移率 f は Avrami 指数 n を用いて $f = 1-\exp(-kt^n)$と表される．また $n = a + bc$ と書ける．a は単位時間に生成する核の数の時間変化を表し，$a = 0$ のとき核生成速度が 0（核生成サイトの飽和），$0 < a < 1$ のとき核生成速度が時間と共に減少，$a = 1$ のとき核生成速度一定，$a > 1$ のとき核生成速度が時間と共に増加することを意味する．bc は一つの核の体積の時間変化を表す．b は核成長の方向で，$b = 1$ が一次元方向，$b = 2$ が二次元方向，$b = 3$ が三次元方向となる．c は律速過程で，$c = 1$ のとき相境界移動律速，$c = 1 / 2$ のとき拡散律速となる．モデル薄膜電極から得られた Avrami 指数は約 1 であり，合剤電極で報告されている $a \approx 0$，$b = 2$，$c = 1/2$ の解釈に合致する[3, 4]．この薄膜モデル電極を用いて，$LiFePO_4$-$FePO_4$ 系の反応支配因子を議論する予定である．

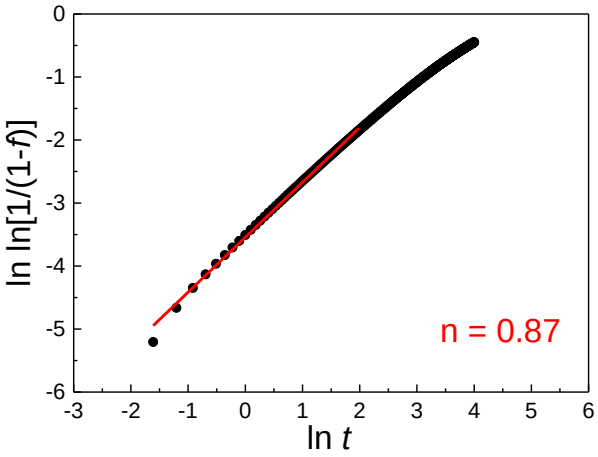


Fig. 1. Avrami plot of $LiFePO_4$ thin-film electrode.

[1] Deng, S. X., Wang, H., Liu, H., Liu, J. B.and Yan, H., *Nano-Micro Lett* **6**, 209, (2014).
[2] Delmas, C., Maccario, M., Croguennec, L., Le Cras, F.and Weill, F., *Nat Mater* **7**, 665, (2008).
[3] Oyama, G., Yamada, Y., Natsui, R., Nishimura, S.and Yamada, A., *J Phys Chem C* **116**, 7306, (2012).
[4] Orikasa, Y., Maeda, T., Koyama, Y., Minato, T., Murayama, H., Fukuda, K., Tanida, H., Arai, H., Matsubara, E., Uchimoto, Y.and Ogumi, Z., *J. Electrochem. Soc.* **160**, A3061, (2013).

1I12

水熱法によるカーボン被覆 $LiCoPO_4$ の合成とその電気化学特性評価

○前吉雄太[1]，宮本祥平[1]，野田祐作[1]，棟方裕一[1]，金村聖志[1]（首都大東京[1]）

Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Characterization of Carbon-coated $LiCoPO_4$

Yuta Maeyoshi,[1] Shohei Miyamoto,[1] Yusaku Noda,[1] Hirokazu Munakata,[1] and Kiyoshi Kanamura[1] (Tokyo Metropolitan Univ.[1])

１．目的

リチウムイオン二次電池 (LIB) 用正極材料である $LiCoPO_4$ はオリビン構造由来の強固な P-O 結合により高い熱的安定性を持つため、現行正極材料の $LiCoO_2$ に比べ安全性が高い。また、4.8 V vs. Li / Li^+と高い作動電位を有し、理論エネルギー密度は $LiCoO_2$ より 50%以上大きい。$LiCoPO_4$ を実用化できれば、安全性と高エネルギー密度を両立した LIB が実現する[1]。しかし、$LiCoPO_4$ は電子伝導性とリチウムイオン伝導性が低いという欠点を持つため、粒子のカーボン被覆による電子伝導パスの形成や微粒化等の工夫が必要である[2]。

本研究では、水熱法を用いてカーボン被覆された $LiCoPO_4$ ($LiCoPO_4$/C) を合成し、その電気化学特性評価を行った。優れた電気化学特性を有する $LiCoPO_4$/C の合成を目指し、水熱処理時間や前駆体溶液の pH、カーボン源の種類など、合成条件の最適化を行った。

２．実験

$LiCoPO_4$/C の出発物質として、Li, P 源に Li_3PO_4, Co 源に $CoSO_4$•$7H_2O$, カーボン源に carboxymethylcellulose sodium salt を用いた。N_2 雰囲気下において、出発物質と蒸留水をガラス内筒中で混合した。Li : Co : P のモル比を 3 : 1 : 1、Co イオン濃度を 3 M とした。前駆体が入ったガラス内筒をオートクレーブに入れ、攪拌しながら 200 ºC で 3 ~ 24 時間水熱処理を施した。生成した沈殿物を遠心分離と凍結乾燥により単離し、97 % Ar + 3 % H_2 雰囲気下、700 ºC で 1 時間熱処理を行うことで $LiCoPO_4$/C を得た。X 線回折 (XRD) やラマン分光法、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、得られた $LiCoPO_4$/C の結晶構造や粒子表面構造の分析、粒子形状の観察を行った。$LiCoPO_4$/C : ketjen black : polyvinylidene fluoride = 75 : 15 : 10 (in weight ratio) で作製したスラリーをアルミニウム集電体に塗布した電極を用いて、2032 型コインセルを作製し、電気化学特性を評価した。負極には Li 金属、電解液には 1 M $LiPF_6$ / ethylene carbonate : diethyl carbonate = 1 : 2 (in volume ratio) を用いた。

３．結果および考察

3, 24 時間の水熱処理により合成した $LiCoPO_4$/C の XRD パターンは、いずれの条件においても $LiCoPO_4$ に帰属されるピークのみを示した。各 $LiCoPO_4$/C の SEM 像から見積もった粒径は 100 ~ 1000 nm 程度であったが、3 時間に比べ 24 時間の水熱処理を施した試料では微細な粒子が多く観察された。Fig. 1 に定電流充放電試験により得られた充放電曲線を示す。水熱処理時間にかかわらず、0.1 C において約 130 $mAhg^{-1}$ の放電容量が得られたが、24 時間の水熱処理を施した試料では分極抵抗が大きかった。この原因として、粒子の微細化により活物質と電解液との接触面積が拡大し、高電位における電解液の分解が促進されたことが考えられる。

$LiCoPO_4$/C のラマンスペクトルには、カーボン由来のピークだけでなく、PO_4^{3-}由来のピークも存在していることから、$LiCoPO_4$/C 粒子表面のカーボン被覆が不均一であることが示唆される。$LiCoPO_4$/C 粒子へ均一なカーボン被覆を実現し、電気化学特性の更なる向上を目指して、カーボン源の種類や添加量の最適化を進めている。

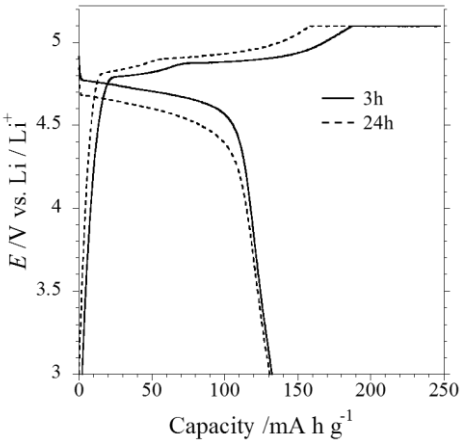


Fig. 1. Charge and discharge curves of $LiCoPO_4$/C prepared by hydrothermal treatment for 3 h and 24 h.

(1) K. Amine, H. Yasuda, and M. Yamauchi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 178 (2000).
(2) T. N. L. Doan and I. Taniguchi, *J. Power Sources*, **196**, 5679 (2011).

受 1I17

蓄電デバイス界面現象に基づく物質開拓に関する研究

○平山雅章（東工大院総理工）

Material development based on interfacial phenomena for energy storage devices

Masaaki Hirayama (Tokyo Institute of Technology)

１．緒言

蓄電デバイス材料のバルク組成と結晶構造は，エネルギー変換・貯蔵特性と密接に関連し，物質探索や機能向上の指針となっている．一方，反応場である電気化学界面においては，材料組成や結晶構造の観測が難しく，固体化学の立場での十分な理解が得られていなかった．界面現象を理解し物質開拓に活用するために，反応因子を規定した電極/電解質モデル界面を構築し，量子ビームを用いた表面散乱法で界面構造のその場解析を行った．これまで着目されてこなかった反応初期過程で界面構造が大きく変化し，電極特性が決定づけられることを明らかにした．本講演では，リチウム電池の電極/電解質界面における成果を述べる．

２．手法 [1)]

パルスレーザー堆積法で単結晶基板上に実用電極材料のエピタキシャル薄膜を形成することで，モデル電極を作製した．単一配向を有し，かつ原子レベルで平滑であることを利用して，反応面，膜厚，表面形態などの反応因子を制御することができる．反応場における界面構造変化は主に，放射光 X 線表面回折で結晶構造を，X 線/中性子反射率解析で膜厚，密度，粗さ変化を検出することで調べた．Fig.1 に本研究で検出してきたリチウム電池反応をまとめる．

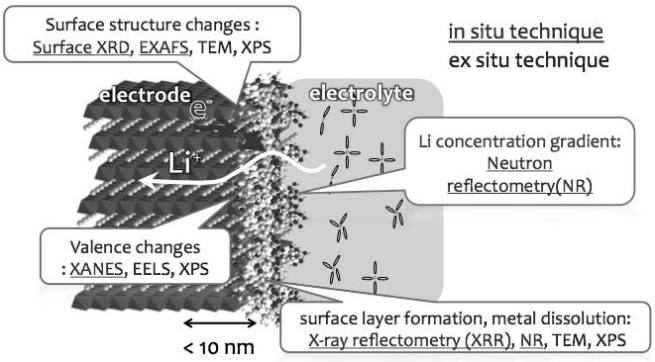


Fig. 1 Interfacial reactions detected using epitaxial-film model electrodes.

３．反応初期過程の界面構造変化 [2)]

様々な層状岩塩型，スピネル型電極について表面構造を観測した結果，電池反応前の電池作製時点で変化し，初期サイクル時に再構成されることを見いだした．変化量や電極特性への影響は電極材料や反応面により異なる．例えば，$LiMn_2O_4$ 正極の(111)面では，電解液浸漬時に原子位置の乱れにより長周期配列が消失，初期充放電時に再構成により長周期配列が現れた．(110)面では，再構成現象に加えて，一部が別の相へ不可逆転移することが観測された．反射率解析と TEM 観察から，(111)面は(110)面よりも優れたサイクル安定性を示し，$LiMn_2O_4$ 正極の劣化が反応初期過程の界面構造変化と関連することを明らかにした．

４．界面現象の利用による高機能電極材料の開拓 [3)]

ナノサイズ電極では界面現象を電極全体の機能として利用することができる．Li_2MnO_3 正極について，膜厚を 47.8 nm から 29.8 nm，12.6 nm と減少させていくにつれ，充放電容量は増加し，12.6 nm 膜は 50 サイクル後に 300 mAh g^{-1} 以上の放電容量を維持した．電気化学界面で形成される相が高容量を安定して発現することで，バルクの組成と構造に囚われない物質探索の可能性が示された．

謝辞：本研究を進めるにあたり，ご指導とご支援を頂きました東京工業大学・菅野了次教授，ならびに研究室の皆様に深く感謝を申し上げます．放射光，中性子実験では，日本原子力研究開発機構・田村和久博士，高エネルギー加速器研究機構・米村雅雄准教授に長きに渡るご尽力を頂きました．心より感謝申し上げます．

参考文献

(1) *J. Power Sources*, **226**, 340 (2013); *Electrochemistry*, **78**, 413 (2010); *Chem. Mater.*, **21**, 2632 (2009), *J. Power Sources*, **168**, 493 (2007).
(2) *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15268 (2010); *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A1065 (2007).
(3) *Chem. Commun.*, **51**, 1673 (2015); *J. Mater. Chem. A*, **2**, 17875 (2014); *Dalton Trans.*, **40**, 2882 (2011).

1I19

リチウム銅含有ポリアニオン系電極の合成と構造、電気化学特性

○畑翔馬，水野善文，鈴木耕太，平山雅章，菅野了次（東工大院総理工）

Synthesis, structure and electrochemical properties of lithium copper oxide electrodes with polyanion framework

Shoma Hata, Yoshifumi Mizuno, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, and Ryoji Kanno (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

銅含有リチウムイオン電池用電極材料は，銅の資源量が豊富で低毒性なため，魅力的な材料系である．酸化物系の Li_2CuO_2 は高い充放電容量を示すが，充放電中の不可逆な構造変化によるサイクル経過時の容量劣化が課題である [1]．銅含有材料においてサイクル特性を向上させるためには，強固な骨格構造を有する電極材料の開発が必要である．本研究では，高い構造安定性が期待出来るポリアニオン骨格を有するリチウム銅含有材料，$Li_6CuB_4O_{10}$ および $Li_2CuP_2O_7$ に着目し [2,3]，結晶構造と電気化学反応およびその相関を検討した．

２．実験

$Li_6CuB_4O_{10}$ と $Li_2CuP_2O_7$ は出発物質を所定のモル比で混合し，空気中で焼成することで，固相法により合成した．X 線回折 (XRD)測定，X 線吸収分光法 (XAS)の吸収端近傍構造を用いて構造解析を行った．電気化学測定は 2032 型コインセルを用いて行い，負極に Li 金属，電解液に 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$/EC-DEC (3 : 7 vol)を用いた．定電流充放電測定は電池作製時の開回路電圧 (約 3.0 V)から放電を開始し，電流密度 30 mA g^{-1}，電圧範囲 1.0 – 4.0 V の条件で行った．

３．結果および考察

XRD 測定より $Li_6CuB_4O_{10}$ と $Li_2CuP_2O_7$ が単一相で得られたことを確認した．Fig. 1 に $Li_6CuB_4O_{10}$ と $Li_2CuP_2O_7$ の充放電曲線を示す．$Li_6CuB_4O_{10}$ は初回充放電時に，約 350 mAh g^{-1} の可逆的な充放電容量を示した．一方，$Li_2CuP_2O_7$ は初回充放電時に 250 mAh g^{-1} 程度の不可逆容量を示し，反応効率は 35 %程度であった．充放電反応前後の構造解析より，$Li_6CuB_4O_{10}$ は初回充放電時に銅の酸化還元が可逆的に進行し，骨格構造が維持されていることが分かった．$Li_6CuB_4O_{10}$ は，構造中の BO_3 ユニットが優れた構造安定性と充放電反応の高可逆性に寄与したと考えられる．一方，$Li_2CuP_2O_7$ は初回放電時に銅の還元分解反応を伴う不可逆な構造変化を示し，金属 Cu が生成していることが明らかになった．$Li_2CuP_2O_7$ は，構造中の PO_4 ユニットが P-O 間で強固に結合することで Cu-O 間の結合が弱くなり，初回放電時に結晶構造の分解を引き起こしたことが考えられる．$Li_6CuB_4O_{10}$ と $Li_2CuP_2O_7$ の結晶構造変化と電気化学特性から，ポリアニオン骨格を形成する元素種による構造の安定性と，充放電反応の可逆性との相関を明らかにした．

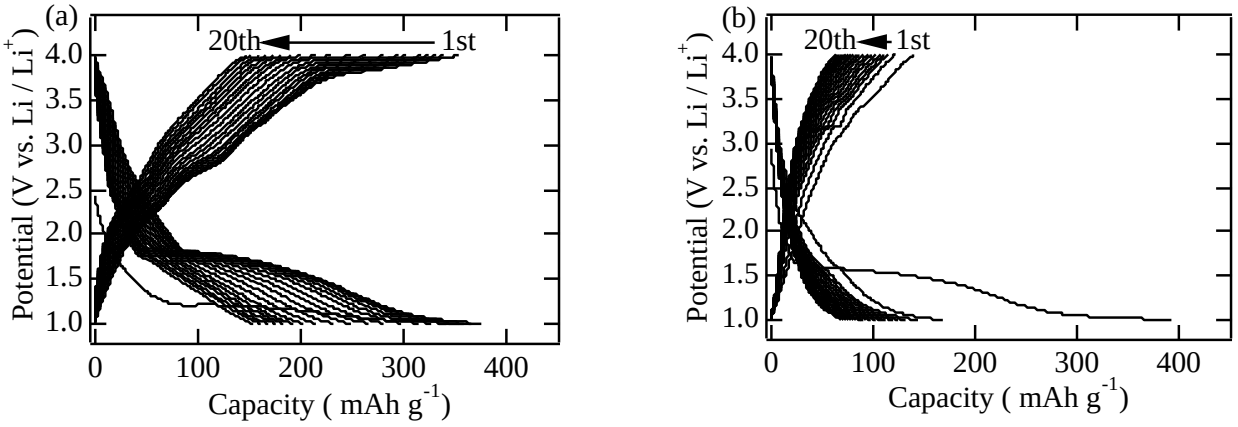


Fig. 1 Charge-discharge curves for (a) $Li_6CuB_4O_{10}$ and (b) $Li_2CuP_2O_7$.

(1) Y. Arachi *et al., J. Electrochem, Soc.*, **196**, 6939 (2011).
(2) S. Pan *et al., J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11631 (2006).
(3) S. Lebernegg *et al., Phys. Rev. B*, **84**, 174436 (2011).

1I20

バナジウムリン酸ポリアニオン正極の合成と電気化学特性

○津江大介[1]，喜多條鮎子[1]，猪石篤[1]，岡田重人[1]，日比野真彦[2]
（九大[1]，三菱自[2]）
Synthesis and Cathode Properties of Lithium Vanadium Phosphate for Li-ion Batteries
Daisuke Tsunoe,[1] Ayuko Kitajou,[1] Atsushi Inoishi,[1] Shigeto Okada,[1] Masahiko Hibino[2]
(Kyushu Univ.,[1] Mitsubishi Motors Corp.[2])

１．目的

大型 Li イオン二次電池の次世代正極として、$LiFePO_4$ に代表されるレアメタルフリーのオリビン正極が注目されているが、ポリアニオンの大きな分子量のためにその理論容量は 170 mAh/g にとどまっている。この容量上の制約を突破する方法の一つとして、1 分子中に 2 つ以上の Li を含有することで理論容量の増大を狙う方法がある。特に、中心金属に多段な価数変化を持つバナジウムを用いた $Li_3V_2(PO_4)_3$ に代表されるポリアニオン系正極は、多電子反応が可能で有力な大容量正極活物質群である。さらにその中でも、$Li_3V_2(PO_4)_2F_3$ は大きな理論容量（3 電子 217 mAh/g）を持つだけでなく、電気陰性度の高いフッ素の電子吸引効果による高電圧化や、構造中にリン酸基を持つことによる熱安定性が期待できる。しかしながら $Li_3V_2(PO_4)_2F_3$ が直接合成された報告例は未だなく、$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 中の Na を Li で電気化学的にイオン交換した報告例があるのみ[1]である。そこで本研究では、$Li_3V_2(PO_4)_2F_3$ を得るために固相法と $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ を 1M $LiPF_6$/EC:DMC（1:1）混合溶媒中にて電気化学的イオン交換法することを検討した。また、これと平行して LiF-VPO_4 混合物の初期充電過程での電解合成物の正極機能発現の可能性について検討した。

２．実験

$Li_3V_2(PO_4)_2F_3$ の固相法合成は LiF と VPO_4 をそれぞれモル比 3:2 で混合し、Ar 雰囲気で 600 ℃、3 時間で焼成した。イオン交換法においては、$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ を 1M $LiPF_6$/EC：DMC（1：1）混合溶媒中でモル比 Na:Li ＝ 1:40 で 80 ℃、Ar 雰囲気で撹拌させた。LiF-VPO_4 混合正極の調製は、メカニカルミリング法を用いて行った。Ar 雰囲気において、モル比 LiF：VPO_4 ＝ 2~1：1 で雰囲気制御容器に密閉した。これを 600 rpm で 6 時間混合後、さらにアセチレンブラックを加え、9 時間混合した。得られた試料の正極特性を評価するため、正極は重量比で活物質：導伝助剤：結着材 ＝ 70：25：5 で混合しディスク状に成形した。また、電解液に 1M $LiPF_6$/EC：DMC（1：1）混合溶媒、負極に Li 金属を用いた 2032 コインタイプセルで評価した。

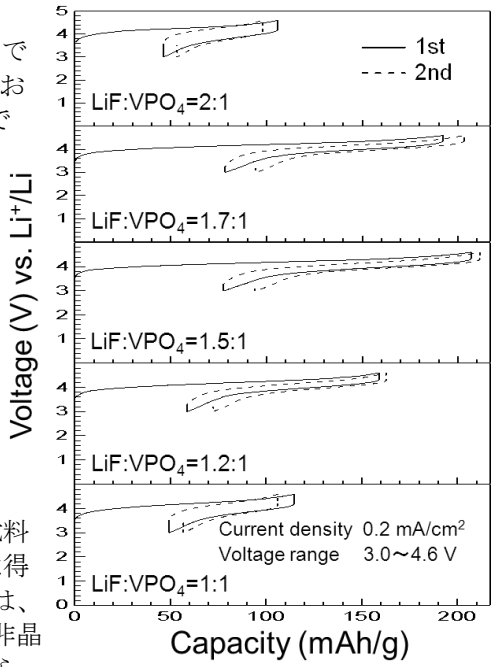


Fig. 1 LiF+VPO_4 混合正極の充放電特性における混合比依存性

３．結果および考察

粉末 X 線回折により、$Li_3V_2(PO_4)_2F_3$ の固相法合成において得た試料はすでに合成報告がある $LiVOPO_4$ と一致し目的の $Li_3V_2(PO_4)_2F_3$ は得られなかった。また LiF-VPO_4 混合正極の XRD パターンについては、LiF と VPO_4 の混合物で、他の不純物の生成は見られなかったが、非晶質化に起因すると思われる散漫散乱が 30° 付近に認められた。得られた混合正極について充放電測定を行った結果を Fig. 1 に示す。ここで、各充放電測定は、電流密度 0.2 mA/cm^2、電圧範囲 3.0~4.6 V にて室温で行った。その結果、$Li_3V_2(PO_4)_2F_3$ 組成に相当する LiF：VPO_4 = 3：2 で混合した試料において、初回充電容量 207 mAh/g、初回放電容量 130 mAh/g と最も良い特性を示すことが見出された。当日は、電気化学的イオン交換にて調製した $Li_3V_2(PO_4)_2F_3$ 正極の詳細についても発表する。

参考文献

(1) J. Barker, R.K.B. Gover, A. Bryan, P Burns, *J.Solid State Ionics*, **177 (2006)** 1495.

1I21

$Li_{3-2x}(V_{1-x}Ti_x)_2(PO_4)_3$ 正極材料の電気化学特性

○中野　史也[1], 岡田　大[1], 上松　和義[1], 大川　浩一[2], 板谷　篤司[1], 戸田　健司[1], 佐藤　峰夫[1]
（新潟大学[1], 秋田大学[2]）

Electrochemical property of $Li_{3-2x}(V_{1-x}Ti_x)_2(PO_4)_3$ cathodes

[1]Fumiya Nakano, [1]Dai Okada, [1]Kazuyoshi Uematsu, [2]Hirokazu Okawa, [1]Atsushi Itadani,[1]Kenji Toda, [1]Mineo Sato
(Niigata Univ.[1] ,Akita Univ[2].)

1. 緒言

$Li_3V_2(PO_4)_3$ は三次元の拡散チャンネルを持ち、Li イオンの拡散性に優れている。このことから、高レートでも高い充放電容量をキープできる性能がある。しかし、リン酸塩由来である 10^{-7} オーダーの低い電気伝導度から本来の性能が引き出せない。そこで、本研究では $Li_3V_2(PO_4)_3$ に Ti^{4+}をドープすることで構造を Li イオンの拡散性が優れた高温相で安定化させ、Li イオンの拡散性の向上について検討した。今回、固相法により、ポリスチレンをカーボン源に用いてカーボン複合化した $Li_{3-2x}(V_{1-x}Ti_x)_2(PO_4)_3$/C (x=0 , 0.025 , 0.05 , 0.1 , 0.2) を合成し、$Li_{3-x}V_{2-x}Ti_x(PO_4)_3$ / C の電気化学特性を検討した。

2. 実験

$Li_{3-x}V_{2-x}Ti_x(PO_4)_3$ / C は固相法により合成した。まず、Li_2CO_3、V_2O_5、$NH_4H_2PO_4$ および TiO_2 を化学量論比となるように秤量した。この秤量した原料に溶媒トルエンを加え、ボールミルで 4 h 混合し、300 ℃、Ar 雰囲気下で 4 h 仮焼成した。その後、前駆体にカーボン源として、ポリスチレンを加え、溶媒トルエンを用い、ボールミルで 2 h 混合をした。最後に、880 ℃、Ar/ H_2 雰囲気下で 12 h 本焼成し、$Li_{3-x}V_{2-x}Ti_x(PO_4)_3$ / C を合成した。生成物の特性評価として、充放電測定及び温度変化による交流インピーダンス測定を行った。

3. 結果および考察

DSC により、$Li_{2.9}V_{1.9}Ti_{0.1}(PO_4)_3$ の熱的性質を測定したところ、$Li_3V_2(PO_4)_3$ に見られる 120 ℃ 付近の中温相への相転移のピークと 180 ℃ 付近に見られる高温相への相転移のピークが消滅しており、$Li_{2.9}V_{1.9}Ti_{0.1}(PO_4)_3$ は室温で高温相が安定化されていることが確認できた(Fig.1)。また、温度変化による交流インピーダンス測定により $Li_{2.9}V_{1.9}Ti_{0.1}(PO_4)_3$ の電気伝導度を調査したところ、$Li_3V_2(PO_4)_3$ と比較して、室温で 10^2 オーダーの電気伝導度の向上が確認できた(Fig.2)。さらに充放電測定を行ったところ、60.0 C では $Li_3V_2(PO_4)_3$/C の放電容量は 13 mAh/g であるのに対し、$Li_{2.9}V_{1.9}Ti_{0.1}(PO_4)_3$/ C における放電容量は 40 mAh/g とレート特性が向上していることが確認できた(Fig.3)。$Li_3V_2(PO_4)_3$ に Ti^{4+}をドープすることで電気伝導度が向上し、充放電特性の向上に寄与したと考えられる。

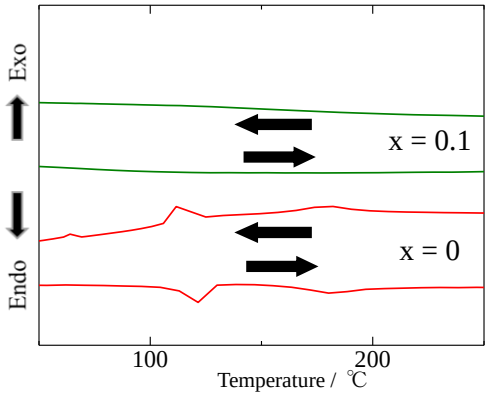


Fig.1 DSC curves of products

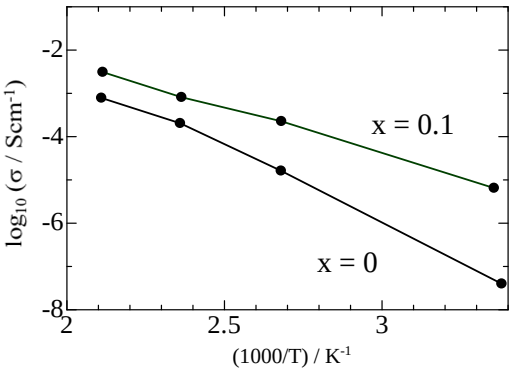


Fig.2 Electric conductivity of products

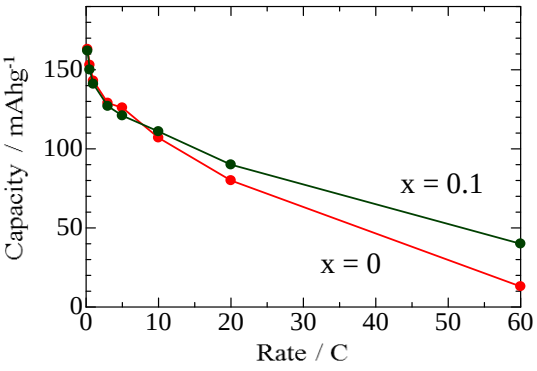


Fig.3 Rate performance of products

1) 中野史也 他　第 55 回電池討論会要旨, 3B27 (2014)
2) Mineo Sato *et al*. *Solid State Ionics* **135** (2000) 137-142

1I22

新規リチウムイオン電池用正極材料 $LiMnVO_x$ の合成と充放電特性および結晶構造

○池田 駿介[1]，石田 直哉[1]，北村 尚斗[1]，井手本 康[1]（東理大[1]）

Synthesis, Charge-Discharge Properties and Crystal Structure of New Cathode Material $LiMnVO_x$ for Li-Ion Battery

S. Ikeda[1], N. Ishida[1], N. Kitamura[1], Y. Idemoto[1] (Tokyo Univ. of Science)

１．緒言

リチウムイオン電池は用途の拡大に伴う大容量化を目指して、新規正極材料の探索が精力的に行われている。現在の新規材料探索はリン酸鉄系や固溶系に関するものが多いが、多様な酸化数と配位数をもつ V を含んだ正極材料も研究が進められている。本研究では、$(VO_4)^{3-}$を骨格として一次元の Li 拡散経路を持ち[1)]、また Li^+の挿入脱離に対して不活性な V^{5+}をもつ $LiMnVO_4$[2)]に対して、強い還元雰囲気下の高真空中で合成を行うことにより V^{5+}を還元してより低価数の V を導入することで、新規正極材料 $LiMnVO_x$($x < 4$)を合成することを試みた。これにより V の酸化数が 3～4 価の $LiMnVO_x$ を合成し、X 線吸収微細構造（XAFS）測定により遷移金属元素の価数について検討した。また充放電試験によりその充放電特性を評価し、合成した試料および充電後の電極について放射光 X 線回折測定および中性子回折測定を用いた Rietveld 法により解析することで、$LiMnVO_x$ の充放電時のより詳細な結晶構造についても検討した。

２．実験

$LiMnVO_x$ は小型真空メタル炉(NEMS, FDB14-16)を用いて固相法により合成した。550～750 ℃の範囲において 10^{-4} Pa, 12 h の条件で $LiMnVO_x$ を合成した。得られた試料は XRD と ICP により格子定数と金属成分の組成を決定した。放射光 X 線回折測定(BL02B2, SPring-8)および中性子回折測定(iMATERIA, J-PARC)を用いて Rietveld 解析（RIETAN-FP, Z-code）により結晶構造パラメータを求めて酸素の占有率を精密化した。また電位差滴定法により試料中の遷移金属の価数を算出し、酸素量を検討した。また XAFS 測定（BL14B2, SPring-8）により遷移金属の価数を検討した。電気化学測定では、試料をボールミルにより粉砕し、フラットセルを用いて充放電試験（1.0~5.0 V vs. Li/Li^+、負極 ： 金属 Li、セパレーター ：PP、電解液 ：1M-$LiPF_6$/EC:DMC (1:2)、C レート：0.1 C、試験温度：25 ℃または 60 ℃）を行った。また、充電後の電極についても放射光 X 線回折測定を用いた Rietveld 法により、結晶構造について検討した。

３．結果および考察

XRD パターンより試料の主要なピークは斜方晶(*Cmcm*)の $LiMnVO_4$ 構造に帰属された。より詳細な結晶構造を検討するため放射光 X 線回折測定および中性子回折測定を行い、Rietveld 解析を行った。その結果、空間群 *Cmcm* のモデルと良くフィッティングし、中性子回折の解析結果から酸素の占有率が 1 以下で欠陥がみられた。また遷移金属元素の価数を XAFS 測定より解析した結果、Mn の価数は 2 価、V の価数は 3～4 価を取ることが分かり、真空中での合成により構造中の酸素組成が 4 以下の $LiMnVO_x$($x < 4$)となることが示唆された。これは酸素の占有率の値が 1 未満であったことと合致し、価数が 3～4 価に還元された V の存在が示唆された。充放電試験は焼成温度が 550 ℃、650 ℃、750 ℃の試料で行った。その結果、合成温度が高いほど放電容量が増加する傾向が見られた。ボールミル処理を行うことで 4.5 V 付近に Li の脱離によるプラトーがみられ、充放電容量は大きく増加した(Fig.1)。ボールミルの前後でサイクル特性を比較すると、10 サイクル程度まで容量が増加した。また充電後の電極についても放射光 X 線回折測定、中性子回折測定を行い、Li の脱離に伴う結晶構造の変化についても検討した。

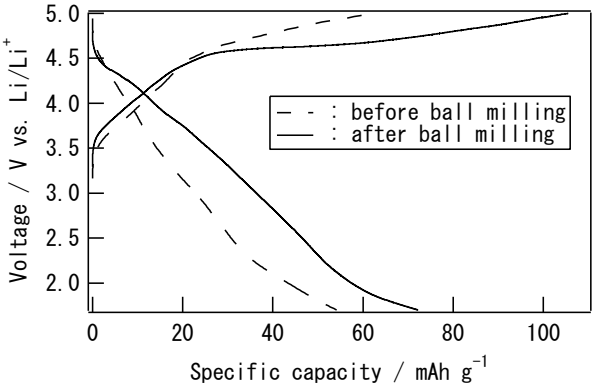


Fig.1 The first charge-discharge curves of before and after ball milling $LiMnVO_x$ synthesized at 550 ℃ at room temperature.

参考文献

1) M. Sato, S. Kano, S. Tamaki, M. Misawa, Y. Shirakawa and M. Ohashi, *J. Mater. Chem.* **6**, 1191 (1996).
2) A. K. Padhi, W. B. Archibald, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Sold State Chem.*, **128**, 267 (1997).

1I23

新規バナジン酸化合物の結晶構造と電気化学特性

○鹿野昌弘，ベンヤヒア ハムディ，栄部比夏里（産総研）

Structural and Electrochemical Properties of the New Vanadate

Masahiro Shikano, Hamdi Ben Yahia, and Hikari Sakaebe (AIST)

１．目的

リチウムイオン電池用正極材料として種々のポリアニオン化合物が検討されおり，特にオリビン鉄（$LiFePO_4$）はその優れた充放電特性と熱安定性から実用に供されている．しかし，その作動電圧は 3 V 程度と低く、理論容量も約 170 mA h g^{-1} と決して大きくなく、さらなる高エネルギー密度化には限界があった．そこで，化学的に安定なポリアニオン化合物で高エネルギー密度を実現させるため，多電子反応が可能な材料への期待が高まっていた．我々は，新たに合成に成功したバナジン酸化合物 Li_2CuVO_4 が，リチウムイオン電池用正極材料として二電子反応可能な材料であることを見出したので，その結晶構造と電気化学特性について報告する．

２．実験

試料の合成は固相反応法により行った．出発原料の Li_2CO_3，Cu_2O，V_2O_5 を 2:1:1 のモル比で混合し，アルゴン雰囲気で 600 °C，12 時間焼成後炉冷した．試料を粉砕混合後，ペレット成型し，再度 600 °C，12 時間焼成後液体窒素で急冷した．粉末X線回折法により単相の Li_2CuVO_4 を得たことを確認した．Li_2CuVO_4 粉末をボールミルで微粉化後，導電材の acetylene black (AB) と結着材の polytetrafluoroethylene (PTFE) を重量比 62:30:8 で混合し，Al 箔上にのせツインローラーで圧着しシートを作成した．シートから切り出した直径 14 mm の円形状の正極を 130 °C で 12 時間真空乾燥し，乾燥アルゴン雰囲気のグローブボックスで Li 金属箔を対極としコイン型電池を作成した．このコイン型電池について，定電流充放電試験により電気化学特性を評価した．

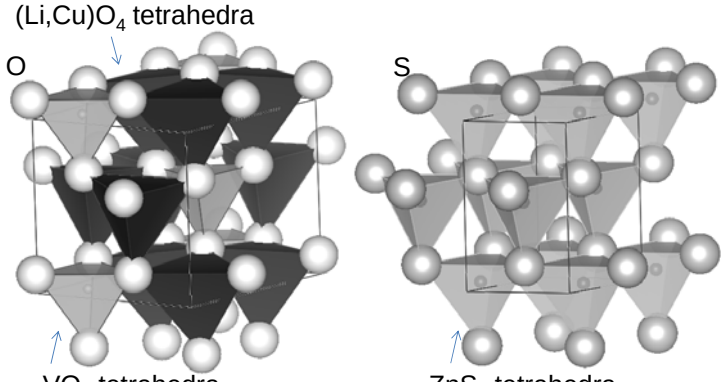


Fig. 1 Crystal structure models of (a) Li_2CuVO_4 and (b) wurtzite (ZnS).

３．結果および考察

Fig. 1(a)に，Li_2CuVO_4 の結晶構造モデルを示す．これは、Fig. 1(b)に示したウルツ鉱（ZnS）型構造の硫化物イオンを酸化物イオンに，ZnS_4 四面体を VO_4 四面体および$(Li,Cu)O_4$ 四面体に規則的に置き換えた構造である．Li と Cu は結晶学的に等価な 2 つのサイトを統計的に分布しており，Li^+はスピネル構造のように 3 次元的に移動可能な経路を有している．

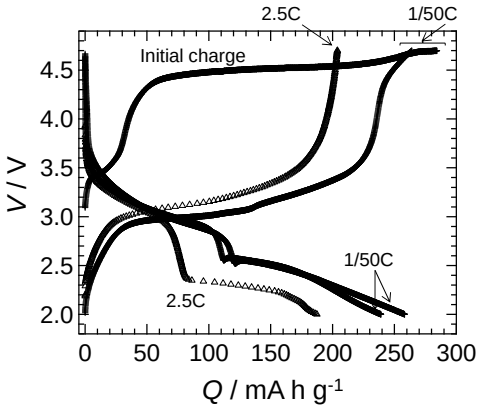


Fig. 2 Charge-discharge profiles of Li_2CuVO_4.

Fig. 2 に Li_2CuVO_4 の充放電曲線を示す．最初の 2 サイクルは 1/50C で，1/5C，1C，2.5C とサイクル毎にレートを変えた測定を行っている．低レートの充放電では，約 250 mA h g^{-1} という 2 電子反応に相当する容量を示しており，正極材料に含まれるほぼ全量の Li^+が可逆的に挿入・脱離可能であることが推定される．また、2.5C の充放電では約 185 mA h g^{-1} まで容量が落ちることが分っており，レート特性など検討すべき課題のある材料である．Li_2CuVO_4 は他ポリアニオン化合物同様に導電性は低いため，電極作成時に試料粉末の微紛化を行わなかった場合，2 電子反応は確認できない。

本研究の一部は，JSPS 科研費 24･02506 の助成を受けたものです．

1I24

5V 級正極材料 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粗大粒子の作製と電気化学特性

○花房 令子，小谷 和希，石津 功介，岡 好浩，中村 龍哉（兵庫県立大学）

Preparation and Electrochemical Properties of 5V Cathode Material $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ Coarse Particles

Reiko Hanafusa, Kazuki Kotani, Kosuke Ishizu, Yoshihiro Oka, and Tatsuya Nakamura (University of Hyogo)

１．目的

EV や HEV・PHEV 搭載用、定置型用などの大型蓄電池にリチウムイオン二次電池を展開するためには、電池の安全性はもとより、高いエネルギー密度や高入出力特性が求められる。エネルギー密度を高くするためには、高電圧・高容量に加えて高充填性の正極材料を用いることが有効である。しかし、高電圧正極材料を用いると、電解液の分解が懸念されることも事実である。活物質の粒子径を大きくすると、電解液との接触面積が低減されるだけでなく、活物質粒子の充填性も向上することが期待される。そこで、高電圧正極として知られている $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の大粒子を合成する方法を研究した。ここでは、その合成法とこの化合物の低温磁性、電気化学特性について報告する。

２．実験

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 組成の化合物を高温焼成すると、Mn の一部が還元されるため目的とする組成の化合物は得られない。そこで、900℃程度の温度でも安定な化合物組成を粉末 X 線回折、低温磁性を用いて調べた。その結果、Ni の含有量の少ない $LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$ が、高温下でも安定に生成する化合物であることがわかった。そこで、はじめにシュウ酸塩共沈法を用いて、$LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$ の大きな粒子を合成した。その後に、この粒子粉末に Li 源と Ni 源を加えて 650℃にて再度焼成を行うことで、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の合成を行った。

得られた粉末試料は粉末 X 線回折およびリートベルト解析を行い、結晶構造の同定・格子定数の精密化をした。粒子形状の観察には SEM を用いた。磁気天秤を使用して低温磁化測定を行い、キュリー温度・飽和磁化を算出した。また、導電助剤としてアセチレンブラック、結着剤として PVdF を用いて、ドクターブレード法にて正極塗布膜を作製し（担持量 9.5mg/cm^2、膜厚 40μm）、負極に Li 金属、電解液に 1M - $LiPF_6$ / EC - DMC(3:7)を用いて電気化学セルを作製した。電圧範囲を 3.5V から 4.9V、充電電流は 0.1C で一定とし、放電電流を 0.1C から 10C の間で変化させて、放電電流レート特性を評価した。

３．結果および考察

粉末 X 線回折およびリートベルト解析の結果、高温合成相 $LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$、低温アニール相 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ ともに単相のスピネル酸化物であることが分かった。それぞれの格子定数は、0.8175nm、0.8167nm であり、従来報告されている値とよく一致していた。前者の格子定数が後者のそれより大きいのは、イオン半径の大きい Mn^{3+}に起因する。得られた化合物粒子は、数百 nm から数 μm と粒子径分布は広いものの、その平均粒子径は約 1μm であり、1～2m^2/g と比表面積の小さい大きな粒子ができていることがわかった。

低温磁化測定の結果、これらの化合物はいずれも自発磁化を有するフェリ磁性体であった。高温合成相 $LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$ のキュリー温度は 103K、4.2K における自発磁化は 79emu/g、一方、低温アニール相 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ のキュリー温度は 127K、4.2K における自発磁化は 97 emu/g であった。後者のキュリー温度・飽和磁化は、前者のそれらと比べ大きな値を示し、強磁性結合が強まっていることが確認された。

充放電測定の結果、高温合成相 $LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$ では、Ni^{2+} / Ni^{3+}、Ni^{3+} / Ni^{4+}の酸化還元に由来する 4.7V 付近での平坦部に加えて、4V 付近に明瞭な Mn^{3+} / Mn^{4+}の酸化還元シグナルが見られた。一方、低温アニール相 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ においては、4.7V 付近の酸化還元反応のみで充放電反応が進行していることが認められた。電気化学特性の詳細については当日報告する。

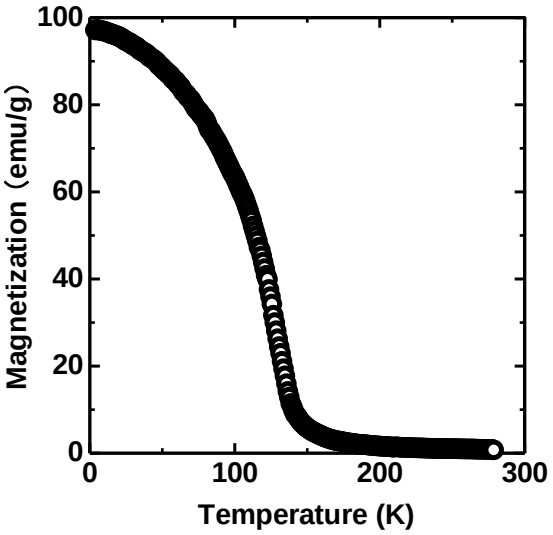


Fig. 1 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粒子の磁化－温度曲線

1I25

5 V 級正極材料 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の単結晶合成と結晶構造・物性評価

○濱田佑樹[1,2]，片岡邦光[2]，石田直哉[1]，井手本康[1]，秋本順二[2]（東理大[1]，産総研[2]）

Single crystal growth and single-crystal X-ray structure analysis of spinel-type $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ as 5 V cathode materials
Yuki hamada,[1,2] Kunimitsu Kataoka,[2] Naoya Ishida,[1] Yasushi Idemoto,[1] and Junji Akimoto[2] (Tokyo Univ. Sci,[1] AIST[2])

１．目的

スピネル型リチウムニッケルマンガン酸化物 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ は、次世代のリチウムイオン二次電池用 5 V 級正極材料として期待されている。その結晶構造は、通常のスピネル構造と同じ、立方晶系、空間群 *Fd*-3*m* を有する場合と、立方晶系、空間群 $P4_332$ を有する場合が報告されている[1,2]。さらに、結晶構造の違いにより、導電率などの物性や電気化学特性が異なること、Li の脱離・挿入反応に伴う結晶構造変化の違いについて、詳しく調べられている[3,4]。しかしながら、Li 脱離後の結晶構造や物性の詳細は不明であった。そこで、本研究では、空間群の異なる 2 種類の単結晶試料を合成し、その単結晶試料を用いた Li 脱離反応前後での結晶構造解析、および物性評価を行うことを目的とした。

２．実験

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の単結晶合成は、これまでの報告と同様にフラックス合成法を適用した。はじめに出発原料である$LiOH・H_2O$ (99 %)、$MnCl_2$ (99.9 %)、$NiCl_2$ (99.9 %)を水に溶解し、得られた沈殿物を空気中80℃で乾燥した。その後、得られた原料を電気炉により焼成した。最高温度750 ℃で徐冷速度を検討し、合成を行った。

合成した試料の粒子の形態と大きさはSEM を用いて観察した。電気化学的特性は、試料とアセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンを重量比で5:5:1 の割合で混合し、Al メッシュに圧着した錠剤型電極を作製し、対極にリチウム金属を用いたコインセルにて評価した。充放電試験は10 mA/g の定電流で、4.9 V から3.0 V の電圧範囲で行った。試料中のLi、Ni、Mn 比は、ICPによる組成分析により行った。結晶構造解析は、得られた単結晶をガラスファイバーの先端に接着して、イメージングプレート型単結晶X 線回折装置を使用して単結晶X 線回折データを収集し、プログラムJana2006 を用いて行った。

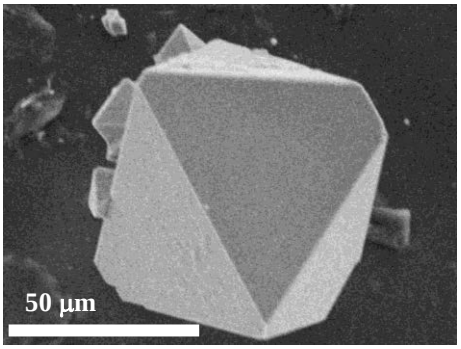


Fig. 1. SEM image of as-prepared $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ single crystal.

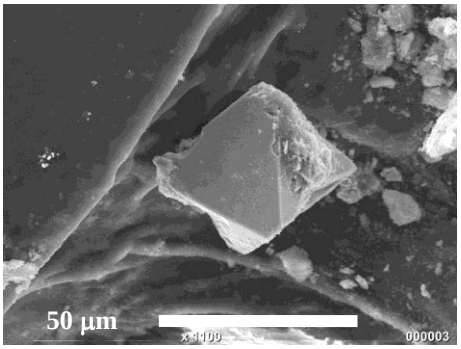


Fig. 2. SEM image of delithiated $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ single crystal charged at 4.9 V vs. Li/Li^+.

３．結果および考察

Fig. 1 に徐冷速度 0.1℃/min の条件で合成した $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の単結晶試料を示す。形状は、1 辺の長さが最大で 60 μm 程のスピネル構造特有の正八面体的形状であった。単結晶 X 線回折測定を行い、空間群 *Fd*-3*m* の消滅側では説明できない空間群 $P4_332$ 由来の回折スポットを観測した。格子定数は、8.174(2) Åであった。

Fig. 2 に 10 mA/g の定電流で充電後、4.9 V で電位規制することで Li 脱離処理を行った単結晶試料の SEM 写真を示す。Li 脱離後も、元の正八面体的形状が保たれていることが明らかとなった。単結晶 X 線回折測定により、Li 脱離後も単結晶性を維持できていることが確認された。

(1) Y. Idemoto, H. Narai, N. Koura, *J. Power Sources* **119-121**, 125 (2003).
(2) J. Cabana, M. Casas-Cabanas, F. O. Omenya, N. A. Chernova, D. Zeng, M. Whittingham, C. P. Grey, *Chem. Mater.* **24**, 2952 (2012).
(3) M. Kunduraci, J. F. Al-Sharab, G. G. Amatucci, *Chem. Mater.* **18**, 3585 (2006).
(4) K. Ariyoshi, Y. Iwakoshi, N. Nakayama, T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A296 (2004).

1I26

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 稠密結晶層のフラックスコーティング形成と LIB 用 5V 級正極への応用

是津信行[1,2]，水野祐介[1,2]，鈴木清香[1]，手嶋勝弥[1,2]（信州大[1]，JST-CREST[2]）

Flux-coating of densely-packed $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ crystals layer for 5V-cathodes of lithium ion rechargeable batteries

Nobuyuki Zettsu,[1,2] Yusuke Mizuno, [1,2] Sayaka Suzuki,[1] and Katsuya Teshima,[1,2] (Shinshu Univ.[1], JST-CREST[2])

１．目的

スピネル型 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ は 5 V 級リチウムイオン二次電池(LIBs)の正極材料として注目を集めている。当研究室では，溶質とフラックスを基板表面に供給し，基板上で直接結晶を育成することで，集電体基板に $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 単結晶粒子が緻密に集積した多結晶薄膜の形成に成功している。この結晶層は，導電助剤フリー電極として動作し，充放電におけるクーロン効率，サイクル特性，レート特性などにおいて優れた特性を示すことを報告してきた。一方で，A 級の電流容量を得るには 100 μm レベルまで増厚化する必要がある。増厚化に伴って Li イオンのバルク拡散抵抗の増大が見込まれるため，結晶の表面や界面におけるリチウムイオンの脱挿入を高効率に行うには，結晶方位の制御や粒界伝導などの精密な設計が必要になると考える。本発表では，$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 結晶層の面方位の制御とその電気化学特性について報告する。

２．実験

溶質に LiCl，$Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$，$Mn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ を，フラックスに LiCl-KCl 混合フラックスを用いた。集電体には，111, 100, 110 配向した白金基板，ならびに 111-Nb ドープ $SrTiO_3$ 基板を用いた。所定の割合で調合した原料混合物をアルミナるつぼに充填し，基板を固定したアルミナ板で蓋をした。るつぼを電気炉に設置し，700ºC で 10 h 保持した後，500ºC 以下まで冷却し，室温まで放冷した。温水を用いて Pt 基板上に残存するフラックス成分を溶解除去した。 LNMO 結晶層を SEM により観察し，XRD や EBSD により相の同定と配向度の評価と面方位マッピングを計測した。

３．結果および考察

フラックスコーティング法により成膜した稠密結晶層の XRD プロファイルと SEM 像をそれぞれ Fig.1，2 に示した。XRDプロファイルの回折線の位置は全てICCDカードデータと一致した。一方，111/311，111/400，111/440 の各回折線の相対強度は用いた基板の配向によって大きく変化した。例えば，110 配向した Pt 基板上に成膜した $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 結晶層の 111/311 はICDD の値に比べ3.7 倍大きい値を示したことから，311 面の発達が示唆される。同様に，100 および 110 配向 Pt 基板上の $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ では 400 と 440 面の発達，111 配向した Pt 上の $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ では 111 面の発達が観測された。さらに，111 配向 Nb ドープ $SrTiO_3$ 基板上の $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ では 400 面の発達が観られた。EBSD による菊池線回折図形から，$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ は単結晶であることがわかった。SEM 像からは，結晶成長方位の異なる $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 結晶はそれぞれ異なる晶癖をもち，各晶癖は結晶方位の傾向を反映していることがわかる。これらの $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 結晶を導電助剤フリー正極とし，対極 Li 金属とする LIB ハーフセルを作製し，その充放電特性を調べた結果，110 配向性が強いほど出力特性に優れていることが示唆された。また，100 配向性が強いほどサイクル特性に優れる傾向が得られた。当日は，電気化学特性のより詳細な結果を報告する予定である。

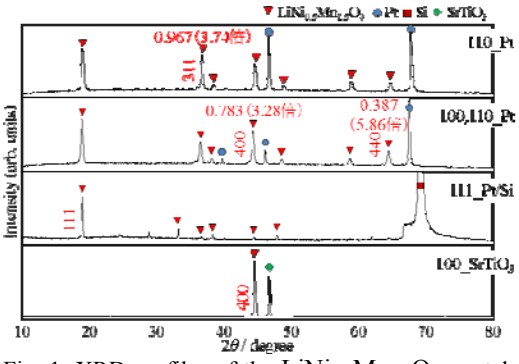


Fig. 1. XRD profiles of the $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ crystal layers deposited on Pt and Nb-doped $SrTiO_3$ substrates with various orientation.

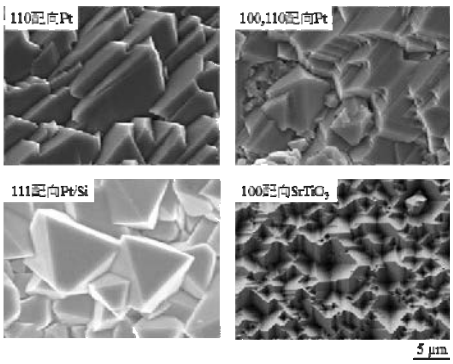


Fig. 2. SEM images of the $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ crystal layers deposited on Pt and Nb-doped $SrTiO_3$ substrates with various orientation.

謝辞

本研究の一部は，平成 25 年度より採択されている 基盤研究(A) (25249089)の支援のもとに遂行された。記して，謝意を表する。

1I27

NiMn 系スピネル正極活物質における電子構造と電極反応に関する第一原理計算

○桑原　彰秀[1]，クレイグ　フィッシャー[1]，森分　博紀[1]，小浜　恵一[2]，幾原　雄一[1,3]（ファインセラミックスセンター[1]，トヨタ自動車[2]，東京大学[3]）

First Principles Calculations of Electronic Structures and Electrode Reactions in NiMn Spinel Cathodes

Akihide Kuwabara,[1] Craig A. J. Fisher,[1] Hiroki Moriwake, Kei-ichi Kohama[2] and Yuichi Ikuhara[2] (JFCC,[1] Toyota Motor Coorp.[2] and Univ. Tokyo[3])

１．目的

$LiMn_2O_4$ の Mn サイトを Ni で 25%置換した NiMn 系スピネル正極活物質 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ は、Ni が規則的な固溶状態（$P4_332$）にある場合、金属 Li 基準で約 4.7 V という高い電位を示す。このことから 5 V 級正極材料として注目を集めている。この $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の電極特性は Ni の固溶状態に依存し、不規則状態（$Fd3m$）では電極電位は低下し、その一方でレート特性が向上することが報告されている。本研究では、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ における Ni および Mn の固溶状態と電極特性の関係を明らかにすることを目的として、第一原理計算を用いて $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の電子構造解析を行った。

２．計算方法

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の全エネルギー計算には平面波基底 PAW 法である VASP code を用いた。スピネル型構造の conventional cell を第一原理計算に用いる基準構造モデルとしている。$LiMn_2O_4$ における Mn の 16*d* サイトに対して 4 個の Ni、12 個の Mn を分配し、対称性から非等価な配置と判断された 18 の構造モデルに対して計算を実施した。平面波のカットオフエネルギーは 500 eV、ブリルアンゾーンにおける **k** 点サンプリングメッシュは 3 × 3 × 3 とした。また強相関電子系である 3d 軌道に対して GGA+*U* 法を適用し、Mn、Ni の 3d 軌道に対するハバード *U* ポテンシャルをそれぞれ 4.2 eV、6 eV としている。構造緩和計算は各原子に働く Hellmann-Feynman 力が 0.02 eV/Å 以下になるまで実施している。

３．結果および考察

Ni と Mn の配置の異なる 18 の構造モデルに対する全エネルギー計算の結果、最安定となる構造は空間群 $P4_332$ の固溶状態であることが明らかとなった。これは実験的に報告されている構造と一致する。

充放電反応において電極から Li^+ イオンが脱挿入される時には、外部回路を介して電子が電極から脱挿入される。この電気化学反応に関与する価電子帯の電子密度の等高線図を Fig. 1 に示す。$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ において電気化学的に活性な電子は主に Ni 及び O に局在化しており、Mn からの寄与が小さいことが確認できる。また全ての構造モデルに対して Bader の電荷分布解析を行い、電気化学的に活性な電子の分布を解析した結果を Fig. 2 に示す。Ni と O の電子数が増え、Mn の電子数が減ると電極電位が上昇する傾向にあることが明らかとなった。

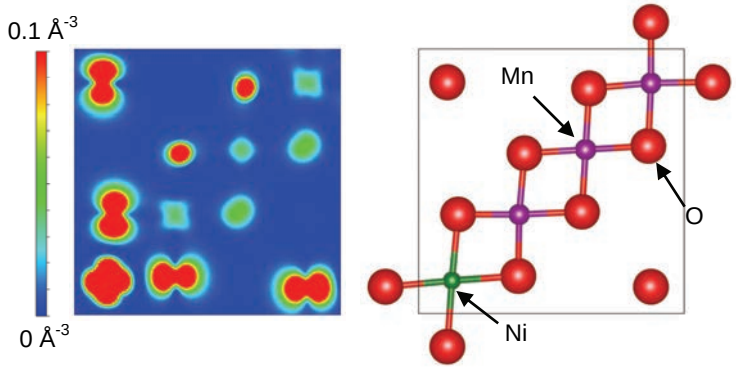


Fig. 1. A contour map in the $(Mn,Ni)O_2$ plane (y = 3/8) of the band-decomposed charge density originating from the eight highest valence bands in the $P4_332$ $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ unit cell. The isosurface corresponds to 0.1 $Å^{-3}$.

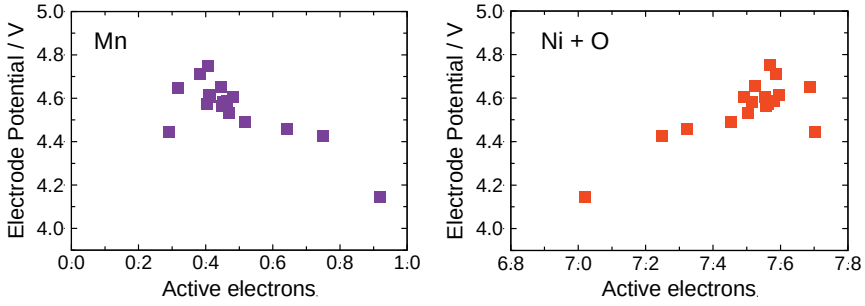


Fig. 2. Calculated electrode potentials of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ with different cation configurations against the number of electrochemically active electrons belonging to Mn and Ni + O.

1I28

4 価の Mn イオンを含有する $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ スピネル正極における高電位プラトー

○葛西昌弘，西村伸（九州大）

A plateau observed at about 4.7 V for $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ stoichiometric spinels including tetravalent Mn^{4+} ions

Masahiro Kasai and Shin Nishimura (Kyushu Univ.)

１．目的

これまでに我々は、Li_2MnO_3-$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 固溶体正極の充放電曲線における電位ヒステリシスとそれに伴う構造変化について報告をしてきた[1]。このようなヒステリシスは、サイクルを繰り返すごとにエネルギー損失をもたらすため好ましいことではない。これを低減する方法として、Croy らの提案するような遷移金属の影響[2]を考慮し、組成の最適化を図ることもその一つであるが、Li_2MnO_3 と異なる結晶構造を有し 4 価の Mn イオンを含む母材料の特性を調べることも新材料探索への糸口になると考えられる。本報告では、Fig.1 に示す固溶体正極に比べてより単純な立方晶（$Fd\bar{3}m$）の構造を持つ $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ スピネルに着目し、4 価の Mn イオンを含有する正極のレドックス反応に関して新たな知見を得ることを目的とする。

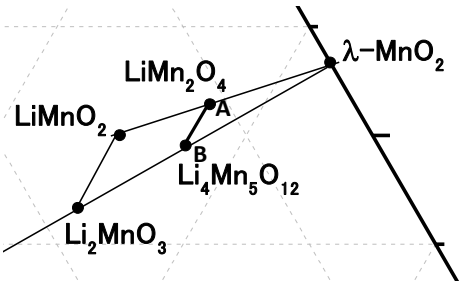


Fig. 1 Phase diagram of Li-Mn spinels [3]

２．実験

スピネル材料 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (x=0～0.30 で 0.05 間隔、及び x= 0.33) は LiOH（和光純薬）と粒度を約 5 μm に調整した MnO_2(豊島製作所) を用い、固相反応法により作製した。470℃-10 時間の仮焼後 x=0.15 以下の組成は 650℃-24 時間、x=0.20 以上は 470℃-96 時間空気中で焼成した。その間、数回めのう乳鉢で粉砕混合を行った。得られた材料を Al 箔上に HS-100(デンカ)、PVDF(クレハ)と混合して塗布プレスして電極を作製した。活物質重量は電極の 85%とした。

３．結果および考察

得られた材料はスピネル構造単相からなり、不純物相は認められなかった。格子定数は a=0.8231 nm (x=0)から a=0.8143 nm(x=0.25)までほぼ単調に減少し、その後飽和する傾向が見られた。これはイオン半径の小さい Mn^{4+}の割合が増加し平均原子価が大きくなったことに対応している。これらの正極材料を 4.9Ｖまで CC 充放電して得られた結果を Fig.2 に示す。固溶体正極より約 200 mV 高い電位の 4.7 V 付近にプラトーが見られ、Li 組成の増加とともにその領域が広がることが分かる。可逆性は良好ではないが最大約 45 mAh/g (x=0.33)の容量が見られた。同時に電位ヒステリシスと初回不可逆容量の急激な増加も見られ、固溶体正極との類似性が明らかに見てとれる。当日はこのプラトーの起源を、Thackeray らの 5 V プラトーに関するモデル[4]なども引用しながら議論する。

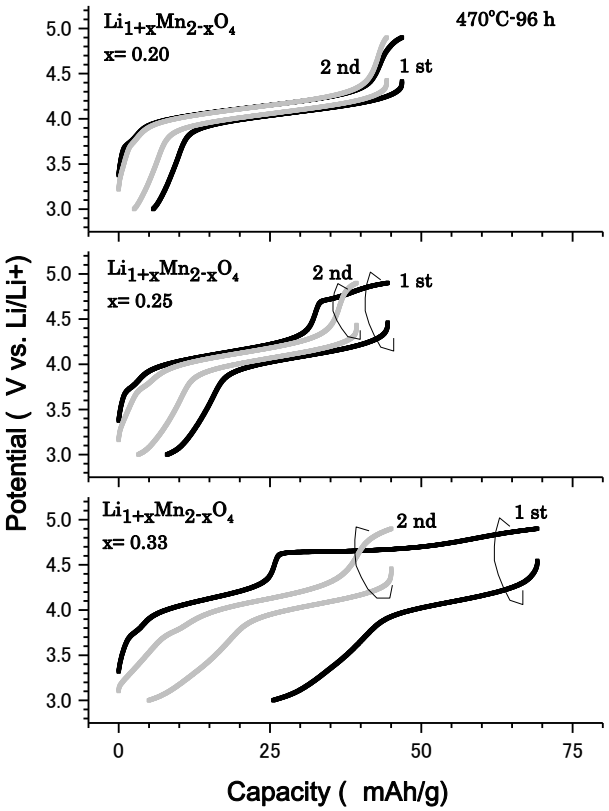


Fig. 2 Charge-discharge curves for $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$

(1) M. Kasai et al., *Electrochimica Acta* **146**, 2014, 79
(2) J. R. Croy et al., *J. Phys. Chem. C* **117**, 2013, 117
(3) R. J. Gummow et al., *Solid State Ionics* **69**, 1994, 59
(4) M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.***144**, 1997, L100

1I29

金属イオンのレドックス反応を用いた $LiMn_2O_4$ 薄膜電極の表面状態の解析

○稲本純一，宮崎晃平，福塚友和，安部武志（京大院工）

Investigation of the surface state of $LiMn_2O_4$ thin-film electrode using redox reaction of metal cation

Jun-ichi Inamoto, Kohei Miyazaki, Tomokazu Fukutsuka and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

電気自動車用リチウムイオン電池には小型携帯機器用途に比べて長寿命特性が要求される。長寿命化を実現するためには電池構成要素の劣化要因を基礎的に明らかにする必要がある。正極では活物質中の遷移金属イオンの溶出や電解液の酸化分解による表面皮膜の生成、活物質の構造変化などの劣化要因が報告されており[1]、その電極特性に与える影響を明らかにすることが重要である。大型用途のリチウムイオン電池において、$LiCoO_2$ に替わる正極として $LiMn_2O_4$ が期待されているが、容量劣化が激しいという問題がある。$LiMn_2O_4$ では Mn イオンの溶出と皮膜の生成が大きな問題であり、特に常温域では皮膜生成がより重要であることから、劣化の進行により電極表面の不働態化が進行することが考えられる。我々はこれまでに電極上での金属イオンのレドックス反応挙動から、劣化に伴う活物質の表面状態変化を電子伝導性の観点から解析し、$LiCoO_2$ では初回サイクル後にリチウム欠損層が不可逆的に生成し、リチウムイオンが十分に挿入されなくなることを見出した[2]。そこで、本研究では同手法を用いて、サイクルに伴う $LiMn_2O_4$ 薄膜電極表面の不働態化挙動を解析した。

２．実験

$LiMn_2O_4$ 薄膜電極はパルスレーザーデポジション法により作製した。作用極に $LiMn_2O_4$ 薄膜電極、参照極と対極にリチウム、電解液に 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$/炭酸プロピレン（PC）を用い、サイクリックボルタンメトリー（CV）測定（走査範囲 3.5 – 4.2 V vs. Li^+/Li、走査速度 0.1 mV s^{-1}）によりリチウムイオン脱離挿入を行った。CV 測定前および 1、5、10、20 サイクル後の薄膜電極を作用極として 1 mmol dm^{-3} のフェロセンを溶解させた 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/PC 中で CV 測定（走査範囲 3.0-3.6 V vs. Li^+/Li、走査速度 10 mV s^{-1}）を行い、フェロセンのレドックス応答の変化から電極表面における電子伝導性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に $LiMn_2O_4$ 薄膜電極の 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$/PC 中でのサイクリックボルタモグラムを示す。サイクルに伴いピーク電流値の低下が見られ、薄膜電極の劣化が示唆された。交流インピーダンス測定の結果、サイクルに伴う電荷移動抵抗の増大が認められた。Fig. 2 に $LiMn_2O_4$ 薄膜電極のフェロセン含有電解液中でのサイクリックボルタモグラムを示す。初回サイクル前においてフェロセンの可逆な酸化還元ピークが見られたが、初回サイクル後ではそれらのピークが消失した。サイクル後の薄膜電極を X 線光電子分光法により分析した結果、表面に LiF の生成が認められた。これらのことから、初回サイクル後に活物質表面に電子絶縁性の皮膜が生成し、電極表面の電子伝導性が低下したことが示唆された。したがって、$LiMn_2O_4$ では初回充電時に電解液の酸化分解が進行し薄膜電極上に電子絶縁性の表面皮膜が生成し、その結果、活物質表面のリチウムイオン挿入の活性サイトが減少することが示唆された。

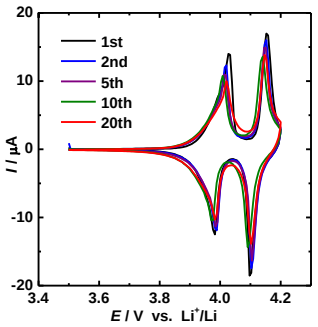


Fig. 1 Cyclic voltammograms of $LiMn_2O_4$ thin-film electrode in 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/PC containing 1 mmol dm^{-3} ferrocene.

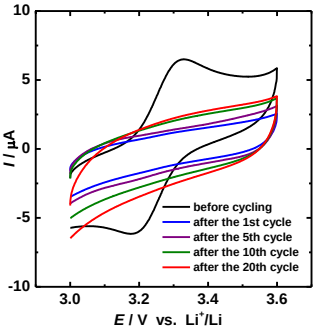


Fig. 2 Cyclic voltammograms of $LiMn_2O_4$ thin-film electrode in 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/PC containing 1 mmol dm^{-3} ferrocene.

(1) D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva, *J. Power Sources*, **165**, 491 (2007).
(2) 稲本ら，第 54 回電池討論会 3A04 (2013).

1I30

混合正極の熱安定性の研究

○内田仁（三菱自動車工業）

Thermal Stability of Mixed Positive Active Materials

Hitoshi Uchida (Mitsubishi Motors Corporation)

１．目的

リチウムイオン電池は、エネルギー密度の大きさから、近年多くの用途に用いられている。規定の使用条件下では問題ないが規定外の条件で使われた場合、想定外の温度上昇を招く可能性がある。一般的に、このようなトラブルを防ぐために電子回路で綿密な制御をしている。しかし根本的に、この現象を防ぐためには電池材料の熱安定性に関して理解する必要が有り、多くの解析方法の報告がある。[1] 今回は既存の解析方法に則り２種類 (LMO, NCM) の活物質が混合された正極における熱安定性について報告する。

２．実験

金属リチウム基準で正極を 4.20V まで充電した後、DMC で洗浄した正極粉末を温度可変の XRD にセットし常温から 310℃まで測定した。(FIG.1)　合わせて同じ粉末を用いて TG および DSC を測定した。(FIG.2)　DSC のみ電解液を除去せずに測定した。

【充電条件】CC-CV充電(0.2C)、CV 電圧(4.20V)、CV 時間(1h)

【DSC 測定条件】温度範囲(25℃→400℃)、昇温速度(10℃/min)、測定雰囲気(Ar ガス気流中)、リファレンス(アルミナ)

【TG 測定条件】測定雰囲気(大気雰囲気)、温度(25℃→600℃)、昇温速度(5℃/min)。

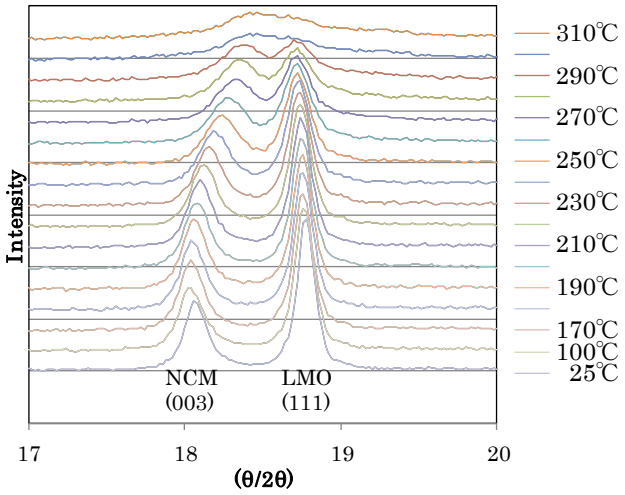


Fig.1 XRD patterns of charged cathode materials.

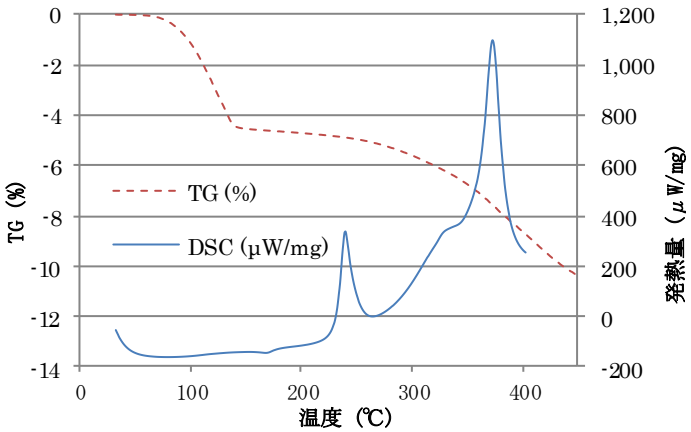


Fig.2 TG and DSC chart of cathode materials.

３．結果および考察

混合正極活物質は 200℃付近から、NCM の C 軸方向への延伸及び半値幅の拡張が観察された。(Fig.1) 一方で LMO 成分にはそのような傾向は観察されなかった。この過程を SEM により観察すると Fig.1 で NCM に著しい変化が認められた温度範囲で NCM のみ粒子が崩壊する様子が見えた。

XRD,SEM で明らかになった現象をさらに調べるため TG および DSC 測定を行った結果試料の重量減少が加速される温度領域で発熱を伴う事が明らかになった。現在この一致について NCM からの酸素解離に起因すると考えており推定の詳細については当日報告する。

(1) J. Yamaki, *Netsu Sokutei* **30,** 3 (2003).; Y. Wang, et al., *Electrochem Commun.* **9**, 2534 (2007).など

1I31

NbO_xナノシート被覆による$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$正極の高耐電圧化

○内田修平[1]，是津信行[1]，加美謙一郎[2]，大石修治[1]，手嶋勝弥[1]（信州大学[1]，株式会社デンソー[2]）

Enhancement of high voltage stability in the $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ electrodes by NbO_x nanosheet coating

Shuhei Uchida,[1] Nobuyuki Zettsu,[1] Kenichiro Kami,[2] Shuji Oishi[1] and Katsuya Teshima[1] (Shinshu Univ.,[1] DENSO CORP.[2])

１．目的

組成比で性能を制御しやすいことを特長とする$LiNi_xMn_yCo_zO_2$（NMC）では，ニッケル比率を高めることによる高電圧化にともなう高容量化の実現が課題となっている．一方，ハイニッケル正極材の使用には，酸素の脱離に基づいた，発電時の電池膨れの防止「膨れないハイニッケルNMC」に対する対処が必須となる．本研究では，NMC電極表面に遷移金属酸化物ナノシートを被覆について検討した．ナノシートには，電解液と活物質の直接接触の抑制とLiイオン透過性，半絶縁性，広い電位窓等の特徴が必要と考えた．そこで，NbO_xナノシートについて検討した．また，前駆体となるKNb_3O_8結晶をフラックス法で育成することで，サブミリサイズのナノシートが得られると考えた．本発表では，NbO_xナノシート被覆したNMC電極を作製し，カットオフ電位4.6-2.8 V@1Cにおける充放電サイクル試験を実施することで，NbO_xナノシート保護膜の効果を調査した．

２．実験

フラックス法により育成したKNb_3O_8結晶を前駆体とし，ナノシートを単層剥離した．ナノシートは水分散液として得られ，その溶液濃度を0.1，0.5および1 wt%に調整した．この溶液をNMC合材電極表面にスピン塗布した．合材電極には，市販のAl集電箔上に塗布された$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$合材電極（宝泉）を用いた．これを正極とし，R2320型コインセルを作製し，カットオフ電位4.6-2.8 V，1 Cレートの条件で充放電サイクル試験を実施した．

３．結果および考察

濃度の異なるナノシート分散液からナノシート被覆した$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$合材電極のサイクル数に対する放電容量変化を Fig.1 に示す．155-170 $mAhg^{-1}$の初期放電容量が得られた．ナノシート被覆によって，初期容量が5-10 %程度増大する傾向にあった．このことから，ナノシート被覆によるキャパシティブな容量の寄与が考えられる．

ナノシート分散液の濃度が高くなるほど，サイクルに対する容量維持率が増加する傾向にあった．無被覆のNMC電極では，70サイクル目あたりから急激な容量劣化がみられ，100サイクル後には動作不良となった．一方で，ナノシート被覆により，容量維持率は増加した．特に，ナノシート溶液濃度が高い場合には，100サイクル後においても初期容量の60 %以上が維持されることがわかった．ナノシートの被覆率や反応比表面積，膜厚を最適化することで，容量維持率のさらなる向上が期待できる．

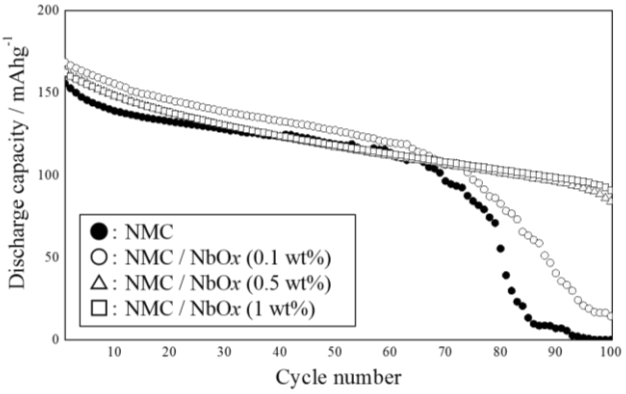


Fig. 1. The changes in discharging capacity at 1 C rate of the NMC/nanosheet composite electrodes containing R2032 LIB cells in cut-off potential ranging from 2.8-4.6 V at 25 ºC.

謝辞

本研究は，平成25年度より採択されているJSTスーパークラスタープログラムの支援のもとに遂行された．記して，謝意を表する．

1I32

層状 $Na_x[Li_yNi_zMn_{1-y-z}]O_2$ のリチウムイオン交換生成物の電気化学特性

○趙　文文[1]（D3）, 百崎　恭子[1], 山本 伸司[2], 野口 英行[1]（佐賀大学[1]，日産自動車[2]）

Electrochemical properties of ion-exchanged $Na_x[Li_yNi_zMn_{1-y-z}]O_2$ compound
Wenwen Zhao[1], Momosaki Kyoko[1], Shinji Yamamoto[2], Hideyuki Noguchi[2] (SagaUniv.[1], Nissan Motor Co., Ltd.[2])

１．目的

P3 型 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ をリチウムイオン交換処理すると通常 O3 型の $Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 化合物が生成する[1]。しかし、還元力のある $LiNO_3$-LiI 溶融塩中でこの前駆体を処理するとリチウム過剰系層状相が生成することを見出した[2,3,4]。この材料は 1 サイクル目のクーロン効率が通常のリチウム過剰相の化合物に比べると著しく高く、1 サイクル目放電時酸素発生由来とされる 2.8V プラトーも出現しないのが特色である。また、P2 型 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ から結晶性は劣る O3 型の $Li_xNi_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 化合物が得られることを報告した[5]。本研究では $LiNO_3$-LiCl と $LiNO_3$-LiI 溶融塩中における $Na_x[Li_yNi_zMn_{1-y-z}]O_2$ のイオン交換生成物の特性を検討した。

２．実験

固相法を用いて P3 および P2 型 $Na_x[Li_yNi_zMn_{1-y-z}]O_2$ 前駆体を合成した。通常イオン交換法は $LiNO_3$ と LiCl からなる溶融塩中(280 ºC)で行った。合成した前駆体を $LiNO_3$ と LiI からなる溶融塩中(280 ºC)で 10 h イオン交換を行い、イオン交換物を合成した。その後、温水でアルカリ金属塩を除去し、正極材料を得た。合成試料は XRD 測定、SEM 観察、FT-IR、Raman などにより評価した。また電池特性は、対極に金属リチウム、電解液に 1 M $LiPF_6$ /EC:DMC(1:2)を用い、恒温槽(30 ºC &50 ºC)で評価した。充放電電圧範囲 2.5－4.7 V、電流密度 0.2 mA cm^{-2} とした。

３．結果および考察

Fig.1 に $Na_{0.80}Li_{0.12}Ni_{0.22}Mn_{0.66}O_2$ 前駆体およびイオン交換体の XRD 図を示す。$Na_{0.80}Li_{0.12}Ni_{0.22}Mn_{0.66}O_2$ 前駆体は P3 層状構造を有することが分かった。即ち、遷移金属の一部分をリチウムで置換しても、P3 型層状構造が維持できることが分かった。この前駆体を $LiNO_3$-LiI 溶融塩中でイオン交換すると、21° に C 2/m 由来のピークが現れ、リチウム過剰系正極材料と類似の XRD パタンーを示すことを確認した。$LiNO_3$-LiCl 溶融塩中で得られたイオン交換体の結晶性が劣る以外、$LiNO_3$-LiI 溶融塩中で得られたものとほぼ同様な XRD パタンーを示した。また、Raman データは両イオン交換体とも類似するため、近距離秩序は O3 型構造になっていると推測できる。

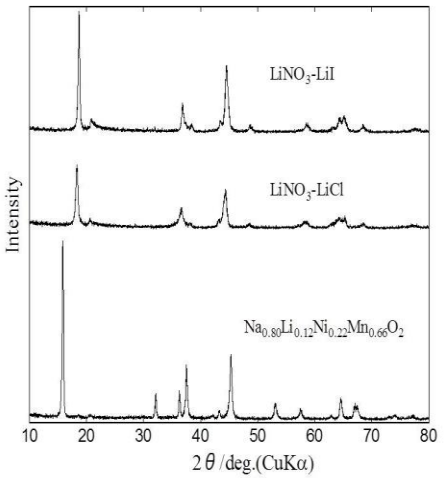


Fig.1 XRD patterns of P3 precursor and its ion exchanged samples

Fig.2 に両イオン交換体の 50 ºC での充放電曲線を示した。両イオン交換体は類似な構造を有すが、電気化学特性は大きく異なる。$LiNO_3$-LiI 溶融塩中から合成したものは充電容量と放電容量はほぼ拮抗し、サイクルを重ねると連続的に電位が低下し、リチウム過剰系正極材料と類似な挙動を示した。一方、単純なイオン交換体では充電容量よりも放電容量が 30 $mAhg^{-1}$ ほど大きいため、イオン交換体中に空の八面サイトが存在すると推測している。さらに、放電曲線の形状は明瞭な二つの電圧プラトーを有することや平均電位が低く O3 型の $Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 化合物と同様な充放電挙動を示した。

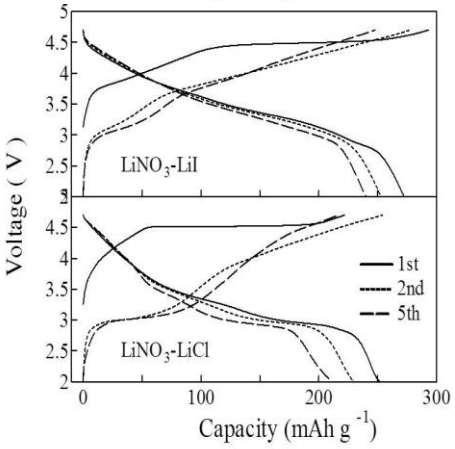


Fig.2 Charge-discharge profiles of two ion exchanged samples

参考文献

(1) J.M. Paulsen, and J.R. Dahn, *Solid State Ionics* **126, 3** (1999).
(2) 趙ら、第 54 回電池討論会；2A18.
(3) W.Zhao, S.Harada,Y.Furuya,S.Yamamoto,and H.Noguchi, *J. Power Sources* **261,** 324 (2014).
(4) W.Zhao, H.Kirie,A.Tanaka,M.Unno,S.Yamamoto, and H.Noguchi, *Electrochemi. Acta* **143,** 347 (2014).
(5) W.Zhao, A.Ayaka,A.Tanaka,M.Unno,S.Yamamoto, and H.Noguchi, *Mater. Lett.* **134,** 206 (2014).

1I33

$Li[Ni,Co,Al]O_2$の一次粒子粗大化と電池特性

○金田理史、森建作、阿部能之（住友金属鉱山）

Synthesis and Electrochemical Properties of $Li[Ni,Co,Al]O_2$ with Large Primary Particles

Satoshi Kanada, Kensaku Mori and Yoshiyuki Abe (Sumitomo Metal Mining)

１．目的

$LiNi_xCo_{1-x}O_2$等の Ni を主体とする層状岩塩型構造（α-$NaFeO_2$型）の正極活物質は、一般的に用いられる固相反応法により一次粒子径を大きくすることが困難である。例えば、焼成温度を上げることにより粒子径を大きくすることは可能であるが、一方でカチオンミキシング（Li サイトにNi^{2+}が入り込む）が生じて結晶構造が乱れ、容量低下の要因となることが知られている。

粒子粗大化とカチオンミキシングの抑制を両立させるには、通常の焼成温度域で粒成長を促進させる必要がある。そのためには、液相を伴う反応、すなわち低融点の化合物を混合して焼成するフラックス法が有効であると考え、水酸化カリウム混合による合成を実施し、粒子形状が電池特性に与える影響を評価した。

２．実験

共沈法により作製した Ni,Co,Al 複合水酸化物と、水酸化リチウム一水和物及び水酸化カリウムを混合し、酸素雰囲気下 700～800 ℃の温度で焼成後、カリウム成分を洗い流し、真空乾燥することにより正極活物質$LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$を合成した。また、洗浄時の活物質表面の劣化の影響を緩和するため、アニール処理を行った。合成した正極活物質と PVDF 及びアセチレンブラックを 85:5:10 wt%で混練して作製した正極スラリーを Al 箔に塗布して乾燥させ、それをコインセル及びラミネートセルに組み込み、電池特性評価を実施した。

３．結果および考察

Fig.1 に固相反応法及びフラックス法により合成した粒子の断面 SEM 像を示す。固相反応法では、サブミクロン程度の一次粒子が凝集し、二次粒子を形成した形状となる。一方、フラックス法では一次粒子の大きさが 1～10μm程度の粒子となっており、粒成長が促進されていることが分かった。粉末 X 線回折パターンからは、層状岩塩型構造に由来するピークのみが確認され、カチオンミキシングに起因する結晶構造の乱れは確認できなかった。また、ICP 発光分光分析からは、カリウム成分の残留は 0.01wt%未満であり、カリウムの活物質内部への混入も見られなかった。

Fig.2 にサイクル特性を示す。初期放電容量は低いものの、500 サイクル目の放電容量は、粒子径が大きい方が高くなり、サイクル特性の向上が見られた。粒子形状に起因するサイクル特性悪化の要因としては、一次粒子間の凝集界面の割れによるものが指摘されており[1]、一次粒子を大きくすることによって凝集界面が減少したことが、サイクル特性向上の一つの要因であると推測される。

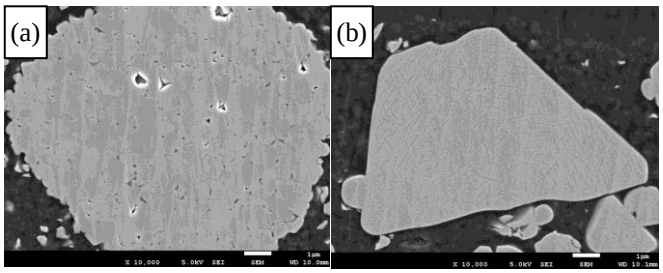


Fig.1 粒子断面（(a)固相反応法、(b)フラックス法）

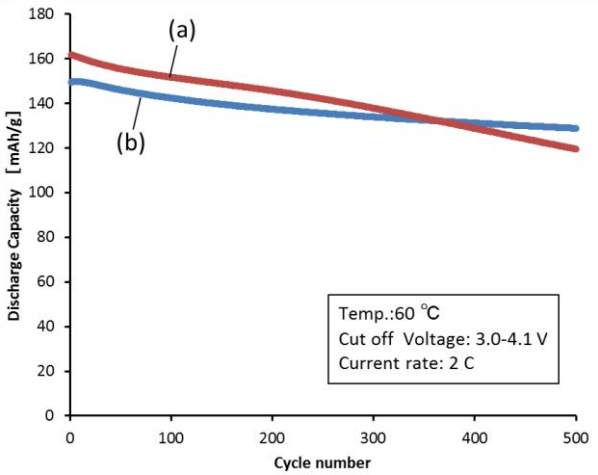


Fig.2 サイクル特性（(a)固相反応法、(b)フラックス法）

(1) 澤田俊介、吉田泰弘、住友威史、藤井孝浩　第 54 回電池討論会講演要旨集 **2A06**（2013）

1I34

正極活物質 LNO の大気曝露における充放電容量低下に関する検討

○江崎立，高橋暁子，林徹太郎，戸田英二，葛尾竜一（住友金属鉱山）

The study of battery capacity deterioration of LNO positive electrode by atmospheric exposure tests

Tatsuru Esaki, Akiko Takahashi, Tetsutaro Hayashi, Eiji Toda and Ryuichi Kuzuo (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

１．目的

Ni 系正極活物質($LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$：以下 NCA)は Co 系正極活物質($LiCoO_2$：以下 LCO)と比較して、低コストで高容量を得ることができるため、電気自動車などの車載用リチウムイオン電池の正極材料として期待が高まっている。しかし、NCA を大気中に曝露させた後にセルを組むと充放電容量が低下する問題がある。これまで、大気曝露環境下に置かれても充放電容量の低下が生じない NCA の研究開発として、LCO を NCA 表面に被覆する研究[1]をはじめ、多くの取り組みが行われてきた。本研究では、NCA を大気曝露させた際の充放電容量低下メカニズムについて検討を行ったので報告する。

２．実験

大気曝露による充放電容量の低下を評価するために、NCA を露点 12℃(気温 25℃,湿度 45%)の大気中に一定時間放置した。次に大気曝露前後の正極活物質に導電助剤と結着剤を加えたものを正極とし、負極に金属 Li、電解液に 1M $LiClO_4$-EC/DEC (1:1 vol%)を使用した 2032 型コインセルを作製した。充放電容量はコインセルを電圧範囲 3.0-4.3V、一定電流(0.05C)で充放電を行い評価した。また、大気曝露前後の正極を昇温脱離ガス分析(TDS-MS)や球面収差補正付走査透過型電子顕微鏡(Cs-STEM)などを用いて分析し、大気曝露による劣化メカニズムの検討を行った。

３．結果および考察

大気曝露前後の NCA の TDS-MS 測定結果を Fig.1 に示す。大気曝露することにより、150℃と 300℃にピークを持つ二酸化炭素の増加が観察された。これは炭酸水素塩の分解に由来するものと示唆される。また、300℃にピークを持つ酸素が増加しており、結晶構造からの酸素の脱離が示唆される。Fig.2 に大気曝露試験後の NCA の EELS 測定結果を示す。活物質表層 0～4nm の範囲で 530eV 付近の O-K edge のピークが高エネルギー側へシフトし、NCA が NiO へと変質している様子が分かる[2]。これらの結果より、大気曝露によって、大気中の水分が関与して活物質表層からリチウムが引き抜かれ、NCA から NiO へと変質したと考えられる。当日は、光電子分光法(XPS)の測定結果や STEM 観察結果なども加えて考察したメカニズムについて議論する。

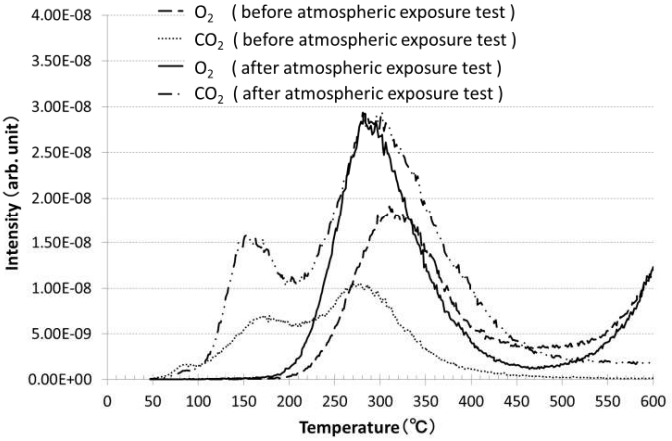


Fig.1 Gas generation from NCA before and after atmospheric exposure test.

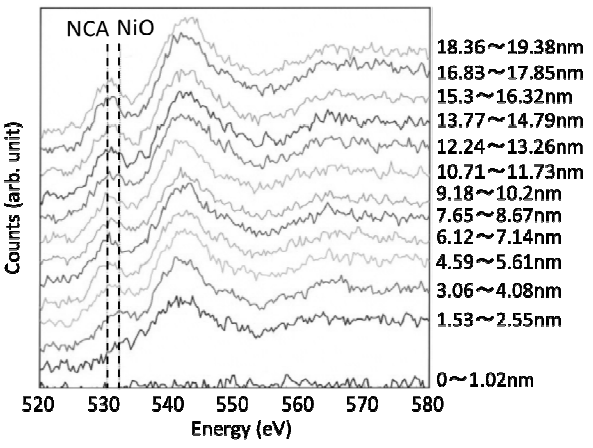


Fig.2 EELS spectra for the O-K edge of NCA after atmospheric exposure test.

(1) W. Liu, G. Hu, K. Du, Z. Peng, and Y. Cao *J. Power. Sources* **230**, 201 (2013).
(2) T. Hayashi, J. Okada, E. Toda, R. Kuzuo, N. Oshimura, N. Kuwata, and J. Kawamura, *J. Electrochem. Soc.* **161**, A1007 (2014).

1I35

$Li_{2/3-x}Na_xNi_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ の合成と電気化学特性

○千葉一毅[1]，田口　昇[2]，鹿野昌弘[2]，栄部比夏里[2]，小久見善八[1]（京大[1]，産総研[2]）

Synthesis and the Electrochemical Properties of $Li_{2/3-x}Na_xNi_{1/3}Mn_{2/3}O_2$

Kazuki Chiba[1], Noboru Taguchi[2], Masahiro Shikano[2], Hikari Sakaebe[2] and Zempachi Ogumi[1] (Kyoto Univ.,[1] AIST[2])

１．目的

リチウムニッケルマンガン酸化物 O3-$Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ は，P3-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ の Na^+を Li^+にイオン交換することで合成される[1]．これまでに，その結晶構造や電気化特性についての検討がなされており，サイクル特性に難点があることが報告されている[1]．最近我々は，還流加熱時の溶媒および焼成雰囲気により O3-$Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ の結晶構造が制御可能であり，電気化学特性の改善を報告した[2]．この結晶構造を制御した $O3_{HT}$-$Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ では，残留 Na 量と 4 V 付近の電位降下に相関があることが明らかとなっている[2]．高エネルギー密度正極材料の有力な候補として期待される $O3_{HT}$-$Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ について，今回，さらなる電位降下低減を目指して残留 Na 量の最適化を行ったので報告する．

２．実験

出発物質である P3-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ は，CH_3COONa，$Ni(OH)_2$ と Mn_2O_3 を所定比で混合し，酸素雰囲気中 650 °C で 10 時間焼成することにより合成した．次に，P3-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ を LiBr 濃度が異なる MeOH 溶液中にて 6 時間，還流加熱することで Na/Li のイオン交換を行った[2]．その後，空気中にて 500 °C，5 時間熱処理し目的物質 $O3_{HT}$-$Li_{2/3-x}Na_xNi_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ を得た．作製した試料は，XRD 測定，ICP-AES 測定，SEM 観察，TEM 観察により同定を行った．電気化学測定には，本試料を活物質として，導電材（AB），結着材（PTFE）を混合，Al メッシュに圧着したものを試験電極として用いた．対極に金属 Li 箔を，電解液には EC-DEC 混合溶媒(体積比 1 : 2)に $LiPF_6$ を 1 mol dm^{-3} の濃度で溶解させたものを用いて，2032 コイン型セルにて電圧範囲 2.0~4.8 V，電流密度 15 mA g^{-1}，25 °C の条件下で行った．

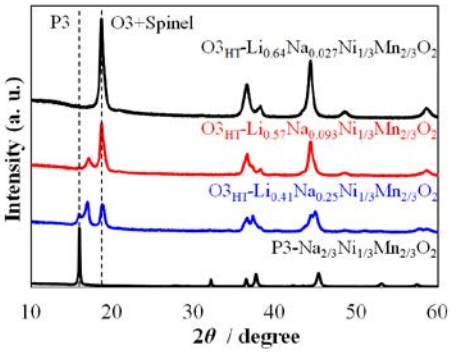


Fig. 1. XRD patterns for P3-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ and $O3_{HT}$-$Li_{2/3-x}Na_xNi_{1/3}Mn_{2/3}O_2$.

３．結果および考察

合成した P3-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ は，化学量論組成であることを確認した．イオン交換後の試料については，LiBr 濃度が高くなるにつれて残留 Na 量が減少することを確認した．今回合成した $O3_{HT}$-$Li_{2/3-x}Na_xNi_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ は，Na 量の減少と共にスピネル相が増加する傾向を XRD の結果が示唆している(Fig. 1)．電気化学測定の結果，$O3_{HT}$-$Li_{2/3-x}Na_xNi_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ は，残留 Na 量が増加するにつれて 4 V 付近の電位降下が改善された(Fig. 2)．初期 Li 挿入容量は，残留 Na 量 x = 0.093 の場合最も高く 265 mA h g^{-1} であった．残留 Na 量が最も多い x = 0.25 の試料では，4.8 V 付近のプラトーおよび初期 Li 挿入容量の低下が確認された．以上のことから，$O3_{HT}$-$Li_{0.57}Na_{0.093}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ の残留 Na 量を最適化することが，4 V 付近の電位降下低減に有効であることが明らかとなった．

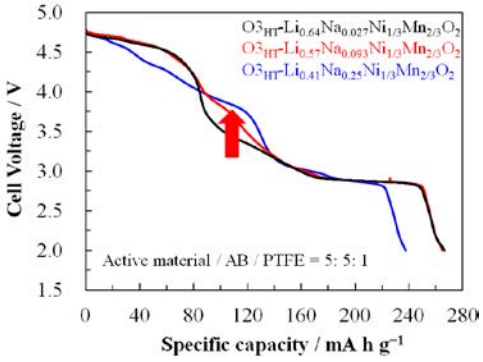


Fig. 2. The electrochemical initial Li insertion properties of $O3_{HT}$-$Li_{2/3-x}Na_xNi_{1/3}Mn_{2/3}O_2$.

謝辞

本研究は NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究(RISING)事業」として実施されたものであり，関係各位に深く感謝いたします．

(1) J. M. Paulsen *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2478 (2000).
(2) 千葉ら，第 55 回電池討論会，2B18 (2014).

Ⅰ　会　場

第　2　日

2I01-2I12

2I01

P3 型 $Na_{2/3}Ni_xMn_{1-x-y}Ti_yO_2$ から合成したリチウム過剰層状化合物の電気化学特性

○冨重　勇人[1]，野口　英行[1]，趙　文文[1]，山本　伸司[2]（佐賀大院工[1]，日産自動車[2]）

Electrochemical properties of Li excess layered compounds prepared from P3-$Na_{2/3}Ni_xMn_{1-x-y}Ti_yO_2$

Hayato Tomishige,[1] Hideyuki Noguchi,[1] Wenwen Zhao,[1] and Shinji Yamamoto[2] (Saga Univ.,[1] Nissan Motor.[2])

１．目的

我々は P3 型や P2 型の $Na_{2/3}Ni_xMn_{1-x}O_2$ を $LiNO_3$-LiI 溶融塩で処理するとリチウム過剰層状相が生成し，リチウム電池正極材料としても不可逆容量が小さいという特色を有すること明らかにした[1,2]．また，Li 過剰層状系材料では Ti 置換により，Ni，Mn の溶解が抑制され，サイクル特性が向上することも明らかにしている[3]．我々は既に $Na_{2/3}Ni_{1/4}Mn_{3/4-x}Ti_xO_2$ から合成した Li 過剰相の電気化学特性について報告した[4]．ここでは Ni 量を変えたチタン置換体から合成したリチウム過剰相の電気化学特性について検討した．

２．実験

金属酢酸塩およびチタンクエン酸錯体を熱分解後，最終的に 700°C で焼成して P3 型 $Na_{2/3}Ni_xMn_{1-x-y}Ti_yO_2$ (y=0.1 及び 0.2)を得た．得られた前駆体を $LiNO_3$ と LiI からなる溶融塩中(280°C)で 8 h イオン交換を行い，最終生成物を得た．

合成試料は XRD などにより評価した. また電池特性は活物質と TAB2 を 20 : 12 で混合した電極を正極とし，負極に金属リチウム, 電解液に 1 M $LiPF_6$ / EC:DMC(1:2)を用い, 充放電電圧範囲 2.0-4.8 V, 電流密度 40 mA/g ，測定温度 50°C で評価した．

３．結果および考察

Fig.1 に合成した $Na_{2/3}Ni_{1/4}Mn_{1-x-y}Ti_xO_2$ 前駆体(y=0.1)の XRD 図を示す．x=1/3-1/5 では P3 相の単一相と判断できるが，x≦1/6 では未同定の不純物が共存する．x が小さくなると結晶性が低下し，(015)ピークがブロード化するが，a 軸は 2.88 Å，c 軸は 16.8 Åで一定であった．この前駆体を $LiNO_3$-LiI 溶融塩中で処理すると x=1/4 及び 1/5 では P3 由来のピークは完全に消失し，21° 付近に超格子ピークを有する O3 構造の化合物となった．O3 相の格子定数は，a 軸が 2.87-2.88 Å，c 軸が 14.2-14.3 Åの範囲であった．y の値を 0.2 にすると，x=1/4 のみが P3 相の単一相となった．既に報告しているが[4]，x=1/4 では $LiNO_3$-LiI 溶融塩中で処理後 O3 相の単一相になった．

Fig.2 に得られた生成物(y=0.1)の 1 サイクル目の充放電曲線を示す．いずれの試料も類似の充放電曲線を示した．1 サイクル目の充電では，110 mAh/g 付近までは電位が連続的に増加し，この領域の容量は $Ni^{2+/4+}$のレドックス容量とほぼ一致する．その後は電位平坦部が続く．なお x の増大に伴い平坦部の容量は減少する．放電曲線の形状も類似し，2 つまたは 3 つの S 字曲線が 4.5-3.0 V の領域に存在する．放電容量の値はいずれも 240 mAh/g を越える．x が小さいほど高い容量を示すが，サイクル特性は逆に x が大きい程良好であった．

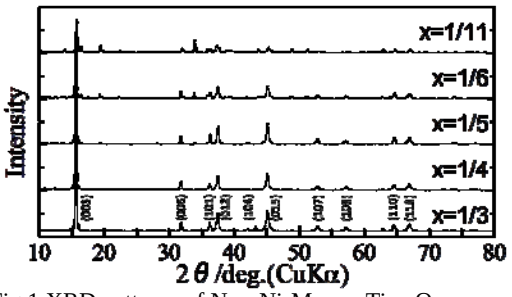


Fig.1 XRD patterns of $Na_{2/3}Ni_xMn_{9/10-x}Ti_{1/10}O_2$ precursor.

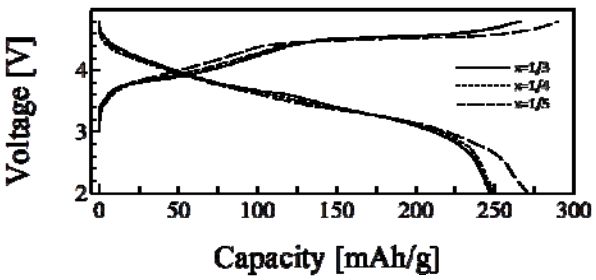


Fig.2 Initial charge and discharge curves of $Li_zNi_xMn_{9/10-x}Ti_{1/10}O_2$ samples at 50°C.

1) W.Zhao, et al. J. Power Sources 261 (2014) 324.
2) W.Zhao, et al. Electrochim. Acta 143 (2014) 347.
3) S.Yamamoto, et al. J. Power Sources 278 (2015) 76-86.
4) 野口ら，第 55 回電池討論会講演要旨集，p.29(2014).

2I02

平均・局所構造解析による $0.5LiMn_2O_3$–$0.5LiMn_{5/12}Ni_{5/12}Co_{1/6}O_2$ の還元処理効果の検討

○中山 征司[1]，石田 直哉[1]，北村 尚斗[1]，井手本 康[1]（東理大[1]）

Analysis of Average, Local and Electronic Structure by Reduction effect of Layered Material $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiMn_{5/12}Ni_{5/12}Co_{1/6}O_2$

Seiji Nakayama,[1] Naoya Ishida,[1] Naoto Kitamura,[1] and Yasushi Idemoto[1] (Tokyo Univ. of Science[1])

１．目的　Li_2MnO_3-$LiMO_2$(M=Mn,Ni,Co)系固溶体材料は 4.5V 以上の充電電圧で 200mAh/g 以上の可逆容量を示すことから車載用リチウムイオン電池正極材料として期待されている。しかし、初期充電時において酸素、水素、二酸化炭素の発生による不可逆容量が生じ、特に酸素が影響してサイクル特性の劣化を引き起こすことが報告されている [1)]。この問題を解決する試みの一つとして真空還元熱処理により酸素量を低減して、酸素脱離を抑制することを目的に、物性、結晶・電子構造と電池特性の関係について検討されている [2)]。本研究では、真空還元熱処理 [2)]と、還元処理の制御を目的にショ糖を添加したショ糖還元処理 [3)]において、それぞれ固溶体材料への充放電挙動に対して、物性、結晶・電子構造に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

２．実験　試料は共沈法で合成し、その後真空還元熱処理(800 °C, 10^{-4} Pa, 4h) [2)] とショ糖還元処理(500°C, Air, 3h)を行った。ショ糖還元処理では、ショ糖を未処理試料にして 0.03, 0.05 mol/g 加えてそれぞれ熱処理を行った。得られた試料は、粉末 X 線回折により相の同定を行い、ICP により化学組成を、電位差滴定により遷移金属の平均価数を決定した。電気化学測定では, HS セルを用いて充放電サイクル試験により電極特性を検討した。充放電サイクル試験は電流密度 20 mA･g^{-1}、電圧範囲 2.5 - 4.8 V vs. Li/Li^+で行い、測定したセルは解体後、電極(活物質量 : 約 10 mg)を取り出して、放射光 X 線と中性子回折を測定した。得られた回折パターンに対して Rietveld 解析を行い、平均構造を検討した。また XAFS と放射光 X 線全散乱測定で得られたデータから、二体分布関数 $G(r)$を求めて、PDF 法により作成したモデルとのフィッティングを行い、局所構造について検討した。

３．結果および考察　XRD より試料は空間群 *C*2/*m* に帰属された。また、還元処理によりピーク強度比が変化し、特にショ糖還元試料ではピークがブロード化した。ICP、価数分析から、真空還元熱処理では Li と酸素の組成が減少した。一方、ショ糖還元処理では Li 組成は変化せず、酸素組成のみが減少して遷移金属が還元されたと判断される。充放電試験の結果、初回のクーロン効率が真空還元熱処理により 73%から 77%、ショ糖(0.03 mol/g)還元処理では 74%から 83%に向上した。中性子回折データのリートベルト解析の結果、真空還元熱処理試料の充放電過程及びショ糖還元試料における粉末においては、いずれも還元処理によりカチオンミキシングが減少したことが示唆された。その結果、Li の挿入サイトが増加して、クーロン効率が向上したと考えられる。放射光 X 線全散乱測定の結果、放電後はいずれの試料も局所構造に変化があり、PDF 法を用いた局所構造解析の結果、真空還元熱処理試料の充放電過程においては、3.3V 付近で G(*r*)の変化が顕著に現れて遷移金属の配列の変化によると示唆される。ショ糖還元試料に関しては、2.3Å付近での変化が見られ(Fig.1)て、Mn-O、Ni-O の結合の違いによることがパーシャル PDF より示唆され、局所構造の変化が生じたと考えられる。従って、クーロン効率の向上は、還元により Ni-O 周りの局所構造変化によって、遷移金属層からリチウム層へのカチオンミキシングが抑制されたためと考えられる。

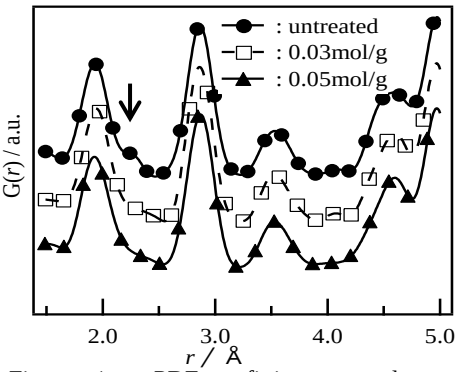


Fig. 1 PDF fitting results of $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiMn_{5/12}Ni_{5/12}Co_{1/6}O_2$ and sucrose induced samples by 0.03 and 0.05 mol/g.

参考文献

1) P. Lanza, H. Sommera, M.-S. Dobrickb, P. Nováka, *Electrochimica Acta*, **93**, 117 (2013).
2) Y. Idemoto, T. Kashima and N. Kitamura, *Electrochemistry*, **80**, 791 (2012).
3)M. Tabuchi, Y. Nabeshima, T. Takeuchi, H. Kageyama, K. Tatsumi, K.Tanimoto, J. Akimoto, H. Shibuya, J. Imaizumi 第 52 回電池討論会講演要旨集、3A02 (2011)

2I03

第一原理計算、中性子線、放射光 X 線の相補的に用いた $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ の局所構造・電子構造の充放電に伴う変化

○瀬良 祐介[1]，石田 直哉[1]，北村 尚斗[1]，井手本 康[1]，（東理大[1]）

Change of Local Structure and Electronic Structure of $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ during Charge-Discharge Using Combined First-principle Calculation, Neutron Beam and Synchrotron X-Ray

Yusuke Sera,[1] Naoya Ishida,[1] Naoto Kitamura,[1] Yasushi Idemoto[1] (Tokyo Univ. of Science,[1])

１．目的

近年、リチウムイオン電池の高容量・高出力化を目的とした新規正極材料開発が精力的に行われており、その中で$(1-x)Li_2MnO_3$-$xLi(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ 系は、200mAh/g 以上の高容量を示すことから着目されているが[1]、この系は充放電を繰り返すことで、放電電圧が低下することが問題の一つとされている。しかし、その機構は明らかになっておらず、実用化を視野に入れた特性の向上にはその原因を究明する必要がある。

そこで本研究の目的は、当研究室で初期放電過程での局所構造変化が検討されてきた x=0.6 の試料において[2]、詳細な局所構造を検討するために、第一原理計算や放射光 X 線全散乱、中性子全散乱を相補的に用いて PDF 解析を行った。また、1 サイクル放電後と 5 サイクル放電後の電極を用いて局所構造を検討し、充放電前、1 サイクル放電後、5 サイクル放電後を比較することで、サイクルに伴う構造の変化を検討した。

２．実験

試料は前駆体を共沈法で合成して、これを攪拌、乾燥(100°C, 12h)後、水酸化リチウム一水和物を混合し、仮焼(600°C, Air, 15h)、本焼(950°C, Air, 15h)を経て試料を得た。試料の同定には粉末 X 線回折を用いて、充放電サイクル試験を行うことで電気化学特性の評価を行った。試料の結晶構造を検討するため、充放電前の粉末、1 サイクル放電後と 5 サイクル放電後の電極の計 3 試料で中性子回折測定(BL20, J-PARC)及び放射光 X 線回折測定(BL02B2, SPring-8)を行った。さらに局所構造を明らかにするため、第一原理計算(VASP-code)を行い、遷移金属の配列を検討した。充放電前の構造モデルは Li_2MnO_3 型構造(*C*2/*m*)を用い、単位格子を 3×2×1 に拡張したモデル(144 原子)を用いた。このモデルについて VASP-code を用いて構造緩和を行い、WIEN2k を用いて電子構造を検討した。構造緩和したモデルは、中性子全散乱測定(BL21, J-PARC)や放射光 X 線全散乱測定(BL04B2, SPring-8)のデータ（上記の 3 試料）を PDF 解析する初期モデルとして用いられた。X 線吸収分光(BL14B2, SPring-8)を行い得られた EXAFS の結果を用いて局所構造の精密化を行った。

３．結果および考察

得られた試料について粉末 X 線回折を行った結果、この試料は既報と同じ空間群 *C*2/*m* に帰属された。また ICP の結果から試料の組成が仕込組成と一致して、充放電試験の結果、240mAh/g の放電容量を示した。充放電前の構造モデルを用いて WIEN2k により電子状態の検討を行った結果、2*b* サイトの Mn と 8*j* サイトの酸素の共有結合性が低いことが分かり、これは放射光 X 線回折測定の MEM 解析により得られた結果と同じ傾向を示した。局所構造を検討するために上記の構造モデルに放射光 X 線全散乱と中性子全散乱を併用した相補的な PDF 解析を行ったところ、良好なフィッティングパターンが得られ、その局所構造は Fig.1 に示した。PDF 解析前後の構造を比較したところ、$M\text{-}O_6$ 八面体において、遷移金属と酸素の平均結合距離は Ni-O > Co-O > Mn-O の順に大きくなっており、Ni^{2+}, Co^{3+}, Mn^{4+}のイオン半径に対応した。平均構造では仮想原子の $M\text{-}O_6$ 八面体として表現していた $M\text{-}O_6$ 八面体を、$Mn\text{-}O_6$, $Ni\text{-}O_6$, $Co\text{-}O_6$ の八面体に区別した局所構造を明らかにした。

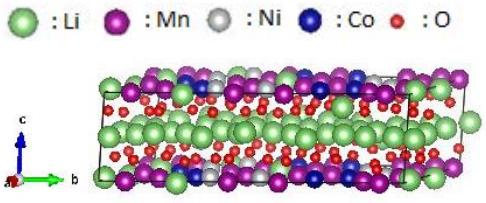


Fig. 1 Local structure after PDF analysis

1 サイクル放電後、5 サイクル放電後の試料の放射光 X 線全散乱の *G*(r)に対して、それぞれ VASP により得られた構造モデルでフィッティングを行った結果、良好なフィッティングを示す構造が得られた。充放電前、1 サイクル放電後、5 サイクル放電後の PDF 解析後の局所構造を比較したところ、サイクルに伴いリチウム層の平面から Li が大きく逸脱していることが分かった。また、サイクルに伴い結合距離は Mn-O, Co-O が長く、Ni-O が短くなり、イオン半径から Mn や Ni がサイクルに伴い 3 価に近づいていることが局所構造から示唆され、これらが電池特性に関与していると考えられる。

(1) M.M. Thackeray *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2257 (2005).
(2) Y. Idemoto *et al.*, *Electrochimica Acta*, **153**, 399-408 (2015)

2I04

リチウムイオン電池正極材料 $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ の異なるレートの充電過程における平均・局所構造及び電子構造解析

○関根 拓也，石田 直哉，北村 尚斗，井手本 康（東理大）

Average, Local and Electronic Structures of $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ in Charge Process at Different Rate

Takuya Sekine, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

Li_2MnO_3-$Li(Mn,Ni,Co)O_2$ 固溶体材料は 200mAh/g 以上の高放電容量を示し、比較的低コストであるためリチウムイオン電池正極材料として注目されている。しかし、この材料は初期充電時において結晶構造中の酸素脱離などにより不可逆容量が生じることとサイクル特性の劣化が報告されている。また、電気自動車などのリチウムイオン電池の使用用途の拡大から急速充放電を行う必要性があるが、急速充放電時には容量の劣化が著しい[1]。そこで本研究では、$0.5Li_2MnO_3$-$0.5\ Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ について充放電レートが平均・局所構造及び電子構造に与える影響を明らかにすることを目的とし、X 線吸収微細構造(XAFS) 、放射光 X 線・中性子回折測定、放射光 X 線・中性子全散乱測定及び第一原理計算により検討した。

２．実験

試料は共沈法を用いて合成した。得られた試料について粉末 X 線回折測定、ICP 発光分光分析を行い、相の同定と金属成分の組成を決定した。電気化学測定では HS セルを用いて充放電サイクル試験を行い、異なるレート(0.1C, 1C, 3C)で電池特性を検討した。充放電試験前の粉末試料、異なるレート(1C, 3C)での充電した際の電極における遷移金属の価数は Mn-*K*, Ni-*K*, Co-*K* 吸収端の XAFS 測定(BL14B2, SPring-8)により評価した。また、1C と 3C レートでの充放電時の電極を取り出し、放射光 X 線回折測定(BL02B2, SPring-8)、中性子回折測定(iMATERIA, J-PARC)を行った。得られた結果に対し Rietveld 解析(RIETAN-FP, Z-code)を行い平均構造を、MEM(Dysnomia)により電子密度分布を検討した。得られた平均構造解析の結果をもとに、第一原理計算（VASP-code）により局所構造について検討した。構造モデルには Li_2MnO_3 構造(空間群 *C2/m*)を用い、5×1×1 まで単位格子を拡張したモデルを用いた。更に第一原理計算より最適化されたモデルを用い、中性子全散乱測定(NOVA,J-PARC)、放射光全散乱測定(BL04B2,Spring-8)から得られた結果に対し Pair distribution function (PDF)解析によりフィッティングを行った。

３．結果および考察

得られた試料について粉末X線回折を行った結果、主要なピークは Li_2MnO_3 型構造で帰属された。次に 0.1C, 1C, 3C の異なるレートで充放電を行った。充放電容量は高レートになるにつれ大きな低下が見られた。

異なるレートでの充電過程における結晶構造変化の違いを検討するため、1C と 3C レートにおいて異なる充電深度の電極を取り出し、放射光 X 線回折測定と中性子回折測定を行った。これらのデータについて Rietveld 解析を行い平均構造及び電子構造変化について検討した。3C レートにおいて Li については Li 層(4h site)の占有率の変化が 1C レートに比べ小さく、Mn については 1C レートでは遷移金属層(4g site)に局在化するのに対し、3C レートでは局在化せず充電が進むにつれて占有率に大きな変化が見られた。また 3C レートは 1C レートに比べ充電に伴う Ni のカチオンミキシング量の増加が大きくなった。平均構造解析により異なるレートで充放電を行うと特に遷移金属の配列が異なることが示唆された。

Fig. 1 に、放射光 X 線全散乱測定により得られた初期充電過程(1C)の 2 体分布関数 $G(r)$を示す。酸素脱離が始まる 4.57V までは、充電に伴い 4.5Å 付近のピークが短距離側へ大きくシフトするが、酸素脱離過程においてはピークシフトが見られなかった。そこで、第一原理計算により求めた安定な原子配列を初期モデルとして、中性子および放射光 X 線全散乱測定から得られた PDF データを併用したフィッティングにより、詳細な局所構造の変化について検討した。

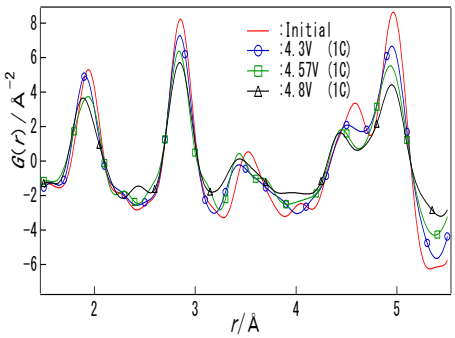


Fig. 1. Relationship between *r* and observed *G*(*r*) of electrodes at initial, 4.3, 4.57 and 4.8V charged states.

1) X. Wei, S. Zhang, Z. Du, P. Yang, J. Wang and Y. Ren, *Electrochim. Acta*, **107**, 549– 554 (2013).

2I05

噴霧熱分解法で合成したリチウム過剰系正極を用いた充放電特性に及ぼす SiO_2 添加効果

○橋上 聖[1], 川西 将之[2], 氏家 諭[1], 橋之口 道宏[2], 稲垣 亨[1], 土井 貴之[2], 稲葉 稔[2]
（関西電力[1], 同志社大学[2]）

Effects of SiO_2 addition on the electrochemical properties of Li_2MnO_3-$LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ fabricated from the composite particles prepared by spray pyrolysis

Satoshi Hashigami,[1] Masayuki Kawanishi,[2] Satoshi Ujiie,[1] Michihiro Hashinokuchi,[2] Toru Inagaki,[1] Takayuki Doi,[2] and Minoru Inaba[2] (The Kansai Electric Power Co., Inc.,[1] Doshisha Univ.[2])

１．目的

Li_2MnO_3 - $LiMO_2$ [M = Ni, Mn, Co](以下リチウム過剰系正極)は高電位まで充電することで 250 mAh/g 程度の高容量が得られることから、大容量リチウムイオン電池の実現に向けて大いに期待されている。しかしながら、リチウム過剰系正極を用いたセルは初期数サイクルの充放電で大きく容量が低下する傾向を示す。このサイクル劣化の抑制に向けて様々な検討が行われているが、本研究においては活物質に酸化物を添加することで容量低下の抑制を狙った。材料の合成法には噴霧熱分解法、添加物質には SiO_2 を用いた。そして、噴霧熱分解法で合成した SiO_2 修飾を施したリチウム過剰系正極について、充放電サイクル試験を実施し、SiO_2 の添加効果について検討を行った。

２．実験

正極材料の組成は Li_2MnO_3-$LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ として、噴霧熱分解装置(図 1)を用いて合成した。本装置を用いることで、球状で凝集していない微粒子を得ることが出来、また、被覆型や分散型などの構造が制御された材料を合成可能である(1)。原料は各種硝酸塩、SiO_2 の原料として SiO_2 ゾルを用いた。原料溶液を霧化し、空気をキャリアガスとしてアルミナ管に流通させた。管内で熱分解を行い、捕集された粉体を 800 ºC で熱処理を行い、正極材料とした。

Fig. 1 spray pyrolysis apparatus.

導電助剤はアセチレンブラック、バインダーは PVDF、分散剤は NMP を用い、ロッキングミルを用いて混合した。対極にリチウム箔、セパレータに多孔性ポリオレフィンフィルムを用いた。電解液は 1 M $LiPF_6$ /EC:DMC (1:2 vol.比)を用いた。

充放電試験の電位範囲はリチウム負極に対して 2.0～4.8 V の範囲とし、定電流充放電方式で測定を行った。充放電レート及び測定温度は、それぞれ C/10 レート (31.4 mA/g)及び 30 ºC とした。また、全ての試験において、プレサイクル操作を行った(2)。

３．結果および考察

図 2 に本サイクルの充放電試験結果を示す。未添加では初期に 250 mAh/g 程度の高い容量が得られたが、50 サイクル後の容量維持率は 89 %であった。一方、SiO_2 を種々の量添加した正極における 50 サイクル後の容量維持率は 95-98 %の範囲であり、SiO_2 修飾が耐久性向上に有効である可能性が示唆された。特に添加量が 1, 2 wt.%の場合においては初期容量もほぼ維持された。

充放電に伴う容量低下抑制の効果を調べるため、合成した粒子の断面 SEM 像を確認したところ、SiO_2 修飾を施した微粒子では未修飾と比較して内部の粒成長が進行している様子が観察された。また、XRD パターンを確認したところ、SiO_2 添加に伴い未添加では観察されないピークが出現し、副生成物の存在が示唆された。

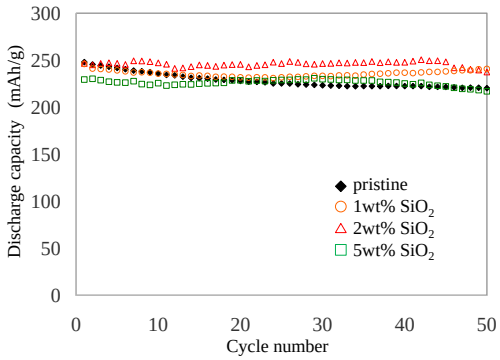


Fig. 2 Cycling performance of the pristine and SiO_2-modified Li_2MnO_3-$LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$.

(1) H. Yoshida *et al.*, *Solid State Ionics*, **178**, 399 (2007).
(2) A. Ito *et al.*, *Journal of Power Sources*, **183**, 344 (2008).

2I06

Li 過剰正極材料における酸素の検出とその役割の検討

○田浦有，三井翔平，荒地良典（関西大学）

Detection and examination of role of O_2 generated by Li-excess cathode materials

Y. Taura, S. Mitsui, and Y. Arachi (Kansai Univ.)

１．目的

Li_2MnO_3 系および Li_2CuO_2 系は，多くの Li を含むことから高容量 Li イオン二次電池用正極材料として利用できる可能性がある．4 価の Mn を含む Li_2MnO_3 および Li_2CuO_2 の充電に伴って現れる 3 価の Cu を含む $LiCuO_2$ は，それぞれともに電気化学的不活性とされる．しかしながら，実際の電池容量は 1mol 以上の Li に相当する可逆容量を示す．これまでに，Li_2MnO_3 系にて，電池反応における酸素電子の関与と初回充電時の高電位での酸素脱離は良く知られている．一方，Li_2CuO_2 系においても充電に伴い $LiCuO_2$ 相が現れた後，さらに Li を脱離した領域で CuO 相になり，その後，高容量にてサイクルを重ねる．我々は両者の電池特性に加え，類似した電池反応機構に注目している．とくに，電池反応における酸素の役割に関心をもっている．そこで本発表では，先ず両系の充電過程における酸素発生の観測を *in situ* GC-MS によって試みた．

２．実験

Li_2MnO_3 の合成は固相法により行った．$LiOH{\cdot}H_2O$, $MnCO_3$ を混合後，仮焼(743 K, 6 h, 大気中)を行い，本焼(773 K, 12 h, 大気中)を経て目的物を得た．$Li_2Cu_{1-x}Ni_xO_2$(x = 0～0.4)の合成は共沈法を用いた．Cu-Ni 共沈物と Li_2O を混合後，焼成(1073 K, 24 h, N_2 flow)を行い目的物を得た．試料は粉末 X 線回折測定，放射光粉末 X 線回折測定(SPring-8, BL19B2)により結晶構造解析を行った．電気化学特性は加圧式セルにて，C レート C/20，電圧範囲 2.0~4.8 V(Li_2MnO_3)および 2.0~4.3 V(Li_2CuO_2)，測定温度 298 K にて定電流充放電測定により評価した．正極は試料 ： 導電助剤 ：PTFE を 15:15:1.5(wt %)にて混合した錠剤電極を使用し，負極に Li 金属，電解液には Li_2MnO_3 は 1 **M** $LiPF_6$ / EC : DMC(3:7 v/v %), $Li_2Cu_{1-x}Ni_xO_2$ は 1 **M** $LiPF_6$ / EC : DMC(1:1 v/v %)を使用した．

３．結果および考察

773 K にて焼成して得られた Li_2MnO_3 の初回充電曲線を Fig. 1(a)に示す. 4.5 V 付近に電位平坦部を示し，これまでの報告と一致した[1]. そのセルとオンラインで接続された GC-MS 測定によって検出された m/z = 31.90-32.40 の強度を Fig. 1(b)に示す．ただし，充電終了電位である 4.8 V にて電位計測を止め, GC-MS 測定は続けた． GC-MS によって検出されたピークは O_2 に相当している．電池電位の上昇とともに検出強度は増加し，4.5 V を超えた領域からその強度はほぼ一定になり，充電終了とともに検出強度は減少した．充電反応とともに電位平坦部である 4.5 V より O_2 ガス発生量は最大値を示した．定量分析は技術的な問題から行っていないが，Li_2MnO_3 の電池電位と酸素ガス発生を直接観測することができた． 次に，Li_2CuO_2 についても同様の実験を行った. Li_2CuO_2 の初回充電曲線を Fig. 2(a)に示す．この曲線は既に報告している Li_2CuO_2 から $Li_3Cu_2O_4$ へ，また $Li_3Cu_2O_4$ から $LiCuO_2$ へ，さらに $LiCuO_2$ から CuO への相変化に相当している[2]. 一方, m/z = 31.90-32.40 の検出強度を Fig. 2(b)に示す．電池電圧が 4.1 V を越えたところから O_2 の検出強度は増加を始め, 4.3 V までの電位とともに増加した．これより，Li_2CuO_2 より生成した $LiCuO_2$ から CuO へ分解する際に，O_2 が発生することを直接観察することができた．当日は，酸素および遷移金属 K 吸収端の XANES 測定結果とともに，今回検出された O_2 の電池反応における役割について議論する予定である．

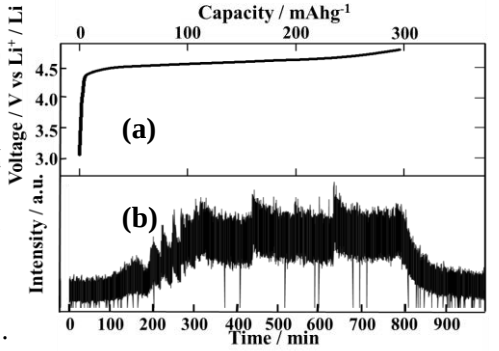


Fig.1 (a) First charge curve of Li_2MnO_3 and (b)detected intensity of m/z = 31.90-32.40 by GC-MS spectra versus time corresponding to current flow by galvanostatic charge.

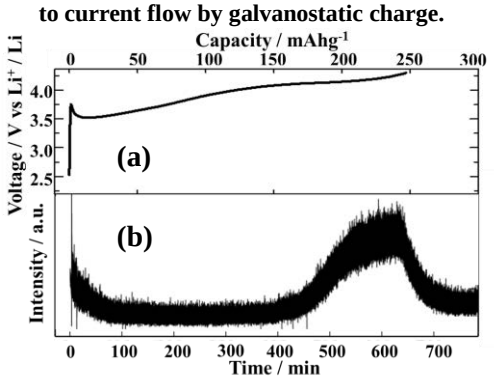


Fig.2 (a) First charge curve of Li_2CuO_2 and (b)detected intensity of m/z = 31.90-32.40 by GC-MS spectra versus time corresponding to current flow by galvanostatic charge.

謝辞 本研究は科学研究費基盤研究(C)(課題番号:25410255)により行われたものである．

参考文献 (1) M. M. Thackeray *et al., J. Mater. Chem.*, **17**, (2007)3112-3125 (2)Y. Arachi *et al., J. Power Sources*, **196,** (2011)6939-6942.

2I07

Li_2MoO_3の炭素複合効果と電極反応機構

○白尾陽太郎[1]，熊倉真一[1,2]，久保田圭[1]，駒場慎一[1]（東京理科大学[1]，ユミコアジャパン株式会社[2]）

Carbon composite effect and electrode reaction mechanism of Li_2MoO_3

Yotaro Shirao,[1] Shinichi Kumakura,[1,2] Kei Kubota,[1] and Shinichi Komaba,[2]
(Tokyo University of Science,[1] Umicore Japan[2])

１．目的

リチウムイオン二次電池用高容量正極材料として、リチウム過剰層状酸化物は盛んに研究が行われている。その材料の一つであるLi_2MoO_3は、可逆容量や充放電曲線の形状が合成方法に強く依存し[1]、その電池特性は充放電サイクルを重ねると容量が徐々に劣化すると報告されている[2]。我々は、Li_2MoO_3の合成条件を系統的に調査し、炭素を少量混合することで初回の可逆容量が大幅に向上することを既に見出した[3]。本研究では、Li_2MoO_3の合成条件をさらに詳細に検討し、結晶構造、粒子形態、電気化学特性等の違いを系統的に調査することで、炭素複合効果と充放電反応機構の解明を目指した。

２．実験

原料であるMoO_2、Li_2CO_3にアセチレンブラック(AB)を所定比加えて混合し、アルゴン気流中で焼成することでLi_2MoO_3を合成した。試料は粉末 X 線回折測定、走査型電子顕微鏡観察によって評価した。電気化学測定は、活物質、導電材（AB）、結着剤（PVdF）を重量比 8:1:1 で混合し Al 箔上に塗布・乾燥したものを正極とし、負極に Li 金属、電解液には 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ EC/DMC （体積比 1:1）を用い、1.5 - 4.3 V vs. Li/Li^+の電位範囲で定電流充放電試験により行った。

３．結果および考察

AB を 1 wt%混合し異なる温度で焼成した試料の粉末 X 線回折図形を Fig. 1 に示す。主要な回折線はLi_2MoO_3に帰属され、不純物として$LiMoO_2$が観測された。この$LiMoO_2$の生成は合成時に炭素を混合したことによる Mo の還元が要因であると推察される。焼成温度に関わらず主成分はLi_2MoO_3であるが、回折線の半値幅が焼成温度の上昇に伴って減少しており、焼成温度を上昇させることで結晶が成長している。また、既報の結果[3]と同様に、合成時に炭素を混合することにより粒子形態の変化が SEM 像から観測された。

Figure 2 に 1 wt%の AB を混合し異なる温度で焼成したLi_2MoO_3の充放電サイクル特性を示す。800, 900, 1000 °C 焼成試料において 200 mAh g^{-1} を超える初回可逆容量を示した。しかし、20 サイクル後の可逆容量は 800 °C 焼成試料で 130 mAh g^{-1}、1000 °C 焼成試料で 166 mAh g^{-1} となり、可逆容量がサイクルに伴い大きく減少した。一方、900 °C 焼成試料は 20 サイクル後においても 179 mAh g^{-1} と高い可逆容量を示し、サイクルに伴う容量減少が大幅に抑制された。また、初回充電曲線を比較すると、700, 800 °C 焼成試料は他の焼成温度試料では観測されない電位平坦部が 3.7 V 付近に確認された。

当日は、Li_2MoO_3の合成条件による粒子形態の違いや充放電時の構造変化等の充放電反応機構との関係性についても議論する。

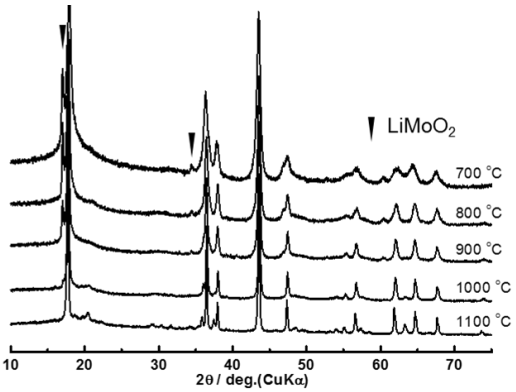


Fig. 1 XRD patterns of Li_2MoO_3 synthesized at different heating temperature.

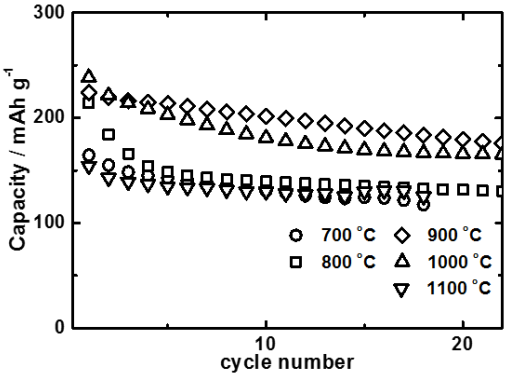


Fig. 2 Cyclability of Li_2MoO_3 synthesized at different heating temperature.

(1) H. Kobayashi *et al*., *J. Power Sources*, **81**-**82,** 524 (1999).
(2) J. Ma, *et al*., *Chem. Mater.*, **26**, 3256 (2014).
(3) 白尾ら，第 81 回電気化学会, 1Q39 (2014).

2I08

Li_2MoO_4 フラックスからの $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 結晶の育成と電気化学特性

君島健之[1]，○山田哲也[1]，是津信行[1]，加美謙一郎[2]，大石修治[1]，手嶋勝弥[1]（信州大[1]，デンソー[2]）

Crystal growth of $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ crystals by Li_2MoO_4 flux and its electrochemical properties

Takeshi Kimijima,[1] Tetsuya Yamada,[1] Nobuyuki Zettsu,[1] Kenichiro Kami,[2] Shuji Oishi,[1] and Katsuya Teshima,[1]
(Shinshu Univ.,[1] DENSO CORP.[2])

１．目的

層状岩塩型三元系 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ (NCM)は，コバルトの使用量が少ないことや，熱的安定性，サイクル特性に優れていることから，$LiCoO_2$ に代わるリチウムイオン二次電池(LIBs)用正極活物質材料として注目を集めている。NCM の合成手法は，共沈法による遷移金属水酸化物前駆体の合成と固相反応によるリチオ化の二段階反応が主流である。そのため，粒子形状は共沈法で得られた前駆体の形状が維持される。実際に，ほとんどの NCM は，小さな粒子が凝集した二次粒子である。要求される LIBs 性能に合わせた，粉体性能を柔軟に制御するためには，新たな合成ルートの検討が必要になる。本研究では，硝酸塩を原料とするフラックス法による単分散性 NCM 結晶の育成とその形態制御に取り組んだ。

２．実験

リチウム，ニッケル，コバルト，マンガンの各硝酸塩を原料として，NCM 結晶を合成した。フラックスには Li_2MoO_4 を用いた。各原料を乾式混合した後，700-1000 °C で 10 時間熱処理した。得られた結晶は X 線回折(XRD)により相を同定し，走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて形状観察した。80 wt%の NCM を 10 wt%のデンカブラックと 10 wt%の PVDF に混合し，合材電極を作製した。セパレータ, リチウム金属, 電解液(1 M $LiPF_6$ (EC / DMC = 3:7 溶液))と共に R2032 型コインセルを組み立てた。この電池を 0.1 C レートとなるよう電流印加して，4.3-2.8 V の電圧範囲で充放電試験を実施した。

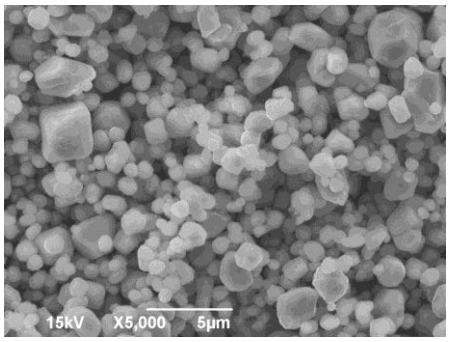


Fig. 1. SEM image of the NCM crystals prepared from flux method with Li_2MoO_4 at a solute concentration of 40 mol%.

３．結果および考察

反応温度 900 °C で育成した場合，粉末 XRD プロファイルは NCM 結晶と一致した。108, 110 面由来の回折線の分裂が明瞭に観察されたことから，Li^+と他の遷移金属カチオン配置のミキシングが少ない結晶が得られていることが示唆される。SEM 像から，Li_2MoO_4 フラックスから育成した NCM 結晶の粒径は 2-5 μm であり，多面体形状であった(Fig. 1)。各粒子はそれぞれ分散しており，凝集体の形成は観られなかった。結晶表面にはファセット面が発達しており，*c* 軸に対して約 31 度傾いていた。このことから, 結晶表面は 013 面で覆われていることがわかった。電気化学評価(Fig. 2)の結果，139 mA h g^{-1} の放電容量しか得られなかった。ICP-OES による元素分析と TEM 観察した結果から，化学量論組成から Li が欠損していることがわかった。また，TEM 像から，結晶表面の格子像に歪みが観られた。以上の結果から，フラックスの溶解除去工程で，NMC 結晶から Li の脱離，Li_2CO_3 被膜の生成が予測される。そこで，この NMC 結晶と LiOH 粉末を高温で再加熱した結果, 遷移金属に対する Li 比が 0.85 から 0.95 まで上昇した。放電容量は 146 mA h g^{-1} まで増加した。

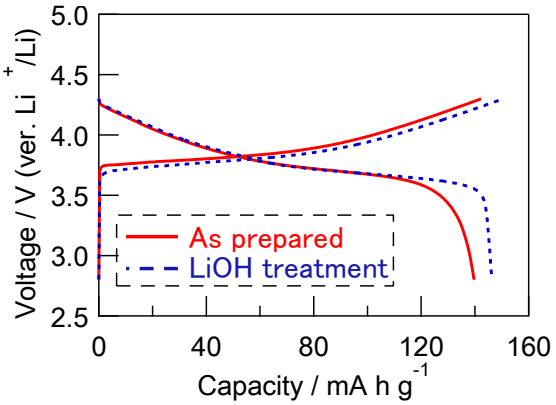


Fig. 2. Battery performances of NCM crystals prepared from flux method with Li_2MoO_4 at a solute concentration of 40 mol%.

謝辞

本研究は, 平成 25 年度より採択されている JST スーパークラスタープログラムの支援のもとに遂行された。記して，謝意を表する。

2I09

リチウム過剰系正極材料における酸化物イオンの電荷補償機構

○大石 昌嗣, 境田 真志, 河口 智也, 豊田 智史, 市坪 哲, 松原 英一郎（京大院工）

Charge compensation mechanism by oxygen ion in Li-rich manganese layered oxide positive electrode material

Masatsugu Oishi, Masashi Sakaida, Tomoya Kawaguchi, Satoshi Toyoda, Tetsu Ichitsubo, and Eiichiro Matsubara
(Kyoto Univ.)

１．目的

リチウム過剰系マンガン層状酸化物正極電極は，高容量を示すことから次世代のリチウム蓄電池用正極材料として注目されている．この材料では，酸化物イオンの酸化還元($O^{2-} \leftrightarrows O^{-}$)の寄与が高容量発現メカニズムとして重要である事が認識されている(1, 2)．$Li(Li_{0.16}Ni_{0.15}Co_{0.19}Mn_{0.50})O_2$ に関して軟 X 線を用いた X 線吸収分光法（XAS）により酸素の酸化還元反応の観察を行ったところ，可逆的に酸素が酸化還元に関与していることが示唆された(2)．この系においては，リチウムイオンの脱離挿入に伴う電荷補償は，Ni, Co, Mn のカチオン及び O であるアニオンの寄与が混在しており，その電荷補償機構は複雑である．そこで，主に電荷補償に寄与すると考えられているカチオン種の Ni と Co を Al に変更した Al, Mn 二元系 Li 過剰系層状酸化物材料を考案した．本研究では，この $Li[Li_{0.2}Al_{0.4}Mn_{0.4}]O_2$ を用いて正極材料としての電極評価を行い，アニオンの電荷補償機構に関して検討したので報告する．

２．実験

$Li[Li_{0.2}Al_{0.4}Mn_{0.4}]O_2$ $(0.4LiAlO_2 + 0.4Li_2MnO_3)$は, 逆共沈法を用いて前駆体として Al と Mn の複合水酸化物を作成したのちに，試料を 300 °C で 12 時間焼成して酸化物とした．この前駆体酸化物と Li_2CO_3 の固体反応法にて 600 °C で 6 時間焼成して合成した．また比較対象試料として，$Li[Li_{0.2}Ni_{0.4}Mn_{0.4}]O_2$ を逆共沈法および固相反応を用いて合成した．得られた粉末に導電助剤と結着剤を加え合材正極を作製した．正極および負極と参照極（リチウム箔），セパレータ，電解液（1M $LiPF_6$, EC/EMC）からなる電池を作製した．カットオフ電圧を 2.0-4.8 V にて充放電評価を 50 °C で行った．充放電後の電池を Ar 雰囲気のグローブボックス内で解体し，電極を DMC で洗浄して乾燥させた．立命館大学 SR センターBL11 にて，大気暴露せずにトランスファーベッセルにて封入した電極の O の *K* 吸収端及び Mn の *L* 吸収端の XAS を測定した．Mn *K* 吸収端の XAS 測定は SPring-8 (BL28XU)にて行った．

３．結果および考察

図 1 に，$Li[Li_{0.2}Al_{0.4}Mn_{0.4}]O_2$ 正極の充放電結果を示す．リチウム過剰系正極材料に見られる典型的な充放電プロファイルが見られ，大きな初期不可逆充電容量を示した．初期放電以降は可逆的な充放電特性を示したが，その容量は小さかった．初期充電時においては，Mn の *K* と *L* 吸収端の XAS 結果より，Mn の価数変化はほぼなかった．O *K* 端 XAS 結果の解析は，酸化物イオンの酸化を示唆していた．初期放電後以降のサイクルにおいては，Mn の酸化還元および O *K* 端 XAS 解析より酸化物イオンの酸化還元も同様に確認した．しかし，実験的に得られた充放電容量は O を考慮せずに Mn のみの価数補償で説明できる．一方で，Al を Ni に変更した $Li[Li_{0.2}Ni_{0.4}Mn_{0.4}]O_2$ 正極においては，Ni と Mn による酸化還元反応に加えて，可逆的な酸化物イオンの酸化還元反応が進行していると考えることができる．よって，酸化物イオンの可逆的な酸化還元反応には，Ni が重要な役割を果たしていることが分かった．

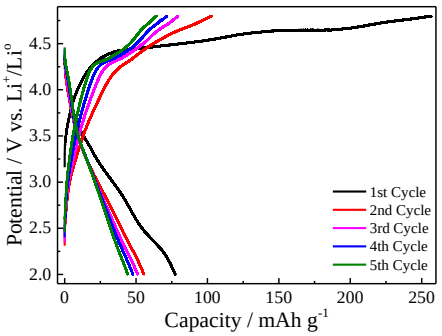


Figure 1: Charge and discharge curves of $Li[Li_{0.2}Al_{0.4}Mn_{0.4}]O_2$/Li cell.

参考文献

(1) T. Ohzuku, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 21, 10179 (2011). (2) M. Sathiya, *et. al.*, *Nature Mater.* **12**, 835 (2013). (3) M. Oishi, *et. al.*, *J. Power Sources*, 276, 89 (2015).

2I10

Li 過剰系正極活物質 Li_2MnO_3 における結晶構造の焼成温度依存性

〇松永利之，下田景士，小松秀行，湊丈俊，荒井創，内本喜晴，小久見善八（京大）

Dependence of Li_2MnO_3 Structure on Calcination Temperature

Toshiyuki Matsunaga, Keiji Shimoda, Hideyuki Komatsu, Taketoshi Minato, Hajime Arai, Yoshiharu Uchimoto, and Zempachi Ogumi (Kyoto Univ.)

１．目的

Li イオン蓄電池で用いられる Li 過剰系正極材料の一つ，Li_2MnO_3(空間群 : $C2/m$)は，$LiCoO_2$(空間群 : $R\bar{3}m$)と同じく，－遷移金属層－酸素層－Li 層－酸素層－が交互に積み重なった層状岩塩型構造を持っている．前者は，後者に倣って $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ と書きかえることができ，Li が遷移金属層にも 1/3 配位していることが特徴である．この材料は，電極材料として，低温で焼成したものほど高容量が得られる傾向にあるが[(1)]，低温焼成品の構造解析事例は少なく詳細はわかっていない．今回，低温焼成品を含め様々な温度で焼成した材料を作製し，X 線及び中性子線回折法により結晶構造を詳細に調べたのでここに報告する．

２．実験

被験試料は，Li_2CO_3＋$MnCO_3$ あるいは $LiOH{\cdot}H_2O$＋$MnCO_3$ を出発物質に，450ºC－1000ºC の間，25ºC－50ºC 刻みにて，各々12 時間焼成し作製した．各設定温度までの昇温レート，及び冷却降温レートは 300ºC/h とした．回折実験は主に実験室系の X 線回折計（リガク/SmartLab）により，必要に応じて放射光施設 (SPring-8/BL02B2) 及び中性子線施設 (J-PARC/SPICA)を用いて行った．構造解析は Rietveld 法（Jana2006[(2)]/Z-Rietveld[(3)]）により行った．

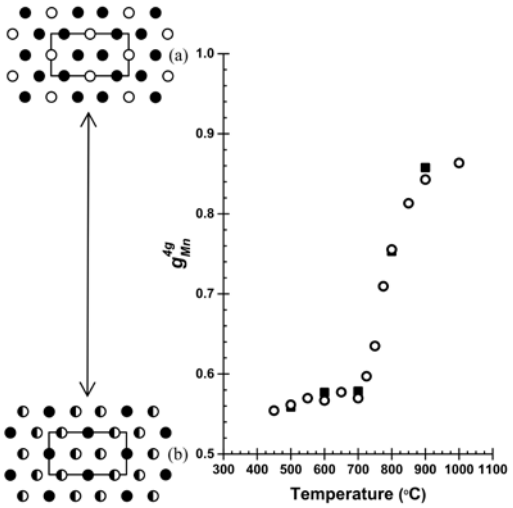


Fig.1. The occupancy of Mn atom at 4(*g*) site, g^{4g}_{Mn}, determined for Li_2MnO_3 (C2/m) by the Rietveld analysis, as a function of annealing temperature. Open circles (〇) and filled squares (■) show the results for the samples prepared from Li_2CO_3 + $MnCO_3$ and $LiOH{\cdot}H_2O$ + $MnCO_3$, respectively. Two atomic configurations at the transition-metal layer are for (a) g^{4g}_{Mn} =1.0 and for (b)g^{4g}_{Mn}=0.5 (○ : Li and ●: Mn). Rectangles in the layers represent the *a*-*b* unit cells.

３．結果および考察

Li_2MnO_3 の構造は，Strobel[(4)]等の解析により，遷移金属層内で Li と Mn が図 1-a に示すように規則配列していると考えられてきた．この規則配列は 4(*g*)サイトの Mn の占有率をg^{4g}_{Mn}と書くと，理想的にはg^{4g}_{Mn}=1 に相当する．しかしながら Kubota[(5)]等は，同層内で Li/Mn の原子配列に，部分的な不規則性を見出している．我々の解析においても，この部分的な不規則性が，全解析試料において観測された．ただ高温焼成した試料では，多少の不規則性が観られる（g^{4g}_{Mn}~0.85）ものの，Li は主に 2(*b*)サイトを，一方 Mn は主に 4(*g*)サイトを占有し，Strobel 等の構造と整合的な結果が得られた．一方，低温で焼成した試料では，高温焼成のものと異なり，2(*b*)サイトは主に Mn が占有し，4(*g*)サイトを Li と，残りの Mn が占有する原子配列を示すことが明らかになった（g^{4g}_{Mn}~0.56）．この低温焼成品で観られる遷移金属層の原子配列は，焼成温度（焼成条件）の上昇に伴い Li/Mn の占有サイトが変化し，高温焼成の配列に連続的に遷移する．

謝辞　本研究は NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究（RISING）事業」の一環として行われた．

(1) D. Y. W. Yu et al., *J. Electrochem. Soc.*, **156**(6), A417 (2009).
(2) V. Petříček et al., JANA2006. Institute of Physics, Praha, Czech Republic (2006).
(3) R. Oishi et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect.* **A 600**, 94 (2009).
(4) P. Strobel and B. Lambert-Andron, *J. Solid State Chem.* **75**, 90 (1988).
(5) K. Kubota et al., *J. Power Sources* **216**, 249 (2012).

2I10

Li 過剰系正極活物質 Li_2MnO_3 における結晶構造の焼成温度依存性

○松永利之，下田景士，小松秀行，湊丈俊，荒井創，内本喜晴，小久見善八（京大）

Dependence of Li_2MnO_3 Structure on Calcination Temperature

Toshiyuki Matsunaga, Keiji Shimoda, Hideyuki Komatsu, Taketoshi Minato, Hajime Arai, Yoshiharu Uchimoto, and Zempachi Ogumi (Kyoto Univ.)

１．目的

Li イオン蓄電池で用いられる Li 過剰系正極材料の一つ，Li_2MnO_3(空間群 : $C2/m$)は，$LiCoO_2$(空間群 : $R\bar{3}m$)と同じく，－遷移金属層－酸素層－Li 層－酸素層－が交互に積み重なった層状岩塩型構造を持っている．前者は，後者に倣って $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ と書きかえることができ，Li が遷移金属層にも 1/3 配位していることが特徴である．この材料は，電極材料として，低温で焼成したものほど高容量が得られる傾向にあるが[1]，低温焼成品の構造解析事例は少なく詳細はわかっていない．今回，低温焼成品を含め様々な温度で焼成した材料を作製し，X線及び中性子線回折法により結晶構造を詳細に調べたのでここに報告する．

２．実験

被験試料は，Li_2CO_3＋$MnCO_3$ あるいは $LiOH{\cdot}H_2O$＋$MnCO_3$ を出発物質に，450ºC－1000ºC の間，25ºC－50ºC 刻みにて，各々12 時間焼成し作製した．各設定温度までの昇温レート，及び冷却降温レートは 300ºC/h とした．回折実験は主に実験室系のX線回折計（リガク/SmartLab）により，必要に応じて放射光施設 (SPring-8/BL02B2) 及び中性子線施設 (J-PARC/SPICA)を用いて行った．構造解析は Rietveld 法（Jana2006[2]/Z-Rietveld[3]）により行った．

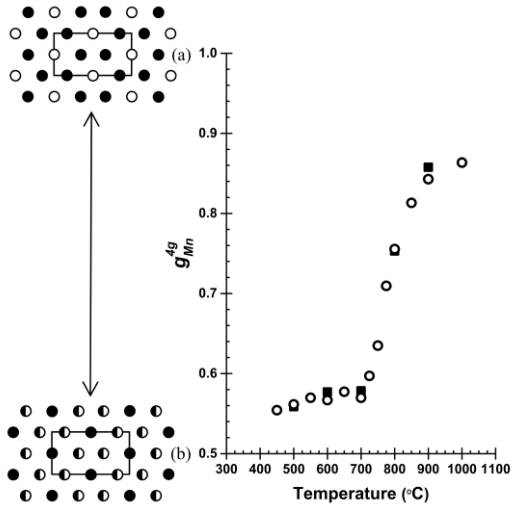


Fig.1. The occupancy of Mn atom at 4(g) site, g^{4g}_{Mn}, determined for Li_2MnO_3 (C2/m) by the Rietveld analysis, as a function of annealing temperature. Open circles (○) and filled squares (■) show the results for the samples prepared from Li_2CO_3 + $MnCO_3$ and $LiOH{\cdot}H_2O$ + $MnCO_3$, respectively. Two atomic configurations at the transition-metal layer are for (a) g^{4g}_{Mn} =1.0 and for (b)g^{4g}_{Mn}=0.5 (○ : Li and ●: Mn). Rectangles in the layers represent the *a*-*b* unit cells.

３．結果および考察

Li_2MnO_3 の構造は，Strobel[4]等の解析により，遷移金属層内で Li と Mn が図 1-a に示すように規則配列していると考えられてきた．この規則配列は 4(g)サイトの Mn の占有率をg^{4g}_{Mn}と書くと，理想的にはg^{4g}_{Mn}=1 に相当する．しかしながら Kubota[5]等は，同層内で Li/Mn の原子配列に，部分的な不規則性を見出している．我々の解析においても，この部分的な不規則性が，全解析試料において観測された．ただ高温焼成した試料では，多少の不規則性が観られる（g^{4g}_{Mn}~0.85）ものの，Li は主に 2(b)サイトを，一方 Mn は主に 4(g)サイトを占有し，Strobel 等の構造と整合的な結果が得られた．一方，低温で焼成した試料では，高温焼成のものと異なり，2(b)サイトは主に Mn が占有し，4(g)サイトを Li と，残りの Mn が占有する原子配列を示すことが明らかになった（g^{4g}_{Mn}~0.56）．この低温焼成品で観られる遷移金属層の原子配列は，焼成温度（焼成条件）の上昇に伴い Li/Mn の占有サイトが変化し，高温焼成の配列に連続的に遷移する．

謝辞　本研究は NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究（RISING）事業」の一環として行われた．

(1) D. Y. W. Yu et al., *J. Electrochem. Soc.*, **156**(6), A417 (2009).
(2) V. Petříček et al., JANA2006. Institute of Physics, Praha, Czech Republic (2006).
(3) R. Oishi et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect.* **A 600**, 94 (2009).
(4) P. Strobel and B. Lambert-Andron, *J. Solid State Chem.* **75**, 90 (1988).
(5) K. Kubota et al., *J. Power Sources* **216**, 249 (2012).

2I11

ナノ電気化学セル顕微鏡を用いた $LiCoO_2$ 薄膜表面における ZrO_2 被覆効果の検討

○猪又宏貴[1]，熊谷明哉[1,2]，高橋康史[1,2,3]，高松大郊[4]，伊野浩介[1]，珠玖仁[1]，末永智一[1,2]
（東北大院[1]，東北大 AIMR[2]，JST さきがけ[3]，日立製作所[4]）

Effect of ZrO_2 coating with nanometer thickness on the $LiCoO_2$ thin films by nanoSECCM analysis

Hirotaka Inomata,[1] Akichika Kumatani[1,2], Yasufumi Takahashi[1,2,3], Daiko Takamatsu[4],
Kosuke Ino[1], Hitoshi Shiku[1], and Tomokazu Matsue[1,2]
(Graduate School of Environmental studies, Tohoku Univ.[1], AIMR, Tohoku Univ.[2],
JST-PRESTO[3], Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.[4])

１．目的

リチウムイオン二次電池のサイクル特性や出力特性を向上させる手法の一つとして電極活物質への表面被覆が挙げられる。しかしながら、表面被覆が電池特性向上に本質的にどう寄与しているのかという被覆効果メカニズムは諸説あるものの未解明である。ナノオーダーで電極／電解液界面を規定した $LiCoO_2$ 薄膜電極への ZrO_2 被覆において、被覆量により被覆膜厚・形態が変化し、得られる電池特性が大きく左右されることが報告されている。[1] ZrO_2 被覆効果の本質解明には、被覆膜厚・形態と電子・イオン伝導性の相関を理解することが重要であり、界面反応をナノスケールで局所評価する手法が必要である。そこで、独自開発したナノ電気化学セル顕微鏡[2]を用いた電気化学イメージングと局所電気化学計測を検討し、ZrO_2 被覆膜厚・形態が電池特性に与える影響を調べた。

２．実験

$LiCoO_2$ 薄膜は、Pt/Si 基板上にパルスレーザー堆積(PLD)法にて成膜した。この $LiCoO_2$ 薄膜の半面のみに、PLD 法にて ZrO_2 を成膜することで同一の $LiCoO_2$ 薄膜上での ZrO_2 被覆効果の検討を可能とした。ZrO_2 の成膜時間(30~180 sec)を制御することで被覆膜厚・形態依存性を比較した。局所電気化学測定は、ガラスナノピペットに水溶液系電解液(3 M LiCl)を充填し、Ag/AgCl 参照極を挿入したものをプローブとして用いたナノ電気化学セル顕微鏡にて行った。被覆領域または未被覆領域でプローブを固定し、プローブと試料間にメニスカス(微小電気化学セル)を形成して、局所サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。また、プローブを走査することで ZrO_2 被覆領域における電流応答を可視化した。

３．結果および考察

交流インピーダンス測定から、ZrO_2 被覆量が少ない場合(~30sec)には $LiCoO_2$ 界面由来の抵抗だけなのに対し、被覆量が多い場合(~180sec)には ZrO_2 層由来の抵抗が出現した。[1] これは、ZrO_2 成膜時間によって被覆膜厚・形態が異なることを示している。Fig.1 に、ZrO_2_180 sec 被覆 $LiCoO_2$ 薄膜の未被覆領域①と被覆領域②のナノ電気化学セル顕微鏡を用いた局所 CV 測定結果を示す。未被覆領域において、$LiCoO_2$ への Li 脱離・挿入に伴う電流応答がそれぞれ 0.93 V、0.91 V(vs. Ag/AgCl)にて観測された。一方、被覆領域では、同様のピーク(0.92 V、0.89 V)のみでなく 0.80 V においてもピークが現れた。この特異なピークは ZrO_2 被覆に由来していることが示唆される。被覆領域の電流応答を印加電位：0.92 V (vs. Ag/AgCl)にて可視化したところ、均一な応答が見られた。次に、ZrO_2_30 sec 被覆 $LiCoO_2$ 薄膜表面において、同様の電流応答を可視化したところ、不均一な応答が観測された(Fig.2)。得られた電流応答の不均一性は ZrO_2 被覆形態を反映したものと推測される。講演では、ZrO_2 被覆形態と電子・イオン伝導の相関を検討する。

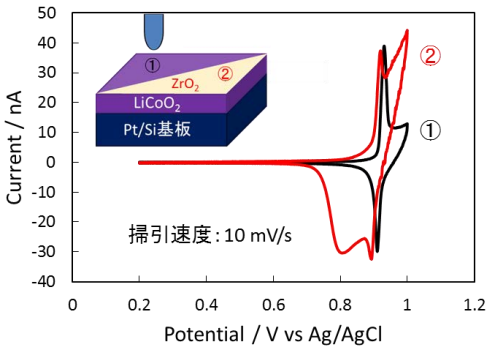


Fig. 1 各領域における CV 測定結果

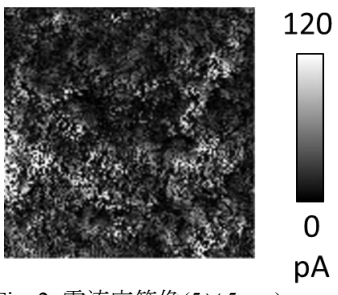


Fig. 2 電流応答像(5×5 μm)
印加電圧：0.92 V (vs. Ag/AgCl)

(1) D. Takamatsu *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **160**, A3054 (2013).
(2) Y. Takahashi *et al.*, *Nat. Commun.* **5**, 6450 (2014).

2I12

ピロリジニウム系イオン液体電解液における $LiCoO_2$ 薄膜正極の界面抵抗

○藤本進一郎[1]，立川直樹[1]，吉井一記[1]，西田哲郎[2]，上口憲陽[3]，今井英人[3]，竹川寿弘[4]，片山　靖[1]
（慶大理工[1]，ステラケミファ[2]，日産アーク[3]，日産自動車[4]）

Interfacial resistance of a $LiCoO_2$ thin film cathode in some pyrrolidinium ionic liquids
Shinichiro Fujimoto,[1] Naoki Tachikawa,[1] Kazuki Yoshii,[1] Tetsuo Nishida,[2] Kazuhiro Kamiguchi,[3] Hideto Imai,[3] Toshihiro Takekawa,[4] and Yasushi Katayama[1]
(Keio Univ.,[1] Stella Chemifa,[2] NISSAN ARC, LTD.,[3] Nissan Motor Co., Ltd.[4])

１．目的

リチウム二次電池には非プロトン性有機電解液が一般的に用いられているが，難燃性・難揮発性の非プロトン性イオン液体を電解液に用いることで安全性の向上が期待されている．イオン液体電解液中における $LiCoO_2$ 正極の充放電挙動についてはすでに数多くの報告例があるが[1]，ピロリジニウム系イオン液体電解液中での報告例は少ない[2]．本研究では RF マグネトロンスパッタリング法により作製した $LiCoO_2$ 薄膜正極を用いて側鎖の異なるピロリジニウム系イオン液体電解液における界面抵抗について検討した．

２．実験

電気化学測定には，作用極に RF マグネトロンスパッタリング法により作製した $LiCoO_2$ 薄膜正極（膜厚 800 nm，面積 1.0 cm^2），対極および参照極に Li 箔を用いた三電極式セルを使用した．ethylene carbonate (EC)と dimethyl carbonate (DMC)を体積比 1:1 で混合した有機溶媒，1-butyl-1-methylpyrrolidinium (BMP^+)，1-methyl-1-propylpyrrolidinium (MPP^+)および 1-methoxymethyl-1-methylpyrrolidinium ($MOMMP^+$)のカチオン(Fig. 1)と bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ($TFSA^-$)のアニオンからなる 3 種類のイオン液体に 1 M の LiTFSA を溶解して調製した電解液を用いた．

３．結果および考察

EC+DMC，BMPTFSA，MPPTFSA および MOMMPTFSA の 4 種類の電解液において電流密度 20 μA cm^{-2}，カットオフ電位 3.0 - 4.2 V で定電流充放電を行ったところ，1 サイクル目に不可逆容量が確認されたが，2 サイクル目における充電比容量はそれぞれ 126，120，122 および 123 mAh g^{-1} となり，理論比容量 137 mAh g^{-1} に近い値を示した．次に，3 サイクルの充放電測定後，4.0 V に 3 時間保持し，交流インピーダンス測定を行った．各イオン液体電解液中の 298 K におけるナイキストプロットを Fig. 2 に示す．50k - 2Hz の範囲において 1 つの半円が現れ，この半円を Fig. 2 に示した等価回路を用いてフィッティングを行った結果，EC+DMC，BMPTFSA，MPPTFSA および MOMMPTFSA の液抵抗値(R_{ele})はそれぞれ 62，963，604 および 360 Ω，界面抵抗値(R_{ct})はそれぞれ 62, 272, 218 および 173 Ω cm^2 となった．これより界面抵抗は電解液の粘性率が低いほど小さい傾向があるといえる．また，298 - 323 K において同様の測定を行い，アレニウスプロットから求めた界面抵抗の活性化エネルギーはそれぞれ 41，57，56 および 53 kJ mol^{-1} となった．界面抵抗の活性化エネルギーにおいても粘性率が低いほど小さいという同様な傾向を示した．発表の際には，電気化学測定後における $LiCoO_2$ 薄膜正極の表面分析結果も併せて報告する．

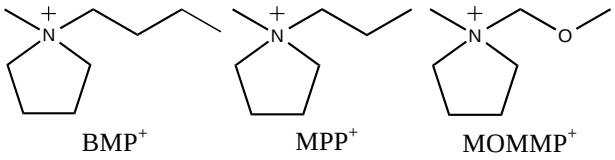


Fig. 1 Structure of pyrrolidinium cations.

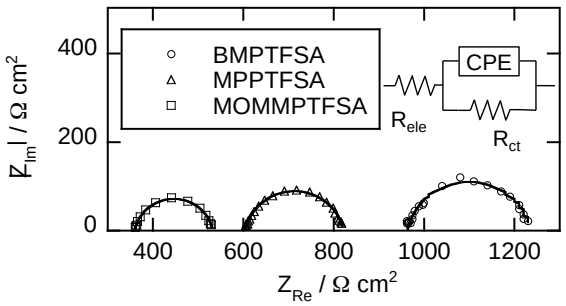


Fig. 2 Nyquist plots of a $LiCoO_2$ thin film cathode in 1 M LiTFSA / BMPTFSA, MPPTFSA and MOMMP-TFSA at 298 K.

参考文献
(1) H. Zheng, J. Qin, Y. Zhao, T. Abe, and Z. Ogumi, *Solid State Ionics*, **176**, 2219 (2005).
(2) H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources*, **160**, 1308 (2006).

Ⅰ　会　場

第　3　日

3I01-3I25

3I01

軟 X 線発光分光から見たリチウムイオン電池正極材料における遷移金属－酸素間の電荷移動効果

○朝倉大輔[1]，細野英司[1]，難波優輔[1]，周　豪慎[1]，室　隆桂之[2]（産総研[1]，高輝度光科学研究センター[2]）

Charge-Transfer Effects between the Transition Metal and Oxygen in Cathode Materials for Li-Ion Batteries as Seen via Soft X-ray Emission Spectroscopy

Daisuke Asakura,[1] Eiji Hosono,[1] Yusuke Nanba,[1] Haoshen Zhou,[1] and Takayuki Muro[2] (AIST,[1] JASRI[2])

１．目的

近年、リチウムイオン電池正極材料の充放電反応を電子論的な観点から調べるために、遷移金属 3*d* 軌道の情報を直接的に抽出できる軟 X 線分光を用いた研究の重要性が増している。軟 X 線分光では、遷移金属の価数のみならず、結晶場分裂・スピン状態や配位子との電荷移動効果など、豊富な情報を得ることが可能であり、これらの電子物性的な知見と正極材料の性能・電気化学特性との相関を見出すことは非常に重要である。本研究では、$LiMn_2O_4$、および Mn サイトへの Al 置換によってサイクル特性が向上した $LiAl_{0.2}Mn_{1.8}O_4$[1] に対し、Mn 2*p* 吸収端の軟 X 線発光分光（Soft X-ray Emission Spectroscopy: XES）を実施し、電子構造とサイクル特性との相関を調べた。

２．実験

$LiAl_xMn_{2-x}O_4$（x = 0, 0.2）はゾル-ゲル法によって作成し、20 wt%の AB、5 wt%の PTFE と混合し作用極とした。電気化学測定には、金属 Li 対極・参照極と 1M $LiClO_4$/EC-DEC 電解液から成る 3 極式ガラスセルを用い、25℃、電流密度 100 mA/g、カットオフ電位 3.2 V-4.3 V の条件下で充放電を行った。電気化学測定後に試料をセルから取り出し、エタノール洗浄を経て、室温で 24 時間の真空乾燥を行った。

SPring-8 BL27SU において *Ex situ* XES 測定を実施した。実験はすべて室温にて行い、真空度は 1×10^{-7} Pa であった。得られた XES スペクトルに対し、電荷移動を考慮した多重項計算[2-4]を用いて詳細な解析を行った。

３．結果および考察

Figure 1 に $LiAl_xMn_{2-x}O_4$（x = 0, 0.2）の初期状態、および 1 サイクル後（セル解体時：~3.2 V vs. Li/Li^+）の Mn 2*p* XES を示す。初期状態においては、x = 0, 0.2 間に大きな差は無く、これまでの $LiMn_2O_4$ 薄膜の XES の結果[5]や多重項計算による解析と比較すると、Mn^{3+}状態と Mn^{4+}状態が共存していると考えられる。1 サイクル後においては、4－9 eV 付近の範囲に大きな差異が見られる。この領域は、Mn 3*d*-O 2*p* 軌道間の電荷移動に起因する励起に対応しており、x = 0 の試料において電荷移動効果が弱まっていることが分かる。即ち、Mn 3*d*-O 2*p* 軌道の混成が弱まり Mn-O 間の結合性が低下していることが示唆される。一方、x = 0.2 の試料では、充放電前後における電荷移動効果の変化が抑制されており、その結果、サイクル特性が向上したと考えられる。

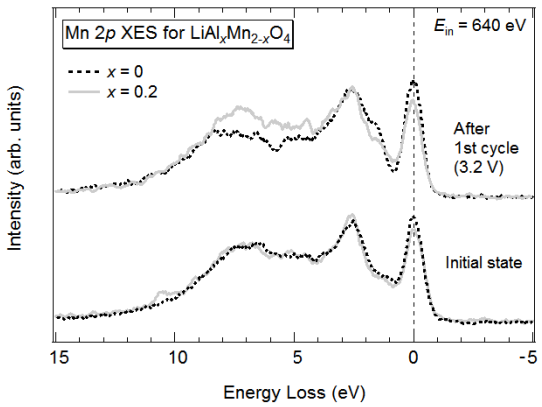


Fig. 1. Mn 2*p* XES for $LiAl_xMn_{2-x}O_4$ with excitation energy, E_{in} of 640 eV. The peaks at 0 eV, those around 2.5 eV, and structures for 4-9 eV correspond to the elastic scattering, *d-d* excitation and charge-transfer excitation, respectively.

(1) S.-T. Myung *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **148**, A482 (2001).
(2) Y. Nanba, D. Asakura, M. Okubo *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **116**, 24896 (2012).
(3) Y. Nanba, D. Asakura *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 7031 (2014).
(4) D. Asakura *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 4008 (2014).
(5) D. Asakura *et al.*, *Electrochem. Commun.* **50**, 93 (2015).

3I02

水溶液法による α-MnO_2 合成と種々のキャリアイオンを用いた電池での正極特性

門磨義浩，○関口大聖，宇井幸一，竹口竜弥（岩手大）

Influence of Carrier Ions on Positive Electrode Characteristics of α-MnO_2 prepared by Solution Method

Yoshihiro Kadoma, Taisei Sekiguchi, Koichi Ui, and Tatsuya Takeguchi (Iwate Univ.)

１．目的

ナトリウムイオン二次電池やマグネシウムイオン二次電池は、コストや資源埋蔵量の点で優れていることから、新規二次電池として期待されている。そのため、資源埋蔵量が多く、環境負荷の小さいマンガンを含有するマンガン酸化物が、リチウムイオン二次電池のみならず、新規二次電池用正極材料としても研究されている [1, 2]。マンガン酸化物の１つであり、MnO_6 八面体が(2×2)のトンネル構造を形成している α-MnO_2 は、リチウムイオン二次電池用正極材料に適用すると高い初回放電容量を示すが、他の電池系においてどのような正極特性を示すか十分に検討されていない。そこで本研究では、まず水溶液法で α-MnO_2 を合成した後、Li、Na、および Mg 塩中で加熱し、イオン交換反応によるイオンの挿入を試みた。その後、α-MnO_2 に対し、電気化学的な各種イオンの挿入脱離を行い、キャリアイオンが α-MnO_2 の正極特性に及ぼす影響を検討した。

２．実験

出発物質に、$MnSO_4 \cdot 5H_2O$ および $K_2S_2O_8$ を用い、それぞれ 1.0 mol dm^{-3} となるよう 100 ml の蒸留水に溶解した。続いて、これら 2 つの水溶液を混合し、80 ºC で撹拌しながら、7 時間加熱した。その後、室温まで放冷し、黒色沈殿物を得た。沈殿物を蒸留水でろ過、洗浄し、得られた残渣を 80 ºC で 12 時間乾燥し、α-MnO_2 を得た。α-MnO_2 を Li、Na、および Mg 塩中で加熱することにより、イオン交換処理を行った。試料の構造および表面解析には、XRD および TEM を用いた。正極に活物質 ：アセチレンブラック ：PVdF = 70 : 20 : 10 (wt. %)で混練したもの、負極に金属 Li、Na、および Mg、電解質に 1.0 mol dm^{-3}- $LiPF_6$/EC+DMC、$NaPF_6$/EC+DMC、および $Mg(TFSA)_2$/AN、セパレータに Celgard#2325 およびワットマンガラス繊維ろ紙 GF/A を用いて、Li、Na 系で R2032 コインタイプセル、Mg 系で 3 極式ビーカーセルを作製した。正極特性の評価として、Li、Na、および Mg 系でそれぞれ定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

XRD 測定の結果より、試料に不純物相のピークがみられたが、主な回折ピークは正方晶、空間群 *I4/m* に指数付けできたため、α-MnO_2 が得られたことがわかった。また、イオン交換後も α-MnO_2 の結晶構造を維持していた。TEM 像より、いずれの試料において、α-MnO_2 に特徴的な粒子径 10 - 50 nm 程度の針状晶が観察された。Fig. 1 に α-MnO_2 および各イオン交換体の初回充放電曲線を示す。まず、各系における α-MnO_2 の初回充放電曲線を比較すると、Mg 系における α-MnO_2 初回放電容量が最も低く、60 mAh g^{-1} 程度を示し、Na 系における α-MnO_2 の初回放電容量が最も高く、200 mAh g^{-1} 程度を示す。さらに、Na 系では、α-MnO_2 の初回充放電効率はほぼ 100%である。

一方、イオン交換体の初回充放電特性について、Na 系の初回充放電特性は前駆体である α-MnO_2 とほぼ同等である。これより、Na 系における Mn の酸化還元反応は、イオン交換反応による Na^+イオンの挿入では進行せず、電気化学的なイオンの挿入・脱離によって進行することがわかった。以上より、α-MnO_2 に対し、キャリアイオンとして Na^+イオンを用いることで良好な初回充放電特性を示すことがわかった。また、Li 系のイオン交換体と比較し、Na 系のイオン交換体では、イオン交換で挿入された Na^+イオンが、充放電反応に関与しないといえる。

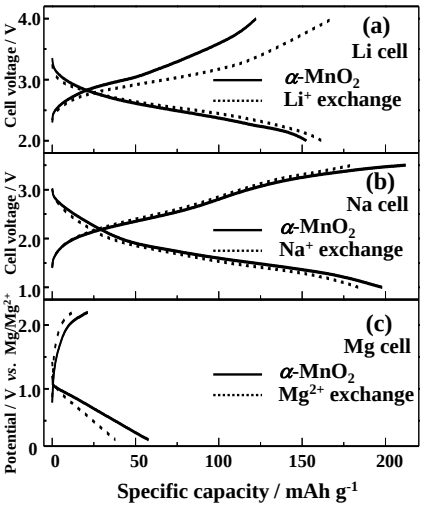


Fig. 1. First charge-discharge curves of α-MnO_2 and the ion exchanged materials for (a) Li cell, (b) Na cell, and (c) Mg cell; voltage range: (a) 2.0 - 4.0 V, (b) 1.0 - 3.5 V, (c) 0.2 - 2.2 V; current densities: (a) 50 mAg^{-1}, (b) 50 mAg^{-1}, and (c) 60 mAg^{-1}.

参考文献

(1) J. S. Kim *et al.*, *J. Power Sources*, **273**, 210 (2015).
(2) D. Su *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 4845 (2013).

3I03

ホランダイト型構造をもつ二酸化チタンおよび二酸化マンガン電極材料の In-situ XRD 評価

○木嶋倫人，片岡邦光，秋本順二（産業技術総合研究所）

In-situ X-ray diffraction studies of MnO_2 and TiO_2 electrode materials with the hollandite-type structure

Norihito Kijima, Kunimitsu Kataoka, and Junji Akimoto (AIST)

１．目的

二酸化チタンと二酸化マンガンは，共通の結晶構造をもつ多形が複数知られている。これまで，トンネル構造をもつホランダイト型 TiO_2 が約 160mAh/g のリチウム挿入容量を示し，優れたサイクル特性とレート特性を示すことを報告してきた [1]．一方，同じ結晶構造を有するホランダイト型 MnO_2 も，200mAh/g を超えるリチウム挿入容量を示すことが知られている [2]．両者の充放電特性を理解するために，充放電過程における結晶構造の変化を In-situ XRD により評価した．

２．実験

実験に用いた活物質は，既報の合成方法に従って合成した [1,2]．In-situ XRD 測定に用いた作用極は，活物質，アセチレンブラック，PVdF を重量比で 80:15:5 の比率で混合後，NMP にて希釈したペーストを Al 箔に塗布・乾燥させることにより作製した．対極には金属 Li 箔を用い，電解液には 1 mol/dm^3 の $LiPF_6$/EC+DEC(1:1)を用いた．In-situ XRD 測定は，電位規制にて測定した．

３．結果および考察

ホランダイト型 TiO_2 のトンネル空間には合成過程で残留した極微量の K が存在し，組成は $K_{0.008}TiO_2$ であった．結晶構造解析によると，Li 挿入前のトンネル内には H_2O，H_3O^+等は存在せず，ほぼ空の状態であった．Li の挿入に伴いピークのスプリットが観測され（Fig.1），構造が正方晶から単斜晶に変化することが明らかになった（Fig.2），この構造変化は可逆的に起こり，充放電曲線の多段的な変化に対応した．

ホランダイト型 MnO_2 は，あらかじめ化学処理により Li を挿入した試料が良好な電池特性を示した．結晶構造解析によると，トンネル内には酸素が存在し，組成は$(Li_2O)_{0.12}MnO_2$ であった．Li の挿入・脱離に伴いピーク位置がシフトし，格子の膨張・収縮がみられたが，対称性の変化は観測されなかった（Fig.1）．

Li 挿入機構は，トンネル内の酸素の有無およびトンネル骨格を形成する元素の違いにより異なることが明らかになった。

(1) M. Sakao, N. Kijima, J. Akimoto, T. Okutani, *Solid State Ion.* **243**, 22 (2013)
(2) N. Kijima, M. Sakao, Y. Tanuma, K. Kataoka, K. Igarashi, J. Akimoto, *Solid State Ion.* **262**, 14 (2014)

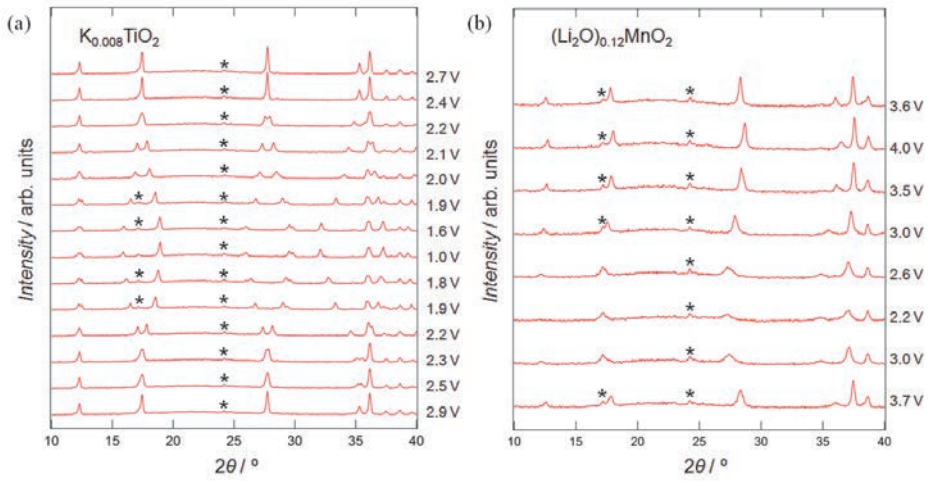


Fig.1. In-situ XRD patterns of (a) $K_{0.008}TiO_2$ and (b) $(Li_2O)_{0.12}MnO_2$ at different voltages. Asterisks (*) indicate extra peaks from the In-situ cell.

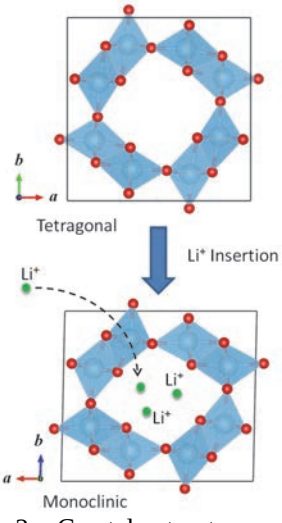


Fig.2. Crystal structures of $K_{0.008}TiO_2$ during Li insertion.

3I04

アントラキノン多量体を正極活物質に用いた有機リチウム二次電池

○沼本 竜宏[1,2]，八尾 勝[1]，安藤 尚功[1]，清林 哲[1]，近藤 亮太[2]，竹下 博之[2]
（産総研[1]，関西大学[2]）

Anthraquinone Derivative-Based Organic Positive-Electrode Active Materials for Use in Rechargeable lithium Batteries
Tatsuhiro Numoto,[1,2] Masaru Yao,[1] Hisanori Ando,[1] Tetsu Kiyobayashi,[1] Ryota Kondo,[2] and Hiroyuki T. Takeshita[2]
(AIST[1], Kansai Univ.[2])

１．目的

現行のリチウム二次電池の正極活物質には，コバルトに代表されるレアメタル酸化物が使用されており，資源的制約の観点から，これらに代わる材料の開発が必要である．我々は，レアメタル酸化物の代替材料として低分子性有機活物質に着目して研究を行っているが[1]，サイクル特性が十分でないものが多い．充放電中における活物質の電解液へ溶出がその一因であり，活物質の溶出抑制はサイクル特性を向上させる上で必要不可欠であると考えられる．本研究では，酸化還元活性のある多環式キノンの一種 9,10-アントラキノン(AQ)(Fig.1)をモデル化合物として着目した[2,3]．電解液への溶出低減のために，分子内に AQ 骨格を複数有する 2 量体もしくは 3 量体を幾つかの方法で合成し，充放電特性に対する影響を検討した．

２．実験

AQ および AQ 骨格の 1 位を-NH-でつないだ 2 量体(1,1'-イミノジアントラキノン)は，購入したものをそのまま用いた．その他の 2 量体および 3 量体は，特定の官能基を有する AQ 誘導体や低分子量の芳香族類を原料として，塩化アシル基とアミノ基との間のアミド生成型の縮合反応や，ハロゲン原子とアミン類とを銅触媒を用いて縮合させる Ullmann 型の反応を用いて合成した．それらの有機活物質を導電助剤(アセチレンブラック)および結着剤(ポリテトラフルオロエチレン)と重量比 4:5:1 で混合してシート状に成形し，これをアルミニウムメッシュ集電体へ圧着して正極とした．負極にリチウム箔を，セパレーターにガラスフィルターを用いたコイン型半電池(IEC R2032)を作製し，電流密度：20 mAh $g_{(活物質)}^{-1}$，電位範囲：1.5–3.0 V vs. Li^+/Li，雰囲気温度：30°C の条件で充放電特性を評価した．

３．結果および考察

2 量体や 3 量体は，AQ 単量体と比較するといずれも有機溶媒に対して難溶であった．AQ 単量体は初回放電では理論値(257 mAh g^{-1})に近い容量を示したが，サイクルに伴う容量低下が顕著であった[2,3]．オリゴマー化した誘導体は，AQ 単量体と同様，理論値に近い初期放電容量を示した．さらには，オリゴマー化によりサイクル特性が改善する傾向が見られた．これは，電解液に対する溶解度が低下したことが一因であると考えられる．また，充放電曲線の形状には，合成法によって差異が見られた．導入されている官能基の電子吸引性-供与性による LUMO 準位への影響や，多量化に伴って充放電時に増加するクーロン反発等の影響が考えられる．当日は，分子構造とサイクル特性の相関についても併せて議論する．

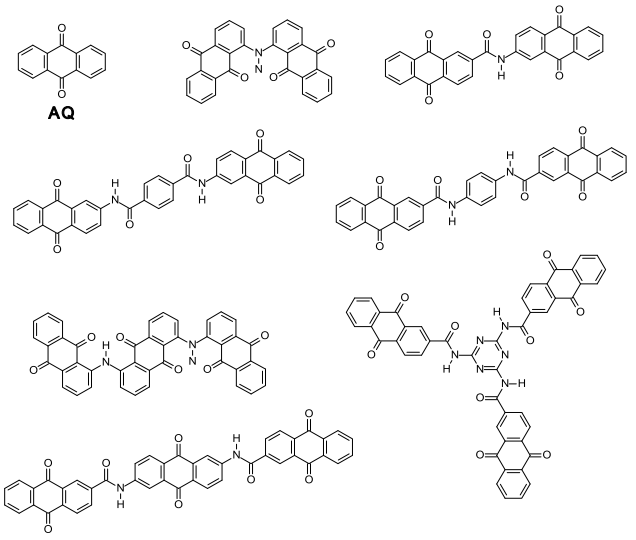


Fig. 1. Molecular structures of 9,10-anthraquinone (AQ) and its oligomeric derivatives.

(1) M. Yao, H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Sakai, K. Yasuda, *J. Power Sources*, **195**, 8336 (2010).
(2) Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou, *Chem. Commun*. **4**, 448 (2009).
(3) M. Yao, S. Yamazaki, H. Senoh, T. Sakai,T. Kiyobayashi, *Mater. Sci. Eng. B*, **177**, 483 (2012).

3I05

Reaction mechanism of rubeanic acid as a cathode active material

○Kuo-Hui Wu[1], 宮地　麻里子[1], 山野井　慶徳[1], 西原　寛[1], 丸山　則彦[2], 坂井田　俊[2], 佐藤　正春[2], 目代　英久[3], 鋤柄 宜[3], (東大[1], 株式会社村田製作所[2], 株式会社本田技術研究所[3])

Reaction mechanism of rubeanic acid as a cathode active material
Kuo-Hui Wu,[1] Mariko Miyachi,[1] Yoshinori Yamanoi,[1] Hiroshi Nishihara,[1] Norihiko Maruyama,[2] Shun Sakaida,[2] Masaharu Sato,[2] Hidehisa Mokudai,[3] and Toru Sukigara[3]
(Univ. of Tokyo[1], Murata Manufacturing Co., Ltd.[2], Honda R&D Co., Ltd.[3])

１．目的

Organic cathode electrode materials recently attract a lot of attention in secondary battery researches. Among them, sulfur containing compounds are one of the most promising materials for keeping electric energy, because these compounds have multi-stable oxidation states which are essential for multi-electron redox processes. Moreover, sulfur is a low toxicity and high abundance element.

However, in electrochemical processes, free sulfur atoms or sulfur containing compounds sometimes migrate to lithium anode and cause anode poisoning to decrease battery performance. Besides that, low conductivity of organic materials also hinders battery development.

In our research, rubeanic acid was used as cathode material in secondary lithium batteries. Rubeanic acid is a di-sulfur substituted compound which has high theoretical specific capacity. Moreover, rubeanic acid has good compatibility with lithium ion. Therefore, lithium ion batteries with rubeanic acid as cathode are regarded as a promising high energy density in the energy storage system.

Although rubeanic acid possesses a lot of advantage, the employment of rubeanic acid as a cathode material still faces some problems, such as rubeanic acid decomposition and degradation accompanied by charging and discharging process. Therefore, in this research, attempts to understand the charging and discharging mechanism and interaction between rubeanic acid and lithium ion are made to offer clues for improving device performance.

２．実験

The mechanism was studied by electrochemical measurements, NMR spectroscopy and theoretical calculations. In electrochemical study, rubeanic acid and its derivatives were investigated under various conditions to monitor the interaction between lithium ion and rubeanic acid at each oxidation state. In NMR and theoretical study, reaction intermediates were studied.

３．結果および考察

In mechanism study, some important clues for improving cell efficiency were found. The ionic interaction between rubeanic acid and electrolytes, side reactions, radical intermediates were key factors. The detail will be discussed at the presentation.

(1) 佐藤、小泉、三浦、目代、鋤柄、第51 回電池討論会、3G24 (2010).
(2) 佐藤、目代、鋤柄、千葉、国府、桐生、奥村、丸山、第53 回電池討論会、3E18 (2012).
(3) 佐藤、丸山、奥村、目代、鋤柄 、小川 、川村 、国府 、梁田 、高田 、佐藤 、川﨑 、中本 、福井、第54 回電池討論会、3G23 (2013).

3I06

Synthesis and electrochemical characterization of Cu_2S electrode for lithium batteries

Gulnur Kalimuldina and Izumi Taniguchi (Tokyo Inst. Tech.)

1. Introduction

Chalcocite is an important class of material that has recently gained attention due to its potential use as an electrode for lithium batteries since the reaction of Cu_2S with lithium to form Cu and Li_2S comes along with high energy release of 552 Wh/kg[1]. However, Cu-S system is very complex and consists of at least 12 polymorph phases and this feature creates the main challenges in the Cu_2S targeted phase synthesis with precise morphology control[2]. In this work spray pyrolysis method with heat treatment at different range of temperature was used for the Cu_2S preparation.

2. Experimental

In our approach, Cu_2S powder was prepared by spray pyrolysis using inexpensive precursors such as copper (II) nitrate tri-hydrate $Cu(NO_3)_2$*$3H_2O$ and theourea $CS(NH_2)_2$ with Cu/S molar ratio equal to 1.0. The samples prepared in the range from 400 ºC to 700 ºC were then heat treated at 400 ºC for 2 h in N_2+3%H_2 atmosphere. The X-ray diffraction (XRD) spectra of samples were obtained by using Cu-Kα radiation. The examination of morphology was carried out with a scanning electron microscope (SEM). The charge-discharge cycles of Cu_2S using coin-type cells (CR2032) were performed in the voltage range of 1.0 and 3.0V versus Li/Li^+. The electrode consisted of 80 wt. % Cu_2S, 10 wt. % of polyvinylidene fluoride and 10 wt. % acetylene black. The current density and specific capacity were calculated on the basis of the weight of Cu_2S in the electrode.

3. Results and discussion

Figure 1 demonstrates the XRD patterns of the samples prepared at different SP synthesis temperatures from 400 ºC to 700 ºC. From these obtained spectra we cannot define formation of desired phase of Cu_2S and therefore, in order to remove the impurity peaks, heat treatment was applied. **Figure 2** confirms successful synthesis of Cu_2S after heat treatment at 400 ºC for 2h of samples prepared by SP. Analysis of the morphology of the obtained Cu_2S powder by SEM revealed that particles are spherical and the size is around in 0.3~1 μm range. Gavlanostatic cycling test at a current density of 0.1 C was carried out for the Cu_2S sample synthesized at 400 ºC by SP and then heat treated at 400 ºC which used as a cathode active material in Cu_2S/Li cell. **Figure 3** shows the first voltage-capacity profile of Cu_2S/Li cell cycled in the potential range of 1.0 and 3.0 V at room temperature. The discharge curve display wide and flat voltage plateau at about 1.8 V with a discharge capacity of 334 mAh g^{-1} which is close to theoretical capacity of Cu_2S 337 mAh g^{-1}. The first charge capacity reached 311 mAh g^{-1} which means that Coulombic efficiency is around 96%. Cu_2S prepared by relatively simple spray pyrolysis method with further heat treatment process can be considered as a promising cathode material for rechargeable lithium batteries.

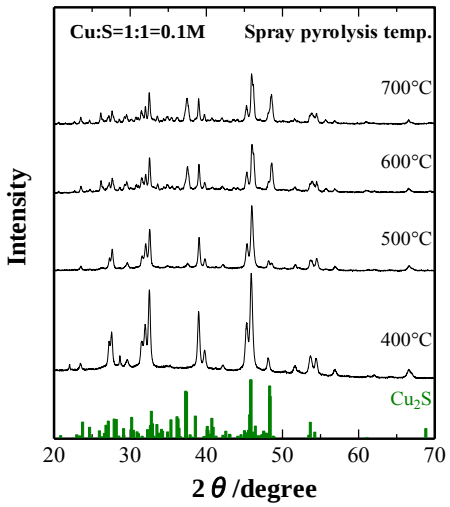


Fig. 1. XRD patterns of the samples prepared at different temperature by SP.

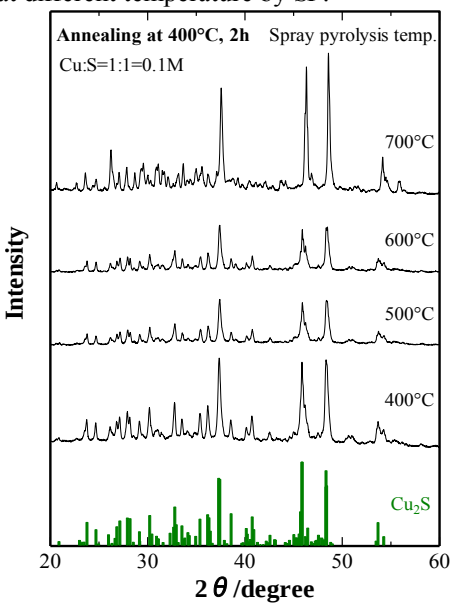


Fig. 2. XRD patterns of samples after annealing.

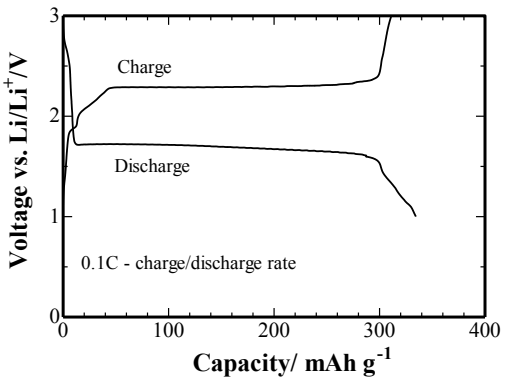


Fig. 3. 1st charge and discharge profiles of Cu_2S/Li cell at a current density of 0.1C.

References

(1) B. Jache, B. Mogwitz, F. Klein, and P. Adelhelm, *J. Power Sources*, **247**, 703 (2014).
(2) X. Zhou, A. C. Soldat, and C. Lind, *RSC Adv.*, **4**, 717 (2014).

3I07

A Novel Li_2S-Graphene Composite as Cathode Material for Lithium Batteries

○Zhe Li, Shiguo Zhang, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe

(Yokohama National Univ.)

1. Introduction

Lithium sulfide (Li_2S) with a theoretical specific capacity of 1166 mAh/g has recently been adopted as a promising cathode-active material for lithium batteries.[1] However, Li_2S is electronically and ionically insulating in nature, and has a high melting point, which are disadvantageous in term of the battery application. To overcome those main obstacles in utilizing Li_2S and enhance the electrochemical activity of Li_2S, a variety of approaches have been made on the development of Li_2S-carbon composite. In this work, we propose a facile, low cost, scalable, and environmentally friendly strategy to prepare Li_2S-graphene composite. Herein, the graphene material can partly supply the carbon source to reduce lithium sulfate at elevated temperature and form the Li_2S *in situ*, while the remaining part can serve as conductive carbon matrix to immobilize the generated Li_2S.

2. Experimental

The synthetic route for Li_2S-graphene composite is schematically summarized in Fig. 1. Graphene nanoplatelet aggregates(GNAs) and $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ were first dispersed into ultrapure water to form a suspension. Ethanol (the precipitant of Li_2SO_4) was then added dropwise to this suspension, which can allow the slow deposition of Li_2SO_4 onto the surface of GNAs. After filtering, washing, and drying, Li_2SO_4-GNAs composite was obtained. The Li_2SO_4-GNAs composite was then heated at 781 °C for 2 h to ensure the sufficient reaction between Li_2SO_4 and the carbon (in-situ calcination approach). Eventually, the resulting Li_2S-graphene composite was ground into a fine powder for the cell preparation.

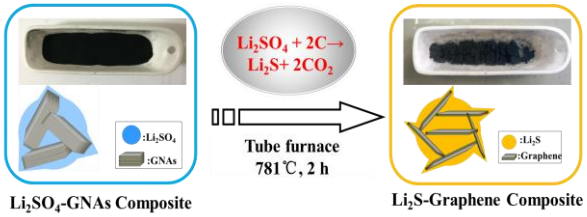


Fig. 1. Illustration of synthesis route for Li_2S-graphene composite.

3. Results and discussion

The electrochemical performance of the obtained Li_2S-graphene composite was characterized in 2032-type coin cells. Coulombic efficiency and cycling performance of Li_2S-graphene composite based electrode at 1/12 C are presented in Fig. 2. This composite exhibits an initial discharge capacity of 693 mAh/g. After 40 cycles, the discharge capacity declines to 508 mAh/g. Though not so high initially, the Coulombic efficiency is still maintained in the range of 94% to 96% after 2 cycles. When compared with the physical mixture of commercial Li_2S and GNAs, Li_2S-graphene composite based electrode exhibits much more excellent electrochemical properties. For the Li_2S-graphene composite, the insulating Li_2S is deposited uniformly on the graphene *via* this *in-situ* calcination method, providing an excellent electrochemical contact, which could benefit the improvement of reaction kinetics and significantly increase the utilization of active material. We also believe that this *in-situ* calcination approach is generally applicable, which may trigger research interests and provide a valuable reference for the low-cost preparation of other Li_2S-C composite.

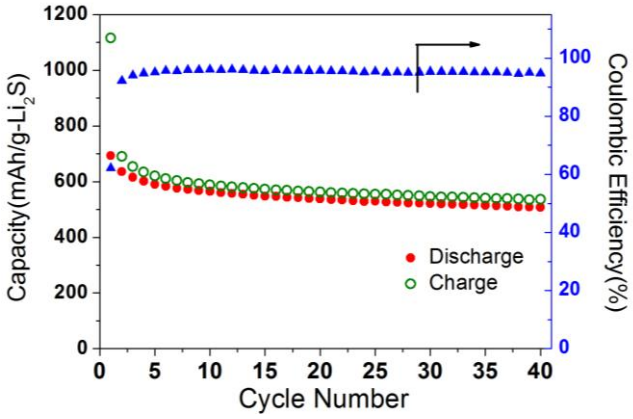


Fig. 2. Coulombic efficiency and cycling performance of Li_2S-graphene composite based electrode over 40 cycles at 1/12 C. (1C=1166 mA/g)

4. Acknowledgements

This research was supported in part by the Advanced Low Carbon Technology Research and Development Program (ALCA) of the Japan Science and Technology Agency (JST).

5. References

(1) A. Manthiram, Y. Fu, S. H. Chung, C. Zu, Y. S. Su, *Chem. Rev.* **114**,11751 (2014).

3I08

$LiCoO_2$ 合材電極内に生じる反応分布形成挙動の評価

○中村崇司 [1]，渡邊俊樹 [1]，雨澤浩史 [2]，谷田肇 [2]，尾原幸治 [2]，小松秀行 [2]，内本喜晴 [2]，小久見善八 [2]
（東北大学 [1]，京都大学 [2]）

Evaluation of inhomogeneous reaction distribution in $LiCoO_2$ composite electrode

Takashi Nakamura,[1] Toshiki Watanabe,[1] Koji Amezawa,[1] Hajime Tanida,[2] Koji Ohara,[2] Hideyuki Komatsu,[2] Yoshiharu Uchimoto,[2] Zempachi Ogumi[2] (Tohoku Univ.,[1] Kyoto Univ.[2])

１．目的

リチウムイオン電池は高容量・高エネルギー密度，優れたサイクル特性から，携帯機器用電源として広く利用されてきた．しかし近年は電気自動車や大規模発電の蓄電デバイスとしての応用も検討されており，高容量・高エネルギー密度だけでなく優れた入出力特性を示すこと，つまり大電流条件でも安定動作し，設計通りの性能を発揮することが求められている．電池の特性低下の原因の一つに，充放電時における反応の不均一な進行が挙げられる．電極内で反応分布が形成される場合，電極の限られた部分しか充放電に寄与できなくなるため，設計通りの容量や出力を発揮できなくなる．そのため反応分布の形成メカニズムや影響因子を明らかにすることは，リチウムイオン電池の性能向上、さらには次世代畜電池の開発を図る上で重要な知見となる．筆者らは合材電極内に形成される反応分布を 2 次元 XAFS により評価する手法を開発し，その形成メカニズムについて研究を進めてきた [1]．本発表では電解液イオン輸送を制限したモデル電極における反応分布形成挙動を 2 次元 XAFS 測定によって評価し，分布形成に影響する因子について議論する．

２．実験

実験には通常の合材電極上部にカプトンシートを設置して電解液イオン拡散経路を制限したモデル電極（ラミネート電極）を用いた．ラミネート電極，Li 負極，1M $LiPF_6$ の EC:DMC=1:1 電解液を用いて電池を構成し，カットオフ電圧 4.2 V まで 9 $mAcm^{-2}$ および 12 $mAcm^{-2}$ で充電を行った．充電後すぐに電池を解体してラミネート電極を取り出した．充電後のラミネート電極に対して 2 次元 XAFS 測定を SPring-8 の BL28XU にて実施し，反応分布を評価した．

３．結果および考察

本研究では Co *K* 吸収端のピークトップエネルギー値を充電量の尺度として，電極内の形成される反応分布を評価した．Figure 1 に観察された反応分布を示す．電極端部から中央部に向かって，充電状態の異なる反応分布が形成されている様子が確認できた．自由な電解液に面した電極端部近傍で深く充電され，内部に向かうほど充電が浅い状態になっていることから，観察された反応分布は合材内の電解液イオン輸送に起因したものであると考えられる．また電流レートが大きい程，反応領域が狭くなる様子も確認された．これは合材内のイオン拡散が大電流での充電に追従できないためであると考えられる．電極端部からの距離が同じでも，深く充電されている部分とあまり充電されていない部分が形成されている．このような分布が形成される原因としては，合材内電子伝導の影響などが考えられる [2,3]．発表では 2 次元 XAFS 測定の結果に合わせて，1 次元 Newman モデルによる解析と反応分布形成に影響する因子について議論する．

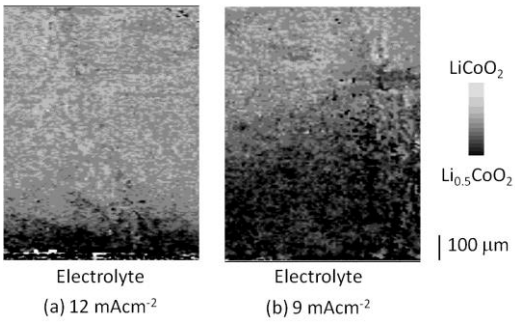


Figure 1. Reaction distribution in the laminated electrode observed by 2D XAFS measurement. The electrodes (a) and (b) were charged with 12 and 9 $mAcm^{-2}$, respectively.

４．謝辞

本研究は NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING）」により実施された．

(1) T. Nakamura, *et al.*, *Solid State Ionics*, **11**, 111 (2014). (2) T. Nishi, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1785 (2013). (3) M. Katayama, *et al.*, *J. Power Sources*, **269**, 994 (2014).

3I09

酸化ナノポーラスアルミナ細孔内におけるイオン輸送(2)

○小山田耕平[1]，丸山翔平[1,2]，宮崎晃平[1]，福塚友和[1]，安部武志[1,2]（京大院工[1]，JST-CREST[2]）

Investigation of ionic transport through anodic nanoporous alumina membranes

Kohei Koyamada[1], Shohei Maruyama[1,2], Kohei Miyazaki[1], Tomokazu Fukutsuka[1], and Takeshi Abe[1,2] (Kyoto Univ[1], JST-CREST[2])

１．目的

リチウムイオン電池の高出入力化には内部抵抗の低減が必要である。リチウムイオン電池の電極は活物質と結着剤および導電助剤からなる三次元構造の合剤電極であり、この合剤電極の空隙率によりレート特性が異なることが示されている[1]。すなわち、これまで我々が示してきた電極／電解液界面でのリチウムイオン移動に加えて、合剤電極内でのイオン輸送も高出入力化に大きく影響している。特に電気自動車用途など高出入力が必要な電池では空隙率を高くするために、活物質の充填量を低くするため容量が小さくなる。そこで、高容量と高出入力を同時に達成するためには、空隙率の低い合剤電極内でのイオン輸送を高速化する必要がある。本研究では、合剤電極の空隙を酸化ナノポーラスアルミナ（APA）の細孔によって単純一次元モデル化し、細孔内でのイオン輸送特性を調べることを目的とした。

２．実験

金属アルミニウム箔をエタノール中で超音波洗浄し、過塩素酸／エタノール溶液を用いて電解研磨を行った後、0.3 mol dm^{-3} シュウ酸水溶液中で二段階酸化法により陽極酸化を行い、エッチングにより底面のバリアー層を除去することで APA 自立膜の合成を行った[2]。合成した自立膜について 20 分間の H_3PO_4 エッチングと、原子層析出（ALD）法により孔径制御を行った。細孔構造は電界放出型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）より調べた。参照極、対極にリチウム金属を用い、APA 自立膜を隔膜とした対称型四極式セルを構築した。電解液には 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/EC+DEC(1:1)を用い、交流インピーダンス測定・輸率測定によりイオン輸送挙動を調べた。

３．結果および考察

作製した APA 自立膜は孔径が約 60 nm の規則細孔を有し、厚みは 100 μm 程度であった[3]。H_3PO_4 エッチング、ALD 法によりアルミナ被覆を 200 サイクル行った後の酸化ナノポーラスアルミナ自立膜の細孔の変化を Fig. 1 に示す。それぞれ孔径の増大、減少が認められ 20～68 nm の範囲で孔径を系統的に制御できた。これらの膜を用いて交流インピーダンス測定により得られたナイキストプロットでは、セル中の電解液の抵抗を示す切片成分以外に細孔内でのイオン輸送に起因すると考えられる円弧成分が認められ、孔径の減少に伴い抵抗値が増大した。APA 自立膜の規則性を用いて孔径、孔間距離、膜厚の 3 つのパラメータから、孔内における比イオン伝導度 k_s を算出した結果を Fig. 2 に示す。どの孔径においてもバルクでの導電率（7.6 mS cm^{-1}）と比較して一桁程度小さくなった。すなわち、マクロ～メソ空間でのイオン輸送速度は細孔の影響を強く受け、バルクと比べてイオン輸送速度が低下することが分かった。一方で、孔径との明確な依存性は認められなかった。電解液の違いによるイオン輸送挙動の違いは当日発表する。

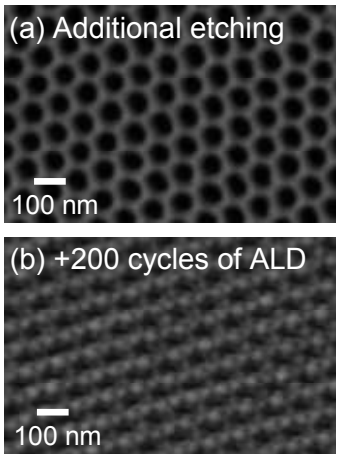


Fig. 1 FE-SEM images of APA membranes with (a) additional etching of H_3PO_4 and (b) 200 cycles of ALD.

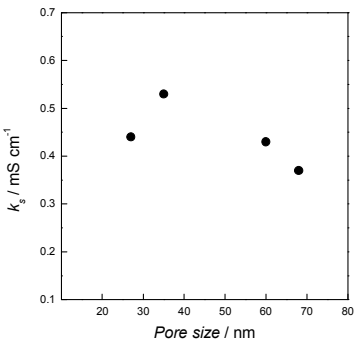


Fig. 2 Calculated specific conductance of 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/EC+DEC(1:1) in various sized pores.

謝辞

本研究は JST-CREST の助成を得て行われた。

参考文献

[1] C. Fongy, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **157**, 885 (2010).
[2] H. Masuda, et al., *J. Electrochem. Soc.,* **144**, L127 (1997).
[3] 福塚友和, 小山田耕平, 丸山翔平, 宮崎晃平, 安部武志, 第 55 回電池討論会要旨集 3F22 (2014).

3I10

高電位系リチウムイオン二次電池用のアセチレンブラックの開発

○西川 みか，與田 晃，伊藤 哲哉，永井 達也，名古 裕輝，園田 峻，武内 豊，横田 博
（電気化学工業株式会社）

Development of Acetylene Black for High potential based Lithium-ion secondary battery
Mika Nishikawa, Akira Yoda, Tetsuya Itoh, Tatsuya Nagai, Yuki Nako, Takashi Sonoda, Yutaka Takeuchi, Hiroshi Yokota
(Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha)

１．目的

近年、リチウムイオン二次電池は、電気自動車の車載用電池等への使用としての需要が高まり、さらなる高出力化を目的とした高電位系リチウムイオン二次電池の検討が盛んに行われている。高電位では、正極材にて充電時にガスが発生する等の課題があり [1]、その一因として導電剤表面での電解液の分解が考えられている。これまでの検討で、電解液が分解するメカニズムとして、導電剤の比表面積に加え、導電剤表面の官能基・結晶欠陥等の表面状態が影響していることがわかっている [2, 3]。今回、高電位系リチウムイオン二次電池用導電剤として、耐酸化性アセチレンブラックを適用した結果について報告する。

２．実験

導電剤として Sample A と、耐酸化性向上を目的に Sample A の表面を SiO_2 で被覆した Sample B を使用した。導電剤の電気化学特性としてサイクリックボルタンメトリーを、電池特性の一つとして高電位でのガス発生量を測定した。サイクリックボルタンメトリーは、導電剤：PVdF＝1：1 [wt%]で作製した電極と、負極にリチウム金属、電解液に 1 mol/dm^3 $LiPF_6$ in EC：DEC＝1：2 [vol%]を用い、Ar 雰囲気下のグローブボックス内にてコインセルを作製し測定した。電池特性は、正極活物質に $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（NMS、三井金属鉱業社製）：導電剤：PVdF=90：5：5 [wt%]で作製した正極と、負極に天然黒鉛、上記電解液を用い、湿度管理されたドライルーム内にてラミネートセルを作製し測定した。ガス発生量は、正極満充電 60℃で保存し、所定の時間ごとにセルの体積を測定することで算出した。

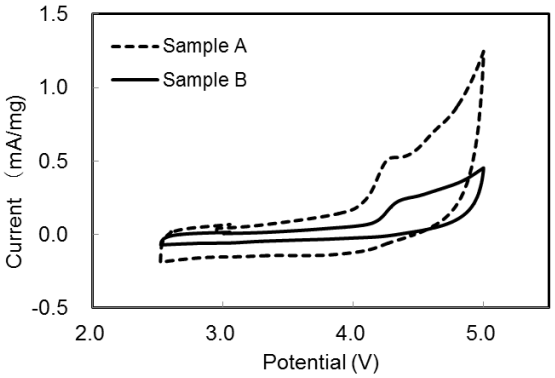


Fig. 1 Cyclic voltammogram of sample A and sample B.

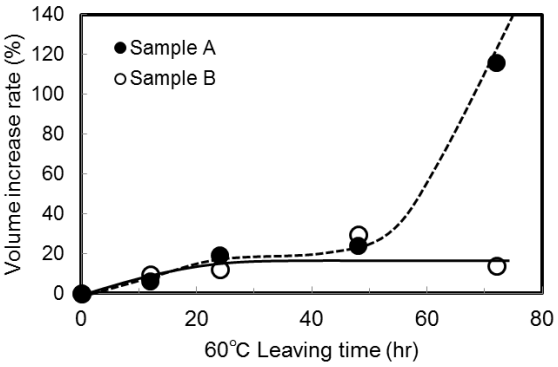


Fig.2 Volume increase rate of laminate cell.

３．結果および考察

Fig.1 に、サイクリックボルタモグラムを示す。いずれの試料も 4.7 ～5.0 V に電解液の分解由来とみられる電流が確認された。Sample B は、Sample A と比較して電解液の分解電流が小さいことがわかった。Fig.2 に、ガス発生量（ラミネートセルの体積膨張率）を示す。Sample B は、Sample A と比較してガスの発生量が低減したことがわかった。以上の結果から、アセチレンブラックの表面を SiO_2 で被覆することで耐酸化性が向上したと考えられた。

発表では、より詳細にアセチレンブラックの表面状態と電池特性およびガス発生の関連性を考察する。

（謝辞）
本研究に際し活物質をご提供いただいた三井金属鉱業株式会社様に感謝いたします。

（参考文献）

(1) H. Wang, et al., *Anal. Chem.*, **86**, 6197−6201, (2014).
(2) 西川　みか, 他, 第 55 電池討論会, 2B04, (2014).
(3) 園田　峻, 他 第 41 回炭素材料学会, 1A08, (2014).

3I11

リチウムイオン二次電池の低温特性改善に向けたアセチレンブラックの開発

○永井 達也，園田 峻，與田 晃，伊藤 哲哉，名古 裕輝，西川 みか，武内 豊，横田 博
（電気化学工業株式会社）

Development of Acetylene Black to improve low- temperature property for Lithium-ion secondary battery
Tatsuya Nagai, Takashi Sonoda, Akira Yoda, Tetsuya Itoh, Yuki Nako, Mika Nishikawa, Yutaka Takeuchi and Hiroshi Yokota
(Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha)

１．目的

現在、リチウムイオン二次電池(LIB)は民生用途から車載用途まで幅広く使用されており、その需要はますます拡大している。特に、車載用途においては、高エネルギー密度・高出力・高寿命の特性に加えて、低温環境下での出力や回生が重要な特性の一つとなってきている。一般的に、低温時では有機系電解液の粘度が上昇し、電解液中のリチウムイオンが拡散し難い状態となり、電池特性が低下する。そのため、低温下においても特性を維持可能な電池を開発する必要がある。これまでの検討において、LIB 用導電剤であるアセチレンブラック(AB)を小粒径化することで、電池特性を向上させることが可能であることが分かっている[(1),(2),(3),(4)]。 今回は、AB の各種粉体特性が電池の低温特性に及ぼす影響を把握し、低温特性改善に向けて必要な AB の特性を明らかにすることを目的に検討した。

２．実験

本検討では、低温回生と低温出力の二つの特性のうち低温回生について中心に評価した。低温回生の評価には、負極側での導電剤の添加効果を把握するために、粉体特性の異なる(DBP 吸油量 AB-1:177ml/100g, AB-2:267ml/100g) AB-1 と AB-2 を導電剤に使用し、負極活物質には天然黒鉛、結着剤には SBR、増粘剤には CMC を用い、天然黒鉛/AB/SBR/CMC=96/1/2/1(wt%)の配合と導電剤を添加していない配合の計 3 水準設計し、混練及び塗工可能粘度まで希釈することでペーストを得た。そのペーストを塗工・乾燥・プレスしたものを負極とした。作製した負極内の導電剤の分布を評価するため、負極表面と断面について SEM 観察を行った。また、正極には $LiFePO_4$ を用い、500mAh の積層ラミネート型フルセル電池を作製し、充放電試験（初期容量、常温 DCR 測定、常温レート特性、常温サイクル特性、低温 DCR 測定、低温レート特性）と、交流インピーダンス測定をそれぞれの水準について行った。

３．結果および考察

導電剤として AB-1, AB-2 を添加した系と添加していない系の－10℃での充電時の DCR を比較すると、AB を添加した系は、添加していない系よりも低い DCR を示し(Fig.1)、－10℃での充電レート特性を比較すると、AB を添加した系は、添加していない系よりも高いレート特性を示した(Fig.2)。以上の結果から、負極へ導電剤を添加することは、低温回生特性を著しく向上させる効果を有しているという重要な知見を得た。

当日の発表では、AB の粉体特性と低温回生特性との関連性についても考察するとともに、低温出力特性向上に必要な AB の特性ついても併せて報告する。

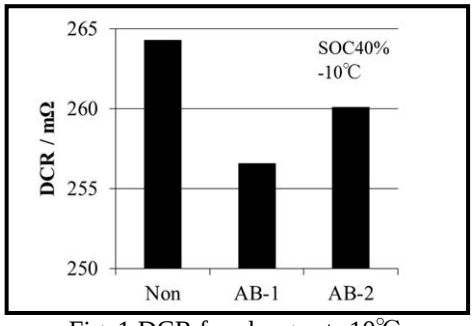


Fig. 1 DCR for charge at -10℃

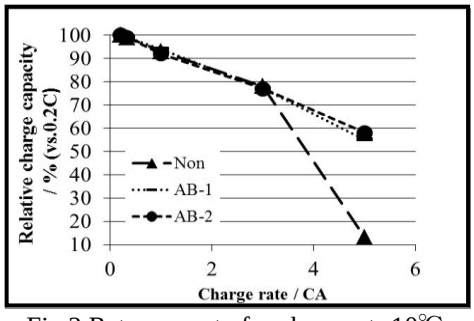


Fig.2 Rate property for charge at -10℃

(1)與田 晃 他、第 53 回電池討論会(2012)
(2)坂下 拓志 他、電気化学会第 80 会大会(2013)
(3)齋藤 達也 他、電気化学会第 81 会大会(2014)
(4)齋藤 達也 他、第 55 回電池討論会(2014)

3I12

リチウムイオン二次電池用合剤スラリーにおける導電剤のパーコレーション

○名古裕輝[1]，伊藤哲哉[1]，與田　晃[1]，永井達也[1]，園田　峻[1]，西川みか[1]，武内　豊[1]，横田　博[1]
（電気化学工業[1]）

Percolation of conductive agents in the slurry for lithium ion batteries

Yuki Nako,[1] Tetsuya Ito,[1] Akira Yoda,[1] Tatsuya Nagai,[1] Takashi Sonoda,[1] Mika Nishikawa,[1] Yutaka Takeuchi ,[1] and Hiroshi Yokota [1] (Denki Kagaku Kogyo K.K.)

１．目的

リチウムイオン二次電池の電極は，活物質・導電剤・結着剤を分散媒に分散させた合剤スラリーを塗布・乾燥することによって製造される．とくに正極においては，エネルギー密度向上のために小粒径・高ストラクチャなカーボンブラックが導電剤として有用である[1,2]．これは電極中において小粒径・高ストラクチャな導電剤が電極中に連続的な導電パス，すなわちパーコレーションを形成しやすいと考えられる．

一方，小粒径・高ストラクチャな導電剤は合剤スラリーにおいても粒子間相互作用によりパーコレーションを作りやすく，これは合剤スラリーの高粘度化を引き起こし製造工程に影響する．従って，合剤スラリー中のパーコレーション形成と電極中でのパーコレーション形成との関係を把握することは，電極ならびに合剤スラリーの材料設計，製造方法に重要な指針を与えうると考えられる．

そこで本研究では，合剤スラリー中の導電剤の分散状態およびパーコレーションと，電極中での状態との間の関係を明らかにすることを目的とし，検討を行った．

２．実験

合剤スラリーにおける導電剤の分散状態を評価する方法としては，電気化学インピーダンス法[1,2]を用いる方法が知られている．本研究においてはアセチレンブラック（以下 AB）を導電剤とし，活物質としてコバルト酸リチウム(以下 LCO),結着剤として PVDF,分散媒として NMP を用いてスラリーを調製し，これを SUS304 製円形平行平板電極間に充填し，交流インピーダンス測定を行った．これを AB の添加量を変えて測定することにより，パーコレーション閾値の推定を試みた．

また，電極における導電剤の分散状態については，SEM 観察および電極の体積抵抗測定を行って評価した．

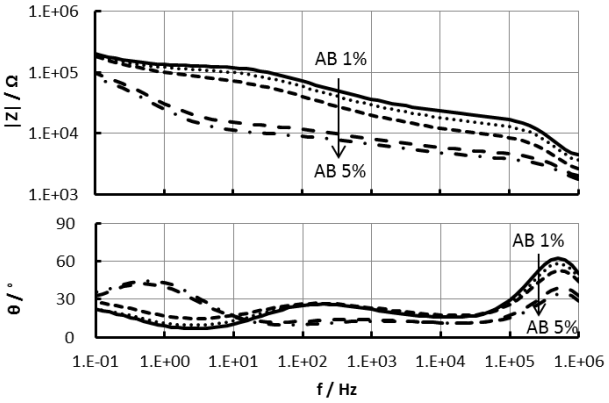


Fig. 1 Bode plot of the AC impedance of LCO / AB / PVDF slurries.

３．結果および考察

BET 比表面積 39 m^2 / g の AB を導電剤とし，LCO / AB / PVDF = 95 / 1 / 4 ～ 91 / 5 / 4（w / w）の合剤スラリーを調製し交流インピーダンス測定を行ったところ，Fig. 1 に示すように，AB の添加量が 3% ～ 4%の間でインピーダンススペクトルが大きく変化し，パーコレーション閾値の存在を強く示唆する結果となった．合剤スラリーの粘度挙動にも，パーコレーション閾値を境に変化が見られた．

また，比表面積の異なる AB を用いて同様の実験を行ったところ，パーコレーション閾値が比表面積とともに変化する様子が見られ，合剤スラリー中において AB の粒子間相互作用が分散状態に大きく影響することが確かめられた．

本講演においては，合剤スラリー中におけるパーコレーション挙動と電極中における挙動との関係についても報告する．

(1) 與田　晃　他，第 53 回電池討論会(2012).
(2) 齋藤達也　他，電気化学会第 81 回大会(2014).
(3) 武野光弘　他，第 53 回電池討論会(2012).
(4) 名古裕輝　他，電気化学会第 81 回大会(2014).

3I17

種々の電解液を適用した LIB 用黒鉛負極に対する助剤効果

○梅谷佑太[1]，内田悟史[1]，山縣雅紀[1,2]，石川正司[1,2]（関西大化学生命工[1]，アイ・エレクトロライト[2]）

Effect of additives on graphite anode in lithium ion batteries with various electrolytes

Yuta Umetani,[1] Satoshi Uchida,[1] Masaki Yamagata,[1,2] and Masashi Ishikawa[1,2] ([1]Kansai University, [2]iElctrolyte)

１．目的

リチウムイオン電池(LIB)の負極として広く普及している黒鉛負極は，電極作製時の構成材料によって特性が大きく影響される．とりわけ，活物質の導電性を付与する導電助剤が与える影響が近年注目されている．以前，我々は FSI 系イオン液体を適用した黒鉛負極が，導電助剤の種類によってレート特性に違いが現れることを報告した．(1) したがって，導電助剤の影響を十分に検討することで，負極材料は同じままで高出力化できる可能性がある．しかしながら，導電助剤の影響は電極以外に，適用した電解液，例えばイオン液体電解液と通常の溶媒系電解液で影響が同じかどうか，あるいはバインダーを含めた総合的な影響に関して不明な点が多い．そこで本研究では種々の期待できる導電助剤を用い, FSI イオン液体系電解液および典型的な有機溶媒電解液中での黒鉛負極のレート特性の把握，さらにはバインダーの影響も含め調査したので報告する．

２．実験

活物質としてグラファイト，導電助剤には電気化学工業製の次の三種：アセチレンブラック(HS-100)，boron modified HS-100 (BMHS), カーボンナノチューブとアセチレンブラック (AB)を 1:1 で混合した advanced AB (AAB)を使用し，バインダーには SBR，分散剤に CMC を適用した．活物質および導電助剤，バインダーを重量比 95:3:2 とした水系スラリーを Cu 箔上にキャストした．これを 80°C で減圧乾燥させ電極とした．電解液には $LiPF_6$/EC+DMC, LiFSI/EMImFSI ($EMIm^+$ = 1-ethyl-3-methyl imidazolium)を使用した．以上の材料とセパレータ，対極用金属リチウムから二極式セルを作製し，電気化学特性を評価した．

３．結果および考察

Fig. 1 は, 有機溶媒電解液を用いた各導電助剤系の出力特性を示す(1 C = 372 mA g^{-1})．従来の HS-100 系では，高レートで容量保持率が低下した．それに対して新規導電助剤である BMHS や AAB 系では従来系よりも容量保持率が高いことが観測された．その中でも，AAB 系は高レートで容量保持率が著しく高くなり，これは電子的な内部抵抗や電荷移動抵抗が低いためであると考えられる。しかしながら, イオン液体を用いた場合には 4C で容量が低下していることが Fig. 2 のように確認された. そこで，異なるバインダーを用いて電極特性の改善を行ったので，その結果を当日報告する．

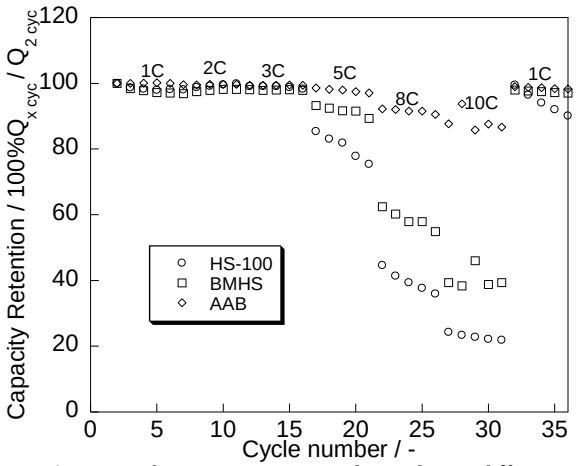


Fig. 1. Discharge capacity vs. cycle number at different current densities (1-10 C) for half cells based on graphite anode between 0.005 – 1.5 V with $LiPF_6$ / EC+DMC electrolyte; HS-100 (○) , BMHS (□) , and AAB (◇) .

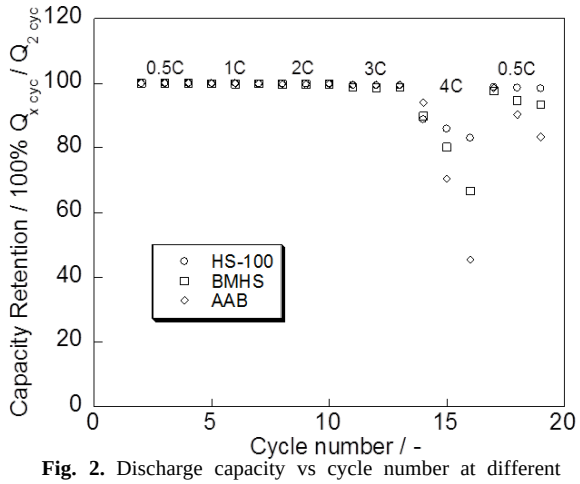


Fig. 2. Discharge capacity vs cycle number at different current densities (0.5-4 C) for half cells based on graphite anode between 0.01 – 1.5 V with LiFSI / EMImFSI electrolyte; HS-100 (○) , BMHS (□) , and AAB (◇) .

参考文献　(1) 松井由紀子他，電気化学会第 80 回大会要旨集, 2H06, p.233 (2013).

3I18

$LiMn_2O_4$正極表面におけるリチウムイオン二次電池用水系バインダーのその場観察

○秋田康宏，村上由利，金村聖志（首都大）

In-situ characterization of water soluble binders on $LiMn_2O_4$ cathode for lithium ion batteries

Yasuhiro Akita, Yuri Murakami, Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metro. Univ.)

１．目的

リチウムイオン二次電池に用いられる合剤電極作製用のバインダー材料として、低環境負荷および低コストといった観点から水溶性のカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC)およびアルギン酸ナトリウム(Alg)が広く検討されている。しかし、これらのバインダー材料は負極への適応がほとんどであり、正極用バインダーとしての報告例は少ない。正極用バインダーとして実用化するためには、正極表面における動的挙動解析を行い、改良化の設計指針を得ることが重要である。当研究室ではこれまでに、その場赤外分光測定によりCMCに含まれるCOONa基が$LiPF_6$系電解液中に含まれる痕跡量のHFによって中和されCOOH基が生成し、続いて分子内に含まれるOH基とエステル化してCMCが架橋することを明らかにしている[1)]。本研究では、Algの正極用バインダーとしての可能性を検討することを目的とし、その場赤外分光測定を用いて$LiPF_6$系電解液中におけるAlgの動的挙動、および充電状態の$LiMn_2O_4$ (LMO)正極表面における酸化耐性評価を行った。

２．実験

その場赤外分光測定には、減衰全反射法(ATR)に基づく自作ダイヤモンド ATR セルを用いた。プリズム上に Alg 水溶液を滴下・乾燥して Alg 薄膜を作製した。Al 箔上に作製した LMO (85 wt%)、acetylene black (10 wt%)、および Alg (5 wt%)からなる合材電極を Alg 薄膜に押し付けて固定し、これを作用極とした。対極および参照極に Li 金属を用いた。電解液に 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / ethylene carbonate (EC) + ethylmethyl carbonate (EMC) (3:7 in vol.)を用いた。セル作製後、開回路状態および定電流充電時（約 0.1 C）においてそれぞれ赤外吸収スペクトル測定を行った。この時得られる赤外吸収は主に Alg 薄膜および電解液に由来している。

３．結果および考察

Fig.1 に 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC+EMC (3:7 in vol.)および $LiPF_6$ を含まない EC+EMC (3:7 in vol.)混合溶媒中に Alg 薄膜を浸漬した際の COONa 基(1615 cm^{-1})の吸光度変化を規格化して示す。$LiPF_6$ を含まない混合溶媒中では吸収強度はほとんど変化しないが、$LiPF_6$ 系電解液中において COONa の顕著な減少が確認された。これは、COONa 基が $LiPF_6$ 含有電解液に痕跡量含まれる HF によって中和されたこと、さらにエステル化による架橋が進行したことを示唆している。Fig. 2 に LMO の定電流充電時における充電曲線および LMO 電極表面における Alg および電解液の赤外吸収スペクトルを示す。4.00, 4.13 V に LMO 由来のプラトーが観測され、4.72 V において電解液の分解が観測された。各電位における赤外吸収スペクトルから僅かに 1615 cm^{-1}(COONa)の減少、および 1725 cm^{-1}(COOH or COOR)の増加が確認されたが、Fig. 1 で示した電解液との接触による影響と考えられる。その他の Alg 由来の吸収に変化がないことから、Alg は電解液の分解電位まで安定であることことが示唆された。当日は、$LiPF_6$ 含有電解液との接触による CMC および Alg 中の COONa 基の減少が電池性能に与える影響について報告する。

1) 村上由利ら，第 55 回電池討論会要旨集，1E05 (2014).

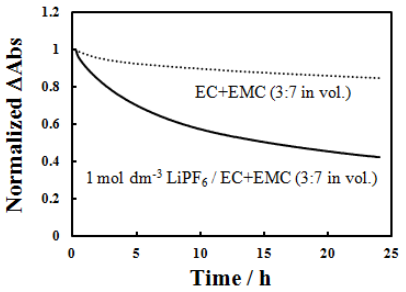


Fig. 1 Normalized difference absorbance at 1615 cm^{-1} attributed to COONa group in Alg-binder in EC+EMC mixed solvent without $LiPF_6$ and with 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$.

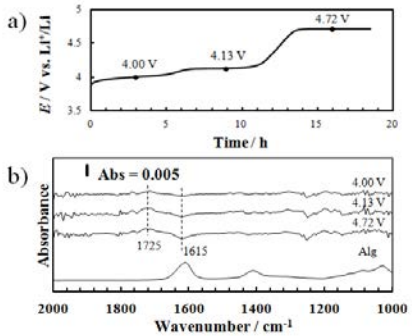


Fig. 2 (a) Charge profile of LMO and (b) FT-IR spectra obtained at 4.00, 4.13, and 4.72 V. These absorbance spectra were calculated with the background spectrum obtained at OCV before CC-charge process.

3I19

溶媒和イオン液体を電解液としたリチウム硫黄電池の特性に及ぼすバインダー高分子の効果

○金子翔太[1]，生駒　和[1]，中澤駿忠[1]，上野和英[1]，安田友洋[2]，獨古　薫[1]，渡邉正義[1]

（横浜国大院工[1]，横浜国大共研センター[2]）

Effects of Cathode Binder Polymers on Li-Sulfur Battery Performance with Solvate Ionic Liquid Electrolyte

Shota Kaneko[1], Ai Ikoma[1], Toshitada Nakazawa[1], Kazuhide Ueno[1], Tomohiro Yasuda[2], Kaoru Dokko[1], Masayoshi Watanabe[1] ([1]Graduate School of Engineering, Yokohama National Univ., [2]Cooperative Research and Development Center, Yokohama National Univ.)

１．目的

当研究グループではオリゴエーテルであるテトラグライムと Li[TFSA]の等モル混合物[Li(G4)$_1$][TFSA]が溶媒和イオン液体(**Fig. 1**)[1,2] として振る舞い, Li-S 電池の電解液として用いた際, 反応中間体の溶出が抑制され, 優れた特性を示すことを見出した[3,4]．本研究では，さらなる充放電特性向上を目指し，正極バインダーに注目した．すなわち強い凝集力を有するスルホン酸化ポリイミド(SPI)と溶媒和イオン液体と相溶する PEO を導入したマルチブロック共重合体である SPI-PEO を合成し，バインダーとして用いた場合の充放電特性の評価を行ったので報告する．

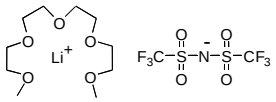


Fig. 1　Chemical structure of [Li(G4)$_1$][TFSA].

２．実験

検討したバインダーの化学構造を **Fig. 2** に示す．SPI はジカルボン酸無水物とジアミンモノマーを重付加反応させた後，化学イミド化法を行うことにより合成した．また，末端アミノ化ポリエチレンオキシド(PEO 分子量＝約 2000)をジアミンモノマーの一部として用いることにより，ブロック共重合体(SPI-PEO)を得た．正極は硫黄:ケッチェンブラック(KB):バインダー=6:3:1 となるよう作製し，負極を Li 金属，電解液を [Li(G4)$_1$][TFSA]としてコインセルを作成した．温度 30 ºC，1/12 C レートで充放電試験を行った．

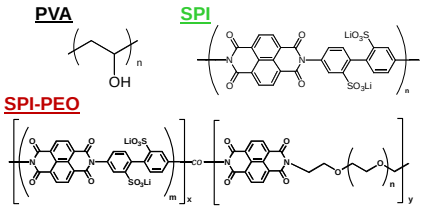


Fig. 2　Chemical structures of binder polymers.

３．結果および考察

Fig. 3 に電池の充放電試験結果を示す．PVA および SPI の電解液との親和性は低く，充放電容量は 700 mAh/g 程度であった．一方，SPI-PEO をバインダーとして用いた場合, 充放電容量が大きく増大した．これは，PEO が電解液と相溶性を持ち，同時に強直なポリイミド構造がバインダー能力を発揮するため，硫黄利用率の向上とバインド能力の両立が達成されたためと考えられる．当日は，バインダーを変えた時の充放電特性の変化，およびバインダーが電解液の溶媒和構造へ及ぼす影響について詳細に報告する．

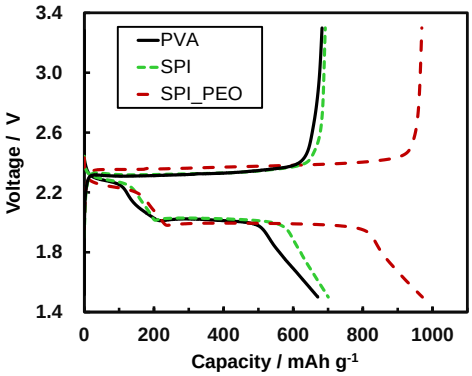


Fig. 3　Charge-discharge curves at the 2nd cycle.

参考文献

1) T. Tamura *et al*., *Chem. Lett*., **2010**, *39*, 753.　2) K. Yoshida *et al*., *J. Am. Chem. Soc*.**2011**, *133*, 13121.

3) N. Tachikawa *et al*., *Chem. Commun*., **2011**, *47*, 8157.　4) K. Dokko *et al*., *J. Electrochem. Soc*., **2013**, *160*, A1304.

謝辞

本研究は化学技術振興機構(JST)による先端的低炭素化技術開発(ALCA)の助成を受けて実施した．関係各位に謝意を表す．

3I20

水系バインダー/種々の増粘剤を用いて作製した高電圧・高容量 Li 過剰系固溶体系正極の電池特性

○松本　太[1,2]，小瀬村 峻也[1]，井戸 功二[1]，大場　匠悟[1]，望月 康正[2]，田邉 豊和[1,2]，
金子 信悟[2,3]，鵜川 晋作[4]，イ ホジン[4]
（神奈川大工[1]，神奈川大 LIB オープンラボ[2]，神奈川大工研[3], JSR[4]）

Cell Performance of High Voltage and High Capacity Li-rich Soild-Solution Cathode Prepared with Water-Soluble Binder/Thickeners

Futoshi Matsumoto,[1,2] Shun-ya Kosemura,[1] Kouji Ido,[1] Shogo Ohba,[1] Yasumasa Mochizuki,[2] Toyokazu Tanabe,[1,2] Shingo Kaneko,[2,3] Shinsaku Ugawa,[4] Hojin Lee [4]
(Kanagawa Univ.,[1] Kanagawa Univ. LIB Inst.,[2] Kanagawa Univ. Res. Inst.,[3] JSR[4])

１．目的

リチウムイオン二次電池(LIBs)には，正・負極材料，集電体，導電助剤，電解質溶液などの様々な部材が用いられているが，その中でも利用量の少ないバインダー/増粘剤はこれまで十分な製品開発が行われておらず，開発当初のポリフッ化ビニリデン(PVdF)などが使われ続けてきた。近年，LIBs の国内での需要は著しく増加している。このような動向の中で電池容量の向上，高電流密度での使用，安全性，リサイクル性が強く要求されており，これらの要望にあったバインダー開発も重要な要素となってきている。特に，水系バインダーにおいては，環境への配慮，製造工程の簡便化などの点から，注目されている。我々のグループでは，次世代の正極材料として高電圧・高容量 Li 過剰系固溶体正極 $x\mathrm{Li_2MnO_3}$ - (1-x)Li$M\mathrm{O_2}$ (M = Ni, Co, Mn)の開発を行っているが，この正極材料が利用される条件である高電圧，高温に耐えられるバインダーの開発が必要である。これまでの研究から，増粘剤としてカルボキシメチルセルロース(CMC)の耐酸化性が低く，高温において正極材料の性能が低下する問題が見られている。本研究では，CMC に代わる増粘剤を見出すことを目的とした。

２．実験

導電助剤のアセチレンブラック(AB)と Li 過剰系固溶体正極活物質と水系バインダー(TRD202A, JSR 製)と増粘剤を用いてスラリーを作製した。これを，集電体であるアルミニウム箔に 100 μm のドクターブレードを用いて塗工し，電極を作製した。活物質:助剤:増粘剤:水系バインダー＝91:5:1:3（重量比）とした。増粘剤として CMC, メチルセルロース(MC), ヒドロキシエチルセルロース(HEC), ヒドロキシプロピルセルロース(HPC), アミロース(AMY), ポリアクリル酸(PA), オクタアセチルサッカロース(OAS)を検討した。評価は，作製した電極を正極側に，負極にリチウム箔，電解液に $\mathrm{LiPF_6}$ を溶かした EC/DMC(1:2 vol)混合溶媒を用いた電池(CR2032 型コインセル)を作製し，充放電試験(0.1 C, 2.0-4.8 V)により行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に様々な増粘剤を用いて作製した電池のサイクル特性を示す。セルロース系の増粘剤を用いた場合は放電容量が安定する傾向が見られた。そこで，25℃で安定な性能を示した HEC の 50℃での安定性を比較した(Fig.2)。HEC は CMC に比べて高温で安定な容量を示した。サイクリックボルタンメトリーより，増粘剤の酸化電位を調べた(Fig. 3)。低い電位で酸化電流が見られることが酸化されやすいことであるので，MC が高い耐電圧を有し，HEC と CMC は同程度の耐酸化性を有していた。

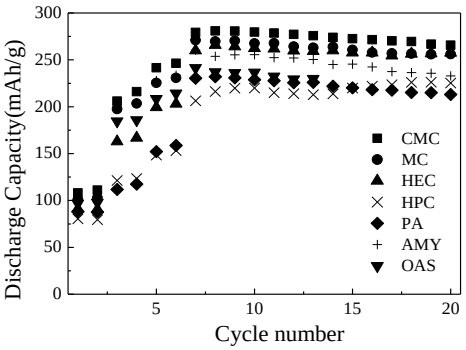


Fig.1 種々の増粘剤を用いて作製した電池の充放電試験結果 (25℃, 0.1C 充放電)

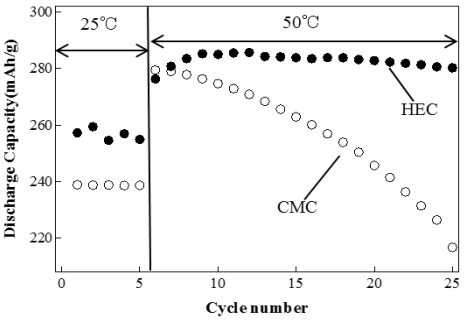


Fig.2 CMC と HEC を用いて作製した充放電試験結果の比較

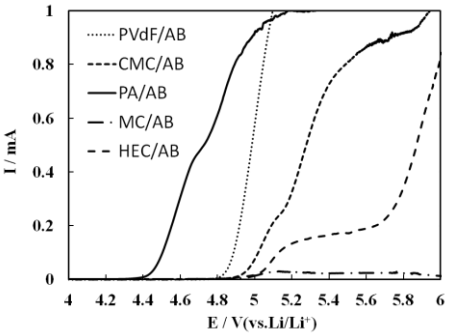


Fig.3 増粘剤/AB を電極としたボルタモグラム（耐酸化性評価，10 $\mathrm{mVs^{-1}}$）．

3I21

多孔質アルミニウム集電体を用いた正極のリチウム二次電池への応用(2)

○根本美優[1]，久保田昌明[1]，田中祐一[2]，阿部英俊[1.3]，金村聖志[3]（古河電池株式会社[1]，株式会社 UACJ[2]，首都大院都市環境[3]）

Application to lithium secondary battery of cathode used porous aluminum current collector (2).

Miyu Nemoto[1]，Masaaki Kubota[1]，Yuichi Tanaka[2]，Hidetoshi Abe[1.3]，Kiyoshi Kanamura[3]
(The Furukawa Battery Co.,Ltd.[1]，UACJ Corporation[2]，Tokyo Metropolitan University[3])

1．目的

リチウム二次電池の高エネルギー密度化に対する取り組みの一つとして，活物質の保持力，及び，厚さ方向の導電性に優れた多孔質アルミニウムを集電体に使用した厚型正極の開発を行っている．これまで正極活物質にリン酸鉄リチウムを用いた電極や電池の特性について調査し，多孔質集電体が，容量やサイクル特性の改善に非常に有効であることを報告した[(1,2)]．今回，正極活物質に，より高エネルギー密度の NCM 系材料を使用し，活物質の充填量と電池特性の関係について調査を実施した．

2．実験

NCM 系活物質，導電助剤，結着剤，増粘剤からなるスラリーを，多孔質アルミニウムであるファスポーラス®（UACJ 社製）に充填し，乾燥，プレスすることにより，同じ電極面積で，活物質充填量が異なる 3 種類（275-1000g/m^2）の多孔質集電体正極を作製した．また，比較として，同じ面積の従来アルミニウム箔集電体正極（190g/m^2）も作製した．これらの正極と，グラファイト負極を組み合わせてラミネートセルを構築し，充放電特性を評価した．活物質量から算出したセルの容量は，箔集電体正極を使用したときは(A)40mAh，多孔質集電体正極を使用したときは(B)60mAh，(C)100mAh，(D)200mAh である．

3．結果および考察

Fig.1 に多孔質集電体正極，及び，箔集電体正極を使用したセルの 0.2C 充放電曲線を示す．最も充填量の多い 200mAh の(D)セルにおいても，ほぼ設計値の容量が得られ，従来の箔集電体正極のセルと同様の充放電挙動を示した．Fig.2 に正極単位面積当たりの容量と，0.2C 放電容量に対する 1C 放電容量の割合を示す．正極単位面積の容量とレート性能は略直線関係であるが，最も充填量の多い（D）を使用した水準で，容量低下が大きくなる傾向を示した．なお，厚型正極を使用した高容量セルの場合，組み合わせる負極も厚型にする必要があるため，負極による電池性能低下の懸念がある．今回作製した電池のレート性能やサイクル性能を支配する要因として，正負極の特性や電極内および電極間のリチウムイオンや，電極内電子移動の影響が考えられ，これらについても考察する．

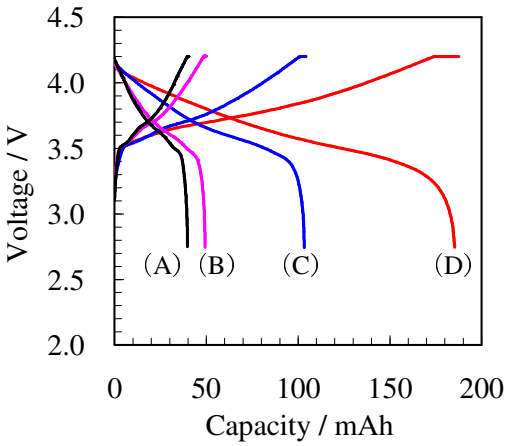


Fig.1 Charge-discharge curves of cells applied the cathode with porous aluminum (B, C, and D), and aluminum foil (A) as a cathode current collector
(A) 40mAh，(B) 60mAh，(C) 100mAh，(D) 200mAh

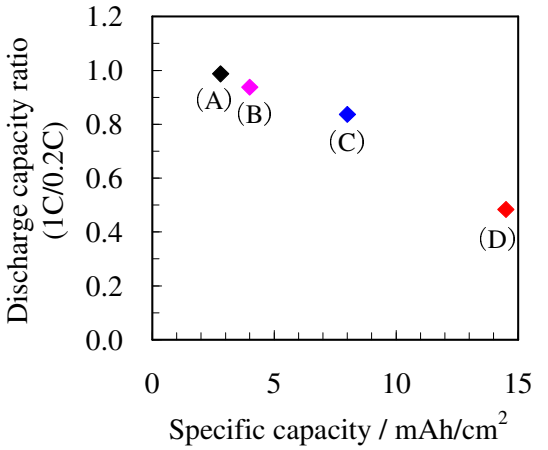


Fig.2 Relationship between specific capacity and discharge capacity ratio (1C/0.2C)
(A) 40mAh，(B) 60mAh，(C) 100mAh，(D) 200mAh

(1) 久保田ら，2014 年電気化学秋季大会講演要旨集，2P18
(2) 阿部ら，　第 55 回電池討論会　講演要旨集，3C23（2014）

3I22

超微細セルロース繊維製セパレータの各種リチウムイオン電池特性 (2)

ニッポン高度紙工業（株），産総研　関西センター*）〇福永了一，上田昌彦，川口恵子*，森村亘*，
齋藤唯理亜*，境哲男*

Characterization of ultrafine cellulose fiber separators for lithium secondary batteries
Ryoichi Fukunaga, Masahiko Ueta, Keiko Kawaguchi*, Wataru Morimura*, Yuria Saito*, Tetsuo Sakai
Nippon Kodoshi Corporation 648, Hirooka- kami, Haruno-Cho, Kochi City, Kochi, 781-0395, Japan
*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Kansai 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

１．目的

電気自動車やエネルギーストレージシステムの普及に伴い、リチウムイオン電池は大容量化している。その中でセパレータ材料は、現在ポリオレフィン微多孔フィルムが主流である。一方、電解液の保液性を向上させるためナノレベルサイズの繊維径を持つ不織布セパレータの研究開発が進んでいる中で我々はセルロース系不織布（紙）を用いたリチウム二次電池用セパレータ(商品名:Cellulion^{TM})の研究開発を進めている。[1~3] 紙セパレータは廉価で液保持性が高い利点を持つが、リチウムイオン電池用としては、空孔サイズ、膜強度など改良を図るべき課題は多い。本研究ではセルロースセパレータの高密度化を図ることにより膜の基本特性と電池特性の向上を図った結果を報告する。

２．実験

Cellulion^{TM} は再生セルロース繊維を成分とする原料を用い、超微細化工程を含む湿式抄紙法で密度の異なる数種の膜を製造した。基礎物性として孔径分布、液浸潤性、空隙率等を測定した。また磁場勾配 NMR 法を用いてリチウムイオンの拡散係数（D_{Li}）を測定した。常温の電池特性評価には（正極:3 元系、負極:グラファイト、電解液:1M $LiPF_6$ / EC : DEC(1 : 1v/v)）ラミネート単層セル、-30℃の低温特性はチタン酸リチウムを用いたコインセルを作製して充放電測定を行った。各特性はポリオレフィン系微多孔膜のものと比較した。

３．結果および考察

Fig.1 に示すように Cellulion^{TM} はサブミクロン以下の超微細繊維を中心に構成された緻密な構造を有する。高密度化することにより主体繊維は部分的につぶれた構造となっている。また細孔分布（Fig.2）を比較すると、Cellulion^{TM} を 0.4 g / cm^3 から 0.60g / cm^3 まで高密度化することにより平均孔径は微細化するがシャープな孔径分布幅は保たれ、膜の均質性は高いと言える。

電解液を浸潤させた密度違いの膜の空隙率に対するイオン導電率 (ů) と D_{Li} 結果を Fig.3 に示す。膜密度増大（=空隙率減少）とともに ů は減少し、一方 D_{Li} は増大した。σ の減少は保持電解液量減少によるキャリアイオン濃度の減少に相関するものと予想される。D_{Li} の増大は、膜の高密度化においてもイオン移動経路の曲路性が増大していないことを示唆している。Cellulion^{TM} を組み込んだリチウムイオン電池の低温や高温での条件を変えたサイクル結果については当日報告する。

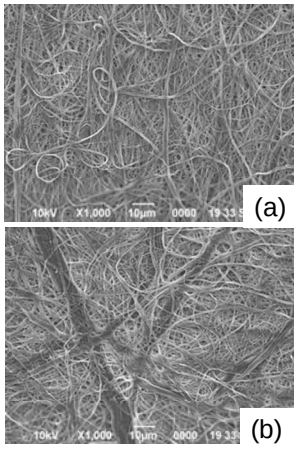


Fig.1 SEM images of the separators.
(a) Cellulion^{TM} 0.40g / cm^3
(b) Cellulion^{TM} 0.60g / cm^3

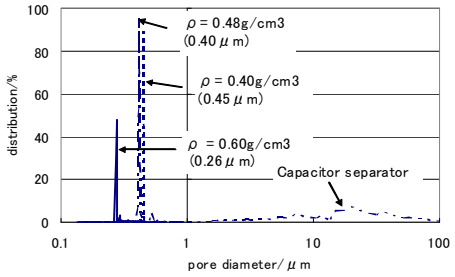


Fig.2 Pore distribution

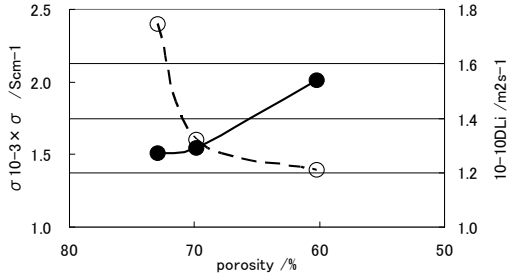


Fig.3 Ionic conductivity (σ ; ○) and ^{7}Li diffusion coeffeicient (D_{Li}; ●)

(1) 福永他、第 54 回電池討論会講演要旨集（2013）1B17
(2) 福永他、電気化学会第 81 回大会講演要旨集（2014）3R05
(3) 福永他、第 55 回電池討論会講演要旨集（2014）2A05

3I23

高作動電圧水系リチウムイオン電池構築に向けた有機スルホン酸塩を用いた電解液特性

○島田駿生，宮崎晃平，福塚友和，安部武志　（京大院工）

Properties of organic sulfonate-based electrolytes for developing aqueous lithium ion batteries with high operating voltage

Toshiki Shimada, Kohei Miyazaki, Tomokazu Fukutsuka and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

近年、二次電池の使用される範囲は非常に多岐にわたっており、その中でもリチウムイオン電池は高容量、高作動電圧を有する二次電池として、小型電子機器や車載用途等で幅広く用いられている。一方で、リチウムイオン電池には電解液として可燃性である有機電解液が用いられており、大型の二次電池を構築する際には安全性の面での問題が考えられる。そこで、電解液として有機電解液の代わりに、不燃性である水溶液を用いた水系二次電池の構築が考えられる。

水系二次電池は、電解液が不燃性の水溶液であるために危険性が少ない等、有機電解液に対して多くの利点がある。一方で、水溶液を電解液として使用しているため、作動電圧が水の電位窓により制限されることで、エネルギー密度が低くなるといった問題点が挙げられる。この問題を解決するために、水溶液の電位窓を広げることを考えた。

そこで本研究では、高い電位でイオンの挿入脱離反応が進行することが知られている $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LNMO)[1]について薄膜電極を作製し有機スルホン酸塩を含む水系電解液を用いて電気化学特性を調べた。

２．実験

広い電位窓を持つことが予想される水系電解液として有機スルホン酸塩を飽和させた電解液を用い、ゾルーゲル法を用いて作製した LNMO 薄膜電極についてサイクリックボルタンメトリー測定（CV 測定）を行った。有機スルホン酸塩としては、1,3-プロパンジスルホン酸二ナトリウム（東ソー有機化学（株）製）(PDSS)を用いた。LNMO 薄膜電極の作製法としては、酢酸水溶液に酢酸リチウム、酢酸ニッケル(II)四水和物、酢酸マンガン(II)四水和物を溶解させ、得られた溶液にポリビニルピロリドンを増粘剤として溶解させたメタノールを加えたものを前駆体ゾルとして用い、白金基板上にスピンコートした。これを大気中 700 ºC で 3 時間焼成し薄膜を得た。

３．結果および考察

作製した LNMO 薄膜電極を用いて CV 測定をおこなった結果を Fig. 1 に示す。電解液として硝酸リチウム水溶液を用いて測定を行った Fig. 1(a)では LNMO のリチウムイオン挿入脱離反応に起因するピークは確認できず、測定後に電極活物質が溶出し、白金が露出していることが確認できた。これは、水の分解による酸素発生に伴う水素イオン濃度の増加によって LNMO が溶出したと考えられる。一方で、pH7 リン酸リチウム緩衝液に PDSS を飽和させたものを電解液として使用した Fig. 1(b) では 1.50 V、1.53 V に酸化ピークが、1.48 V、1.45 V に還元ピークが確認でき、これは LNMO でのリチウムイオンの挿入脱離反応に由来するものであると確認できた。また、2 サイクル目以降にも可逆的な酸化還元ピークが確認でき、10 サイクル目でも酸化還元ピークが維持されたことが確認でき、測定後の電極活物質溶出による白金の露出もみられなかった。これは、PDSS により酸素発生が抑制されたことによるものであると考えられる。

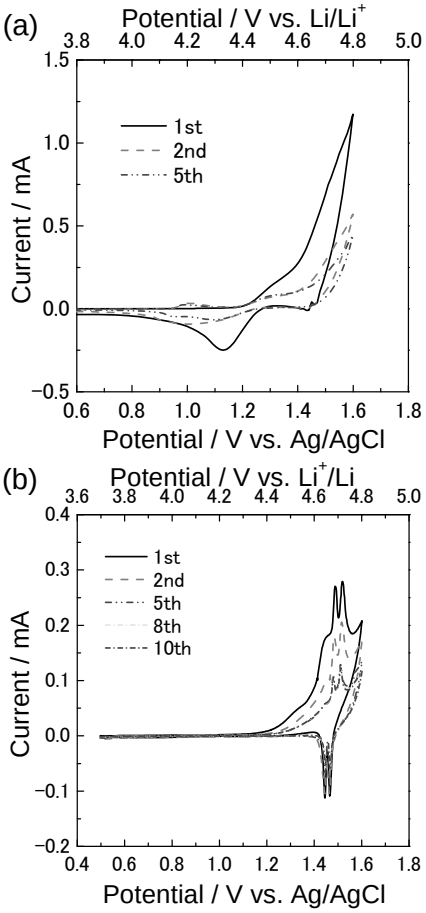


Figure 1. Cyclic voltammograms of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ thin-film electrode (a) in 0.5 mol dm^{-3} $LiNO_3$ aq, (b) in 0.25 mol dm^{-3} Li-PO_4 buffer + sat PDSS aq. The scan rate was set at 1 mV s^{-1}.

[1] K. Kanamura et al., *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A339.

3I24

“LIB の高速スラリー化を実現する紛体吸引連続分散装置“ジェットペースタ”

（日本スピンドル製造株式会社[1]，（独）産業技術総合研究所[2]）○ 浅見 圭一[1]，橘田 直正[1]，
坂本 太地[2]，向井 孝志[2]，池内 勇太[2]，境 哲男[2]，柳田 昌宏[2]

Powder Absorbing & Dispersing Device "JET PASTER"

K. Asami[1], N. Kitta[1], T. Sakamoto[2], T. Mukai[2], Y. Ikeuchi[2], T. Sakai[2], M.Yanagida[2]

１．目的

リチウムイオン電池に使用されるスラリー作製工程は電池性能を左右する非常に重要な工程である[1) 2)]。近年、環境問題や電池の高出力化、長寿命化、低コスト化等を図るべく、各種の水系スラリーの開発が進められている。ただ、現状装置による水系スラリー化については次のような問題点がある。

1. 使用する増粘剤、バインダーの溶解に長時間かかる
2. 分散工程が複雑でかつ熟練技術が必要とされる
3. 工程が長く猥雑である
4. 高いシェアをかけると電極材料の微粉化や微小気泡の巻き込み

などの課題があり、スラリー製造装置の改善が急務であった。本研究では、減圧状態でマイルド且つ均一に混合することができるミキサー（ジェットペースタ、日本スピンドル製；以下 JPS と略す）を開発し[3, 4)]、これを用いて、LiFePO4 正極及びハードカーボン負極に用いられる各スラリーの製造条件を検討した。

２．実験

スラリーの分散は、正極では、$LiFePO_4$、VGCF、KB およびバインダーとしてアクリル酸樹脂などの正極材料を、負極では、ハードカーボン、VGCF、AB およびアクリル酸樹脂などの負極材料を、それぞれドライブレンドした混合体を JPS の吸引機構により一括供給し、回転数および分散時間等を変更して各々スラリーを調製した。(Fig.1)。電極は、作製したスラリーを集電基材上に塗工することにより得た。電池は、試験極と対極に金属リチウム箔を用い、電解液として 1 mol/L の $LiPF_6$／EC:DEC (= 50:50 vol%, VC 1wt.%添加) を用いた試験セルを作製した。

３．結果および考察

JPS の内部圧力は、装置の周速（回転数）が高くなるにつれて低くなり、10 m/s（2400 rpm）を超えると負圧になった。正極及び負極のスラリーは、−0.02 MPa 以下の負圧状態において作製された。このスラリーを用いた電極は、空隙が少なく、緻密な塗布層が形成されたことから、電極材料の分散性が改善されたものと考えられる。この電極を用いて作製した試験セルは良好な出力特性が得られた。Fig.1 に、各混練条件における $LiFePO_4$ 正極（1.2 mAh/cm^2）の平均電圧と放電レートの関係（I-V 特性）を示す。回転数が 10m/s(2400rpm)以上になると良好な結果を示す。Fig.2 に、周速 10, 20, 30 m/s で作製したハードカーボン負極（2.1 mAh/cm^2）の放電特性を示す。周速 10 m/s では、20 ~30 m/s の場合と比べると分極が大きく、スラリーの混合が不十分だったと考えられる。高レート放電特性では、20 m/s と 30 m/s の電極に大きな差は見られなかった。

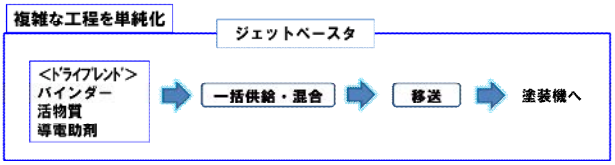


Fig.1 ｼﾞｪｯﾄﾍﾟｰｽﾀによるｽﾗﾘｰ作製工程

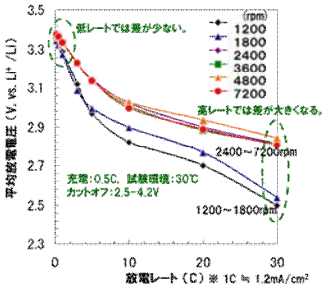


Fig.2 $LiFePO_4$ 電極の I-V 特性

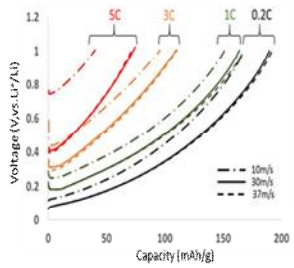


Fig.3 放電曲線：ﾊｰﾄﾞｶｰﾎﾞﾝ／Li ｾﾙ at 30℃

参考文献

1) 境哲男監修，“粉体技術と次世代電池開発”，シーエムシー出版（2011）．
2) 向井，池内，中谷，境，第 52 回電池討論会講演要旨集，2B19（2011）．
3) 浅見，橘田，濱田，坂本，向井，池内，境，第 54 回電池討論会講演要旨集，2C26（2013）．
4) 浅見圭一，日本スピンドル技報，**52**，pp. 22-26（2012）．

3I25

メカニカル分散による水系 CNT 含有スラリーの作製と電極評価

○平田一弘[1]，石坂拓也[1]，井藤友恵[1]，今井直子[1]，中條晃伸[1]，大西慶一郎[2]，浅見圭一[2]
（住友重機械工業株式会社[1]，日本スピンドル製造株式会社[2]）

Development of aqueous slurry including CNT by Mechanical Dispersion

Kazuhiro Hirata[1], Takuya Ishizaka[1], Tomoe Ito[1], Naoko Imai[1], Terunobu Nakajyo[1],
Keiichiro Oonishi[2], Keiichi Asami[2]
(Sumitomo Heavy Industries,Ltd.[1], Nihon Spindle Manufacturing Co.,Ltd [2])

１．目的

電池の高出力化に向けた内部抵抗低減のため、導電助剤としてカーボン系材料でも特に導電性に優れアスペクト比の高い CNT の利用が試みられているが、水系溶媒では分散が困難であることが知られている。凝集防止策として CNT の表面処理や分散剤が使用されているが、電気化学的な性能低下が懸念され、メカニカルに水系 CNT スラリーを作製したいという要望がある。

本研究では、減圧状態でソフトかつ均一に混合することができる連続式キャビテーション型ミキサー（ジェットペースタ、日本スピンドル製；以下 JPSS）を適用し、メカニカルな方法で水系 CNT 含有スラリーを作製し電極評価を行った。

Fig.1 JPSS

２．実験

スラリーの分散は、Fig.1 に示す JPSS を用いて作製した。本装置は、電池材料と溶媒を負圧吸引して分散混合することができることが特徴であり、分散混合したスラリーを循環する再循環機構を備えている。また、比較のため一般的なプラネタリーミキサーでもスラリーを作製した。

スラリーの活物質には LFP（正極）あるいは黒鉛（負極）、導電助剤には CNT あるいはアセチレンブラック（AB）、増粘剤にはカルボキシメチルセルロース（CMC）、結着剤にはアクリル系水系バインダーを用いた。

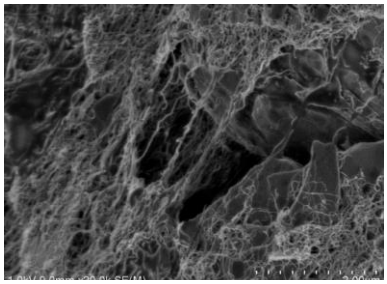


Fig.2 SEM images (using JPSS)

JPSS によるスラリー作製では、はじめに CMC と水を循環分散させ CMC 水溶液を作製した。次に CMC 水溶液に各導電助剤を添加し、再び 1 分間循環分散させ導電助剤分散液を作製した。導電助剤分散液をタンク内で活物質となじませた後、JPSS の回転数や分散時間を調整し、分散条件の異なる CNT 含有スラリーを作製した。最後にバインダーを加え、1 分間分散させ、LIB 用水系 CNT 含有スラリーを作製した。一連の工程に要した時間は、およそ 20 分程度であった。

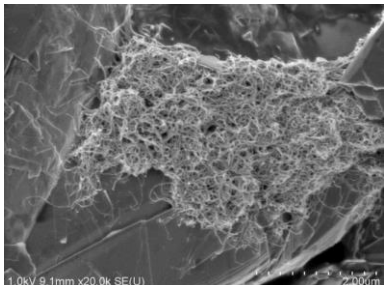


Fig.3 SEM images
(Using Planetary mixer)

プラネタリーミキサーによるスラリーは、予め汎用撹拌機により作製した CMC 水溶液に導電助剤を加え、10 分間分散させた。次に活物質を加え 10 分間分散させて CNT 含有スラリーを作製した。最後にバインダーを加え、10 分間分散させ、LIB 用水系 CNT 含有スラリーを作製した。

作製したスラリーを、アルミ箔（正極）または銅箔（負極）に塗工、乾燥することにより試験電極を作製した。対極として金属リチウム箔を用い、電解液として 1mol/L　LiPF6/EC:DMC(50:50vol%)を用いた 3cm 角の小型試験セルを作製した。

３．結果および考察

JPSS とプラネタリーミキサーで作製した電極の一例として、CNT の比率を 5vol%で作製した負極の SEM 像を示す(4800rpm 5 分循環分散)。JPSS で作製した電極(Fig.2)では、CNT が解砕され、活物質表面を被うようにカーボンネットワークが構成されていることが確認された。一方、プラネタリーミキサーで作製した電極(Fig.3)では、CNT の凝集体が散見され、活物質表面が露呈していた。JPSS を用いたことで、水系スラリーであっても CNT を均一分散できることが確認できた。さらに、JPSS の運転条件と電気特性を評価し、30C でも放電可能な正極電極の作製に成功した。CNT の分散メカニズムについても検討中である。

参考文献

1) 浅見圭一「ジェットペースタの基本特性」，日本スピンドル技報，No.52.P,22-26(2012)
2) 中條，井藤，石坂，勝田，「先端電池電極評価技術」，住友重機械技報，No180.Dec.2012.p.21-24(2012)
3) 石坂,井藤,今井,中條,大西,浅見,第 55 回電池討論会講演要旨集,2A04(2014)

Ｊ　会　場

第　１　日

1J05-1J35

1J05

ペルフルオロアルキル基を有する低分子有機ゲル化剤を用いたリチウムイオン二次電池用の新規ゲル電解質の特性

○大橋 亜沙美[1,2]，石井 義行[1]，築山 那月[2]，森田 由紀[2]，岡本 浩明[2]（旭化成（株）[1]，山口大学[2]）

Properties of the novel gel electrolyte for lithium-ion secondary battery using a low-molecular-weight organic gelator having a perfluoroalkyl group

Asami Ohashi,[1,2] Yoshiyuki Ishii,[1] Natsuki Tsukiyama,[2] Yuki Morita,[2] and Hiroaki Okamoto[2] (Asahi Kasei Corp.,[1] Yamaguchi Univ.[2])

１．目的

近年用途が拡大しているリチウムイオン二次電池(LiB)には電池特性，信頼性，安全性のより高いレベルでの満足が要請されている。そこで，本研究では，新規な低分子有機ゲル化剤を設計し，それを用いた LiB 用電解液（ゲル電解質）の検討を行った。本ゲル電解質で，電池特性を保持しつつ，安全性を付与することを目指した。

２．実験

電解液は EC:EMC=1:2(体積比)に対して 1M の $LiPF_6$ を溶解させたものを母液とし，ゲル化剤は Fig.1 に示すものを合成して用いた。ゲル電解質としては母液に対してゲル化剤を 3wt%混合して調製したものを使用した。このゲル電解質のゾル- ゲル相転移温度は約 70℃である。電解液性能としてはイオン伝導性の評価を，電池性能としては充電上限電圧を 4.2V とした出力特性とサイクル特性の評価を行った。安全性試験として電解液の燃焼試験と LiB の過充電試験を行った。燃焼試験はガラスろ紙に電解液を含浸させ,UL94HB 水平試験に準拠した試験法を行った。過充電試験としては，パウチセルを 1C で SOC=150%まで充電して負極上へ Li を析出させ，その形態を光学顕微鏡にて観察する方法で行った。

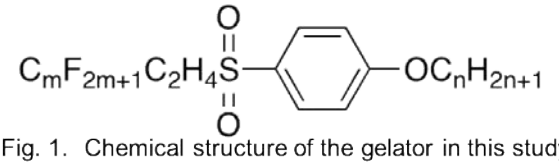


Fig. 1. Chemical structure of the gelator in this study.

３．結果および考察

a)ゲル電解質のイオン伝導度: ゲル電解質は母液と同等のイオン伝導度を示した。それは，-20℃から 70℃の範囲で測定した Li^+及びアニオンの拡散係数が母液とゲル電解質とでほぼ同程度であったことに対応する。ゲル化剤の添加量が母液に対して極少量であるため，母液の有するイオン伝導性を阻害することがほとんどなく,母液とほぼ同じ性能を示したものと考える。

b)ゲル電解質電池の出力特性，サイクル特性： ゲル電解質電池は母液を用いた電池と同等の電池特性を示した。出力は低レートから高レートまで母液とほぼ同じであった。サイクル特性として,コインセルで行った 25℃での放電容量維持率の推移を Fig.2 に示す。この結果から，充放電でゲル化剤やゲル電解質に由来する劣化は生じないことがわかった。それは，本ゲル化剤には活性水素や反応性官能基が含まれず，充放電中にゲル化剤が分解したり不要な副反応が生じたりすることがないためであると考える。

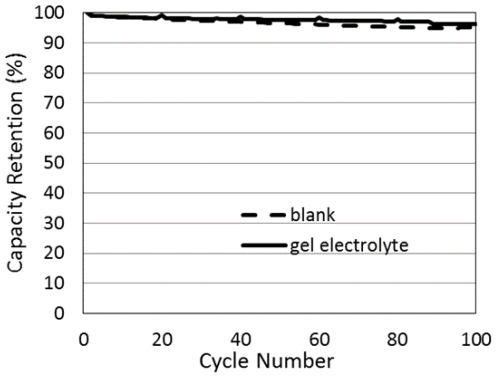


Fig. 2. Discharge capacity retention of the gel electrolyte.

c)ゲル電解質の燃焼試験： ゲル電解質を含浸させたろ紙に接炎するとサンプルは燃焼し，ゲル化することだけで難燃化することはできなかった。しかし，燃焼時の炎の大きさは小さくなり，炎が燃え広がるのにかかる時間を遅らせる，燃焼遅延効果が認められた。

d)電池の過充電試験: 過充電状態のセルはゲル化の有無に関わらず,負極上への Li の堆積が確認された。しかし，ゲル化させていない電解液を用いた電池では Li の堆積状態が針状であったのに対して，ゲル電解質を用いた電池では Li の堆積状態が平滑であった。針状に成長したデンドライトは電池の短絡の要因になるが,平滑に成長したものではその可能性が低下する。顕微鏡写真からの判断では堆積した Li の表面積がゲル電解質では 1/10～1/100 になっており，その分安全性が向上しているものと期待できる。

1J06

優れた高温サイクル安定性を有する LiFSI 塩を用いた低 EC 組成電解液

○中田圭亮，内田悟史，山縣雅紀，石川正司（関西大化学生命工）

LiFSI-based organic electrolyte with low EC content realizing excellent cycle performance at high temperature

Keisuke Nakata, Satoshi Uchida, Masaki Yamagata and Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

１．目的

現在，自動車用途に Li-ion 電池が搭載された HEV, EV が市場に出回っている．今後，市場拡大のためには，Li-ion 電池の出力やサイクル安定性を向上させることが必須である．我々はこの問題に対して，lithiumbis(fluorosulfonyl)imide(LiFSI)塩を用いた低 EC 組成電解液を適用することで，高速充放電特性が大幅に向上することを見出した [1]．さらに，その電解液は室温だけでなく，従来の電解液では性能劣化が懸念される 60°C においても，サイクル安定性が大幅に向上することを示した [2]．このサイクル安定性の向上に関して様々な解析を試みたところ，塩の耐熱性に加え他の要因も影響していることが分かった．そこで，本発表ではこの解析結果の詳細を報告する．

２．実験

$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC), Acetylene Black (AB), PVdF を質量比 85:8:7 で, NMP 中で混合した電極スラリーを，Al 箔に塗布して乾燥させたものを評価用正極，surface modified graphite (SMG) , AB, CMC, SBR を質量比 95:3:1:1 で，水中で混合した電極スラリーを，銅箔上に塗布したものを評価用負極とした．セパレータに polyethylene 系多孔膜を用い，電解液には 1M の LiFSI を EC:DMC (10:90 v/v) に溶解させたもの (1M LiFSI/EC:DMC=10:90) を用いて評価セルを構築した．比較電解液に 1M $LiPF_6$/EC:DMC=50:50 および 1M LiFSI/EC:DMC=50:50 を用いた. SMG /NMC フルセルにおいて, 3.0 –4.2 V の電圧範囲, 60°C の温度条件でサイクル試験を行い，塩の種類や溶媒組成違いによる影響を調査した．さらに，各電解液の高温安定性を調査するために，セルを構築後に 60°C で 1 日放置し，その後 25°C でサイクル試験を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 にセル構築後に 60°C で 1 日放置し，その後に行ったサイクル試験の初回サイクルの充放電曲線を示す．塩に $LiPF_6$ を用いている 1M $LiPF_6$/EC:DMC=50:50 は充電時に分解反応に起因すると思われるプラトーが確認された．一方で，塩に LiFSI を用いている LiFSI/EC:DMC=10:90, LiFSI/EC:DMC=50:50 はともに，一般的な SMG/NMC フルセルと同じ挙動を示した．以上のことから，塩の分解しやすさに違いがあり、60°C サイクル安定性の違いは，塩の安定性による違いに起因していることが示唆される．

Fig. 2 に 60°C でサイクルを行った際の SMG/NMC フルセルの放電容量を示す．従来電解液である 1M $LiPF_6$/EC:DMC=50:50 から塩を LiFSI に変えることで，高温サイクル安定性が向上した．これは Fig. 1 からもわかるように，塩の安定性の違いに起因していることが示唆される LiFSI/EC:DMC=10:90 はさらなる安定性の向上を示した．これは，塩の安定性の違いだけでなく，溶媒組成比による SEI 成分の違いに起因しているのではないかと考えられる．

本研究は，60°C におけるサイクル試験の他に，XPS 等による解析も行ったので，当日はその結果についても報告する．

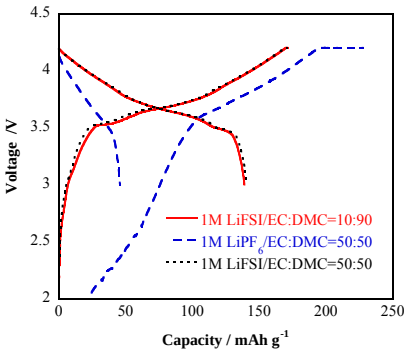


Fig. 1 First charge-discharge carves of SMG/NMC full cells containing various electrolytes at 25°C. This investigation was performed with the cells stored at 60°C for one day after assembled.

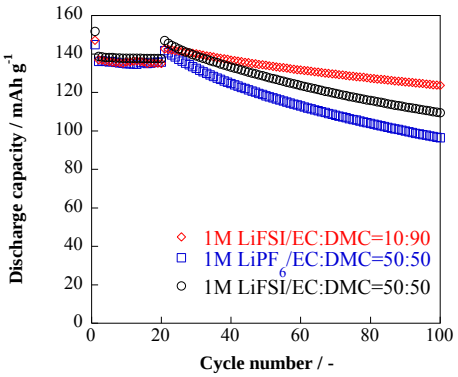


Fig. 2 Cycle performance of SMG/NMC full cells containing various electrolytes at 25°C (1-20 cycles) and 60°C (21-100 cycles) .

(1) 内田悟史他，第 55 回電池討論会要旨集, 2E01, p.378 (2014)
(2) 中田圭亮他，電気化学会第 81 回大会要旨集, 3Q27, p.360 (2014)

1J07

リチウムイオン二次電池における
$LiPF_6$ 有機系電解液に対する補助電解質 LiTFSI の添加効果

○清水翔，秋草順（三菱マテリアル（株））

Effect of the addition of auxiliary electrolyte LiTFSI for $LiPF_6$-based organic electrolyte at LiB

Sho Shimizu and Jun Akikusa (Mitsubishi Materials Corporation)

１．目的

有機フッ素材料$LiN(SO_2CF_3)_2$（以下、LiTFSI）はリチウムイオン解離度が高く、且つ熱化学的にもきわめて安定であるため、熱的安定性に乏しい$LiPF_6$の代替化合物として有望である。しかし、リチウムイオン二次電池（LiB）へ添加した場合の効果が明らかになっておらず、本研究においてさまざまな角度から検証を実施した。今回、$LiPF_6$を主電解質とした有機電解液にLiTFSIを補助電解質として添加した結果、電池特性を向上させることが確認できたので報告する。

２．実験

1M $LiPF_6$ (EC/DEC=1/1) 、または 1M $LiPF_6$ (EC/ EMC/DMC=1/1/1) に、乾燥させた LiTFSI 粉末（三菱マテリアル電子化成社製、商品名 EF-N115）を数パーセント添加し、撹拌、溶解したものを電解液とした。

正極は $LiCoO_2$：AB：PVdF＝98：2：2 の比率で混合したスラリーをアルミ箔上に塗布して作製した。負極は黒鉛：AB：CMC：SBR を 97：1：1：1 の比率で混合したスラリーを銅箔上に塗布して作製した。セパレータには PP/PE 製セパレータを使用し評価用の 2 極式ラミネートセルを作製し、3.0-4.2V vs. graphite の電圧範囲で室温および低温で電池特性を評価した。

また、充放電試験後のセルをアルゴン雰囲気中のグローブボックスで解体し、大気非暴露の状態で負極表面をオージェ電子分光装置(AES)で測定した。

３．結果および考察

Fig.1 に LiTFSI を質量比で 2%、4%、6%添加した電解液と無添加の電解液を使用したセルの 25℃における充放電サイクル試験時のクーロン効率を示す。LiTFSI を添加することで、LiTFSI 無添加に比べ、サイクル中で明らかに高いクーロン効率が得られ、且つ、放電容量の減少が抑制できることが判明した。また、サイクル試験後のセルを解体し負極表面を AES 分析した結果、LiTFSI 添加の有無に由来すると考えられる表面状態の差異が確認できた。このことから、LiTFSI を添加した電解液によるクーロン効率の上昇は、負極表面に形成された SEI の状態に起因すると考えられる。

Fig.2 に LiTFSI を 4%添加した電解液、または LiTFSI 無添加の電解液を使用したセルの-20℃，-10℃，0℃，25℃での放電容量を示す。温度低下に伴い放電容量は減少するが、LiTFSI を添加することで、低温域において、高い放電容量が得られた。

発表では、粘度等の電解液の物性やセルを高温で保持した場合の変化についても報告する。

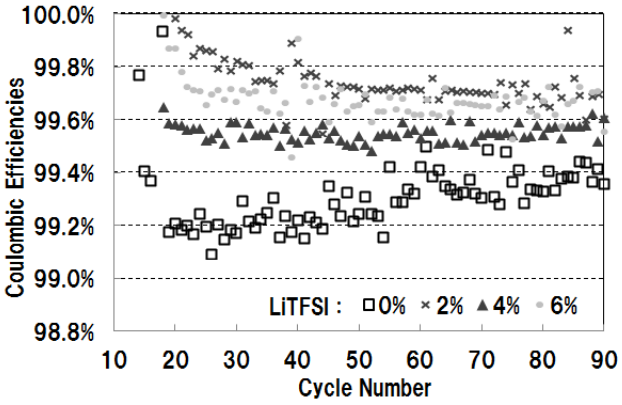


Fig.1 Coulombic efficiencies of a LCO/graphite cell, contained 1M-$LiPF_6$ in EC/EMC/DMC electrolyte at different LiTFSI concentrations at 25 ℃.

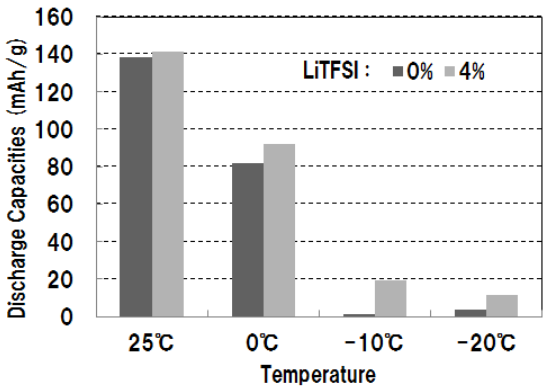


Fig.2 Discharge capacities of the LCO cathode at low temperatures with or without LiTFSI in the 1M-$LiPF_6$ EC/DEC electrolyte.

1J08

含フッ素エーテルを主溶媒とした新規高安全型電解液とその特性評価

○遠田豊和，杉本美佳，室谷英介，小野崎祐，巨勢丈裕（旭硝子株式会社）

Electrochemical properties of new concept electrolyte contained fluorinated ether as main solvent

T. Enta, M. Sugimoto, E. Murotani, Y. Onozaki, T. Kose (Asahi Glass Co.,Ltd.)

１．目的

リチウムイオン二次電池の高容量化に伴い、安全性のさらなる向上が必要とされている。しかし現行のカーボネートを主溶媒とした電解液は可燃性であり、また電極との反応性も高いため発火の恐れがある。そこで、可燃性が無く、電極との反応性も低い含フッ素エーテルを主溶媒とした電解液の電池特性と安全性に関する検討を行った。

２．実験

正極活物質として $LiCoO_2$ または $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$ を選択し、負極活物質として黒鉛系活物質を用い、電極を作成した。熱安定性評価として、充電状態の上記電極を洗浄・乾燥後φ5㎜に打ち抜き、電解液2μLと共に耐圧 DSC パンに密封、昇温速度 5 ℃/分で 350℃まで加熱し DSC 測定を行った。電解液は電解質として $LiPF_6$、主溶媒として含フッ素エーテル化合物、副溶媒として理論上 4 配位となる量の溶媒を用いた。

また、副溶媒として環状エステル化合物、カーボネート化合物をそれぞれ所定の量混合した電解液について、伝導度及びクリーブランド開放法による引火点を測定した。

更に前記電極、電解液及び比較電解液として 1M $LiPF_6$ in EC/DEC(3/7)+2%FEC、セパレーターとして多孔質ポリプロピレンを用い 2032 型コインセルを作成し、充放電レート 1C、充電電圧 4.35～4.45V における充放電特性を評価した。

３．結果および考察

まず、含フッ素エーテルにリチウム塩を溶解させるために用いる副溶媒のスクリーニングを DSC 評価により行った。副溶媒として環状エステルを用いると、カーボネート系電解液に比べ極めて良好な発熱挙動を示すことが見出された(Fig.1)。更に上記電解液中の含フッ素エーテルの比率が一定量以上になると負極における発熱挙動も大きく向上されることが分かった。このことは各電解液に対する SEI 被膜の溶解性の違いに関係があると思われる。

また、含フッ素エーテルを主溶媒として用いた本電解液はカーボネート系電解液に比べ伝導度、粘度、表面張力、引火点、低温安定性いずれにおいても優れた値を示した。これらは含フッ素エーテルの不燃性、低粘度などの特徴による結果と考えられ、電池特性においても優れた結果を与えることが期待される。

実際に電池を作成し特性評価を行ったところ、正極活物質に $LiCoO_2$ または $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$ を用いたいずれの場合においてもカーボネート系電解液よりも優れた充放電サイクル特性を示した(Fig.2)。また、正極活物質に $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$ を用いた場合では、出力特性の向上も認められた。この理由としては負極で形成された SEI 被膜が含フッ素エーテルの低い溶解性により長期間安定に存在できたことや、SEI 被膜の成長に必要なカーボネート系化合物が、カーボネート系電解液に比べ少なく、被膜の成長が起こりにくい状態であったことが考えられる。当日は本電解液を用いたより詳細な結果について発表する。

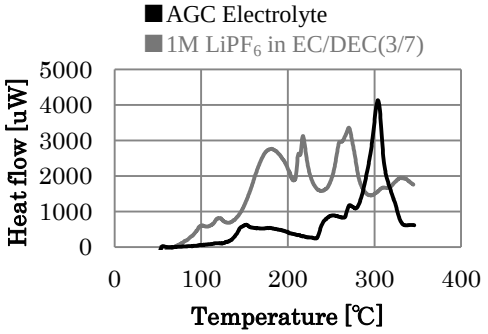


Fig.1 DSC profile of charged electrode with each electrolyte.

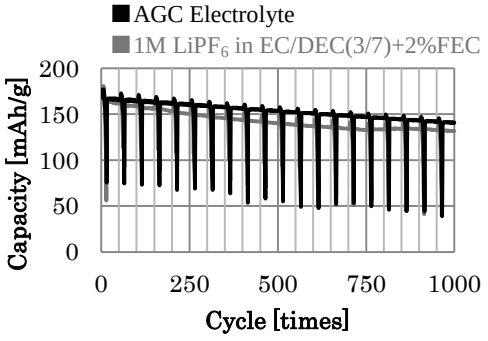


Fig.2 Discharge capacity of $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$ / Graphite cells.

1J09

グラファイト負極/高濃度有機電解液界面における脱溶媒和メカニズム 1：溶媒活量の影響

○多々良涼一，文喜俊，平井亜弥佳，吉田和生，上野和英，獨古薫，渡邉正義（横浜国大）

Mechanism of Li^+ Desolvation at the Interface of Graphite Electrode and Highly Concentrated Non-aqueous Electrolytes, part 1: Activity of Free Solvent

Ryoichi Tatara, Heejoon Moon, Ayaka Hirai, Kazuki Yoshida, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe (Yokohama Nat. Univ.)

１．目的

リチウムイオンのグラファイト負極への可逆な挿入・脱離反応には、エチレンカーボネート(EC)に代表される、負極表面に安定な被膜(SEI)を形成する溶媒・添加剤の使用が必須とされてきた。しかしながら近年、リチウム塩濃厚電解液中において、エーテル系をはじめとした安定な SEI 形成能を有さない溶媒を用いているにも関わらず、可逆な挿入・脱離反応を確認した報告が相次いでいる [1]。当研究室でも濃厚電解液の一種であり、オリゴエーテル類(ex. Triglyme; G3)とリチウム塩との 1:1 混合物(ex. $[Li(G3)_1][TFSA]$)である溶媒和イオン液体 [2] 中において、グラファイト負極の可逆な充放電反応を確認している [3]。このような超濃厚電解液中においては、すべての溶媒分子がリチウムイオンへ配位し、フリーな溶媒の活量が極めて低くなっていることが特徴のひとつとして挙げられる。本発表ではリチウムイオンの脱溶媒和過程に系中のフリーな溶媒活量が与える影響を熱力学的に考察し、超濃厚系における反応特異性に迫った。

２．実験

グラファイト:アセチレンブラック:PVdF = 90:3:7 の重量比で電極を作製し、カットオフ電圧 0.001-2.0 V、18.6 mA g^{-1}(1/20C)、60 ºC にて [Graphite|G3-Li[TFSA] mixture|Li]セルの充放電試験を行った。また、各濃度の電解液中にリチウム金属を浸漬し、0.974 mol dm^{-3} Li[TFSA]/G3 溶液中のリチウム金属を参照極として 60 ºC において電位差測定を行った。

３．結果および考察

各濃度における G3-Li[TFSA]混合物中での定電流充放電試験結果(1st cycle)を **Fig. 1** に示す。前述の他の溶媒系における結果と同様に、低濃度では溶媒共挿入と考えられる不可逆容量が見られる一方、高濃度(1:1 混合物、3.00 mol dm^{-3})では 330 mAh g^{-1} 以上の可逆容量が得られ、可逆な挿入脱離反応の進行が示唆された。また、**Fig. 2** にリチウム金属電極を用いて測定した各濃度の溶液中における Li/Li^+電位差測定結果を示す。電極電位は低濃度領域では塩濃度の対数に正比例する一方、高濃度領域では急上昇する挙動を示した。リチウム極の電極反応と Nernst 式は古典的には

$$Li^+ + e^- \rightleftarrows Li \qquad E_{Li} = E^0_{Li} + \frac{2.303RT}{F}\log a_{Li^+}$$

と考えられてきたが、上式では高濃度での発散挙動を説明できない。そこで、溶媒の脱溶媒和過程まで考慮すると

$$[Li(G3)_1]^+ + e^- \rightleftarrows Li + G3_{free} \qquad E_{Li} = E^0_{Li} + \frac{2.303RT}{F}\log \frac{a_{[Li(G3)_1]^+}}{a_{G3\,free}}$$

と書き表され、高濃度領域におけるフリーな溶媒活量の低下が、電位の発散をよく説明することができる。このように脱溶媒和過程を伴う電極反応には溶媒活量が強く影響を与えると考えられ、当日はグラファイト負極界面での脱溶媒和メカニズムについて詳細に報告する予定である。

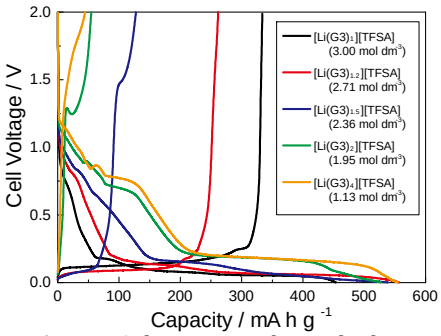


Fig. 1 Galvanostatic charge-discharge curves of [Li metal | G3-Li[TFSA] mixture | graphite] cells measured at a current density of 18.6 mA g^{-1} (1/20 C rate) at 60 ºC.

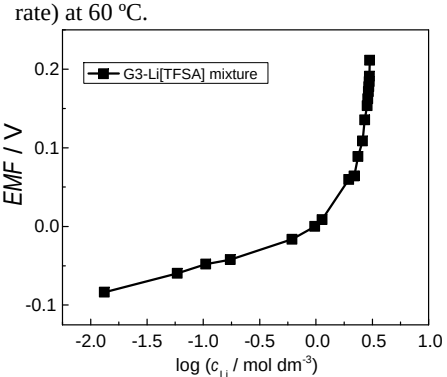


Fig. 2 The Electromotive force (EMF) of concentration cells [Li metal | 0.974 mol dm^{-3} Li[TFSA]/G3 ‖ G3-Li[TFSA] mixtures | Li metal] measured at 60 ºC.

(1) S. Jeong *et al., Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, A13 (2003); M. Nie *et al., J. Phys. Chem. C*, **117**, 25381 (2013); Y. Yamada *et al., J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5039 (2014); Y. Yamada *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 10892 (2014). (2) T. Tamura *et al., Chem. Lett.*, **39**, 753 (2010); K. Yoshida *et al., J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121 (2011); K. Ueno *et al., J. Phys. Chem. B*, **116**, 11323 (2012); C. Zhang *et al., J. Phys. Chem. B*, **118**, 5144 (2014). (3) H. Moon *et al., J. Phys. Chem. C*, **118**, 20246 (2014).

【謝辞】本研究は JST(ALCA)の委託を受けて実施しました。関係各位に謝意を表します。

1J10

グラファイト負極/高濃度有機電解液界面における脱溶媒和メカニズム２：溶媒依存性

○平井　亜弥佳，文　喜俊，多々良　涼一，万代　俊彦，上野　和英，
獨古　薫，渡邉　正義（横浜国大）

Mechanism of Desolvation of Li^+ at the Interface of Graphite Electrode and Highly Concentrated Non-aqueous Electrolytes. Part 2: Solvent Effects

Ayaka Hirai, Heejoon Moon, Ryoichi Tatara, Toshihiko Mandai, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe (Yokohama National University)

１．目的　当研究室では、ある種のグライム類とリチウム塩(Li[TFSA])との等モル混合物が、難燃性、難揮発性、高い酸化安定性といったイオン液体類似の性質を示し (溶媒和イオン液体)[1]、リチウム二次電池の電解質として 4 V 級正極材料[2]や硫黄正極[3]、更にはグラファイト負極[4]へと適用可能であることを報告してきた。一方で近年、濃厚有機電解液中において希薄系とは異なる特異な電極反応挙動をとる例が数多く報告されている。グラファイト負極に関しても、安定な被膜(SEI)形成性のない溶媒を用いているにも関わらず、濃厚電解液系ではリチウムイオンの可逆な挿入・脱離反応が可能な例が確認されている[5]。グライムーリチウム塩等モル混合物である溶媒和イオン液体も一種の濃厚電解液であると言えるが、これらの反応挙動は濃厚系においてフリーな溶媒の活量が極めて低いことに起因していると考えられる[3,4]。そこで本研究では、様々な溶媒を用いた濃厚電解液中でのグラファイトインターカレーション機構と溶媒活量の相関について検討したので報告する。

２．実験

グライム類および THF と Li[TFSA]をアルゴン雰囲気グローブボックス内で様々なモル比に混合し、$[Li(solv)_x][TFSA]$を調製した。1 mol dm^{-3} Li[TFSA]/G3 中の Li 金属を参照極として濃淡電池を作製し、調製した各溶液中で Li 極が示す電極電位を測定した。また、グラファイト負極(グラファイト:アセチレンブラック:PVdF=90:3:7)と Li 箔のハーフセルを作製し、カットオフ電圧 0.001-2.0 V、1/20C、60°C にて充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に任意のモル比で調製した電解液を用いた際の 3 サイクル目の放電容量と、Li^+ーエーテル酸素比 ([O]/[Li]) をプロットした図を示す。溶媒種に依らず、[O]/[Li]比が小さいリチウム塩高濃度領域では理論容量に近い値を得られる。一方、希薄溶液中では溶媒共挿入に起因すると考えられる可逆容量の低下が起こった。また、脱溶媒和が関与する Li 溶解析出反応の電位は、**Fig. 2** に示す様に全ての溶媒種において高濃度領域で電位が急上昇することが明らかとなった。Li 極の電極反応は、溶媒の脱溶媒和過程も考慮すると、

$$[Li(solv)_y]^+ + e^- \rightleftarrows Li + y\ solv$$

であり、この反応におけるネルンスト式は以下で表される。

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{F} \log \frac{a_{[Li(solv)_y]^+}}{a_{solv}^{y}}$$

高濃度領域ではフリーな溶媒の活量 a_{solv} が低下し 0 に近づくため、電位が発散すると考えられる。このように溶媒和イオン液体系に限らず、超濃厚電解液中ではどの溶媒種であっても溶媒活量が低下しており、脱溶媒和を伴う電極反応に影響を与えていることが示唆される。

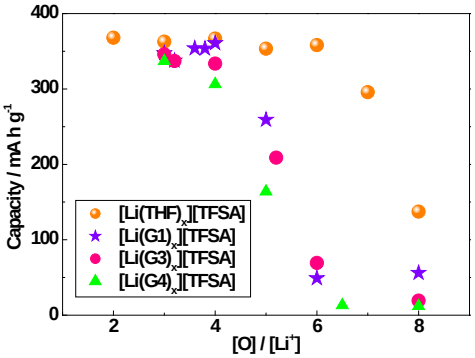


Fig. 1 Dependences of discharge capacity of graphite against [O]/[Li] ratio in the electrolytes at 60 ºC.

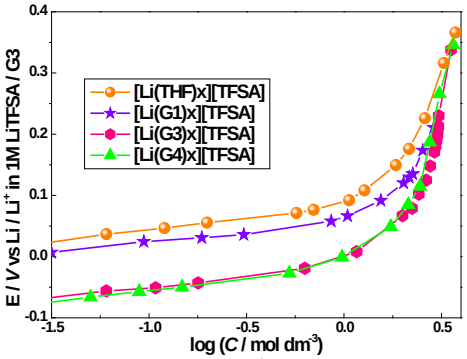


Fig. 2 Plots of the Li/Li^+ electrode potential against common logarithm of the Li salt concentration in $[Li(solv)_x][TFSA]$ at 30 °C.

参考文献

(1) T. Tamura *et al.*, *Chem. Lett.*, **39**, 753 (2010). (2)K. Yoshida *et al., J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121 (2011). (3) K. Dokko *et al., J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1304 (2013). (4) H. Moon *et al. , J. Phys. Chem. C*, **118**, 20246 (2014). (5) Y. Yamada *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 10892 (2014).

【謝辞】本研究は JST(ALCA)の委託を受けて実施しました。関係各位に謝意を表します。

受 1J11

イオン液体電解質によるリチウムイオン電池の高安全化研究

○中川裕江（GS ユアサ）

Research on Electrolytes Containing Ionic Liquids for Safety of Lithium-ion Batteries
Hiroe Nakagawa (GS Yuasa International)

１．目的

近年，移動体用途へのリチウムイオン二次電池の適用が積極的に進められている．これらの用途に求められる電池特性改善と安全性向上の両立を目的として，これまで様々な高安全化技術の研究開発をおこなってきた．これらのうち，常温で液体でありながら不揮発性という特徴を有する，イオン液体を電解液またはゲル電解質に適用することによるリチウムイオン電池の高安全化技術 [1,2] を中心に，これまでの研究成果をまとめて紹介する．

２．結果および考察

まず, イオン液体の中でも粘度が低く, イオン伝導度が高いことが知られている 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF_4)に着目した．しかしながら，imidazolium 系カチオンは還元分解電位が約 1.2 V vs. Li/Li^+であるため, 一般的なリチウムイオン電池用負極である炭素材料を適用するのは困難であった. そこで, 作動電位が約 1.5 V vs. Li/Li^+である，$Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ を負極活物質として選択した．EMI-BF_4 に 1 mol dm^{-3} の $LiBF_4$ を混合した，イオン液体電解液(LiEMIBF_4)をもちいて $LiCoO_2$ 正極 / $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ 負極セルを作製し，その電気化学性能を評価した．その結果，有機溶媒と $LiBF_4$ とからなる従来の電解液と比較して，電解液の粘度が上昇するため高率放電容量は低下したが, 充放電サイクル性能は従来の電解液と同等の 50 サイクルで初期容量比 90%以上を維持することを確認し，イオン液体がリチウムイオン電池用電解液に適用できることを初めて示した [1]．さらに，LiEMIBF_4 にポリマーを複合化したイオン液体ゲル電解質をもちいることで，電解質を固体化しても同様に良好に作動するリチウムイオンポリマー電池が得られることも同時に示した [1]．

つぎに，EMI-BF_4 よりも電気化学的安定性に優れることが知られている *N*-methyl-*N*-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (PP13-TFSA)に着目し，炭素材料負極への適用を試みた．また，イオン液体電解液を高安全性を維持したままでより実用化レベルに近づけるために，有機溶媒との混合についても検討した．PP13-TFSA とカーボネート系有機溶媒とを 50:50 (mass%)の割合で混合し，さらに 1 mol dm^{-3} の $LiPF_6$ を混合したイオン液体混合電解液を得た．このイオン液体混合電解液が，可燃性の有機溶媒を含有しているにもかかわらず難燃性を発現することを，燃焼性試験によって実証した．つづいて，これをもちいた実用サイズのラミネート形 $LiCoO_2$ 正極 / 炭素材料負極セルを作製し，その電気化学性能を評価した．その結果，イオン液体混合電解液は炭素材料負極に適用可能であること，放電電流 1.0 CmA にて有機溶媒と $LiPF_6$ のみからなる従来の電解液を用いた電池と同等の放電容量を示すこと，および，充放電サイクルによる容量維持率も従来の電解液と同等であり，良好に作動することを確認した [2]．さらに，各種安全性試験によって，イオン液体混合電解液を適用したリチウムイオン電池が高い安全性を有することも確認した．

３．まとめ

以上の結果から，イオン液体を電解液に適用することによって，高安全性を有するリチウムイオン電池が構築可能であることを明らかにすることができた．なお，当日はイオン液体以外をもちいた難燃性電解液を適用したリチウムイオン電池の高安全化技術 [3-5] についても合わせて紹介する．今後は，これらの技術の研究開発をさらに推進し, より高安全で高性能なリチウムイオン電池を引き続き提案していきたいと考えている．

謝辞　本研究の一部は，NEDO「燃料電池自動車等用リチウム電池技術開発」,「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発(Li-EAD)」, および「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)」により実施したものです．また，本研究を進めるにあたって，多数の社内外の関係者の方々から多大なるご指導ご支援をいただきました．ここに深く感謝の意を表します．

参考文献

(1) H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kuwana, T. Nukuda, and Y.Aihara, *J. Electrochem. Soc*., **150**, A695 (2003).
(2) H. Nakagawa, Y. Fujino, S. Kozono, Y. Katayama, T. Nukuda, H. Sakaebe, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **174 (2)**, 1021 (2007).
(3) H. Nakagawa, Y. Shibata, Y. Fujino, T. Tabuchi, T. Inamasu, and T. Murata, *Electrochemistry*, **78 (5)**, 406 (2010).
(4) H. Nakagawa, M. Ochida, Y. Domi, T. Doi, S. Tsubouchi, T. Yamanaka, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **212**, 148 (2012).
(5) H. Nakagawa, Y. Domi, T. Doi, M. Ochida, S. Tsubouchi, T. Yamanaka, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc*., **161**, A480 (2014).

1J17

LiBOB を添加剤とした SEI 被膜解析

○真田　貴志，馬場　輝久，松本　匡史，上口　憲陽，大脇　創，
久保渕　啓，与儀　千尋，志智　雄之，今井英人（日産アーク）

Impact of a LiBOB additive on structure of Solid Electrolyte Interphase (SEI) film
Takashi Sanada, Teruhisa Baba, Masashi Matsumoto, Kazuhiro Kamiguchi, Tsukuru Owaki,
Kei Kubobuchi, Chihiro Yogi, Yushi shichi, and Hideto Imai (NISSAN ARC, LTD.)

１．目的

高温安定性に優れるリチウム塩でもあるリチウムビスオキサレートボレート（LiBOB）を添加剤として用いることで、電池セルの高温サイクル寿命特性の向上が報告されている[1]。このような添加剤に基づく特性は、生成する被膜の組成や性質による影響が大きいと考えられる。著者らは、第 55 回電池討論会において、LiBOB 添加にともなうサイクル特性向上のメカニズムとして、初期充電時に負極上へ生成する LiBOB 由来被膜の電子伝導性が低いために、サイクル時に過剰な電解質の分解や炭酸リチウムの生成を抑制することで、内部抵抗増加率や不可逆リチウム量が抑えられ、サイクル特性が向上することを報告した[2]。本研究では、更にその被膜の詳細について表面分析を中心に調べた。また、正極上へも生成する被膜への LiBOB の効果についても検証した。

２．実験

本研究に用いた電池は、正極に $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$、負極にはグラファイト、電解液として 1M $LiPF_6$/EC:DEC=3:7 vol.%および 2wt%の LiBOB を添加したものを用いた。充放電条件としては、1C にて CC-CV 充電（0.05C cut-off）、CC 放電（電圧範囲：3.0-4.2V）、50℃でのサイクル試験を実施した。試験後の電極は、グローブボックス内にて大気非曝露下で解体・洗浄し、各種分析に用いた。

被膜分析としては、XPS、溶媒抽出 NMR を用いて有機および無機被膜の組成分析を行った。LiBOB 由来被膜の非破壊分析として、固体 NMR および軟 X 線 XAFS を実施した。B K-edge XAFS は立命館大学 SR センターBL-2 にて行った。全ての測定は、大気非曝露環境下にて実施した。

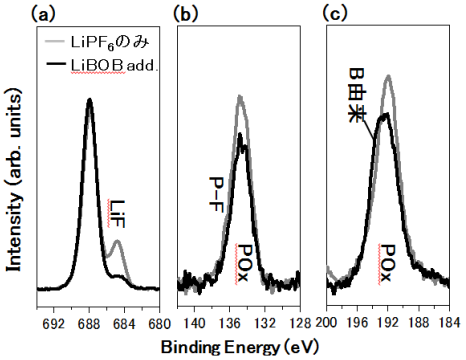


Fig.1. XPS spectra for the cathode after cycling tests (a) F1*s*, (b)P2*p* and (c)B1*s*

３．結果および考察

LiBOB を添加したもの、およびしないものについて、サイクル試験後の正極表面を XPS　F1*s*、P2*p* および B1*s* によって分析した。結果を Fig.1 に示す。LiBOB 添加剤を加えることで、$LiPF_6$ の分解生成物である LiF やリン酸は、生成を抑えられることが確認された。B1*s* スペクトルでは、P2*s* ピークとの重なりがあり、不明確ではあるが、LiBOB 中のホウ素の存在を確認でき、負極と同様に、正極においても LiBOB に由来する被膜が生成されることで、電極上での過剰な電解質の分解を抑制することが示唆された。また、B1*s* XPS の測定では、添加剤由来の被膜状態解析が困難であるため、軟 X 線 XAFS による非破壊での被膜状態分析を行った。負極上に生成する LiBOB 被膜について、異なる電位（vs. Li^+/Li）での測定結果を Fig.2 に示す。194 eV 付近のピーク強度など、電位にともないスペクトル形状の変化が確認された。スペクトル形状の変化は、ホウ素周りの局所環境の変化を示している。これらの結果は、LiBOB 由来の被膜が被膜形成時の電位変化にともない、状態を変えながら生成していくことを示唆している。

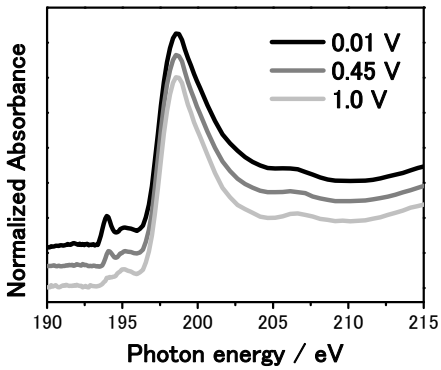


Fig.2. B K-edge XANES spectra of graphite anode using LiBOB as additive.

(1) K. Xu, S.S. Zhang, T.R. Jow, W. Xu, C.A. Angell, *Electrochem. Solid State Lett.* **5** (2002) A26
(2) 真田貴志他，第 55 回電池討論会講演要旨集, 3F09 (2014)

1J18

硬 X 線光電子分光を用いた電解液の異なるカーボン負極 SEI の挙動解析

○松本匡史[1]、真田貴志[1]、高尾直樹[1]、茂木昌都[1]、松田智行[2]、安藤慧佑[2]、今村大地[2]、今井英人[1]
（株式会社　日産アーク　デバイス機能解析部[1]、一般財団法人　日本自動車研究所[2]）

Impact of FEC Additive on SEI Formed on a Carbon Negative Electrode Studied by HAXPES

Masashi Matsumoto[1], Takashi Sanada[1], Naoki Takao[1], Masato Mogi[1], Tomoyuki Matsuda[2], Keisuke Ando[2], Daichi Imamura[2], and Hideto Imai[1] (NISSAN ARC Ltd.[1], Japan Automobile Research Institute[2])

１．目的

リチウムイオン二次電池の電極界面に形成される Solid Electrolyte Interphase (SEI)は電池性能に対して大きな影響を及ぼすが、その構造、組成、不均一性、ダイナミクスなど、充放電反応に伴う変化に関しては不明な部分が多い。我々はこれまで、励起光源に放射光硬 X 線を用いる硬 X 線光電子分光(HAXPES)が、数十 nm という深い検出深さを持つことで、SEI 全体の化合物種や組成を観測する事が可能で、SEI の非破壊分析に有効であることを示してきた。[1]

本研究では、添加剤による SEI の挙動変化に関する情報を新たに得ることを目的として、Fluoro Ethylene Carbonate(FEC)[2] を加えた電解液を用いて充放電したカーボン負極界面の HAXPES 測定を行い、充放電反応に伴う SEI 構造の変化に与える添加剤の影響や、サイクル特性の向上など電池特性を改善する要因について検討した。

２．実験

カーボン合剤電極(バインダー: PVDF)を電解液 1M $LiPF_6$ / [90wt% EC/DEC(1:1, w/w) + 10wt% FEC]で 1.5 - 0.05V vs. Li/Li^+の範囲で 3 サイクル充放電を行い、所定の充放電深度に調整したものを測定試料とした。試料は大気非暴露雰囲気下でサンプリングを行い、測定チャンバーに搬送し HAXPES 測定を実施した。HAXPES 測定は SPring-8 BL46XU (課題番号: 2014B1594)で行った。励起光源のエネルギーは 8keV である。

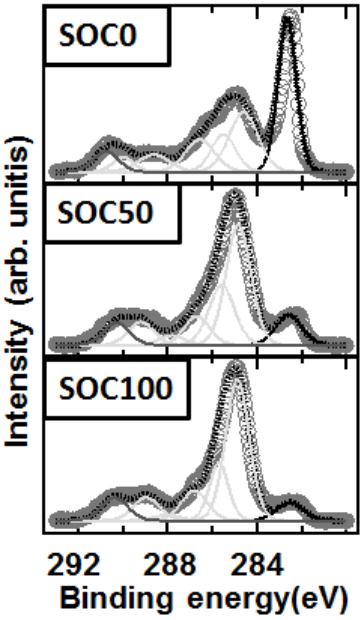


Fig. 1.　C 1*s* HAXPES spectra for the carbon electrodes

３．結果および考察

充放電 3 サイクル後に充電深度(SOC) 0%, 50%,　100%に調整したカーボン合剤電極の C1*s* HAXPES スペクトルを Fig.1 に示す。282.5eV 付近のピークは活物質のカーボンに相当する。[3] 励起光源に 8keV の硬 X 線を用いる事で活物質のカーボンが明瞭に観測され、SEI の情報は電解液との界面から電極活物質との界面までにわたる SEI 全体を反映している。284.6eV、286.0eV、286.5eV、288.6eV、289.6eV のピークは有機系 SEI に帰属される結合種に相当し、290.5eV のピークは無機系 SEI の Li_2CO_3 の CO_3^{2-}部分に相当する。また、286.0eV、290.5eV のピークはバインダーPVDF に帰属される結合種に相当する。スペクトルの強度比から得られた、活物質と有機系 SEI、Li_2CO_3 の充放電サイクルに伴う割合変化を Fig.2 に示す。SOC が深くなるにつれて活物質カーボンの組成比は減少し、有機系 SEI、Li_2CO_3 の組成比は増加した。これは FEC を含む電解液でも含まない場合と同様に初充電時に SEI が形成された後でも、Li イオンのカーボンへの挿入と同時に SEI 形成反応が起こり、SOC が深くなると SEI が成長していると考えられる。[4] また、FEC を含む電解液では有機系 SEI に-CH_2-, CH_3-成分（284.6eV）が多く含まれ、F1*s* HAXPES スペクトルからは LiF が多く存在するのが確認された。

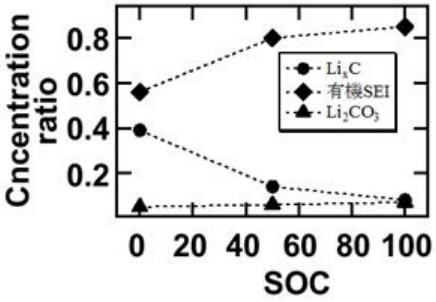


Fig. 2.　The SOC variation in C concentration ratio of anode material (carbon), organic SEI and Li_2CO_3

(1) 松本他、第 55 回電池討論会要旨集, 1D25 (2014).　(2) R. McMillan, H. Slegr, Z.X. Shu, and W.Wang, *J. Power sources* **81–82**, 20 (1999).　(3) K. Ciosek Högström, M. Hahlin, S. Malmgren, M. Gorgoi, H. Rensmo, and K. Edström *J. Phys.Chem. C*, **118**, 12649 (2014).　（4）松本他、第 54 回電池討論会要旨集, 1D27 (2013).

1J19

難黒鉛化性炭素負極における表面被膜形成反応の In situ AFM 観察

○宋 熹燁，宮崎 晃平，福塚 友和，安部 武志 （京大院工）

In-situ AFM Observation of Surface Film on Non-Graphitizable Carbon Negative Electrode
Hee-Youb Song, Kohei Miyazaki, Tomokazu Fukutsuka, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

黒鉛やシリコンなどリチウムイオン電池負極に形成される表面被膜（SEI）は電池性能に大きな影響を与える。そのため、SEI の特性や形成メカニズムは非常に重要であり、これまで黒鉛負極の SEI について、電解液依存性や添加剤、形成メカニズムに関して多くの研究がなされてきた[1,2]。しかし、電気自動車用途などで負極に使われている難黒鉛性炭素に関しては、SEI について詳細な研究はされていない。しかし、難黒鉛化性炭素では黒鉛では使用できない炭酸プロピレン（PC）が使用できるなど、黒鉛と異なる点が多く、SEI について詳細に調べる必要がある。そこで、本研究では In-situ 電気化学原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、難黒鉛化性炭素であるガラス状炭素（Glassy carbon, GC）上での SEI について調べた。

２．実験

In-situ 電気化学 AFM 観察では、作用極に 2000 ℃ で焼成で得られた GC20 を 空気中の 500 ℃ で熱処理したもの、対極と参照極にはリチウム金属とした三極式セルを用いた。電解液に、1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/炭酸エチレン（EC）+炭酸ジエチル（DEC）(1:1, vol. ratio)、PC を用いた。2 mV s^{-1} の走査速度でサイクリックボルタンメトリー測定を行いながら、GC20 上の表面を AFM で観察した。全ての操作は Ar 雰囲気のグローブボックスの中で行った。以下、電位は Li^+/Li 基準で示す。

３．結果および考察

1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/EC+DEC(1:1, vol.ratio)中でのサイクリックボルタモグラムと AFM 像を Fig. 1 に示す。サイクリックボルタモグラムから、0.95 V から還元電流が流れることが分かった。その際、GC20 の表面では電解液の分解による分解生成物が堆積することが観察できた。続いて、電位を下がるにしたがって、分解反応が加速化し、0.5 V 付近ではより厚い堆積物が存在することが分かった。EC 系電解液中での黒鉛負極では、0.9 V 付近で溶媒和リチウムイオンの共挿入反応と黒鉛層間での分解反応によるヒル(hill-like structure)と隆起構造（blister）が観察される[1]。しかし、GC20 の場合は、このような変化がなく、溶媒和リチウムイオンの挿入が起こっていないことが示唆された。さらに、黒鉛負極では、1 サイクル後、約 40 nm の厚さの表面被膜が形成すると知られているが、GC 20 の場合は堆積物の厚みは 14 nm であり、より薄い堆積物が表面被膜として形成していることが分かった。この結果から、難黒鉛化性炭素負極は電解液との反応性が低く、薄い表面被膜が形成されたと考えられる。電解液の影響を調べた結果、PC 系電解液中では 1 サイクル間の還元電流が小さく、GC20 の表面変化も小さかった。したがって、PC の方が EC よりも難黒鉛化性炭素負極との反応性が低いと考えられる。詳しい結果は当日発表する。

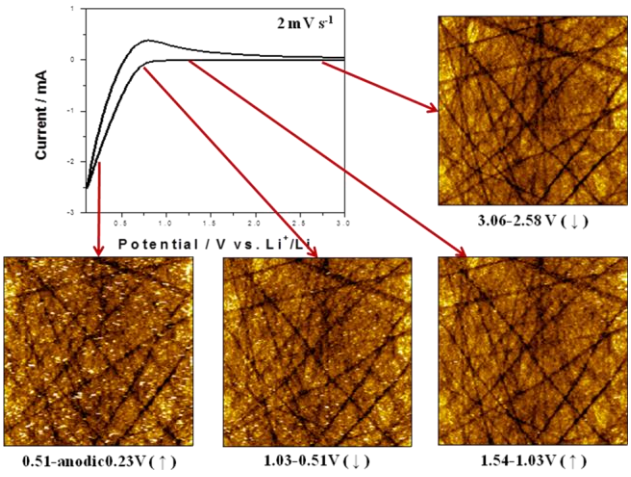


Fig. 1. In-situ AFM images and cyclic voltammogram of GC20 in 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/EC+DEC (1:1, vol. ratio). Scan rate: 2 mV s^{-1}.

(1) S.-K. Jeong, M. Inaba, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A989-A993 (2001).
(2) S.-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta*, **47**, 1975-1982 (2002).

1J20

高濃度に欠陥を導入した熱分解カーボンのリチウム電池負極特性

○鈴木真也[1]，坂下尚紀[1]，宮山　勝[1,2]（東京大学[1]，科学技術振興機構[2]）

Anode properties of carbon materials with defect vacancy prepared by pyrolysis of graphite oxide

Shinya Suzuki,[1] Naoki Sakashita,[1] and Masaru Miyayama[1,2] (The Univ. of Tokyo,[1] JST[2])

1．目的

我々は酸化グラファイトの熱分解によって 2300 mAh g^{-1} の大容量を示すグラフェン負極が得られることを報告している[1]．しかしグラフェンは放電時の電位が高く，高エネルギー密度化に適さない負極であった．そこでグラフェンより低電位で反応するカーボン系材料に注目した．本研究では酸化グラファイトの熱分解によって種々の欠陥量，層間距離を持つ熱分解カーボンを合成し，リチウム電池負極特性を評価した．

2．実験

グラファイトを発煙硝酸及び塩素酸カリウムによって n 回酸化し，酸化グラファイト(GOn)を得た．GOn を急速加熱して官能基を脱離し，欠陥導入グラフェンシート(GSn)を得た．また GOn を T ℃において穏やかに熱分解することで，欠陥を導入した p(pyrolytic)-GOn(T)を得た．試料中に含まれる欠陥量をラマン分光法によって評価した．得られた試料を活物質とし，対極・参照極に金属 Li を用いた三極セルを組み，電位範囲 0.01～3.60 V (vs. Li / Li^+)において 100 mA g^{-1} の電流密度で定電流充放電試験を行った．

3．結果および考察

急速加熱では層剥離し，GS の層間距離は 0.41 nm 程度と大きくなった．また p-GO は加熱処理の温度が高くなるほど官能基が抜けて層間距離が小さくなった。このように熱処理条件によって層間距離の制御が可能であった．**図 1** に同程度の欠陥量を持つ GS1 及び p-GO1 について評価した可逆容量の層間距離依存性を示す．層間距離が大きい試料ほど大きな容量を示した．また層間距離が大きな試料ほど放電時の平均電位が高くなった．これらの結果は GS と p-GO の Li 収蔵機構が同じであり，欠陥に吸着する Li が層間距離に応じたサイズのクラスターを形成するためと考えられる．また，**図 1** にそれぞれの試料を負極に用いた電池の理想的な重量エネルギー密度と層間距離の関係を示す．エネルギー密度は正極にコバルト酸リチウム(3.9 V，140 mAh g^{-1})を仮定し，電解液・導電助剤・結着剤の重量を無いものとして算出した．層間距離が大きくなると負極の容量は増加するが，電池電圧が小さくなる．その結果エネルギー密度は 0.35 nm 付近の層間距離で最大となった．酸化グラファイトの熱分解で得られるカーボン負極には高エネルギー密度を得るために最適な層間距離があることを明らかにした．次に種々の回数で酸化処理を行った酸化グラファイトを原料として，その熱分解で得られた試料の充放電曲線を**図 2** に示す．酸化回数の増加に伴って容量は増加した．しかしグラフェンの場合のような劇的な容量の増加(GS2; 1800 mAh g^{-1}, GS3; 2300 mAh g^{-1})は見られなかった．これは p-GO と GS で欠陥の形成機構が異なるためと予想される．

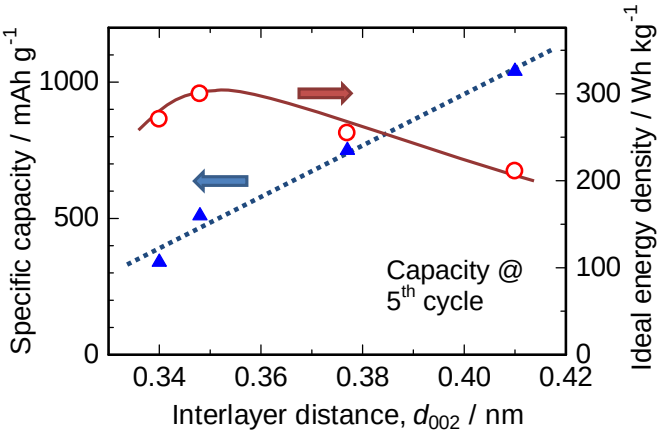


図 1 酸化グラファイトの熱処理で得たカーボンの層間距離と，その可逆容量及びそれを負極に用いたセルの理想容量との関係．

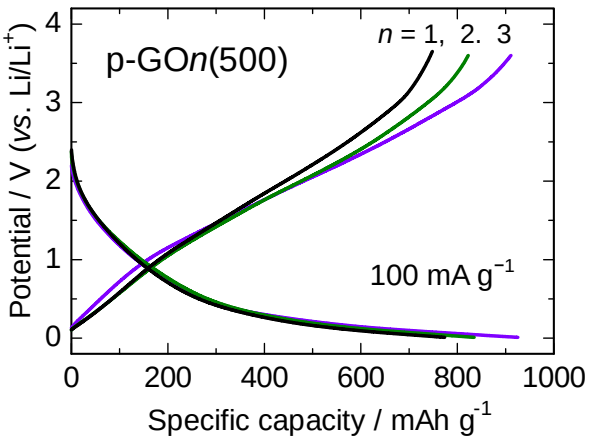


図 2 種々の回数酸化した酸化グラファイトの熱分解で得たカーボンの定電流充放電曲線．

(1) W. Lee, S. Suzuki, M. Miyayama, *Ceramics International*, **39** (2013) S753–S756.

1J21

グライム系電解液における鱗片状 Si 負極のサイクル特性とインピーダンス評価

○春田正和[1]，益尾雄大[1]，森安貴士[1]，富田明[2]，榊原千裕[2]，亀井明果[2]，廣田真人[2]，竹中利夫[2]，
土井貴之[1]，稲葉稔[1]（同志社大学[1]，尾池工業[2]）

Cycle performance and electrochemical impedance analysis of Si-flake-powder anode in glyme based-electrolytes
Masakazu Haruta[1], Yuta Masuo[1], Takashi Moriyasu[1], Akira Tomita[2], Chihiro Sakakibara[2], Akika Kamei[2], Masato Hirota[2], Toshio Takenaka[2], Takayuki Doi[1], Minoru Inaba[1] (Doshisha Univ.[1], Oike & Co., Ltd.[2])

１．目的

高い蓄電容量を有するシリコンは、リチウムイオン電池の負極として応用が期待されている。我々は鱗片状のシリコン粉末(Si Leaf powder®, Si-LP, 尾池工業製)が負極として優れたサイクル特性を示すこと等を報告してきた[1,2]。一方、高容量正極としては硫黄の利用が考えられているが、従来の電解液を用いた場合には硫黄の還元生成物が電解液に溶出することが問題であった。近年、グライム系電解液を用いることにより、硫黄の溶出を抑制可能であることが報告された[3,4]。本研究ではシリコン - 硫黄電池への展開を見据えて、グライム系電解液中において Si-LP 電極のサイクル特性を評価した。さらに、インピーダンス解析により被膜抵抗、電荷移動抵抗などを導出しサイクル劣化要因を探ることを目的とした。

２．実験

合材電極作製において、Si-LP とともに導電助剤として ketjen black、バインダとして CMCNa をそれぞれ 83.3 : 5.6 : 11.1 の重量比で蒸留水中に分散してスラリー溶液を得た。スラリー溶液を銅箔上に塗布し、真空乾燥することにより合材電極を作製した。脱水処理した tetraglyme (G4) に、lithium bis(trifluoro-methanesulfonyl)amid (Li[TFSA])を等モル量で調整し得られた $[Li(G4)_1][TFSA]$（以下 G4 と略記）を電解液として用いた。さらに G4 を 1,1,2,2,-tetrafluoroethl-2,2,3,3-tetrafluoropropylether (HFE)で希釈した G4/HFE も電解液として用いた。電気化学測定には三極式セルを用いて、Si-LP 合材電極を作用極、Li 金属を対極および参照極とした。インピーダンススペクトルは 100~0.01 Hz の範囲で、10 mV の交流電圧を印加して測定した。比較として、従来の 1 M $LiPF_6$/EC:DEC(1:1 by vol.)電解液を用いた測定も行った。

３．結果および考察

G4/HFE 電解液に添加剤として FEC を加えることにより、Si-LP 合材電極の容量維持率が大きく改善し、長期のサイクルにわたって安定した充放電動作を示した。Fig. 1(a)、および(b)にインピーダンス測定により導出した被膜抵抗(R_{SEI})および電荷移動抵抗(R_{CT})を示す。EC 系電解液を用いた場合に比べ G4/HFE 電解液を用いた場合の R_{SEI} が大きくなっており、エーテル系溶媒により形成される皮膜は伝導度が低いことを示している。また、R_{CT} も G4/HFE 電解液を用いた方が EC 系電解液より大きい。しかしながら、G4/HFE 電解液に FEC を加えることにより、R_{SEI} および R_{CT} が低減した。

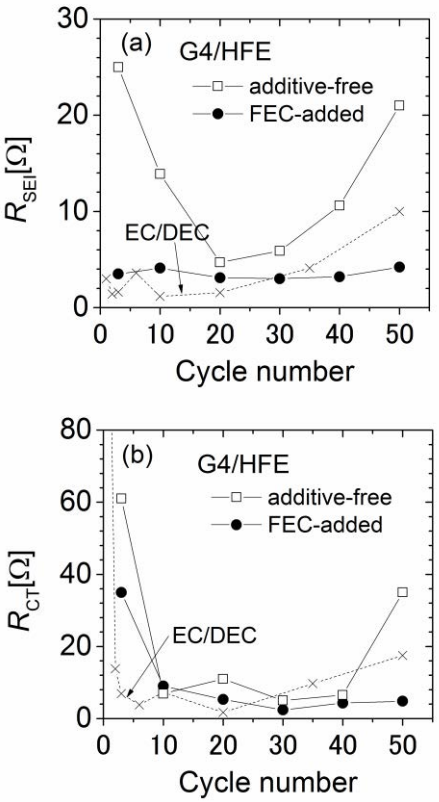


Fig. 1 Cycle number dependences of (a) SEI resistance and (b) charge transfer resistance at OCV= 0.1 V for Si-LP electrodes.

謝辞　本研究は、JST ALCA-SPRING、および科学研究補助金の支援を受けて行われた。

参考文献

(1) M. Saito *et al*., *J. Power Sources* **196** 6637-6643 (2011).
(2) M. Saito *et al*., *Sold State Ionics* **225** 506-509 (2012).
(3) K. Yoshida *et al*., *J. Am. Chem. Soc.* **133** 13121-13129 (2011).
(4) K. Dokko *et al*., *J. Electrohem. Soc.* **160** A1304-A1310 (1213).

1J22

バインダーフリーSi ナノ粒子負極の表面生成物の解析

宇井幸一 [1], 齋藤良平 [1], ○十和田　潤 [1], 門磨義浩 [1], 竹口竜弥 [1], 川村壮史 [2], 垣木智行 [2], 鋤柄　宜 [2]
（岩手大 [1], 本田技研 [2]）

Analysis of Surface Products on the Binder-free Si Nanoparticle Negative Electrode

Koichi Ui [1], Ryohei Saito [1], Jun Towada [1], Yoshihiro Kadoma [1], Tatsuya Takeguchi [1], Soshi Kawamura [2], Tomoyuki Kakigi [2], and Toru Sukigara [2] (Iwate Univ. [1], Honda R&D [2])

１．目的

Si の理論容量は 4200 mAh g^{-1} と高く、次世代リチウム二次電池用負極材料として注目されている。しかし、充放電反応に伴う Si の体積変化は大きく、充放電を繰り返すことで、活物質粒子にクラックが生じ、導電性が低下する。また、集電体から活物質層の剥離も生じるため、十分なサイクル特性が得られていない [1]。これらの問題を解決するため、充放電に伴う Si 電極の形態変化の観察や、電解質 / Si 電極界面に存在する固体電解質界面(SEI)、すなわち表面生成物の解析が必要である。一方で、電解質 / Si 電極界面での反応は複雑であるため、解析には可能な限り簡素な構成の電極を用いることが望ましい。そこで、炭素を含まないバインダーフリー(BF)膜を作製するため、泳動電着(EPD)法 [2] に注目した。本研究では EPD 法を用いて、バインダーフリーSi ナノ粒子電極(BF nano-Si 膜電極)を作製し、充電反応に伴う表面生成物を解析した。

２．実験

分散媒であるアセトン 100 mL に対し、nano-Si (Alfa Aesar, 平均粒子径 50 nm)1.0 g L^{-1} を添加し、電着浴を調製した。その後、超音波処理を 42 kHz で 10 分間行い、電着浴温度を 25 ºC に調整した。アノードに Cu 箔(電着面積 4 cm^2)、カソードに Pt 板を用いて、それらの 2 極間に直流電圧を印加して、アノード電着を行った。得られた電着膜を減圧乾燥し、BF nano-Si 膜電極を得た。作用極に BF nano-Si 膜電極(表面積 99.93 mm^2)、対極に金属 Li 箔、セパレータに Celgard#2500、電解質に 1 mol dm^{-3} - $LiPF_6$ / EC+DEC (50 : 50 vol. %)を用いて、R2032 コインタイプセルを作製した。電気化学的測定には定電流充放電試験を用いた。充電後の BF nano-Si 膜電極の表面分析には EDX および XPS(線源 Al Kα (1486.6 eV), スポット径 ϕ = 800 μm, 大気非暴露)を用いた。

３．結果および考察

BF nano-Si 膜電極と、従来のバインダーであるポリフッ化ビニリデンジフロリド(PVdF)およびカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC-Na)を用いた nano-Si 電極の初期充放電特性を比較した。BF nano-Si 膜電極および PVdF バインダー電極の初回充放電特性はほぼ同じであった。また、バインダーの有無もしくは種類にかかわらず、2 サイクル目以降の充放電効率は向上し、98%に到達したことから、初期充電中に電解質の還元生成物である SEI 被膜が nano-Si 表面に生成していると考えられる。そこで、BF nano-Si 膜電極を用いて、電解質 / Si 電極界面の解析を行うこととした。EDX より、充電後、F および C の原子数濃度が増加しており、元素マッピングではそれらの元素が粒子全体から検出された。よって、電解質由来の被膜が生成し、粒子全体を被覆していると考えられた。Fig. 1 に XPS による充電前および充電後の BF nano-Si 膜電極の C_{1s} スペクトルの解析結果を示す。充電後、284.8 eV(-(C*H_2)$_n$-)、286 eV(C*H_2-O)、および 290 eV(-C*O_3)に C の束縛エネルギーに起因するピークが検出されている。バインダー由来のピークが存在しないことから、これらのピークは明確に Li_2CO_3 および $R(CH_2)_nOCO_2Li$ と考えられる。また、F_{1s} スペクトルの解析結果より、686 eV (Li-F*)に F の束縛エネルギーに起因するピークが検出されたため、LiF も被膜の成分と考えられた。以上の結果、バインダー成分の影響を受けず、表面生成物の成分として LiF、Li_2CO_3、および $R(CH_2)_nOCO_2Li$ から成ることが分析された。

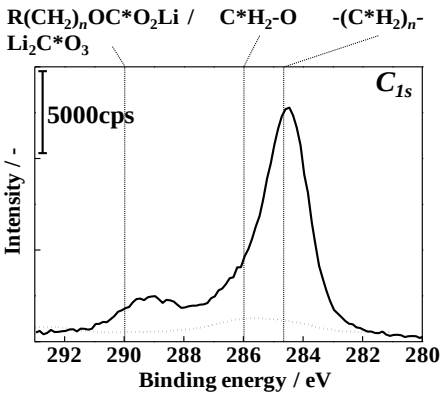


Fig. 1. XPS spectra of C_{1s} region for the BF nano-Si film electrodes (·····) before charging and (—) after charging.

参考文献

(1) N. Ding *et al.*, *J. Power Sources*, **192**, 644 (2009).
(2) 宇井幸一他, 電気化学会第 81 回大会講演要旨集, 1R22 (2014).

1J23

酸化セリウム被覆ケイ素負極の電気化学的リチウム吸蔵－放出特性

○薄井洋行[1,2]，伊藤帆高[1,2]，坂口裕樹[1,2]（鳥取大院工[1]，鳥取大 GSC 研究センター[2]）

Electrochemical Li-insertion/extraction properties of CeO_2-coated Si anodes

Hiroyuki Usui,[1,2] Hodaka Itoh,[1,2] and Hiroki Sakaguchi[1,2]
(Graduate School of Engineering[1] and Center for Research on GSC[2], Tottori University)

１．目的

電気自動車や定置用蓄電池の普及のため，これらに用いるリチウム二次電池にはさらなる高エネルギー密度化が求められている．ケイ素（Si）は従来の黒鉛負極の約 10 倍もの高い理論容量を有し次世代負極活物質として注目を集めているが，一方で，Li 吸蔵－放出時の大きな体積変化のため充放電を繰り返す度に活物質層の崩壊と急激な容量衰退を招く問題を有する．これに対しわれわれは，ルチル型 TiO_2 を Si 粒子上に均一に被覆させこれを電極とすることで，容量衰退が軽減されることをこれまでに報告してきた[1]．これは Li 拡散性に優れる TiO_2 の被覆により Si の体積変化が活物質層全体でより均一に起こったためと考えられる．本研究では，TiO_2 よりもさらに熱力学的に安定であり，かつ，Li 吸蔵－放出に対して結晶構造が変化しにくい活物質である CeO_2 に着目し，これを Si 粒子上に被覆させることで負極性能を改善する検討を行った．

２．実験

CeO_2 被覆 Si 粉末は沈殿法により合成した．50℃，1000 rpm の条件で攪拌した純水 50 mL とトリグライム（$CH_3(OCH_2CH_2)_3OCH_3$）25 mL の混合溶液に対し濃度 2.4 mM となるように $Ce(NO_3)_3・6H_2O$ を溶解させた．60 分間攪拌した後にミリング処理した市販の Si 粉末を加え，さらに 2 分後に濃度 28%の水酸化アンモニウム 0.5 mL を添加した．90 分攪拌し得られた沈殿物を洗浄・乾燥させ，さらに真空中 400℃で 4 時間熱処理を行い，目的とする CeO_2 被覆 Si 粉末を得た．これをガスデポジション法により銅箔基板上に製膜し，試験極とした．製膜はキャリアガスに He(6N)，差圧 0.8 MPa，ノズル径 0.8 mm，ノズル－基板間距離 10 mm，析出量 34−38 μg，膜厚約 3 μm の条件で行った．この電極の Li 吸蔵－放出特性を調べるため，対極・参照極に Li 箔を，電解液に 1 M Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA)/Propylene carbonate (PC)を用いて三極式セルを構築し，電流密度を 3.0−3.4 A g^{-1}（1.0 *C*），電位幅を 0.005−3.000 V vs. Li/Li^+，温度 30℃の条件で定電流充放電試験を行った．比較のため，CeO_2 のみからなる電極も作製し同様にその電気化学的特性を調査した．

３．結果および考察

CeO_2 単独電極に対する充放電試験の結果，充電（Li 挿入）側 0.1−1.6 V，および放電（Li 脱離）側 1.0−3.0 V の領域においてなだらかな充放電曲線の傾きが出現することを確認した．これらの広い電位領域での CeO_2 の Li 吸蔵－放出が示唆される．

Fig.1 はこの CeO_2 を Si 粒子上に均一に被覆したものからなる電極の充放電サイクル特性を示す．比較のため評価を行った Si 単独電極では初期 100 サイクルまでに急激な容量衰退が見られた．これは，電解液の還元分解により Si 表面上に不均一な被膜が形成されることで，Li 挿入－脱離とそれに由来する Si の体積変化が被膜の薄い箇所で集中して起こり電極の崩壊が早まったためと考えられる[2]．これに対し，CeO_2 被覆 Si ではこの容量衰退が軽減されることがわかった．特に，15 wt.%の CeO_2 を被覆したものでは，500 サイクル後で 460 mA h g^{-1} の比較的高い容量が維持されることがわかった．以上の結果より，均一な CeO_2 被覆層を介した Si への Li 吸蔵－放出によりその体積変化が電極全体で起こり，これによって電極の崩壊がある程度抑制されたものと推察される．

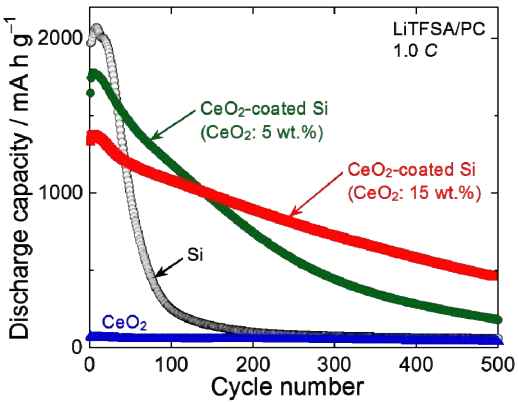


Fig. 1 Cycling performances of CeO_2-coated Si electrodes.

参考文献

(1) H. Usui, K. Wasada, M. Shimizu, and H. Sakaguchi, *Electrochim. Acta* **111**, 575 (2013).
(2) M. Shimizu, H. Usui, T. Suzumura, and H. Sakaguchi, *J. Phys. Chem. C in press* (2015).

1J24

ポリグルタミン酸バインダーによる Si/黒鉛複合負極の特性向上

○望月 貴博[1]，山際 清史[1]，青木 翔子[1]，久保田 圭[1]，Martin Schulz-Dobrick[2]，韓 貞姫[2]，福山 小百合[2]，
陰地 宏[3]，安野 聡[3]，駒場 慎一[1]（東京理科大[1]，BASF ジャパン[2]，JASRI[3]）

Improvement of Electrochemical Performance of Si/Graphite Composite Negative Electrodes with Polyglutamate Binders
Takahiro Mochizuki,[1] Kiyofumi Yamagiwa,[1] Shoko Aoki,[1] Kei Kubota,[1] Martin Schulz-Dobrick,[2] Zhen-Ji Han,[2] Sayuri Fukuyama,[2] Hiroshi Oji,[3] Satoshi Yasuno,[3] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo University of Science,[1] BASF Japan,[2] JASRI[3])

１．目的

リチウムイオン電池の負極活物質材料として，シリコン(Si)は一般的な黒鉛負極に比べ高い可逆容量を有するが，充放電時の激しい体積変化および電解液分解の影響が大きいため，安定した長期充放電サイクルが現状では困難である．解決方策の一つとして，当研究室では， Si/黒鉛合剤負極において結着剤（バインダー）に着目し研究を行ってきた．特にポリアクリル酸 [1], [2]や，アミロペクチンなどの天然高分子 [3]をバインダーに用いることで電極材料の分散性を改善し, Si/黒鉛負極のサイクル特性の向上を報告してきた. 本研究では，納豆の粘り成分であるポリグルタミン酸をはじめとする，種々の天然高分子バインダーを使用して Si/黒鉛複合負極の特性評価を行った．

２．実験

粉末 Si(粒径 ~130 nm), 黒鉛(粒径 ~3 μm), 導電剤(AB), 天然高分子バインダー(ポリグルタミン酸(PGlu), アミロペクチン, グルコマンナン)を 3:5:1:1(重量比)で混合し, 銅箔上に塗布・乾燥させたものを電極とした．電気化学測定には，作用極に Si/黒鉛複合電極，対極にリチウム金属，電解液には 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ EC / DMC(体積比 1:1)を用いコインセルを作製し，定電流充放電試験を 2.0-0.0 V vs. Li / Li^+の電位範囲で行った．

３．結果および考察

Figure 1(a)に, 各種天然高分子および比較として黒鉛負極で一般的に用いられる PVdF をバインダーに用いた Si/黒鉛電極の初回充放電曲線を示した．PVdF を用いた場合では，初回充電時の 0.8 V 付近に電解液の分解に由来する電位平坦部が見られるが，天然高分子バインダーを用いた場合ではほとんど観察されず，電解液分解が抑制されていることがわかる．これは天然高分子バインダーにより，活物質表面がより均一に被覆されるためと推察した．

Figure 1(b)に，それぞれの電極のサイクル特性の比較を示した．いずれの天然高分子を用いた場合も，PVdF 電極と比較してサイクル特性の大幅な向上が見られた．中でもポリグルタミン酸を用いた場合に最も優れた容量維持（30 サイクル後; ～650 mAh g^{-1}）を示した．特に，初回から数サイクルまでの容量低下が小さく，Si の体積変化に伴う急激な電極構造の劣化(Si の導電剤や集電体からの孤立や剥離)を抑制していると考えられる．

このような特性の違いは，電極調製時の材料分散性，電極の表面および内部構造，活物質表面の被覆状態等がバインダーによって異なるためである．当日は電極のキャラクタリゼーションと共に，ポリグルタミン酸系において，電解液にフルオロエチレンカーボネートを添加した結果なども併せて発表する．

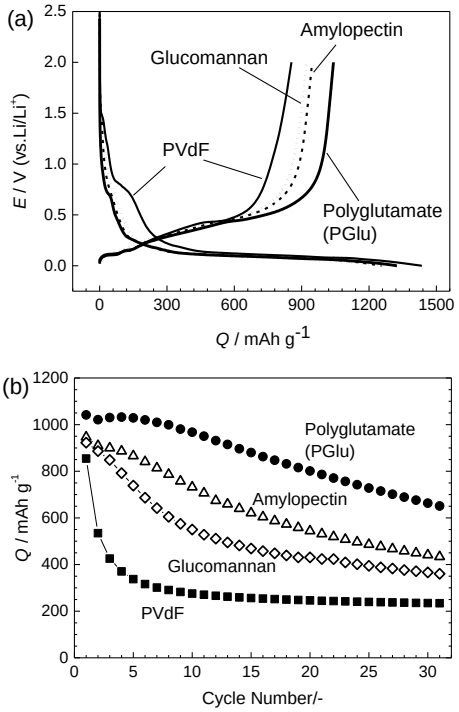


Fig. 1. (a) Initial charge-discharge curves and (b) discharge capacity retention of Si/graphite electrodes with PVdF, polyglutamate, amylopectin, and glucomannan as binders.

[1] Z.-J. Han, S. Komaba et al., *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9014 (2012).
[2] Z.-J. Han, K. Yamagiwa, S. Komaba et al., *PCCP*, **17**, 3783 (2015).
[3] M. Murase, S. Komaba et al., *ChemSusChem*, **5**, 2307 (2012).

1J25

フッ素置換溶媒による Si 系負極界面の安定化および LNM / Si フルセルへの適用

○大谷眞也[1]，内田悟史[1]，坂田英郎[2]，三浦俊郎[2]，有馬博之[2]，山崎穣輝[2]，山縣雅紀[1]，石川正司[1]
（関西大化学生命工[1]，ダイキン工業(株)[2]）

Interfacial stabilization of silicon anode by using fluorinated organic solvent and its applicability to LNM / Si full cells

Otani Shinya,[1] Uchida Satoshi,[1] Sakata Hideo,[2] Miura Toshirou,[2] Arima Hiroyuki,[2] Yamazaki Shigeaki,[2] Yamagata Masaki,[1] Ishikawa Masashi,[1] (Kansai Univ.,[1] Daikin Ind.[2])

１．目的

フッ素置換溶媒は、現在商業用リチウムイオン電池に用いられている有機溶媒と比較して高い耐酸化性を有するため 5V 級正極材料の電解液溶媒として非常に注目されている。我々は、これまでに 4.5 V 以上の高い作動電位を有する様々な正極材料に対してフッ素置換溶媒を適用し優れた性能を示してきた [1]。また、還元側に関しても、炭素系負極において汎用な電解液と同等の性能で作動可能なことを確認している [2]。理由は、負極界面上で形成する SEI 成分によるものであると我々は考えている。本発表では、負極に次世代型高容量負極である Si 系負極を用い、フッ素置換溶媒が Si 系負極界面に及ぼす影響について調査した。さらに、フッ素置換溶媒を使用した高容量高電圧作動 LNM/Si フルセルにおいても、優れた結果が得られたので併せて報告する。

２．実験

負極は Si (Ave. 4 μm), graphite, AB, polyamic acid を質量比 37.5:37.5:10:15 で混合し、DMAc 中に分散させたスラリーを銅箔上に塗布して DMAc を加熱除去した後、減圧下 300°C で熱処理しイミド化させたものを用いた。電解液には Fluoro ethylene carbonate (FEC), Fluoro-ether (D2) の混合溶媒に $LiPF_6$ を溶解させた 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$/FEC:D2 (1:1 v/v) を電解液とした。また比較系に、1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$/FEC:DMC (1:1 v/v) を用いた。対極に Li 箔、電解液に上記のものを用いて試験セルを作製し様々な条件で電気化学特性を評価した。高温試験は室温で 20 サイクル後、60°C に変え電圧範囲 70 – 550mV で測定した。正極に $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、負極には前述と同様の手順で Si, AB, polyamic acid を質量比 75:10:15 で混合して作製した電極を用いて LNM/Si フルセルを作製した。Si 負極を所定の条件でプレドープした後、カットオフ電圧 3.0 – 4.9 V で充電を C.C.-C.V. モード、放電を C.C. モードで行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に各電解液における Si-C/Li ハーフセルの 60°C での放電容量とクーロン効率を示す。両系ともにサイクル安定性はほとんど差が見られなかったが、フッ素置換溶媒を使用した系で、明らかに早いクーロン効率の安定化が確認できた。この理由として、フッ素置換溶媒系では、サイクル初期の段階に非常に安定な SEI 被膜が形成したと考えられる。XPS の結果から FEC だけでなく D2 も安定な被膜形成に関与していることが示唆された。発表では、詳細な被膜成分の違いについても報告する。

Fig. 2 に各電解液を用いた LNM/Si フルセルの 1 C-rate の充放電サイクル試験の結果を示す。比較系を用いたセルは数十サイクルで急激な容量低下が起るのに対し、フッ素置換溶媒系では 250 サイクル後でも 5 サイクル目に対して 92% の容量保持率を示した。これはフッ素置換溶媒の高い耐酸化性に起因すると考えている。

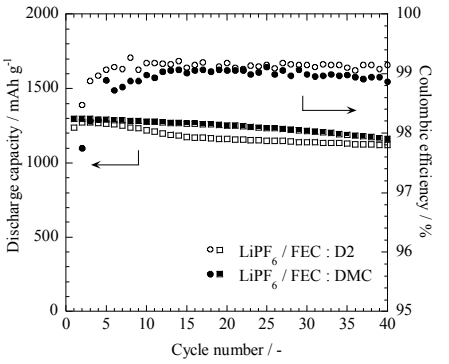


Fig. 1 Discharge capacity and cycle efficiency of Si-C/Li cells with $LiPF_6$/FEC:D2 and $LiPF_6$/FEC:DMC at 60°C in the range of 70–550mV

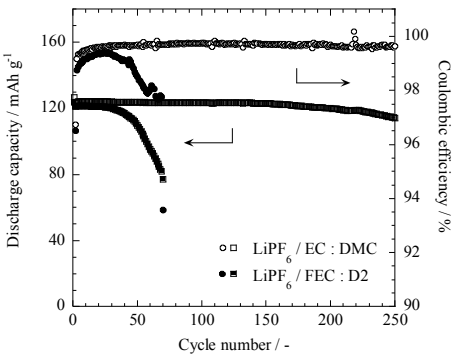


Fig. 2 Cycle performance and cycle efficiency of NMC/Si full cells containing different electrolytes.

参考文献

(1) 増田晃佳, 第 55 回電池討論会要旨集, 2E08 (2014) , p385
(2) 日高知哉, 第 53 回電池討論会要旨集, 1H16 (2012) , p513

1J26

カーボンナノ空間における SnO_2 のコンバージョンおよび合金・脱合金化反応特性

○小路慎二，瓜田幸幾，森口勇（長崎大院工）

Conversion and alloying/de-alloying reaction properties of SnO_2 in carbon nanospaces

Shinji Oro, Koki Urita, Isamu Moriguchi (Nagasaki Univ)

１．目的

SnO_2 は Li イオン二次電池の負極活物質の一つとして注目されているが，サイクル劣化の改善が課題となっている。SnO_2 は還元過程において SnO_2 から Sn へのコンバージョン反応，次いで Sn と Li の合金化反応を引き起こすが，いずれも一般に不可逆な反応である。これに対し，既往研究ではカーボンとの複合化による可逆性向上が多く研究されているが，どのような複合構造が有効であるか，明確にされていない。本研究では，SnO_2 ナノ結晶をカーボンナノ空間に優先的に析出させ，反応場および空間体積のナノ制御が，上記 SnO_2 の反応可逆性向上に有効であることを明らかにした[1]ので報告する。

２．実験

シリカコロイド結晶テンプレート法により得た多孔カーボン（C*X*，*X* は細孔サイズ/ nm）[2] と $SnCl_2$ を減圧下にて熱処理し，ついで水洗することにより複合体（SnO_2/C*X*-vap[*Y*]，*Y* は SnO_2 の担持量/wt%）を得た。

XRD および TG 測定，N_2 吸脱着等温線測定，SEM 観察，TEM 観察により構造評価を行った。充放電測定条件として，SnO_2/C*X* と PVdF を 90 : 10 の重量比で混合し，Ni メッシュに圧着して作用極とした。参照極と対極には金属 Li を用い，電解液には 1 mol/L $LiPF_6$ in EC/DMC を用いた。電位範囲は 0.01-2.0 V，電流密度は 50 mA/g-SnO_2，測定温度は 25℃で定電流充放電測定を行った。インピーダンス測定条件として，周波数範囲 5×10^{-3}-5×10^{5} Hz，AC 振幅 5 mV，電位範囲 0.01-2.0 V で 0.4 V ごとにインピーダンス測定を行った。

３．結果および考察

XRD 測定より，いずれの SnO_2/C*X* においても，2〜3 nm の SnO_2 ナノ結晶が生成していることを確認した。C*X* と SnO_2/C*X*-vap の細孔容積より予想される SnO_2 の担持量は，TG 測定より算出した SnO_2 の担持量と，ほぼ一致していた。つまり SnO_2 ナノ結晶は，C*X* 細孔内に優先的に析出していることが示唆された。SnO_2/C*X*-vap の SEM 像より，SnO_2 の多孔カーボンへの導入後においても多孔カーボンと同様の細孔構造が確認され，SnO_2 ナノ結晶は多孔カーボンの細孔内に析出している様子を確認した。また TEM 像より， SnO_2/C*X*-vap の SnO_2 は C*X* の細孔内に均一に高分散担持されている様子を確認した。

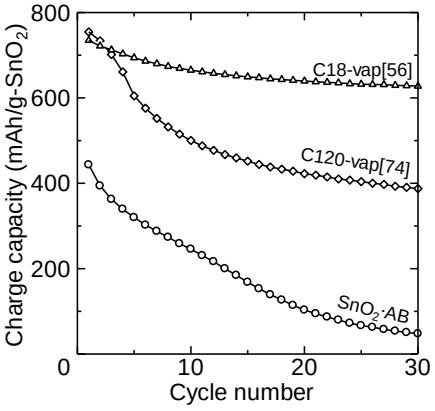


Fig. 1 Cycle performance of samples

定電流充放電測定において，SnO_2/C*X*-vap の容量及びサイクル安定性は SnO_2･AB より大幅に向上していた。さらに多孔カーボンの細孔径を小さくすることにより，サイクル安定性が大幅に向上しており，SnO_2/C18-vap では 30 サイクル後においても合金化・脱合金化反応の容量維持率は 98%と，高いサイクル安定性を示した。インピーダンス測定より，初期放電過程において電位が低くなるに伴い，SnO_2･AB の合金化反応由来の電荷移動抵抗は増加したが，SnO_2/C*X*-vap の抵抗はほとんど変化しなかった。一方初期充電過程において電位が高くなるに伴い，SnO_2･AB のコンバージョン反応由来の電荷移動抵抗は減少したが，SnO_2/C*X*-vap の電荷移動抵抗は増加した。すなわちカーボンナノ空間内に SnO_2 の充放電反応を制御することで，SnO_2･AB より複合体の合金化反応が進行しやすく，また SnO_2･AB ではほぼ進行しなかったコンバージョン反応が SnO_2/C*X*-vap では進行したため，コンバージョン反応由来の電荷移動抵抗が増加したことが示唆される。以上の結果よりカーボンナノ空間への SnO_2 ナノ結晶の導入が，両反応の可逆性を向上させ，充放電特性の向上に有効であることがわかった。細孔構造と充放電特性の関連性について調べたところ，細孔容積の増加及び SnO_2 担持量の減少に伴い充放電容量は向上した。また，SnO_2 とナノ細孔の体積比に対する 30 サイクル後の容量維持率について，低い体積比を有する試料は高い容量維持率を示すのに対し，高い体積比を有する試料は容量維持率が大幅に低下した。すなわち，電気化学反応に伴う体積膨張を可能とする反応空間の設計が，充放電特性の向上に不可欠であるということを明らかにした。

(1) S.Oro, K.Urita, I. Moriguchi, *Chem.Commun.*, **50**, 7143-7146 (2014)
(2) I. Moriguchi, F. Nakahara et al, *Electrochem. Solid-State Lett.,* **7**, A221 (2004)

1J27

液相析出法により合成した SnO_2 ナノ粒子負極の充放電特性に及ぼす炭素導電剤の影響

宇井幸一[1]，○阿部孝裕[1]，門磨義浩[1]，竹口竜弥[1]，水畑　穣[2]（岩手大[1]，神戸大[2]）

Influence of Carbon Conductive Agents on Charge-Discharge Characteristics of SnO_2 Nanoparticle Negative Electrode Synthesized by Liquid-Phase Deposition

Koichi Ui[1], Takahiro Abe[1], Yoshihiro Kadoma[1], Tatsuya Takeguchi[1], and Minoru Mizuhata[2]
(Iwate Univ.,[1] Kobe Univ.[2])

１．目的

SnO_2 の理論容量(783 mAh g^{-1}) は黒鉛の約 2 倍を有することから、その代替負極材料として注目されているが、大きな不可逆容量とサイクル寿命が短いという問題点を有する。SnO_2 をナノ粒子化することで、活物質利用効率が向上するので、不可逆容量の改善およびサイクル特性の向上を図れると考えられる。また、炭素導電剤は合金･酸化物系活物質に対して、導電性付与のみならず、電極の活物質の分散性および体積変化の緩和にも効果的である。これまで当研究室では、活物質に nano-SnO_2(平均粒子径 17 nm) およびバインダーに水溶性高分子であるポリアクリル酸(PAA)を用いて、炭素導電剤の種類が nano-SnO_2 負極の活物質の分散状態と電気化学的特性に影響を及ぼすことを報告した[1]。一方、一般的なナノ粒子合成の問題点として、プロセスが複雑で製造コストが高いことが挙げられるが、液相析出(Liquid-Phase Deposition: LPD)法[2]は、水溶液中で行う金属酸化物ナノ粒子合成法の 1 つで、省エネルギー、低環境負荷プロセス、さらに低温で結晶質を得られるという利点がある。そこで本研究では、平均粒子径が nano-SnO_2 よりも小さい LPD 法で合成した SnO_2 ナノ粒子(LPD-SnO_2)を活物質とし、種々の炭素導電剤がその充放電特性に及ぼす影響を検討した。

２．実験

所定量の SnF_2、HF、および H_3BO_3 をポリエチレングリコール中で 10 分間混合し、30 °C で 24 時間静置、遠心分離と超音波洗浄を 3 回行い、80 °C で乾燥後、LPD-SnO_2(平均粒子径約 5 nm)を得て、これを活物質に用いた。また、各種導電剤として、球状のアセチレンブラック(AB)、球状で高比表面積のケッチェンブラック(KB)、または繊維状の気相法炭素繊維(VGCF®-H, 昭和電工(株)製)を用いた。活物質(LPD-SnO_2) : 各種導電剤(AB、KB、または VGCF®-H) : PAA = 85 : 10 : 5(wt. %)の混合率で混練したものを試験極とした。その後、対極にリチウム箔、電解液に 1.0 mol dm^{-3}- $LiClO_4$/EC+DEC (50 : 50 vol. %)、セパレータに Celgard#2325 を用いて、R2032 コインタイプセルを作製した。電気化学的測定には、サイクリックボルタンメトリー(CV)および定電流充放電試験を用いた。電極の表面観察には TEM を用いた。

３．結果および考察

定電流充放電試験の結果、各導電剤を用いた LPD-SnO_2 電極について、初回充放電効率を比較すると、KB を用いた負極よりも、AB および VGCF®-H を用いた負極の方が高かった。これは KB の高比表面積が初回充電時の副反応に影響を及ぼしていると考えられる。Fig. 1 に LPD-SnO_2 電極のレート特性を示す。(a)AB、(b)KB、および(c)VGCF®-H を用いた電極の 21 サイクル目(2.0 *C*)の放電容量は、それぞれ 302.9、561.1、および 611.2 mAh $(g\text{-}SnO_2)^{-1}$ を示し、VGCF®-H が最も大きく、出力特性に改善をもたらす。初回充放電後の TEM 観察より、AB および KB と比較すると、VGCF®-H では活物質が凝集せず、ナノ粒子同士で分散を保持していた。

以上の結果、炭素導電剤は LPD-SnO_2 活物質間の分散状態に関係し、出力特性に影響を及ぼすと考えられる。

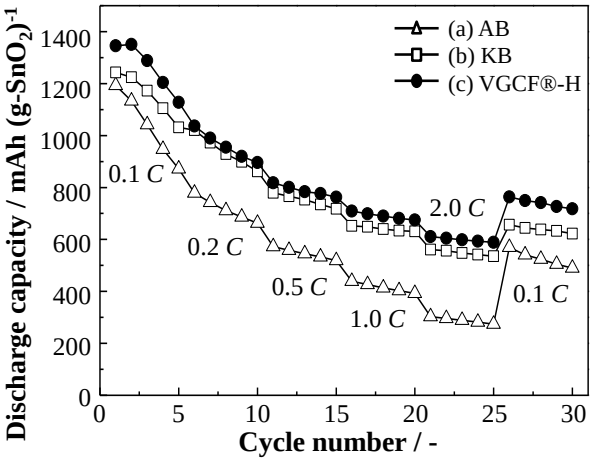


Fig. 1. Rate performance of the LPD-SnO_2 negative electrodes coated with the PAA binder using the various conductive agents at 25 °C; voltage range: 0.1 - 2.0 V; current densities: 78.3 - 1566 mA $(g\text{-}SnO_2)^{-1}$ (0.1 - 2.0 *C*). (a) AB, (b) KB, and (c) VGCF®-H.

参考文献

(1) 宇井幸一他, 第 54 回電池討論会講演要旨集, 2D19 (2013).
(2) M. Mizuhata, *et al*., *Chem. Lett*., **38**, 974 (2009).

1J28

Fe-Sn 合金めっき膜負極の結晶相が充放電特性に及ぼす影響

宇井幸一，○工藤尚範，門磨義浩，竹口竜弥（岩手大）

Influence of Crystal Phase on Charge-discharge Characteristics of Fe-Sn Alloy Film Negative Electrodes

Koichi Ui, Yoshinori Kudo, Yoshihiro Kadoma, and Tatsuya Takeguchi (Iwate Univ.)

１．目的

近年、電気自動車や携帯機器の高機能化に伴って、リチウム二次電池の高容量化が求められている。Sn (理論容量：994 mAh g^{-1})は高い理論容量を有することから、現行の黒鉛負極の代替材料として注目されている。しかし、充放電反応時の体積膨張が非常に大きく、集電体基板から活物質が剥落し、サイクル劣化が激しいという問題点がある。当研究室ではこれまでにパルス電解法を用いる Sn 系合金の作製に注目し、Co[1] や Ni[2] との合金化と結晶粒の微細化に伴い、サイクル特性が改善することを報告した。さらに、前記で得た知見に基づき、Fe-Sn 合金めっき膜負極の作製を試みたところ、Sn 単独膜と比較し、サイクル特性が向上することを見いだした。そこで本研究では、Fe-Sn 合金めっき膜の組成を調整することで、めっき膜の結晶相の違いが Fe-Sn 合金めっき膜負極の表面形態およびその充放電特性に及ぼす影響を検討した。

２．実験

Fe 源に $FeCl_2$・$4H_2O$ および Sn 源に $SnCl_2$・$2H_2O$、錯化剤に $Na_4P_2O_7$・$10H_2O$ およびグリシンを用いたピロリン酸浴 (Fe : Sn = 10 : 90、20 : 80、および 30 : 70 mol %)を調製し、パルス電解法により、Fe-Sn 合金めっき膜(電気量 1.8×10^2 C dm^{-2})を作製した。Fe-Sn 合金めっき膜の同定および表面観察には、ICP、XRD、FE-SEM、EDX、および FIB-SIM 観察を用いた。電気化学的特性の評価には 3 極式ビーカーセルを用いた。作用極に Fe-Sn 合金めっき膜負極、対極および参照極に金属リチウム箔、および電解質に 1 mol dm^{-3}-$LiClO_4$ / EC + DEC (50 : 50 vol. %)を用いた。電気化学的測定には、サイクリックボルタンメトリー(CV)、および定電流充放電作動試験を用いた。いずれの測定も 25 ºC で行い、CV では電位範囲を 0.02 - 2.00 V(*vs.* Li/Li^+)および走査速度を 0.1 mV s^{-1}、定電流充放電作動試験では電位範囲 0.02 - 1.50 V および電流密度 198 mA g^{-1}(0.2*C* 相当, 1*C* = 994 mA g^{-1})とした。

３．結果および考察

Fig. 1 に Fe-Sn 合金めっき膜の XRD 解析結果を示す。Sn 含有率の多い $Fe_{7.8}Sn_{92.2}$ 合金めっき膜では、β-Sn 相が検出される。また、いずれの組成の合金めっき膜においても、Fe-Sn 合金系の金属間化合物に帰属されるピークは検出されていない。そこで、$Fe_{29.4}Sn_{70.6}$ 合金めっき膜に熱処理を施したところ、金属間化合物である $FeSn_2$ 相が出現した。ゆえに、$Fe_{29.4}Sn_{70.6}$ 合金めっき膜では、Fe-Sn 合金の準安定相が生成していると考えられた。

定電流充放電作動試験より、Sn めっき膜負極のサイクル特性と比較すると、Fe-Sn 合金めっき膜負極のサイクル特性は劣化しにくく、特にβ-Sn 相が共析していない $Fe_{17.5}Sn_{82.5}$ および $Fe_{29.4}Sn_{70.6}$ 合金めっき膜負極のサイクル特性が良好であった。

初回充放電後の FE-SEM 像から、$Fe_{17.5}Sn_{82.5}$ および $Fe_{29.4}Sn_{70.6}$ 合金めっき膜負極ではクラックが発生していた。XRD 解析より、初回と 30 サイクル後では結晶相に変化が無く、充放電反応は可逆的であると考えられる。

以上の結果、Fe-Sn 合金めっき膜負極では、Fe 含有率 17.5 at. %以上ではβ-Sn 相が共析しない準安定相を形成し、充放電反応に伴うβ-Sn 相の遊離を抑制するため、結晶粒の膨張を抑え、サイクル特性が改善すると考えられる。

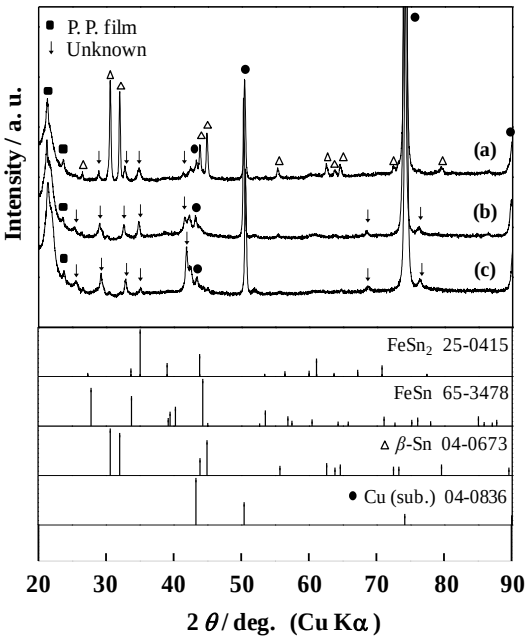


Fig. 1. XRD patterns of (a) $Fe_{7.8}Sn_{92.2}$, (b) $Fe_{17.5}Sn_{82.5}$, and (c) $Fe_{29.4}Sn_{70.6}$ alloy film.

参考文献

(1) K. Ui *et al.*, *J. Power Sources*, **196**, 3916 (2011).
(2) 宇井幸一他, 表面技術, **64**, 460 (2013).

1J29

チタン酸と酢酸リチウムからの低結晶性スピネル相の生成プロセス

○切江　秀幸，古谷　泰幸，趙　文文，山下　貴央，野口　英行　（佐賀大院工）

Formation process of the amorphos spinel phase from the titatic acid and lithium acetate

Hideyuki Kirie, Yasuyuki Furuya, Wenwen Zhao, Takahiro Yamashita, and Hideyuki Noguchi (Saga Univ.)

１．目的

$Li_4Ti_5O_{12}$ は，体積変化が少ないため優れたサイクル特性を示す負極材料である．また，充放電電位が 1.55 V と高電位であるため安全性が高いが理論容量が低いため安全性を重視した負極材料であるといえる．我々は高結晶性 lepidocrocite 型前駆体を用いると非晶質の $Li_4Ti_5O_{12}$ が生成することを見出し，この材料の特徴は充放電反応機構が 1 相反応領域と 2 相反応領域からなり，かつ結晶性スピネルの理論容量をわずかに上回る容量を示すことを明らかにした [1]．しかし，この材料を再現性良く合成することは困難であった．そこでスピネル相の生成プロセスを明らかにし，最適合成条件を確立することを目指した．

２．実験

TiO_2(anatase)，K_2CO_3，$CH_3COOLi・2H_2O$ を所定量採り，乳鉢で少量の水とともに混合した．400℃で仮焼成後, 乳鉢で粉砕し, 700-900℃で 10 h 焼成し, 前駆体とした. 前駆体 15 g に対し 1 N HCl 800 ml を用いて 30℃で 1 日，および 2 週間浸漬し，プロトン交換してチタン酸を得た．チタン酸を 800 ℃，12 h で熱処理しチタン酸中の Ti 含有量を求めた．求めた Ti 量に対し，スピネル量論比以上の酢酸リチウムを加え，200 ℃での仮焼成後，350℃，2 h で熱処理した. 得られた試料は水洗後，TAB2 と 10 mg:6 mg で混合した．混合物を正極に用い，対極にリチウム金属，電解液として 1 M $LiPF_6$ / EC:DMC(1:2)を用いて，電圧範囲 1.2 - 3.0 V，電流密度 40 mA/g，測定温度を 30℃とし，電気化学特性を評価した．

３．結果および考察

Lepidocrocite 相($K_2Ti_4Li_{0.6}O_{9.3}$)を酸処理すると 2 種類のチタン酸(d_{002}=7.39 Å(A), 9.14 Å(B))が生成する．A は低温，低酸濃度で生成し，B は高酸濃度，長時間処理で生成することが確認できた．両チタン酸を熱処理したときの主な相違点はチタン酸 A が脱水ピークを有することである．

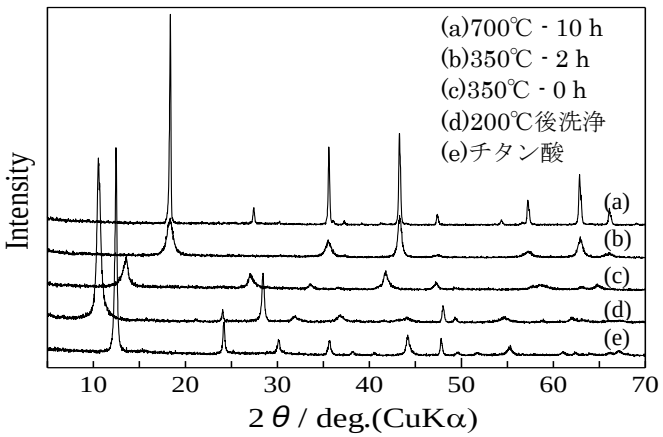


Fig.1 XRD pattern of various heat treated samples obtained from titanic acid and lithium acetate

これら 2 種のチタン酸からスピネル相の生成を検討するため B と酢酸リチウムおよび水を加えた混合物を用いて TG-DTA 測定を行ったところ，120℃付近に酢酸リチウム 2 水和物からの脱水ピークが確認された. その後 200℃付近までは重量減少は認められない．200℃~350℃付近で連続的な重量減少(280℃付近に酢酸リチウムの溶融による吸熱)が確認され, 350℃に酢酸リチウムの熱分解による発熱を伴う重量減少が認められた．A を使用して，200℃，350℃(0 h および 2 h)，および生成したスピネル相を水洗し，過剰リチウムを除去し，単一相のスピネル相としたのち 700℃で熱処理したものの XRD プロファイルを Fig.1 に示した．200℃熱処理段階でチタン酸は消失し，リチウム化したと推定される化合物へ変化し，さらに加熱すると 2θ =14°,27°,42° にピークを持つ中間体へと変化する．これを 350℃，2 h で熱処理し，過剰リチウム塩を除くと非晶質スピネルの単相となる．この化合物を 700℃で熱処理するとスピネル相の他にアナターゼ相が出現することから，非晶質スピネル相はリチウム欠損タイプのスピネル化合物であると推定できる．充放電挙動は初期放電容量が 175.6 mAh/g であり結晶性スピネルの理論容量を上回っているが，Li 不足型スピネル化合物とすると説明可能になる．

1) 野口ら、電池討論会第 54 回大会講演要旨集，p.225(2013)

1J30

Ga,Nb 含有チタン酸からのスピネル相の合成とその電気化学特性

○野口英行，古谷泰幸，切江秀幸，趙　文文（佐賀大）

Electrochemical property of amorphous spinel phase prepared from Ga, and Nb co-doped titanic acid

Hideyuki Noguchi, Yasuyuki Furuya, Hideyuki Kirie, and Wenwen Zhao (Saga Univ.)

１．目的

我々は lepidocrocite 型チタン化合物を前駆体とするチタン酸化物系リチウムイオン電池負極材料の電気化学特性を評価してきた．この中で前駆体をプロトン交換して得られた層状チタン酸と酢酸リチウムを 400 ºC 以下で熱処理すると低結晶性のスピネル相が生成することを明らかにした [1]．このスピネル化合物は，50 mAh/g 以上の一相反応領域を持つことが特色である．本研究では，Ti の一部を置換することにより一相反応領域の容量の大きな低結晶性スピネル相の探索を進めたところ，Ga, Nb 等モル置換系でスピネル相から岩塩相へ相転移し，全領域が一相反応領域となることを見出したので報告する．

２．実験

炭酸カリウム，酢酸リチウム，酸化チタン，酸化ガリウムと酸化ニオブを所定量とり，最終的に 900ºC 以上で焼成し，前駆体となる Ga, Nb 含有 lepidocrocite 相を合成した，この前駆体を 2NHCl で 2 回（24 h）イオン交換処理し，チタン酸とした，チタン酸に約 1.2 倍モルの酢酸リチウムを加え，350ºC で 4 h 焼成した，この試料を水洗し, 最終生成物を得た. 得られた試料は TAB2 と 10 mg:6 mg で混合した. 混合物を正極に用い、対極にリチウム金属, 電解液として 1 M $LiPF_6$ / EC:DMC(1:2)を用いて, 電圧範囲 1.2 - 3.0 V, 電流密度 40 mA/g, 測定温度を 50℃とし，電気化学特性を評価した.

３．結果および考察

Fig.1 に 350℃焼成により得られた Ga, Nb 置換量 5-20%の試料の XRD 図を示す．若干の不純物相は存在するもののメインピークは 2θ = 19º(111), 36º(311), 44º(400)及び 64º(440)となりスピネル相化合物生成していることが確認できる．無置換の場合と同様(111),(311)のピークはブロードであるが(400)ピークはシャープである．置換量が増加すると(111), (311)ピークの強度は低下し，20%になると岩塩相へと変化する．即ち，置換量が増えると Ti が不規則配列するようになる．Fig.2 に 50ºC で測定した 2 サイクル目の充放電曲線を示す．何れの試料も不純物相が存在するためか可逆容量は 140-150 mAh/g に留まる．特徴的なのは置換量 5%の場合は 75-125 mAh/g の領域に二相反応と理解できる電位平坦部が存在するが，ほぼ岩塩相に変化する 15%以上の置換体では，電位平坦部は消失し，全領域が一相反応領域となる．なお，わずかにスピネル相の痕跡が残る 15%試料は完全に岩塩相に変化して 20%とほぼ同一の充放電曲線を示した．

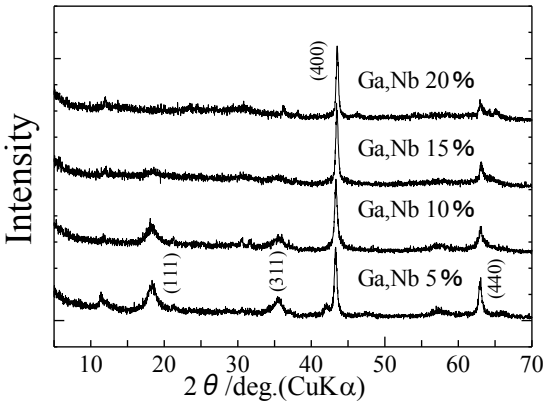


Fig.1 XRD profile of amorphous compounds with various Ga, Nb content

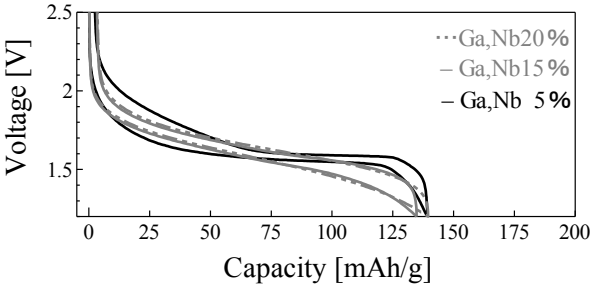


Fig.2 charge/discharge curves of Ga, Nb doped Titanium compounds

(1) 野口ら，第 55 回電池討論会，1D09

1J31

Ga,Nb 含有ブロンズ相酸化チタンの合成とその電気化学特性

○山田高弘，古谷泰幸，切江秀幸，趙　文文，野口英行（佐賀大）

Electrochemical property of TiO_2(B) containing Ga and Nb

Takahiro Yamada, Yasuyuki Furuya, Hideyuki Kirie, Wenwen Zhao and Hideyuki Noguchi (Saga Univ.)

１．目的

酸化チタン系の化合物は，エネルギー密度は劣るものの高レートで作動しても金属リチウムの析出しない為，電気自動車用などの用途に適する安全性が高い負極材料である．種々の酸化チタンの中でもブロンズ相の酸化チタンはナノ化すると 300 mAh/g レベルの高容量を示す [1)]．我々は，高密度の材料を合成するため，2 種のアルカリ金属イオンを含有する Lepidocrocite 型の前駆体からブロンズ相酸化チタンを合成し，その電気化学特性を報告している [2-4)]．Lepidocrocite タイプの前駆体中の Ti^{4+} を 1/2(M^{3+}+ Nb^{5+})での置換を試みたところ M=Al^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}では容易に置換可能であるが，イオン半径の大きな Ga でも置換量が増えると僅かに不純物が共存するが十分置換可能なことを見出した．本研究では比較的合成の困難な Ga, Nb 置換型の前駆体に重点を置き，プロトン交換後熱処理して得られるブロンズ相の電気化学特性について報告する．

２．実験

酸化ガリウムと酸化ニオブを等モル量りとり，アセトン中に分散させたのち遊星ミルを用いて 500 rpm, 30 分混合粉砕した．この原料とアナターゼ型酸化チタンに所定量の酢酸リチウム，炭酸カリウム（又は炭酸ルビジウム，炭酸セシウム）を加え，少量の水を加え乳鉢中で混煉した．この混合物を 600 ºC 以下で乾燥，熱分解後，乳鉢で粉砕した後，アセトン中で遊星ミルを用いて湿式粉砕をした．この原料を 900 ºC 以上で焼成し，前駆体を得た．前駆体は 2N HCl で 2 回（24 h）イオン交換処理をした．チタン酸の純度は 800 ºC で熱処理し，アルカリ元素を含む化合物が生成しないことで確認した．ブロンズ相はチタン酸を 350 ºC 以上で熱処理して合成した．

セルの電極は活物質と TiO_2(B)を 10 mg:6 mg で混合し，電解液に 1M $LiPF_6$ /EC:DMC(1:2)，対極を金属リチウムとして作成した．充放電は 1.2-3.0 V の電圧範囲，電流密度を 40 mA/g として 50 ºC 恒温槽内で行った．

３．結果および考察

アルカリ塩を変えた前駆体の合成は Ga, Nb の置換量を 10%としてた. 350ºC で熱処理して得た試料の XRD パターンにも不純物は確認されず，単一相となることが分かった．また、充放電において，どの試料も 125 mAh/g 程度の放電容量を示した．この結果を踏まえ，アルカリ塩をカリウムに固定し，Ga, Nb の置換量を 5~20%の範囲で変化させた試料を合成した. Fig.1 にプロトン交換後, 370ºC で熱処理した試料の XRD プロファイルを示す. Ga, Nb の置換量が増加するにつれ，2θ =14° 付近にある(110)と(002)のピーク分離が不明瞭となり，非晶質化が進むことを確認した．また，Ga, Nb の置換量が 15%以上の試料では 700ºC 焼成後もアナターゼ相へ転移せず，ブロンズ相が存在し，置換量の増加とともにブロンズ相が安定な温度領域が広がることを確認した．

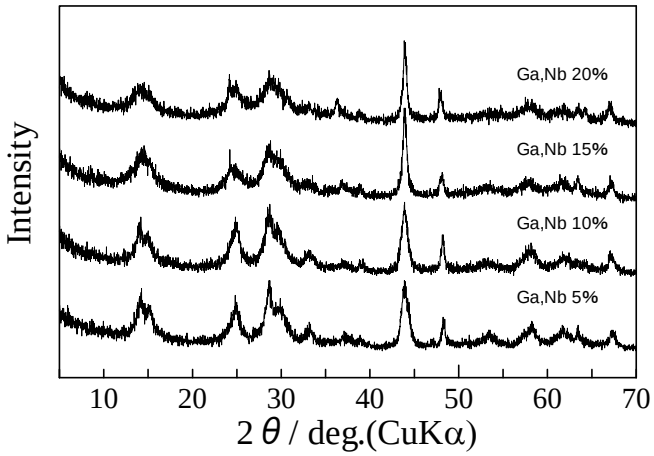


Fig.1 XRD profiles of TiO_2(B) containing Ga and Nb

参考文献

(1) P.G. Bruce et al., *Angew.chem., Soc.* **43**, 2286 (2004).
(2) 野口 他、*Electrochemistry*, **80**, 787, (2012)
(3) 古谷 他、*Electrochemistry*, **82**, 7, (2014)
(4) Y. Furuya., *Electrochim. Acta*, **136**, 266, (2014)

1J32

層状複水酸化物を出発物質とした複合金属酸化物コンバージョン負極材料の反応過程における構造変化

○園山 範之，水野 晃爾，小笠原 佳孝（名工大　院工）

Structural Change of Binary Metal Oxides Synthesized Using Layered Double Hydroxide as a Precursor During Conversion Reaction

Noriyuki Sonoyama, Teruchika Mizuno, and Yoshitaka Ogasawara (Nagoya Institute of Technology)

１．目的

NiO などの金属酸化物ナノ微粒子は、低電位領域において Li との可逆的な電極反応（コンバージョン反応）により大容量が得られることが報告されている[1]。しかし、代表的なコンバージョン負極材料の多くは低電位領域における容量が乏しく、電圧ヒステリシスが大きいなどといった課題が存在する。

これらの問題を解決するためには、活物質のナノ微粒子化や異種金属の導入等が有効であることから、本研究グループでは活物質となる金属酸化物固溶体の前駆体として、層状複水酸化物(LDH)に注目している。これまでに LDH 低温焼成体が良好なコンバージョン負極特性を示すことを報告してきたが[2],[3]、低温焼成体の詳細な構造については関しては未だ明らかではない。

本発表では XAFS 解析により、LDH の低温焼成によって得られる複合金属酸化物の微細構造に関する考察を行い、さらにコンバージョン反応過程における活物質の局所構造変化を調べ、金属置換効果による電池特性への影響に関して考察を行った。

２．実験

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ と置換する金属塩(VCl_3, $TiCl_3$, $Al(NO_3)_3$)を所定の配合比で水に溶解し、NaOH, Na_2CO_3 混合水溶液を滴下することで Ni-V, Ni-Ti, Ni-Al 系 LDH を合成した。さらに低温熱処理により、目的物である複合金属酸化物を得た。活物質，AB，PTFE を 33:66:1 の重量比で混合した合剤を XAFS 測定用の電極として用い、対極に Li 箔を、電解液に $LiPF_6$(EC/DEC,3:7(*v*/*v*))を用いて、各充放電電圧における XANES, EXAFS スペクトルをアルゴン雰囲気において測定した。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-7C または BL-9A にて行った。

３．結果および考察

LDH を加熱すると 300～450˚C の範囲で水酸基の脱水縮合及び層間アニオンの分解脱離が起こる。この温度領域においては置換金属が立方晶系岩塩型の母体酸化物中に固溶した酸化物が生成する。Ni-Ti 系 LDH の焼結体をコンバージョン負極材料として用いた際の各充放電電圧における EXAFS スペクトル変化を Fig.1 に示す。(a)の放電過程においては 500 mV から 250 mV 付近にかけて、コンバージョン反応の進行により第一，第二近接位置の吸収が大きく変化している。一方で(b)の充電過程においては 2 V から 3 V 付近にかけて吸収が変化し、放電前に近い状態へと戻った。構造変化が起こった電位は、充放電曲線のプラトーが現れる電位とほぼ一致しており、EXAFS スペクトルの変化から、充電後には充電前の構造が微小化した粒子中で再構築されているのではないかと考えられる。

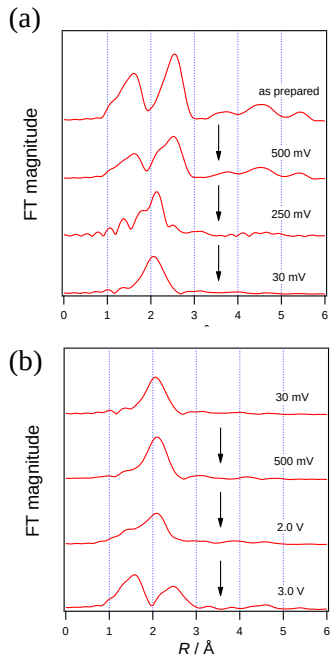


Fig. 1 Ni K-edge EXAFS spectra of the Ni-Ti oxide during (a) discharge, (b) charge processes.

参考文献

［1］P. Poizot, *et al.*, *Nature*, **407** 6803, (2000) 496.

［2］Z.Quan, *et al.*, *Solid State Ionics*, **262**, (2014) 1288.

［3］Z.Quan, *et al.*, *Solid State Ionics*, **268 B**, (2014) 268.

1J33

天然由来酸化鉄 BIOX のリチウム二次電池負極材への適用性

○小西諒[1]，斯琴[1]，堀場達雄[1]，武田保雄[1]，今西誠之[1]，橋本英樹[2]，高田潤[2]（三重大[1]，岡山大[2]）
A potential anode material “BIOX” for lithium secondary batteries produced by iron bacteria
R. Konishi,[1] Q. Si,[1] T. Horiba,[1]Y. Takeda,[1]N. Imanishi,[1]H. Hashimoto,[2] and J. Takada[2] (Mie Univ.,[1] Okayama Univ.[2])

１．目的

BIOX(Biogenous iron oxide)は、鉄酸化細菌が産生する酸化鉄複合体であり、主成分である Fe と O、および少量の Si と P、および結晶水を含む複雑な構成であり、多孔質で嵩高い粉体である。分析に基づく組成式は $15Fe_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 30H_2O$ である。この物質はナノ粒子から構成された鞘状構造をしており、人工材料とは異なる新規な機能を有することが期待される。一つ用途としてコンバージョン反応系の新たなリチウム二次電池負極材としての可能性に注目し、負極としての特性を評価した。

２．実験

前処理として 120℃で 2 時間減圧乾燥した BIOX を実験に用いた。活物質、導電剤、バインダーを秤量・撹拌してスラリーを調製した。これを銅箔上に塗布し、80℃で 2 時間乾燥した。乾燥後、直径 12 mm の円形に切り出し、200 MPa の圧力でプレスした。その後、120℃で 3 間減圧乾燥し、Ar 雰囲気のグローブボックス中で、1 M $LiPF_6$ EC-DEC(1:1, 体積比)の電解液を用い、ポリエチレン製セパレータを介して、直径 14 mm の Li シートを対極にして 2032 型コインセルを作製した。測定温度は室温とし、1/10 C で電圧範囲を 50 mV から 3000 mV として充放電試験をした。なお、導電剤には STREM CHEMICALS 製 Acetylene black(AB)、ライオン(株)製 Ketjen black(KB)、昭和電工(株)製 気相成長炭素繊維(VGCF)、三菱マテリアル電子化成(株)製 Carbon nanofiber(CNF)の 4 種類を、バインダーには PolyVinylidene DiFluoride(PVDF)を用いた。

３．結果および考察

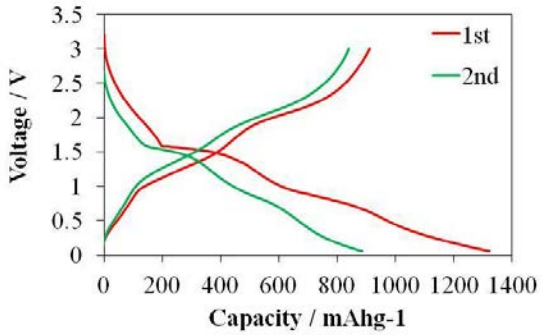


図 1. CNF 導電剤を用いた電極の充放電
(BIOX:C:PVDF=80:10:10(重量比))

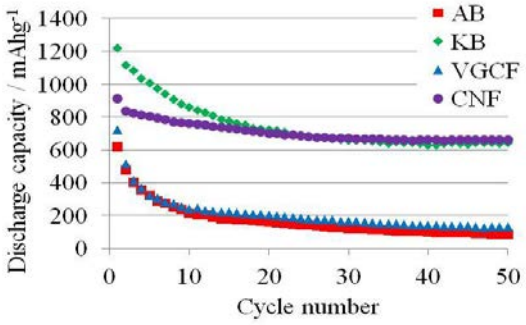


図 2. 各種導電剤を用いた電極のサイクル特性
(BIOX:C:PVDF=80:10:10(重量比))

図 1 に CNF を用いた電極の 2 サイクルまでの充放電曲線を一例として示す。容量密度の分母は電極の活物質の重量としている。初回の充電過程では 1.5 V と 0.9 V 付近に、放電過程では 2.2 V に電圧平坦部が観測された。2 サイクル目ではこれらの電位平坦部がやや不明瞭になったものの全体として大きな変化はない。初回に比べると 2 サイクル目の充電容量は大きく減少し、不可逆容量が減少した。

図 2 に各種導電剤を用いた電極のサイクル特性を示す。容量密度の分母は電極の活物質の重量としている。導電剤に KB、CNF を用いた電極は初回のサイクルから容量も高く、50 サイクル後でも 600 mAh/g の容量を示した。しかし、AB、VGCF を用いた電極は初期から容量が低く、10 サイクルまでの容量劣化が激しく 50 サイクルでは 200 mAh/g 以下の容量まで劣化した。この結果は導電剤粒子の形状、大きさなどの物理的因子の違いの影響が大きいと考えられる。KB、CNF は比表面積が大きく、粒子サイズが小さいため BIOX を十分に覆って電子伝導性が確保され、サイクルを進めても容量の劣化が少なかったと考えられる。　一方、比表面積が小さく粒子サイズの大きい AB、VGCF は BIOX を十分に覆えず、導電パスの構造が脆弱であったため、容量が安定しなかったと考えられる。当日はこれらの結果に加え、粉体の微細構造、バインダーなどの容量発現への影響を比較検討した結果を報告する。

1J34

イオン液体中での金属リチウム電析形態の温度依存性

○佐野　光，栄部比夏里，妹尾　博，松本　一（産総研）

Morphology Variation of Lithium Electrodeposited in Ionic Liquids at Various Temperatures

Hikaru Sano, Hikari Sakaebe, Hiroshi Senoh, and Hajime Matsumoto (AIST)

１．目的

蓄電池の負極として金属リチウムが注目されているが，充電時に金属リチウムがデンドライト状に析出することが問題となっている．我々はデンドライト状析出が抑制される条件を検討することを目的とし，種々の粘度条件，電流密度条件におけるイオン液体中での金属リチウムの電析挙動を調査し[1,2]，これまでに，析出の電荷移動抵抗とリチウムイオンの移動度が析出形態を決定する主なパラメーターであることが明らかとなっている．本研究では，さらにイオン液体電解液の物性を変化させるため，実験温度を変えて金属リチウム電析挙動を調べた．

２．実験

イオン液体である[C_4mpyr][Tf_2N] (*N*-methyl-*N*-butyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethane-sulfonyl)amide) に対して 10 wt.% の Li[Tf_2N]を溶解させ，電解液として用いた．この電解液に対して温度 15 - 65 度における電気伝導率および粘度を測定した．作用極を Ni 箔もしくは Li 箔，対極を Li 箔，参照極を Li 箔として，２極式もしくは３極式のセルを構成した．電気化学インピーダンス測定を，周波数範囲 10^5 - 10^{-1} Hz，振幅 10 mV として行い，温度 25 - 55 度における電荷移動抵抗を求めた．定電流通電により作用極上へ金属リチウムの電解析出を温度 25 - 55 度にて行い，その析出形態をその場光学顕微鏡[2]および SEM により観察した．

３．結果および考察

電解液のモル伝導率および粘度を Fig 1 に示す．予想された通り温度が上がるほどモル伝導率は上昇し，モル伝導率と粘度の関係はワルデン則に従った[3]．電荷移動抵抗の値を Fig. 2 に示す．予想された通り電荷移動抵抗は温度が上がるほど減少した．イオン伝導と電荷移動のみかけの活性化エネルギーはそれぞれ 33 kJ mol^{-1}，55 kJ mol^{-1} であった．各温度において電流密度 200 μA cm^{-2} で通電量 0.1 C cm^{-2} として電析を行った後の Ni 作用極表面を SEM 観察し，析出粒子の数が析出核の数と等しいとして求めた核発生密度を Fig. 2 に示す．析出温度が高いほど，核発生密度が低くなっていた．これは温度が高いほど，析出過電圧が減少したためと考えられる．析出過電圧の温度変化は，温度が高いほど電荷移動抵抗が減少した結果を支持する．当日は，さらに通電量を増やした結果について述べる．

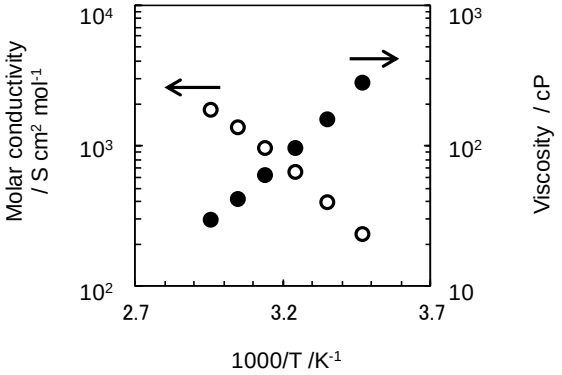


Fig. 1. Temperature dependency of viscosity (open circle) and molar conductivity (closed circle) of the electrolyte.

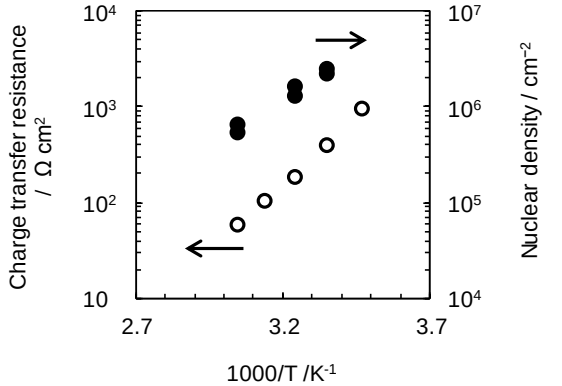


Fig. 2. Temperature dependency of charge transfer resistance (open circle) and nuclear density (closed circle).

本研究は JST ALCA-SPRING の助成を受けて行われました．

(1) a: 佐野 ら, 2014 年電気化学会第 81 回大会, 1R32,
b: 佐野 ら, 2013 年電気化学秋季大会, 2L27.
(2) a: H. Sano *et al.*, *J. Power Sources*, **196**, 6663 (2011).
b: H. Sano *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A1236 (2014).
c: H. Sano *et al.*, *ECS Electrochem. Lett.*, *submitted*.
(3) a: W. Xu *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6170 (2003).
b: H. Matsumoto, *Electrochemistry*, **80**, 591 (2012).
(4) H. Sano *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, *to be submitted*.

1J35

Li[N(CF$_3$SO$_2$)$_2$]-glyme 溶媒和イオン液体の電解質特性とリチウム負極反応

○立川直樹[1]，平山博継[1]，細田　伸[1]，吉井一記[1]，渡邉正義[2]，片山　靖[1]（慶大理工[1]，横国大院工[2]）

Properties of Li[N(CF$_3$SO$_2$)$_2$]-Glyme Solvate Ionic Liquids with Different Compositions
Naoki Tachikawa,[1] Hirotsugu Hirayama,[1] Shin Hosoda,[1] Kazuki Yoshii,[1]
Masayoshi Watanabe,[2] and Yasushi Katayama[1] (Keio Univ.,[1] Yokohama National Univ.[2])

１．目的

Li[N(CF$_3$SO$_2$)$_2$] (LiTFSA) と CH$_3$-O-(CH$_2$-CH$_2$-O)$_n$-CH$_3$ (グライム, n = 3, 4)からなる電解液の物性は，LiTFSA とグライムのモル分率に依存する [1]．特に，LiTFSA/グライムのモル比を 1 とした電解液は，すべてのグライム分子が Li$^+$に配位し，遊離したグライム分子が電解液中に存在しないため，溶媒和イオン液体として機能する [2]．この LiTFSA-グライム系を硫黄正極の電解液に適用すると，LiTFSA のモル分率が高くなるほど，硫黄正極の充放電クーロン効率が高くなることが報告されている [3]. これまで, LiTFSA のモル分率 50 mol%以下の電解液について物性が報告されているが [1]，LiTFSA 組成比の高い系の物性は知られていない．本研究では，LiTFSA が 50 mol%以上の系における Li(I)の溶存状態，物性および Li 金属負極反応を検討した．

２．実験

LiTFSA とテトラグライム (G4, n = 4)を所定の組成比になるように調製した. 全反射減衰法フーリエ変換赤外分光光度計(ATR-FT-IR)を用いて化学種の溶存状態を検討した．四電極式セルを使用し，イオン伝導率を測定した．粘性率の測定には，振動式粘度計を用いた．

３．結果および考察

Fig. 1 に各組成における LiTFSA-G4 溶媒和イオン液体の IR スペクトルを示す．50.0-50.0 mol% LiTFSA-G4 中において，742 cm^{-1}付近に *trans* 型 TFSA$^-$の S-N の伸縮振動に帰属される吸収ピークが観測された [4]．一方，LiTFSA のモル分率を高くすると, *trans* 型 TFSA$^-$のピークは小さくなり, *cis* 型 TFSA$^-$に帰属される 747 cm^{-1}付近のピークは増大した．TFSA$^-$系イオン液体中において，Li$^+$は *cis* 型の TFSA$^-$との錯体である[Li(TFSA)$_2$]$^-$として溶存することが知られている[4]. そのため, 溶媒和イオン液体中においても, LiTFSA のモル分率を高くすると, [Li(TFSA)$_2$]$^-$のような Li(I)化学種を形成することがわかった. Fig. 2 に溶媒和イオン液体の粘性率およびイオン伝導率の LiTFSA のモル分率依存性を示す. LiTFSA のモル分率を高くすると，粘性率は増加し，イオン伝導率は低下した．粘性率の増大は，嵩高い[Li(TFSA)$_2$]$^-$濃度が増加したためであると考えられる．　当日は，電解液組成と Li 金属負極反応の関係も議論する予定である．

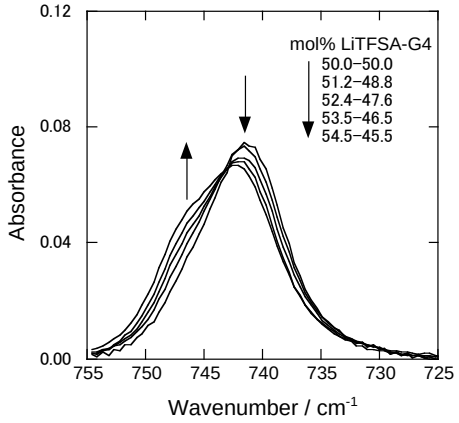


Fig. 1 IR spectra of LiTFSA-G4 solvate ionic liquids with various compositions.

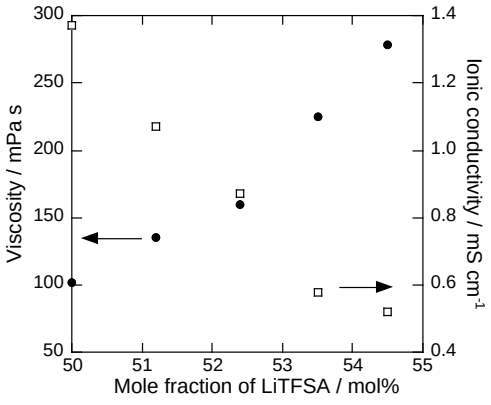


Fig. 2 Viscosity and ionic conductivity of LiTFSA-G4 solvate ionic liquids with various compositions at 298 K.

謝辞

本研究は科学技術振興機構 (JST)･先端的低炭素化技術開発 (ALCA) からの委託により実施された．関係各位に謝意を表する．

参考文献

[1] K. Yoshida et al., *J. Phys. Chem. C*, **115**, 18384 (2011).
[2] T. Mandai et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 8761 (2014).
[3] K. Dokko et al., *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1304 (2013).
[4] Y. Umebayashi et al., *J. Phys. Chem. B*, **111**, 13028 (2007).

Ｊ　会　場

第　２　日

2J01-受2J11

2J01

リアルタイム磁気イメージング装置の開発と蓄電池内電流の高速映像化への応用

○美馬勇輝(D1,120s222s@stu.kobe-u.ac.jp)[1], 野本和誠 [1], 大藪範昭 [2], 木村憲明 [3,4], 木村建次郎 [1,4]
（神戸大 [1], 京都大 [2], IGI[3], JST 先端計測 [4]）

Development of real-time magnetic field imaging system and its application to high-speed electric current imaging inside rechargeable battery cell

Yuki Mima[1], Kazushige Nomoto[1], Noriaki Oyabu[2], Noriaki Kimura[3,4], Kenjiro Kimura[1,4]
(Kobe Univ. [1], Kyoto Univ. [2], IGI [3], JST-SENTAN[4])

１．目的

これまで我々は、蓄電池セル内部からセル外部へと漏洩した磁場の空間分布を検出し、その結果を境界条件として静磁場の基礎方程式を解くことで、蓄電池内の電流密度分布を非破壊映像化する手法とその装置開発を進めてきた[1,2]。磁気センサとして、トンネル磁気抵抗効果素子(TMR 素子)を用いているが、単一の TMR 素子を 2 次元走査する方式では、映像化速度に課題があり、蓄電池内部における短絡発生時の導電率変化をリアルタイムで観察することができなかった。そこで本研究では、“54 個の TMR 素子を 1 次元配列させたマルチアレイ磁気センサ”を用いたリアルタイム磁気イメージングシステムを開発し、数秒/frame の映像化速度を達成した結果について報告する。

２．装置概要および実験

本研究にて開発した、リアルタイム磁気イメージングシステムのハードウェアは、54ch マルチアレイ磁気センサ(セイコー NPC 製)、ステッピングモータＸＹＺステージ、多チャンネル AD コンバータ、制御用 PC で構成される。蓄電池内電流と関係する漏洩磁場ベクトルの成分は、電池電極平面への射影成分となるため[2]、マルチアレイ磁気センサに加える磁気バイアスは、“磁気抵抗がその射影成分に比例して変化”するように調整した(図 1)。磁場分布データマトリックス取得後は、それを境界条件として、蓄電池セル内磁場分布及び蓄電池内電流分布に画像再構成する。本システムの性能評価を目的として、短絡蓄電池モデルにて高速電流映像化を行った結果について説明する。試料として、平行平板電極間中央に短絡部を備えたものを作製した(図 2(a))。映像化結果を図 2(b)に示す。試料には、200 mA の電流を印加し、試料表面から約 1 mm 直上においてマルチアレイ磁気センサを一次元走査し(図 1)、磁場分布を計測、画像再構成を行った。走査速度は 10 mm/sec とした。画像再構成に要する時間は 1 秒以内である。

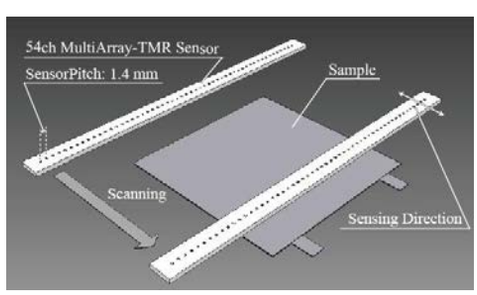


図 1: 54ch マルチアレイ磁気センサの磁場検出方向と蓄電池試料の位置関係。

図 2(b)では、電極中央部おいて、強い磁気発生源の存在を示すコントラストが映像化されていることが分かる。講演では、再構成の原理と開発した装置の詳細について説明し、様々な短絡蓄電池または短絡蓄電池モデルの非破壊検査に適用した結果について報告する。

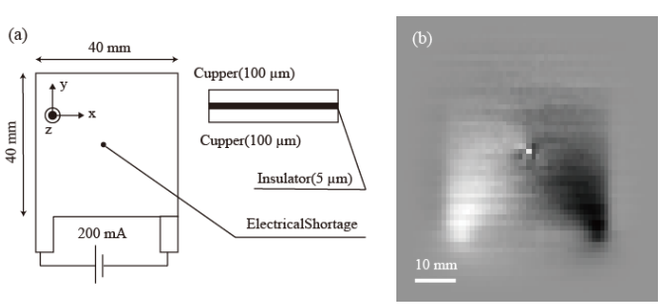


図 2: (a)試料の模式図, (b)短絡蓄電池モデルにおけるセル内の磁場分布

[1] 美馬勇輝, 大藪範昭, 稲男健, 木村憲明, 木村建次郎, 第54 回電池討論会 講演要旨集 p.423 (2013).
[2] 木村建次郎, 美馬勇輝, 野本和誠, 大藪範昭, 木村憲明, 第55 回電池討論会 講演要旨集 p.348 (2014).

2J02

電磁場再構成-磁気イメージング装置による多層蓄電池内部の非破壊電流経路映像化

○野本和誠[1]，美馬勇輝[1]，大藪範昭[2]，木村憲明[3,4]，木村建次郎[1,4]
（神戸大[1]，京都大[2]，IGI[3]，JST 先端計測[4]）

Non-destructive electric current imaging inside multilayer rechargeable battery cell using magnetic imaging system with subsurface electro-magnetic field reconstruction

Kazushige Nomoto,[1] Yuki Mima,[1] Noriaki Oyabu,[2] Noriaki Kimura,[3,4] and Kenjirou Kimura[1,4]
(Kobe Univ.,[1] Kyoto Univ.,[2] IGI,[3] JST-SENTAN[4])

１．目的

近年、リチウムイオン蓄電池の大容量化が進み、その品質管理、安全管理の重要性は日増しに高まっている。その中で、蓄電池内電流分布の非破壊映像化[1,2]は、蓄電池動作の健全性を評価する上で、不可欠な技術であると認識されつつある。さらに、内部短絡が発生した故障蓄電池においても、その発生原因を究明する上で、内部構造の重要な情報を与えてくれる。我々が開発してきた、蓄電池内電流分布の非破壊映像化技術では、電池から漏洩する磁場の空間分布の計測データを基に、静磁場の基礎方程式を逆解析することで、電子デバイス内部の磁場の空間分布、電流分布を映像化する。本論文および講演では、この技術を、非磁性体材料にて構成された短絡多層蓄電池および短絡多層蓄電池モデル内の短絡個所の映像化に適用した結果について報告する。

２．短絡多層蓄電池モデルの非破壊電流経路映像化実験

短絡多層蓄電池モデルとして、以下の Fig.1 に示す構造を作製した。セパレータ、正極集電体、負極集電体の厚みはそれぞれ、20 μm、15 μm、15 μm で、30 層分巻回、積層したものを使用した。短絡部は、銅片を正極集電体、負極集電体間に挿入することによって作製した。巻回した多層蓄電池モデルは、厚さ 1 mm のアルミケースに挿入した(Fig. 1)。多層蓄電池モデルの各構成要素である単位蓄電池は、それぞれ電気的には並列に接続されている。多層蓄電池モデルに電流(1 kHz, 400 mAp-p)を印加し、セル周辺にて漏洩した磁場分布を、トンネル磁気抵抗効果素子(TMR 素子)を 2 次元走査することによって計測した。計測によって得られた磁場分布は、我々が開発した、電磁場再構成理論[1,2]により、セル内の磁場分布さらには平均導電率分布に再構成、映像化する。

３．結果および考察

Fig.2 に、計測によって得られた磁場分布を基に、短絡多層蓄電池内の平均導電率分布を再構成、映像化した結果を示す。Fig. 2 の凸部は、11 層目に挿入した短絡部が寄与する平均導電率の異常個所すなわち短絡部を示しており、本技術が多層蓄電池にも適用可能であることを示している。講演では、自己放電現象の原因となる様々な短絡点を挿入した多層蓄電池モデルの電流分布を非破壊映像化した結果について、その詳細を報告する。

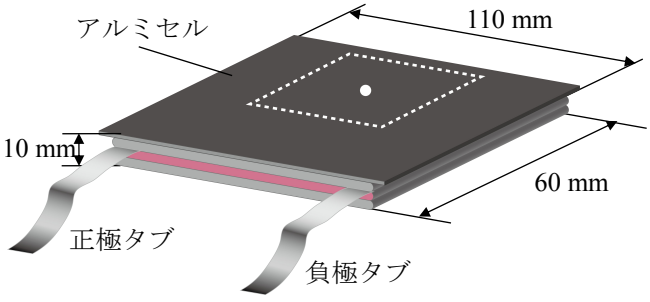


Fig.1 短絡多層蓄電池モデルの構造図

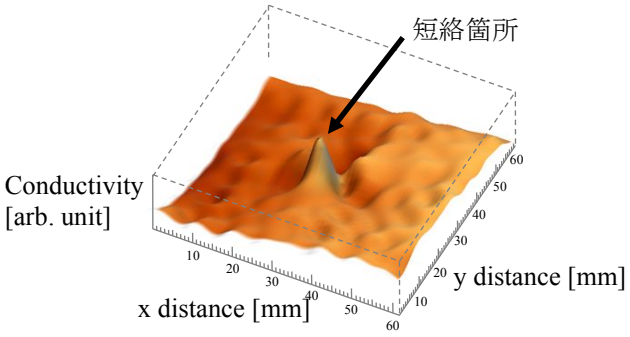


Fig.2:短絡多層蓄電池モデル内の二次元平均導電率分布画像　（Fig.1 点線枠部）

[1] 美馬勇輝、大藪範昭、稲男健、木村憲明, 木村建次郎, 第54 回電池討論会 講演要旨集 p.423 (2013).
[2] 木村建次郎, 美馬勇輝、野本和誠、大藪範昭、木村憲明, 第55 回電池討論会 講演要旨集 p.348 (2014).

2J03

オペランド中性子反射率法を用いた電極/電解液界面における被膜形成過程のその場解析

○川浦　宏之[1]，原田　雅史[1]，近藤　康仁[1]，近藤　広規[1]，菅沼　義勇[1]，
高橋　直子[1]，杉山　純[1]，妹尾　与志木[1]，山田　悟史[2]
（豊田中央研究所[1]，高エネルギー加速器研究機構[2]）

In-Situ Analysis on Electrode/Electrolyte Interfaces in Li-ion Batteries by *Operando* Neutron Reflectometry

Hiroyuki Kawaura[1], Masashi Harada[1], Yasuhito Kondo[1], Hiroki Kondo[1], Yoshitake Suganuma[1], Naoko Takahashi[1], Jun Sugiyama[1], Yoshiki Seno[1], and Norifumi Yamada[2]
(Toyota Central R&D Labs., Inc.[1], KEK[2])

１．背景・目的

Li イオン二次電池において充放電中に負極上に形成される被膜（SEI, solid electrolyte interface）は，電池の安全性，耐久性に大きな影響を及ぼすため，その化学的・物理的性質を理解することは重要である．SEI の解析としては，従来より X 線光電子分光（XPS）やフーリエ変換赤外分光法（FT-IR）を用いて被膜の化学組成を明らかにする試みは成されてきたが，厚みや密度といった被膜の構造に関する報告はほとんどない．中性子反射率法は，物質内部の界面構造（密度分布、層厚さなど）を，ナノレベルで調べることが可能である．そこで本研究では，初回充電時に形成される SEI の形成過程を明らかにすることを目的として，電極/電解液界面の被膜厚み変化を充電動作下（オペランド）で測定することに成功したので，これを報告する．

２．実験

Si ウェハ基板にチタンとカーボンをスパッタした積層薄膜を作用極とし，電解液に 1mol/l $LiPF_6$ /EC:DEC=1:1(vol.)にビニレンカーボネート（VC）を 1mass%添加した溶液を用いた．Li を対極とし，電極間に電解液を浸漬したセパレータを挿入した「in-situ 測定用 2 極式セル」により実験を行った．ﾘﾆｱｽｳｨｰﾌﾟﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘ（走査速度 : 0.2mV/s）で 0.05 V vs. Li^+/Li まで電位走査しながら中性子反射率測定を行った．中性子反射率は J-PARC の BL16 に設置された中性子反射率計（SOFIA）で測定した．解析ソフトウェア Motofit を用いて，得られた反射率を電解液/界面層/電極/基板からなるモデルでフィッティングし，膜厚，中性子散乱長密度，界面粗さ変化を見積もった．

３．結果および考察

オペランド中性子反射率法により，充電中の電極/電解液界面の状態変化を捉えることができ，1.0V 充電後から反射率スペクトルが大きく変化することがわかった（図 1)．反射率スペクトルをモデルフィッティングした結果, 各層の厚さは実際の膜厚とほぼ同等と見積もられた. カーボンと電解液の界面に着目すると, 0.05V 充電後に 20nm 程度の厚さの被膜が形成され，さらに被膜の散乱長密度プロファイルは電位によって変化することがわかった（図 2)．

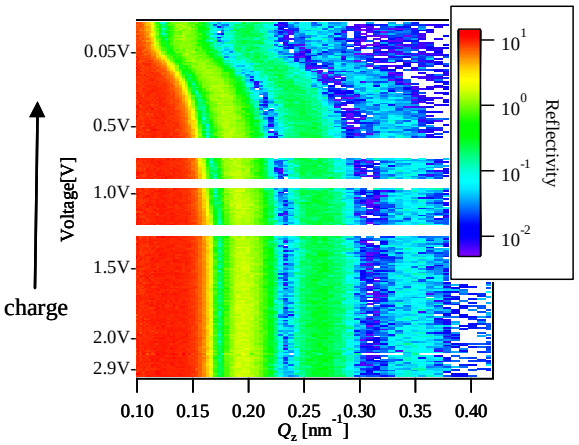


Fig.1 Neutron reflectivity vs momentum transfer (Q_Z) is shown for sample measured during charging.

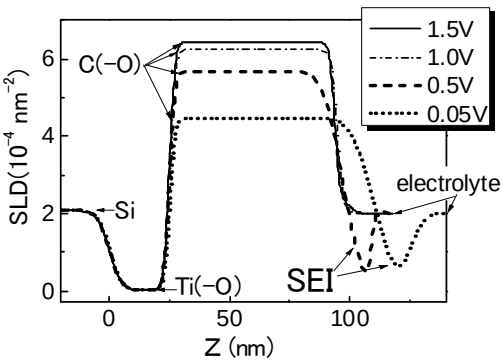


Fig.2 Scattering length density (SLD) profile as a function of depth for sample and electrolyte interface at charging.

2J04

リチウムイオン電池内の熱反応生成ガスに関する検討

○小池伸二，鹿野昌弘，小林弘典（産総研）

Study of heat reaction gas in the lithium-ion batteries at abuse temperature.

Shinji Koike, Masahiro Shikano, Hironori Kobayash (AIST)

１．目的

リチウムイオン電池は小型民生用のみならず、車両の駆動用電源や、一般住宅の電力貯蔵用として広く普及するようになった。更なるエネルギー密度の向上やコストの低減化が求められているところであるが、電池やシステムが大型化に伴い、安全性の確保はますます重要となっている。リチウムイオン電池の安全性に関する濫用試験では「破裂・発火なし」が評価基準となっている試験が多く、この場合は安全弁の開裂や発煙は容認されている。

そこで、安全弁が開裂するなどして外部に放出される可能性のある電池内の気体成分に着目し、その安全性を確認すると共に反応機構の解明、安全性の改善に資する知見を得る事を目的に、濫用状態の高温下においてリチウムイオン電池内で生成しているガスを採取、分析した結果を報告する。

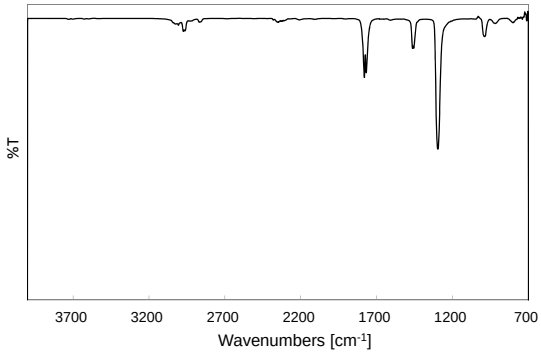


Fig. 1 A FT-IR spectrum of the gas in a lithium-ion battery at 50 °C.

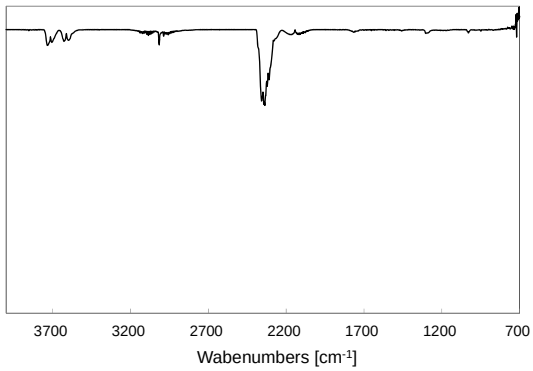


Fig. 2 Differential FT-IR spectrum of the gas in a lithium-ion battery from 170 °C to 50 °C.

２．実験

HEV 用途を想定した高出力タイプの 18650 型リチウムイオン電池($LiCo_{0.15}Ni_{0.8}Al_{0.05}O_2$/ハードカーボン系，$LiPF_6$，EC/DMC)を作成し、所定のエージング処理を施したものを測定に供した。この電池を任意の電圧に調整した後にグローブボックス内で缶壁に小穴を開け、耐圧容器に入れた後に容器ごと過熱した。容器内の温度が設定した温度に到達後 30 分保持した後に容器内のガスの一部を取り出して FTIR などで計測する事によりリチウムイオン電池内で生成しているガスを分析した。

３．結果および考察

満充電状態である 4.2 V まで充電した電池を耐圧容器内で 50 ºC まで加熱し、採取したガスを FTIR で測定したところ、カーボネートに特徴的なピークなどがみられ（Fig. 1）、電解液に由来すると考えられるガスが観測された。開裂弁が開放する可能性がある 170 ºC まで加熱した後に採取したガスを FTIR で測定し、50 ºC で計測したものとの差スペクトルを確認したところ（Fig. 2）、アルキル化合物と思われるピークが若干観測されるものの、大部分は二酸化炭素であることがわかった。この結果は MS による分析とも一致した。また、その存在が懸念されるフッ素化合物については、その存在を否定することはできないが、フッ酸として遊離していることは確認されなかった。

本電池を 220 ºC まで加熱して熱暴走後のガスを分析した結果も同様であった事から、濫用状態の高温下でリチウムイオン電池から放出されるガスは、室温で発生する電解液由来のガスと二酸化炭素が主であることがわかった。

2J05

高温保管試験後の 18650 型リチウムイオン二次電池熱量計測試験

○谷口修一[1]，Omar S. Mendoza-Hernandez[1]，丸山祐輝[1]，石川洋明[2]，曽根理嗣[3]，梅田実[1,3] (長岡技術科学大学[1]，茨城県工業技術センター[2]，宇宙航空研究開発機構[3])

Calorimetry test of 18650-type lithium-ion secondary cell after high-temperature storages

Shuichi Taniguchi,[1] Omar S. Mendoza-Hernandez,[1] Yuki Maruyama,[1] Hiroaki Ishikawa,[2] Yoshitsugu Sone,[3] and Minoru Umeda[1,3] (Nagaoka Univ.,[1] Industrial Technology Institute of Ibaraki Prefecture.,[2] Japan Aerospace Exploration Agency.[3])

１．目的

リチウムイオン二次電池は高温環境に晒されることもあるため、高温環境下に放置された電池の劣化状態を認識することは電池の劣化解析をする上で重要だと考えられる．我々はリチウムイオン二次電池を高温環境下で保管し劣化試験を行い，劣化解析を行ってきた．[1)]一方、リチウムイオン二次電池は高温に晒されたとき発熱反応をし，そして，発熱反応が停止せず進行し続けると電池は熱暴走反応を引き起こすという問題を有している．そこで，本研究では，リチウムイオン二次電池の高温保管試験前後における電池の熱暴走試験を行いリチウム二次電池の熱的安定性について検討した．

２．実験

使用した市販品電池の正極材料は $LiCoO_2$ に置換元素を付加したもので，負極材料はカーボンを用いた 18650 型リチウムイオン二次電池である．これを熱量計測試験前に，以下の 2 通りで高温保管試験を行い劣化させた．

1 つ目が温度 80℃，SOC=100%で 7 日間保管する高温保管試験をした．2 つ目が充放電装置を使用し温度 80℃，SOC=0%～100%の間を 0.2C で 7 日間充放電を繰り返す充放電サイクル保管試験をした．この 2 つの高温保管試験を行ったものと高温保管試験を行っていないもの(比較サンプル)を試験に用いた．高温保管後，SOC の調整を行い，電池の熱挙動を測定するために走査型断熱式熱量計(ARC, Accelerating Rate Calorimeter, 2000TM, Columbia Scientific Industries)を用いて熱量計測試験を行った．[1)]

３．結果および考察

熱量計測試験を行った SOC=0%と SOC=100%の電池それぞれの温度と発熱速度(dT/dt)をプロットしたものを Fig. 1a，b に示す． ここで、dT/dt が 0.05 ℃/min より大きい時，および 1 ℃/min より大きい時をそれぞれ自己発熱状態，熱暴走状態と定義した．[1)]また高温保管試験前後におけるそれぞれの容量は高温保管無電池が最も高く、続いて充放電サイクル保管試験電池で，最も低かったのは保管試験電池であった．

Fig. 1a において、高温保管無 SOC=0%の電池については，発熱速度が小さく熱暴走に至らない． SOC=0%保管試験ならびに 充放電サイクル保管試験においては、どちらも 170℃付近で熱暴走に至った．高温保管試験により電池が劣化し，SOC=0%でも熱暴走を起こす．Fig. 1b において劣化無 SOC=100%の電池については，100℃付近から自己発熱が始まり、144℃と最も低い温度で熱暴走に至り，最大で 87 ℃/min の自己発熱速度を示した．高温保管試験後の SOC=100%の電池については，高温保管試験無 SOC=100%の電池に比べ自己発熱速度が小さい値を示した．

非発熱領域，自己発熱領域，熱暴走領域をマッピング化したものを Fig. 2 に示す．SOC=100%において、自己発熱開始温度は高温保管無電池，保管試験電池，充放電サイクル保管試験電池の順に高く，熱暴走開始温度は，高温保管無電池，充放電サイクル保管電池，保管電池の順に高い結果となった．以上より電池の SOC=100%における自己発熱開始温度及び熱暴走開始温度は電池の容量が大きいほど低くなると考えられる．

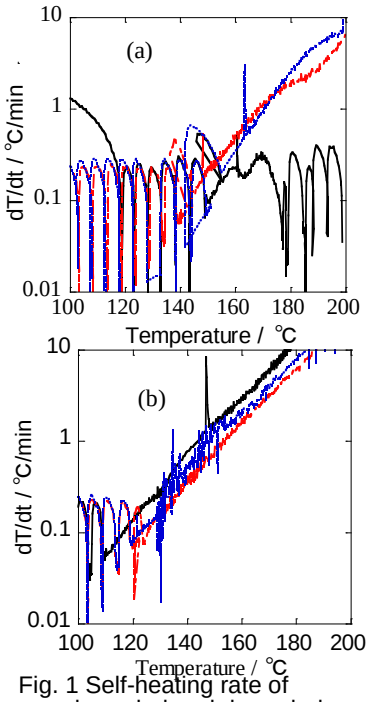


Fig. 1 Self-heating rate of non-degraded and degraded. Black line is before high-temperature storage, Red line is after high-temperature storage, and Blue line is after cyclic high-temperature storage.
(a) SOC=0%, (b) SOC=100%

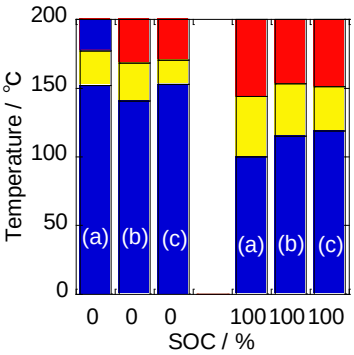


Fig. 2 Thermal mapping of non-degraded and degraded. Blue is non-self-heat area, yellow is self-heat area, and red is thermal runaway area.
(a) before high-temperature storage,
(b) after high-temperature storage,
(c) after cyclic high-temperature storage.

(1)H. Ishikawa, O. Mendoza, Y. Sone, M. Umeda, *Journal of Power Sources*. **198**, 236 (2012).

2J06

リチウムイオン電池の過渡応答を用いるインピーダンス解析 2

○藤井浩平，吉本 志，長光左千男，土井貴之，長岡直人，稲葉 稔（同志社大）

AC impedance analysis of lithium-ion batteries using transient responses 2

K. Fujii, N. Yoshimoto, S. Nagamitsu, T. Doi, N. Nagaoka, M. Inaba（Doshisha Univ.）

１．目的

リチウムイオン電池 (LIB)は電気自動車用や電力貯蔵用電源として本格的な普及が期待されている．大型の電池は相当数の電池セルから構成される組電池であるため，セルの劣化が組電池全体の性能に大きな影響を与える．従って，劣化したセルは適宜メンテナンスを行うことが求められ，そのためには個々のセルの劣化状況を随時把握する必要がある．我々は，電池の電圧過渡応答からインピーダンスを算出する技術 [1] の開発を進めている．インピーダンスの構成成分を把握して劣化要因を解析することで，劣化診断が容易になり，寿命予測が行える可能性もある．これまで，過渡応答を用いて LIB の内部抵抗を算出できることを報告してきた [2]．内部抵抗成分を分離して評価できれば，電池の異常部位を検知することが可能になる．そこで，本研究では $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NCM)正極を用いて，電流電圧過渡応答を高速で計測することによって正極／電解液間の電荷移動抵抗を算出することを目指した．また，交流インピーダンス(EIS)法により得られた抵抗値と比較考察した．

２．実験

作用極に NCM 合剤電極(NCM: Acetylene black(AB): ポリフッ化ビニリデン=8:1:1)，対極および参照極に Li 金属を用いて三電極式コインセルを作製した．電解液には，1 M $LiPF_6$ を含むエチレンカーボネート: ジエチルカーボネート混合溶液(体積比 1:1)を用いた．充放電試験は，30 °C，C/4 レート(4 時間で理論容量に達する電流値)，電位範囲 3.0-4.2 V で行った．25th サイクルの 3.95 V においてΔt=0.005 s 間隔で電流電圧過渡応答を計測し，また EIS 測定を行った．

３．結果および考察

EIS 法により得られた Nyquist プロットには２つの円弧が認められた(Fig.1a)．100 Hz 以上の高周波領域の円弧は NCM 合剤電極内の粒界抵抗，100 Hz から 0.1 Hz の低周波領域の円弧は NCM 合剤電極／電解液間の電荷移動抵抗に帰属された．次に，100 Hz に相当するΔt=0.005 s で計測した電流電圧過渡応答を用いてインピーダンスの算出を行った結果，EIS 法により得られた高周波領域の円弧の高周波側末端と良い一致を示し(Fig.1b)，100 Hz での実数部 *Z'*は 5 Ω の差で近い値を示した(Table 1)．また，Δt=0.005 s の過渡応答データをΔt=1.0 s に間引きし，これを用いてインピーダンスを算出した結果，EIS 法により得られた高周波領域の円弧の低周波側末端で良い一致(97 Ω)を示した．これらの結果より，100 Hz 相当の高速で電流電圧過渡応答を計測することにより NCM 合剤電極／電解液間の電荷移動抵抗を算出できることがわかった．今後は，充放電サイクルにより劣化したセルについて本解析法を適用していく．

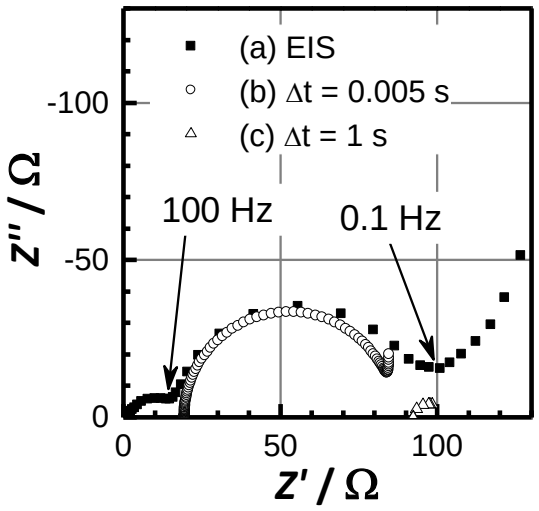


Fig. 1. Nyquist plots of an NCM composite electrode at 3.95 V(vs. Li^+/Li) in the 25th cycle (a) obtained by EIS, and calculated from transient response with sampling interval of (b) Δt=0.005 and (c) 0.1 s.

Table 1 Z' obtained by EIS and calculated by transient response.

Frequency (Hz)	Z' obtained by EIS (Ω)	Z' calculated by transient response (Ω)
100	14	19
0.1	97	97

(1) N. Nagaoka *et al.*, *13th IEEE COMPEL 2012*, art. No. 6251767 (2012).
(2) 吉本他，第 54 回電池討論会，予稿集 2B02，大阪，(2013).

2J07

リチウムイオン電池の劣化評価

○小笠原　圭佑，西口　博人（三菱電機株式会社）

Estimating degradation of Lithium-ion Battery

Keisuke Ogasawara, Hiroto Nishiguchi (Mitsubishi Electric Corporation)

１．目的

自動車，航空機等の移動体用途や太陽光発電システム等の定置用途で使用されるリチウムイオン電池は，長期的に使用されるため，信頼性の高い寿命予測技術が必要である．一般的な寿命予測技術には「ルート則」[1)]や「対数則」[2)]がある．本研究では，「対数則」を元にリチウムイオン電池の劣化モデル式（時間-容量低下の関係式）を構築し，保存劣化とサイクル劣化の実測データを用いて，モデル式のパラメータを導出した．またモデル式で推定した保存劣化の進行する速度（劣化速度）とサイクル劣化速度との比較により，サイクル劣化における保存劣化の影響度を評価した．

２．実験

試験に使用したリチウムイオン電池は，正極：三元系 Li（Ni，Mn，Co），負極：カーボンから構成される．保存試験は温度条件を 25℃，40℃，55℃，保存 SOC を 30%，50%，80%とした．サイクル試験の温度条件は 25℃，55℃，電流レートは 1C，10C，20C，サイクルで変動させる SOC 範囲は 40～60%，30～70%，20～80%とした．また上記試験において，一定期間ごとに各リチウムイオン電池の 25℃1C レートの放電容量を測定した．

３．結果および考察

対数則では劣化速度 A は試験時間 t に反比例して低下し，容量維持率 S，時間 t を用いて(1)式で表され，初期の容量維持率を S_{max} として(1)式を解くと(2)式が導出される．初期容量維持率 S_{max} は，１日目（t=1）に測定した放電容量の維持率（100%）とした．

$$\frac{dS}{dt} = \frac{A}{t} \quad (1) \qquad S = S_{max} - A\log(t) \quad (2)$$

Fig.1 に 40℃SOC80%保存条件における容量維持率の実測値と，実測値と(2)式から算出した近似直線を点線で示す．実測値と近似直線にはずれが生じた．この要因は，初期容量維持率 S_{max} は試験を開始するまでの保管履歴による容量誤差を含むためと推察される．そこで，初期容量誤差を補正するため，(1)式に時間補正項 t_0 を適用した(3)式を構築した．補正後の初期容量維持率を S_0 として(3)式を解くと(4)式が導出される．

$$\frac{dS}{dt} = \frac{A}{t - t_0} \quad (3) \qquad S = S_0 - A\log(t - t_0) \quad (4)$$

Fig.2 に補正後の初期容量維持率 S_0 および実測値と，実測値と(4)式から算出した近似直線を実線で示す．容量維持率の実測値と補正後の近似直線は，全期間においてよく一致した．

当日は，前記手法にて各試験条件における劣化速度 A を算出し，リチウムイオン電池の劣化における保存試験とサイクル試験各々の影響について考察した結果を報告する．

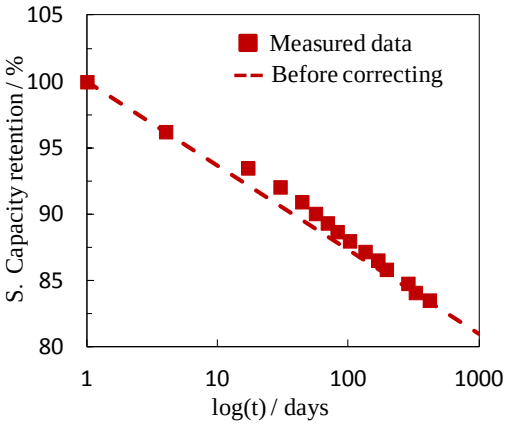


Fig.1. Capacity retention during storage at 40℃, 80%SOC

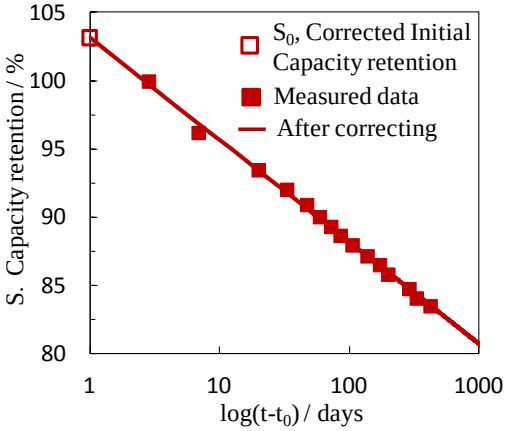


Fig.2. Corrected Capacity retention during storage at 40℃, 80%SOC

1) A. J. Smith 他, *J. Electrochemical. Soc*, **158** , A447-A452(2011).
2) J. Yamaki, and T. Hirai, *Journal of Applied Electrochemistry* , **30**, 405-410 (2000).

2J08

18650 型リチウムイオン二次電池におけるサイクル劣化機構解析

○馬場輝久，志智雄之，真田貴志，松本匡史，高尾直樹，石垣知紀，上口憲陽，浅田敏広，久保渕啓，
荒尾正純，西岡麻依子，今井英人（株式会社日産アーク）

Cycle Degradation Mechanism Analysis of 18650-type Lithium-ion Battery

Teruhisa Baba, Yushi Shichi, Takashi Sanada, Masashi Matsumoto, Naoki Takao, Tomonori Ishigaki, Kazuhiro Kamiguchi, Toshihiro Asada, Kei Kubobuchi, Masazumi Arao, Maiko Nishioka and Hideto Imai (Nissan Arc Ltd.)

１．目的

リチウムイオン二次電池は，車載用蓄電池，モバイル電源や定置電源として幅広く使用されているが，より長い寿命を持たせること，および安全に使用するため，電池そのものの寿命を予測する技術が必要とされている．我々はこれまで，市販 18650 型電池に対し劣化試験を行い，劣化した電池に対し種々の分析を行うことで，直接的に劣化要因を決定する解析手法の提案を行ってきた．こうした情報を得ることで，電池寿命向上させる要因を導き出したりや寿命予測技術を確立することに貢献できると考えている．その一例として行った高温サイクル試験における劣化要因解析では，ルート則の原因を直接的に求めることができることを報告した [1]．今回の発表では，低温サイクルにおける劣化機構について，負極における SEI 被膜に焦点をあて解析を行った結果を報告する．

２．実験

市販 18650 型リチウムイオン二次電池セルを，0ºC で CCCV 充電-CC 放電(電圧範囲 2.6-4.2V)を所定のサイクル数まで 1C 相当の電流値で行い，最後に 0.1C での充放電を行った．セルは，それぞれ 100cyc, 200cyc, 500cyc 試験を行った．これらのサイクル試験後のセルを開回路電圧 3V 以下にし，大気非曝露下で解体した．取り出した電極は，DMC で浸漬洗浄を行い，乾燥させたのち分析に用いた．

負極上の SEI 被膜分析には，光電子分光法を用いた．ラボでの XPS(*hv*=1486.6eV)および大型放射光施設 SPring-8 における HAXPES(BL16XU: *hv*=8keV、BL46XU: *hv*=14keV)といった励起エネルギーの異なる X 線を利用して測定を実施し，非破壊での深さ方向状態分析を行った．

３．結果および考察

Fig.1 に 500cyc 品における放電容量維持率をサイクル数の 1/2 乗でプロットした図を示す．100cyc 過ぎから放電容量維持率の傾きが変わる様子が観測された．その前後における放電容量維持率は，傾きは異なるものの，サイクル数の 1/2 乗に比例するように減少していく様子が観測された．

解体後の負極を見てみると(Fig.2)，200cyc 品ではロールの内側で変色している箇所が確認され，さらに 500cyc 品ではその領域が広がっている様子が観察された．

変色が見られる箇所において，HAXPES(*hv*=8keV)測定を実施した．得られた C 1*s* スペクトルを Fig.3 に示す．バルク敏感測定のため，活物質のグラファイトに起因するピークが 500cyc 品でも観測されているが，そのピーク強度はサイクルが増すに従い減少している様子が観測された．これは，SEI 被膜生成により活物質表面が覆われたことを意味する．炭酸塩や有機塩と帰属されるピークの強度は，サイクル数増加につれ増加している様子が確認されていることから，これらの成分が被膜を厚くしている要因の一つと考えられる．

当日は，ロール内側(変色部)とロール外側について光電子分光測定および電気化学評価を行った結果から，場所依存性や放電容量維持率のサイクル依存性との関係，容量低下要因について考察する．

(1) 馬場ら、第 55 回電池討論会予稿集 1M03 (2014).

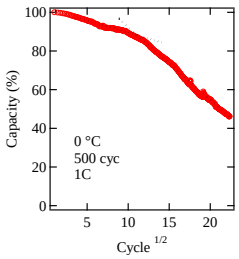


Fig.1 Cycle dependence of capacity retention.

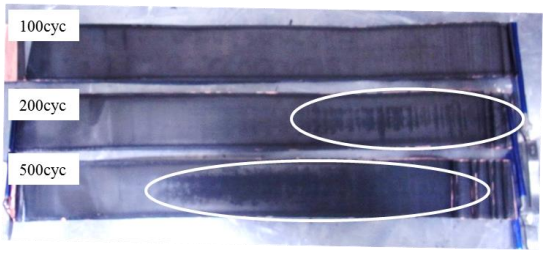


Fig.2 picture of anodes disassembled after cycle tests.

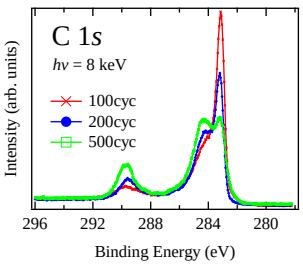


Fig.3 C 1*s* spectra obtained by HAXPES measurement.

2J09

dV/dQ 曲線解析による混合系正極リチウムイオン電池の非破壊劣化診断

○安藤慧佑，松田智行，明神正雄，今村大地（日本自動車研究所）

Nondestructive Degradation Diagnosis of Lithium-ion Batteries with Composite Cathode by dV/dQ Curve Analysis
Keisuke Ando, Tomoyuki Matsuda, Masao Myojin, and Daichi Imamura (Japan Automobile Research Institute)

１．目的

電気自動車の普及に向けて電池寿命の向上が求められており，劣化機構解析が進められている．車載用リチウムイオン電池は多様な環境での使用が想定されることから，様々な条件での寿命試験と効率的な劣化解析が必要となる．効率的な劣化診断方法として，電池を非破壊で行うことが可能である充放電曲線の dV/dQ 曲線解析が報告されている[1,2]．しかし，試験温度や SOC 範囲，充放電レートなどの試験条件の違いによる劣化挙動の差を評価した例はない．本研究では，dV/dQ 曲線解析を混合系正極リチウムイオン電池に適用することで，サイクル試験における試験温度と SOC 範囲の違いが劣化挙動に及ぼす影響を非破壊で明らかにしたので報告する．

２．実験

市販リチウムイオン電池（18650 型，正極：$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$・$LiMn_2O_4$ 混合系，負極：Graphite）に対し，試験温度(0 °C, 25 °C, 45 °C)と SOC 範囲(100 - 0 %, 100 - 70 %)を変えた 1/3 C でのサイクル試験を実施した．サイクル試験の途中に定期的に 1/20 C での低電流充放電試験を行うことでリチウムイオン電池の性能評価を行った．低電流充放電試験の放電曲線から dV/dQ 曲線を作成し，別途作成した正極(x $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$・$y$ $LiMn_2O_4$ / Li)と負極(Graphite / Li)の dV/dQ 曲線でフィッティングすることで，電池状態の非破壊診断を行った．

３．結果および考察

試験に使用したリチウムイオン電池の初期の低電流放電曲線と dV/dQ 曲線を Fig. 1 に実線で示す．この dV/dQ 曲線に対し，正極と負極の dV/dQ 曲線でフィッティングすることで， 正極容量，負極容量，正負極運用域を算出した．次に，各条件でサイクル試験を行った電池の dV/dQ 曲線に対し，初期品と同様にフィッティングを行った．代表として試験温度 45 °C，SOC 範囲 100 - 0 %でサイクル試験を行ったリチウムイオン電池の低電流放電曲線と dV/dQ 曲線を Fig. 1 に破線で示す．400 サイクル後の容量維持率は 84.7 %であった．フィッティングの結果，サイクル試験により劣化した dV/dQ 曲線では電池電圧 4.2 V を基準に負極が大きくシフトしており，正負極運用域のズレが確認された．また，正極と負極の容量維持率をそれぞれ算出したところ，正極容量維持率は 94.1 % ($LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$: 92.7 %, $LiMn_2O_4$: 100 %)，負極容量維持率は 96.3 %であった．

試験温度と SOC 範囲を変えた一連のサイクル試験について同様の解析を行った結果，電池の劣化挙動（正極劣化・負極劣化・正負極運用域のズレの進行度）は試験条件により異なり，SOC 範囲が広いほど正極劣化が進行し，試験温度が高いほど正負極運用域のズレが進行する傾向であることがわかった．これは，電極の劣化は充放電に伴う活物質の体積変化による反応系からの孤立や失活が原因であるため温度依存性が低いのに対し，正負極運用域のズレは電解液の分解反応に伴う有効 Li 量の減少が原因であるため温度依存性が高いからだと考えられる．以上より，dV/dQ 曲線解析を行うことで，試験条件と劣化挙動の関係を非破壊で明らかにすることができた．

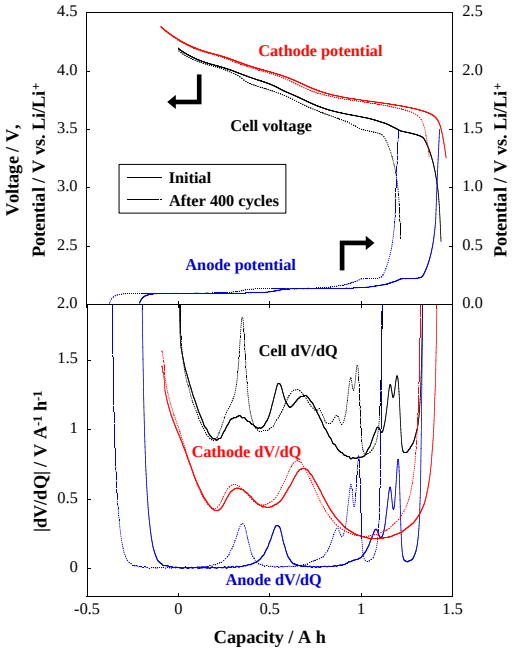


Fig. 1. Discharge curves (upper) and dV/dQ curves (lower) of Lithium-ion battery ($LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$・$LiMn_2O_4$ / Graphite). Initial (solid line) and after 400 cycles at 1/3 C, 100 - 0 %, and 45 °C (broken line).

(1) I. Bloom, A. N. Jansen, D. P. Abraham, J. Knuth, S. A. Jones, V. S. Battaglia, and G. L. Henriksen, *J. Power Sources*, **139**, 295 (2005).
(2) K. Honkura, K. Takahashi, and T. Horiba, *J. Power Sources*. **196**, 10141 (2011).

2J10

電池解体による鉄系正極リチウムイオン電池の劣化要因の検証

○加藤　尚，庄野久実，小林　剛，小林　陽，三田裕一，宮代　一（電力中央研究所）

Capacity fading mechanism of lithium-ion battery using $LiFePO_4$ cathode and graphite anode by the cell disassembly

Hisashi Kato, Kumi Shono, Takeshi Kobayashi, Yo Kobayashi, Yuichi Mita and Hajime Miyashiro
(Central Research Institute of Electric Power Industry(CRIEPI))

１．目的

蓄電池の長期運用時における性能および劣化特性の把握は非破壊劣化診断や寿命予測につながる非常に重要な課題である。当所ではこれまでに市販マンガン系正極リチウムイオン電池を用いた未劣化および劣化電池の解体によって取り出した各電極の可逆容量の変化および化学分析によってその容量低下要因を定量的に把握する手法を報告した(1). また図 1 に示す擬似参照極を用いた電池(Nico-ichi 電池)を再組立てすることにより、解体前電池の電池電圧挙動を正・負極個別の電圧挙動とともに簡便に把握できることも報告した(2). これらの手法のリン酸鉄系正極(LFP)を用いた市販リチウムイオン電池への適用についても検討を開始している(3). 本報告では劣化度合いの異なる複数の LFP 正極リチウムイオン電池に適用した結果について報告する.

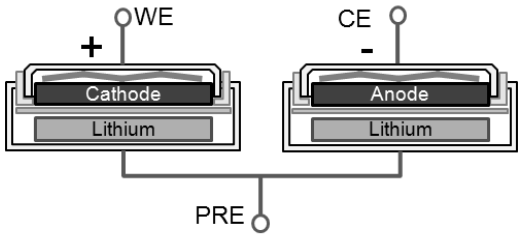


Fig.1 Schematic view of the “Nico-ichi” cell

２．実験

購入した市販 LFP 正極リチウムイオン電池バッテリーパック(1.3Ah)から取り出したセルについて、未劣化品(New)以外の電池を各 1 個ずつ 25,35,45℃の温度条件で保存試験(Storage)およびサイクル試験(Cycle)を行った．保存試験は、SOC50%にて 121～392 日、サイクル試験は 1C で 1200～4000 サイクル実施した．試験後電池を C/20 レート、3.8/2.0V の電圧範囲で容量試験を行った後、2.5V にて CV 保持後、Ar 雰囲気のグローブボックス内で解体した．取り出した電極は NMP を用いて片面を剥離し、DMC で洗浄後、16mmφに打ち抜いて対極 Li 金属としたハーフセルと Nico-ichi 電池を作製した.

３．結果および考察

解体前の電池と解体後に再組立てした Nico-ichi 電池との容量を比較し、概ね解体前の電池容量と Nico-ihi 電池容量がよい相関を示すことを確認した．さらに各電極個別の電位と Nico-ichi 電池の正・負極電位の推移を検討した結果、図 2 に示す充放電曲線を得た．電池容量低下に伴う正・負極個別容量の低下がほとんどなく、本電池系における容量低下の主因が正・負極運用域のずれによるものであることがわかる．これは、負極における不可逆なリチウム消費によるものであると考えられる.

(1) Y. Kobayashi *et al.*, J.Electrochem. Soc., 160, A1181 (2013).
(2) 庄野他、電力中央研究所研究報告、Q13006 (2014).
(3) 庄野他、2014 年電気化学秋季大会、1P31(2014).

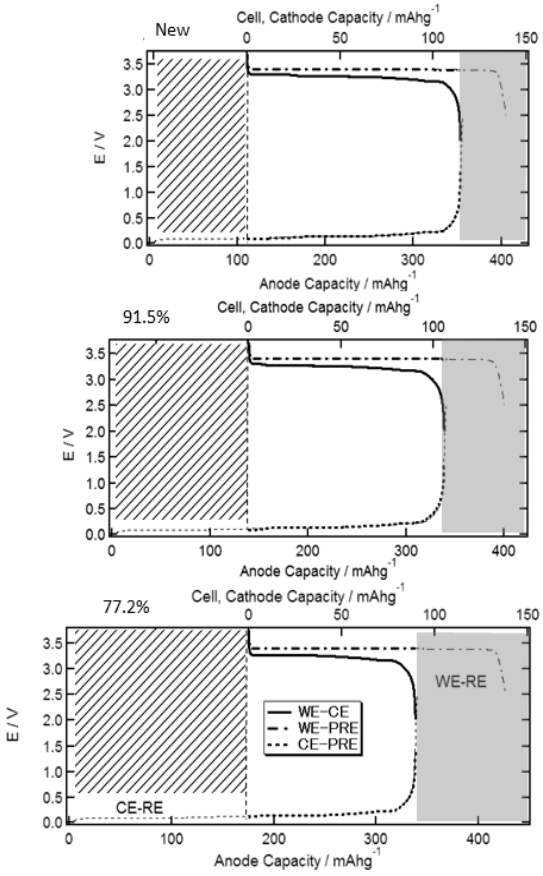


Fig.2 The relationship between LiB operating capacity and each electrode capacity obtained by the charge and discharge curves.

受 2J11

高輝度放射光を用いた時間・空間的階層反応解析と それに基づく次世代エネルギー変換デバイスの創製

○折笠　有基（京都大学大学院人間・環境学研究科）

Hierarchical Spatiotemporal Analyses of Reactions using Synchrotron Radiation and the Design of Next-Generation Energy Conversion Devices

Yuki Orikasa (Kyoto Univ.)

リチウムイオン二次電池等の蓄電デバイス、燃料電池等の高効率電気化学エネルギー変換デバイスの高性能化を実現するためには、逐次的に進行する、空間・時間的に広範囲にわたる階層反応を理解する必要がある。しかし、デバイスが密閉構造で可視化が容易でないため、この反応の階層構造が特性に与える影響は、明らかにされていない。律速反応や不安定現象のメカニズムを解明するためには、電気化学反応が起こる“その場”で観察を行う、新しい高度な解析技術の研究開発が必要である。また、革新型蓄電池、次世代燃料電池の要素技術開発においても、既存のデバイスの限界とその要因を解明することは必須である。本研究では、放射光 X 線の強い透過能、高い時間・空間分解能を利用し、それぞれの反応スケールに適した新規その場測定手法を放射光 X 線と組み合わせて開発し、電気化学デバイス作動条件下での反応を直接観測し、反応機構を解明した。これらの結果は、電気化学エネルギー変換デバイスの高寿命化、高出力密度化につながる。さらに、解析から得られた情報を統合させ、高性能新規電気化学エネルギー変換デバイスの材料設計を行った。

電気化学エネルギー変換デバイスの反応場は、電極・電解質界面である。この界面反応は、電荷移動を含むために、デバイス全体の特性を支配している場合が多い。電極・電解質界面のその場観察を行い、デバイス作動条件下での電極・電解質界面の電子・局所構造をナノメートルオーダーで観測することに成功した。その結果、固体酸化物形燃料電池において、反応過電圧が電極・気相界面にかかっていることを初めて示した。リチウムイオン二次電池においては、特異な電子構造をもつ界面層が正極界面に形成され、劣化の起点になることを見出した。この知見を基に、表面制御を施すことで活物質界面の構造を安定化させ、劣化の進行を抑制している機構を解明した。これらは、界面における基礎的な反応機構解明に成功するとともに、得られた知見から構造設計指針を構築し、それに基づいて界面制御を行い、各デバイスの特性向上を実現させたものである。

電気化学デバイスでは、電子・イオンの移動が連続的に進行し、非平衡状態にある。しかしながら従来の反応解析は定常状態での構造を観測し、考察されたものがほとんどであり、反応進行時の挙動についての情報は決定的に不足している。高輝度 X 線によりサブ秒オーダーで X 線吸収スペクトルおよび X 線回折パターンが取得可能な高速時分割測定手法を開発し、リチウムイオン二次電池の活物質を解析した。結晶構造については二相反応中にもかかわらず、二相の格子定数が連続的に変化することを明らかにした。さらに高速充放電反応中では安定相以外に準安定相が生成・消滅を繰り返すことを見出した。このような準安定相を経由する相変化挙動について考察し、正極活物質の優れた電気化学特性、高速充放電特性の発現機構について明らかにした。

電気化学デバイスの実用電極は活物質（触媒）、電子パスを有する導電材、それらを結合させる結着剤で構成されている複雑な 3 次元構造を有していることが多く、この構造が実用的な性能へ影響している。リチウムイオン二次電池の合剤電極を取り上げ、空間分解能をもつ 2 次元イメージング X 線吸収分光法を開発し、反応分布を可視化し、その支配因子について考察した。合剤電極内の電子抵抗、イオン抵抗を解析した結果、多くの場合、イオン抵抗が反応分布を引き起こす要因であることを明らかにした。

高輝度放射光を用いた解析手法を基に、リチウムイオン二次電池を凌駕する次世代二次電池開発を目指し、マグネシウム二次電池の開発を行った。高い理論容量を有し、強固なネットワーク構造により優れた構造安定性を有すると期待されるポリアニオン化合物を用いたマグネシウム二次電池新規正極材料の創製に成功した。化学的に安定な電解質を開発し、新規電極材料と組み合わせ、マグネシウム二次電池実現の端緒を与えた。

謝辞

本研究を進めるにあたり、京都大学 内本喜晴先生、小久見善八先生、東北大学 雨澤浩史先生、SPring-8 宇留賀朋哉先生をはじめ、多くの方々からご指導をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

Ｊ　会　場

第　３　日

3J01-3J29

3J01

ポリオキソメタレート正極を用いた高容量ナトリウムイオン電池

○松井雅樹[1,2]，河辺文人[2]，今西誠之[2]、園山範之[3]（JST さきがけ[1]，三重大学[2]，名古屋工業大学）

A polyoxometalate cathode for high capacity sodium ion batteries

Masaki Matsui[1], Ayato Kawabe[2], Nobuyuki Imanishi[2], Noriyuki Sonoyama[3] (JST PRESTO[1], Mie University[2], Nagoya Institute of Technology[3])

１．目的

近年、電気自動車や自然エネルギーから得られた電気の貯蔵を目的として、大型二次電池の用途が拡大しつつある。特に、大型二次電池の普及に伴い元素戦略の観点から、リチウムイオン電池に代わる二次電池として、ナトリウムイオン電池の研究が盛んに行われている。ナトリウムイオン電池用正極活物質として広く検討されている層状酸化物正極は、ナトリウムイオンの挿入脱離反応に伴う相転移により、容量劣化しやすいという課題を抱えており、特に高容量の正極活物質を得ることが困難である。

我々のグループでは、ポリオキソメタレートに着目して、ナトリウムイオン電池用高容量正極としての電気化学特性について調査を行った。モリブデンやバナジウムを含むポリオキソメタレートは、電気化学的な多電子移動反応が起こることが知られており、高容量正極としての可能性が期待される。また、クラスターアニオンと組み合わせるカチオン種の選択により、様々な多孔体構造を取るため、イオン半径の比較的大きなナトリウムイオンの挿入脱離が起こった場合もホスト構造を安定に維持可能であると考えられる。ポリオキソメタレートを用いた二次電池正極の研究は、吉川らによって「分子クラスター電池」として報告されているが[1]、充放電に伴う可逆な電子移動については確認されているものの、キャリアイオンの挿入脱離については、充分に議論されていない。

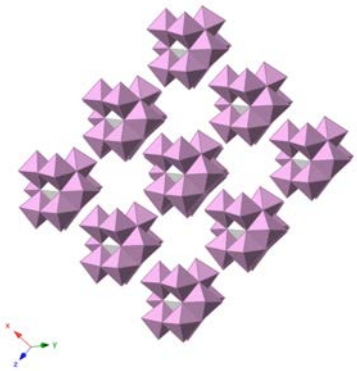


Fig. 1 ANM の結晶構造 (NH_4^+ と H_2O は省略して標記)

そこで本研究では、ポリオキソメタレートとして、$(NH_4)_6NiMo_9O_{32}\cdot 6H_2O$ (以下 ANM、Fig. 1)を合成し、そのナトリウムイオン挿入脱離反応についての調査を行うとともに、二次電池用正極としてポリオキソメタレートを用いる場合の課題について議論を行った。

２．実験

ANM の合成は溶液からの再結晶によって行った。出発物質として$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 6H_2O$ を蒸留水に溶解し、オイルバスを用いて 95 °C に加熱した。加熱した溶液に $NiSO_4\cdot 6H_2O$ 水溶液を加えて、100 °C に昇温した後に、溶液を吸引濾過して得られた濾液からの再結晶によって ANM を得た。合成した ANM 粉末に導電剤としてケッチェンブラック、バインダーとして CMC および SBR を加えて電極スラリーを調製し、アルミ集電体上に塗工して電極を作製した。電気化学特性は CR-2032 型コインセルを用いて評価し、対極にナトリウム金属、電解液に 1M $NaPF_6$ EC:DEC(1:1 vol)を使用した。

３．結果および考察

ANM を用いて作製したコインセルの充放電測定結果を Fig. 2 に示す。ANM あたり約 280 $mAhg^{-1}$ の高い容量で、安定な充放電特性が得られた。しかしながら、充電過程と放電過程との分極が極めて大きく、GITT 法による OCV 測定結果からも充電電位と放電電位が一致せず、充電過程と放電過程それぞれにおける反応経路の違いが示唆された。講演では、電極作成条件による充放電特性への影響等についても報告する。

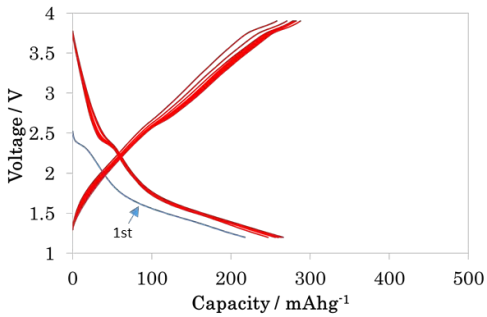


Fig. 2 ANM を用いて作製したコインセルの充放電特性

[1] H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, K. Awaga, Journal of the American Chemical Society, 134 (2012) 4918-4924.

3J02

Na イオン電池正極材料 P2-$Na_{2/3}(Mg,Mn)O_2$ の電極反応機構

○熊倉真一[1,2]，田原禎之[1]，久保田圭[1]，藪内直明[3]，Jens Paulsen[4]，山中恵介[5]，小川雅裕[5]，
太田俊明[5]，駒場慎一[1]
（東理大[1]，ユミコアジャパン[2]，電機大[3]，Umicore Korea[4]，立命館大 SR センター[5]）

Electrode Reaction Mechanism of P2-$Na_{2/3}(Mg, Mn)O_2$ for Na-ion Battery

Shinichi Kumakura[1,2], Yoshiyuki Tahara[1], Kei Kubota[1], Naoaki Yabuuchi[3], Jens Paulsen[4], Keisuke Yamanaka[5], Masahiro Ogawa[5], Toshiaki Ohta[5], and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo Univ. of Sci.[1], Umicore Japan[2], Tokyo Denki Univ.[3], Umicore Korea[4], Ritsumeikan Univ. SR Center[5])

１．目的

P2 型層状酸化物 Na_xMeO_2 (Me：遷移金属) は Na イオン電池用正極材料として、高作動電位・高容量を示すことから広く研究されている。我々は、更なる高容量化を目指し、Li 電池正極材料として高エネルギー密度を有する Li_2MnO_3 の特徴を併せ持つような遷移金属層中に Li を含有する $Na_{5/6}[Li_{1/4}Mn_{3/4}]O_2$ を合成し、200 mAh g^{-1} 以上の高容量を示すことを見出した[1]。さらに希少金属である Li を Mg で置き換え可能であることも見出している[2]。本研究では、Mg 置換体 P2-$Na_{2/3}[Mg_xMn_{1-x}]O_2$ の高容量発現機構を明らかにするため、充放電時の結晶構造と電子状態の変化をそれぞれ X 線回折および X 線吸収分光を用いて調査した。

２．実験

P2-$Na_{2/3}[Mg_xMn_{1-x}]O_2$は$Na_2CO_3$, $MnCO_3$, $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2$を混合・ペレット成型した後、空気中で900 °C、12時間焼成することで合成した。電気化学測定には、正極に合剤電極(活物質：AB：PVdF = 8:1:1)、負極に金属ナトリウム、電解液には1.0 mol dm^{-3} $NaPF_6$ / PC:EC:DEC (= 1:1:3 (体積比))を用いてコインセルを作製し、定電流充放電試験によって評価した。試料の結晶構造は粉末X線回折で、電子状態は立命館大学SRセンターBL-02,10にて軟X線吸収分光により調査した。

３．結果および考察

P2-$Na_{2/3}[Mg_{0.28}Mn_{0.72}]O_2$ (Mg 置換体)の充放電曲線を Fig. 1 に示す。初回充電過程において 3.8 V 付近に Li_2MnO_3 に類似した特徴的な電位平坦部が見られた。Li_2MnO_3 系材料ではこの電位平坦部は不可逆的であるのに対して、Mg 置換体では 2 サイクル目以降でも可逆的に観測された。さらに、Mn^{3+}/Mn^{4+}の酸化反応に基づく容量(14.3 mAh g^{-1})を上回る 151 mAh g^{-1} の充電容量が観測され、酸化物イオンが可逆的に酸化還元反応に関与している可能性が示唆された。そこで、初回充電過程における酸素の電子状態を調べた。3.8 および 4.4 V まで充電した電極試料を部分蛍光X線収量法(PFY)で測定した酸素 K 吸収端の XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。4.4 V では 527, 530 eV の吸収強度が増加しており、酸化物イオンが酸化反応に関与していることを見出した。これは Li_2MnO_3 系材料で示された結果[3]と良く一致した振る舞いである。当日は他元素の電子状態や初充放電過程における表面とバルク両面の反応機構について議論する。

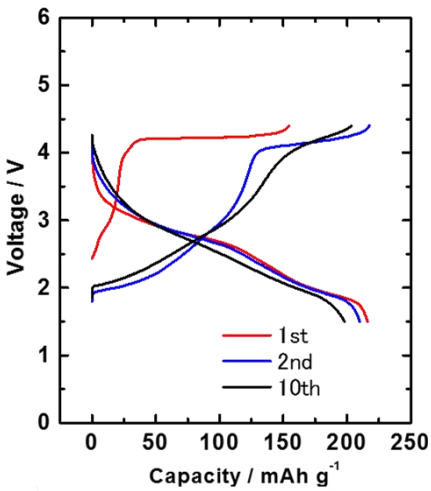


Fig. 1 Charge and discharge profile of $Na_{2/3}[Mg_{0.28}Mn_{0.72}]O_2$

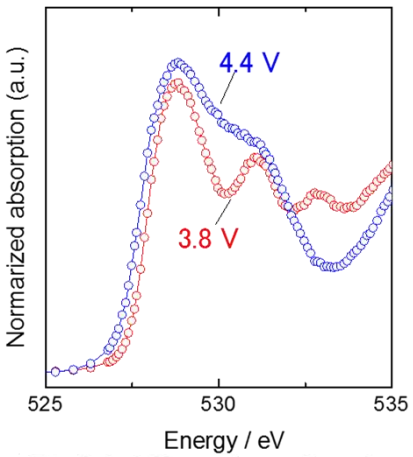


Fig. 2 Soft X-ray absorption of PFY mode assigned to O K-edge

(1) N. Yabuuchi, S. Komaba, *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1301453 (2014).
(2) N. Yabuuchi, S. Kumakura, S. Komaba, *et al.*, *J. Mater. Chem. A.*, **2**, 16851 (2014).
(3) M. Oishi, T. Ohta, Z. Ogumi, *et al.*, *J. Power sources* **276**, 89 (2015).

3J03

P2 型 $Na_{2/3}Ni_xMn_{1-x}O_2$(x<1/3)のナトリウム電池特性

○田中　章宣[1]，趙　文文[1]，野口　英行[1]，山本　伸司[2]（佐賀大院工[1]，日産自動車[2]）

Electrochemical properties of P2 type $Na_{2/3}Ni_xMn_{1-x}O_2$(x<1/3) as a cathode in sodium ion battery

Akinobu Tanaka[1], Wenwen Zhao[1], Hideyuki Noguchi[1], and Shinji Yamamoto[2] (Saga Univ.[1], Nissan Motor, Co., Ltd[2])

１．目的

現在、リチウムイオン電池の代替材料として資源的に豊かなナトリウムを用いたナトリウムイオン電池に関する研究が注目を浴びている。その正極材料中では P2 型構造を有する $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ が高い作動電圧を示し、高容量を示すため、有望な材料である[1)]。しかし、$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ は高電位まで充電するとサイクルに伴い容量が著しく劣化するという欠点がある[2)]。本研究では P2 型構造の $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ の Ni/Mn 比を変化させた同じ P2 型構造を持つ $Na_{2/3}Ni_xMn_{1-x}O_2$(x<1/3)を合成し、Ni と Mn の比率がナトリウム電池特性にどのように影響するか検討した。

２．実験

$Na_{2/3}Ni_xMn_{1-x}O_2$(x<1/3)は所定量の Na,Ni,Mn の酢酸塩を混合し 350℃で仮焼成した。焼成後の試料を遊星ミルで粉砕後、950℃、12 h 焼成し、P2 型構造を持つ目的物を合成した。Ni 量 x は 1/3-0 の範囲とした。合成試料は XRD 測定、SEM 観察、Raman 分光法などにより評価した。また、電池特性は活物質と TAB2 を 5 : 3 の割合で混合したものを正極とし、対極に金属ナトリウム、電解液に 1M $NaPF_6$/EC:DMC(3:7)を用いてコインセルを作製し、30℃および 50℃の恒温槽で電流密度 15 mA/g とし、様々な電圧範囲で評価した。

３．結果および考察

Fig.1 に合成した $Na_{2/3}Ni_xMn_{1-x}O_2$ の XRD 図を示す。Ni 量を減らした組成でも、すべての試料は P2 単一相となることを確認した。格子定数を計算したところ、x=0 の試料は a 軸、c 軸、体積ともに Ni を含んでいる試料よりも小さくなったが、1/3≧x＞0 のもので a 軸、c 軸とも変動は%以内で大きな変化は見られなかった。ラマン分光法により Ni と Mn のピークの組成比の変化に対応する連続的な変化が見られたことから局所構造が変化することが確認できた。

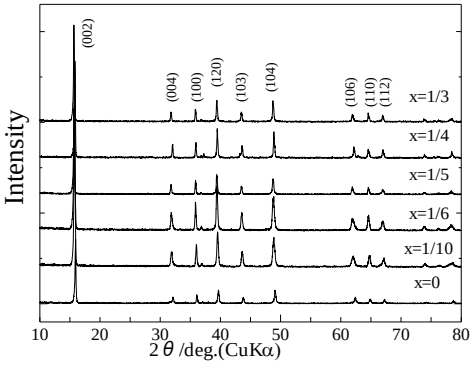


Fig.1 XRD patterns of $Na_{2/3}Ni_xMn_{1-x}O_2$ samples prepared at 950℃

Fig.2 に得られた $Na_{2/3}Ni_xMn_{1-x}O_2$ の電圧範囲 2.0-4.3 V での充放電図を示す。x≧1/5 の試料では多段的な L 字形の充放電曲線を示し、x=1/3 はサイクルに伴い 4 V 付近の高電圧部のプラトーが消失し、容量劣化が大きい。x=1/4 の場合でもサイクルの増加に伴う容量の減少が見られるが、x=1/5 になると容量劣化は緩和され、30 サイクル後でも 130 mAh/g 以上の放電容量を維持し、比較的優れたサイクル特性を示した。しかし、x≦1/6 になると、充放電曲線が滑らかな S 字形に変化し、Mn のレドックスに由来する 2-3 V にかけてのプラトーが増加し、平均作動電圧、初期充電容量ともに減少する。特に x=0 では初期充電容量が 75 mAh/g まで減少した。即ち、x が大きいと高エネルギー密度となり、x が小さいとサイクル特性が良くなったため、x=1/5 が最適値と判断した。

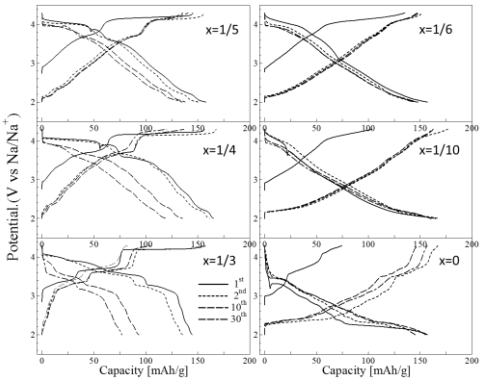


Fig.2 Charge and Discharge curves of $Na_{2/3}Ni_xMn_{1-x}O_2$ samples cycled at 0.15 mA/g in the range of 2.0-4.3 V.

参考文献

1)L. Zhong and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A1225.
2)野口英行，趙文文，山本伸司，電気化学会第 81 回大会予稿集，**3S27**(2014).

3J04

$Na_{0.85}[Li_{0.15}Ni_{0.20}Mn_{0.65}]O_2$ の Li/Na イオン交換と電気化学特性

○廣中裕也[1]，金子貴史[1]，久保田圭[1]，福永篤史[2]，駒場慎一[1]（東京理科大理[1]，住友電工(株)[2]）

Li/Na Ion Exchange and Electrochemical Properties of $Na_{0.85}[Li_{0.15}Ni_{0.20}Mn_{0.65}]O_2$

Yuuya Hironaka,[1] Takafumi Kaneko,[1] Kei Kubota,[1] Atsushi Fukunaga,[2] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo University of Science,[1] Sumitomo Electric Industries, Ltd.[2])

１．目的

Li 電池の次世代高容量正極材料として、O3 型（α-$NaFeO_2$ 型）層状構造を有する Li 過剰系材料が注目を集めている。しかし、Li 過剰系材料は充放電サイクルによる不可逆な結晶構造変化に伴って作動電位が低下するため、実用化への課題を抱えている。その不可逆な相転移を抑制するため、O3 型とは酸素の積層様式が異なる O2 型層状酸化物に着目した。O2 型は準安定相であるため直接合成できず、P2 型 Na 層状酸化物の Na を Li にイオン交換することで合成できる。一方、その前駆体である P2 型 Na 体は Na 電池において、高容量かつ高電圧を示すと知られている[1]。また、Na 塩を Li 電池の電解液に添加することで、良好な電気化学特性を示すという報告がある[2]。そこで本研究では、直接 P2 型 Na 体を Li 電池の正極へ応用し、活物質の母構造と電気化学特性の関係を明らかにすることを目指した。

２．実験

原料である Na_2CO_3、Li_2CO_3、$Ni(OH)_2$、Mn_2O_3 を混合し、空気中 750 ºC で 10 時間焼成することで P2 型 $Na_{0.85}[Li_{0.15}Ni_{0.20}Mn_{0.65}]O_2$ を合成した。得られた酸化物を Li 含有溶融塩中で Na/Li イオン交換することで、O2 型 $Li_x[Li_{0.15}Ni_{0.20}Mn_{0.65}]O_2$ を合成した。試料は粉末 X 線回折（XRD）、走査型電子顕微鏡などで評価した。電気化学測定は、合成した試料の合剤正極（活物質：AB：PVdF= 8：1：1（重量比））、負極に金属 Na または Li 箔、電解液に 1.0 mol dm^{-3} $NaPF_6$ / PC または 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / PC を用いて、定電流充放電試験により行った。

３．結果および考察

合成した Na 体及び Li 体の XRD 図形を Fig. 1 に示す。Na 体(P2-Na)の全ての回折線は空間群 $P6_3/mmc$ に帰属され、P2 型構造を有することがわかった。それに対し、イオン交換後の Li 体(O2-Li)では、空間群 $P6_3/mc$ に帰属可能な O2 型と別の層状相の 2 相に由来する回折線が検出され、O2 型の単一相を直接合成することができなかった。しかし、P2 型 Na 体を Li 電池で充放電した後の XRD 図形では主に O2 型相が得られ、P2 型 Na 体は電気化学的に O2 型へと Li 交換されたことがわかった。P2 型 Na 体の Na 電池及び Li 電池、O2 型 Li 体の Li 電池の初回充放電曲線を Fig. 2 に示す。P2 型 Na 体は Li 電池では 4.4 V 付近に電位平坦部が観測され、158 mAh g^{-1} の充電容量を示したが、O2 型 Li 体では 4.4 V 以上に電位平坦部は観測されず、113 mAh g^{-1} の充電容量を示した。このことから、O2 型 Li 体は Li が一部欠損していると予想される。これらの充放電挙動の違いは活物質の母構造や電解液の塩濃度に起因すると推察され、それらが電気化学特性に与える影響についても検討した。

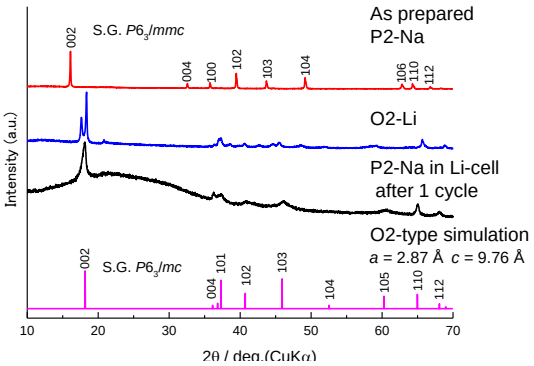


Fig. 1 XRD patterns of P2-Na, O2-Li and the simulation.

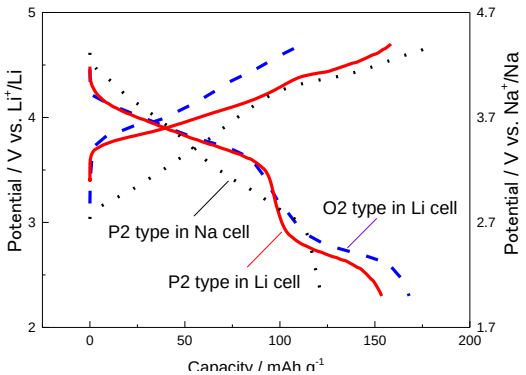


Fig. 2 Initial charge and discharge curves of Na cells and Li cells using the samples shown in Fig. 1.

(1a) Z. Lu and J. R. Dahn, *J. Elecrtochem. Soc.*, **148**, A1225-A1229 (2001).
(1b) N. Yabuuchi, S. Komaba *et al.*, *Nature Mater.*, **11**, 512 (2012).
(2) S. Komaba *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **5**, 962-966 (2003).

3J05

P2 及び P3 型 $Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ の Na 電池特性と充放電機構

○橋本康一[1]，池内一成[1]，久保田圭[1]，原田　隆[2]，駒場慎一[1]
（東京理科大理[1]，(株)三菱化学科学技術研究センター[2]）

Charge-discharge mechanism of P2- and P3-type $Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ in Na cells

Koichi Hashimoto,[1] Issei Ikeuchi,[1] Kei Kubota,[1] Takashi Harada,[2] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo University of Science,[1] Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center Inc.[2])

１．目的

近年、地殻中に豊富に存在するナトリウムを利用した高エネルギー密度を示すナトリウムイオン電池の実用化に期待が高まっている。その正極材料として、P2 型 $Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ は $Ni^{2+/4+}$の酸化還元を伴うナトリウム脱挿入反応を利用してナトリウム電池として 3.6 V という高い電位で作動する [1]。この材料は合成条件によって結晶多形が変化し、P3 型の結晶化も報告されている [2]。P3 型 $Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ も組成および遷移金属の原子価は P2 型と同様であるため、高電位で作動すると期待される。しかし、その電気化学特性は報告されていない。そこで本研究では、P2 及び P3 型 $Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ の電気化学特性や充放電機構を比較し、構造と電気化学特性の関係を明らかにすることを目的とした。

２．実験

P2 及び P3 型 $Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ は、Na_2CO_3, $Ni(OH)_2$, Mn_2O_3 を出発物質として、ナトリウム量が 5 mol%過剰な仕込み組成で、ボールミルにより原料を湿式混合した後、ペレット成型し、空気雰囲気下で、それぞれ、900 または 700 °C で、24 時間焼成することで合成した。試料は放射光 X 線回折、走査型電子顕微鏡、X 線吸収分光などにより評価した。電気化学特性には、正極に合成した活物質の合剤電極(活物質：導電助剤：結着剤 = 8 : 1 : 1 重量比)、負極には金属 Na、電解液には 1.0 mol dm^{-3} $NaPF_6$ / PC を用いて、定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

Figure 1 に合成した P2 及び P3 型 $Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$(P2-/P3-NiMn)の放射光 X 線回折図形を示す。得られた試料の回折図形は、それぞれ空間群 $P6_3/mmc$、$R3m$ に帰属され、P2 及び P3 型層状構造の単一相を得た。Figure 2 に P2 及び P3 型の初回充放電曲線を示す。P2 型の初回放電容量は約 160 mAh g^{-1}、平均作動電位は 3.6 V を示した。一方、P3 型の初回放電容量は約 150 mAh g^{-1}、平均作動電位は 3.5 V となり、P2 型と同程度の放電容量及び作動電位を示した。また、両者は異なる積層構造を有するにも拘わらず、初回充放電曲線の形状は類似していた。しかし、20 サイクル後の容量維持率は P2 型では 84 %、P3 型では 64 %となり、顕著な容量劣化の違いが観測された。発表では、この容量劣化の要因となる充放電反応機構の違いについて議論する。

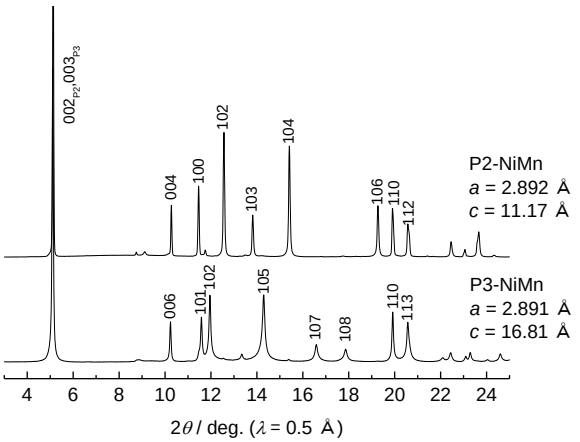


Fig. 1 Synchrotron XRD patterns of P2- and P3-$Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$

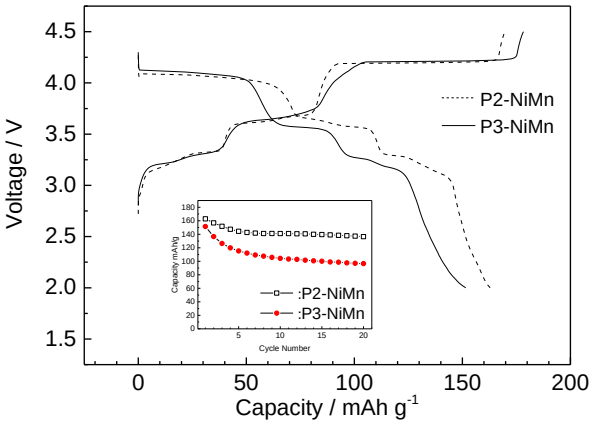


Fig. 2 Comparison of initial charge-discharge curves and cycleability between P2-and P3-$Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$

(1) Z. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc*., **148**(11), A1225 (2001).
(2) Z. Lu *et al*., *Chem. Mater.*, **12**, 3583 (2000).

謝辞　本研究の一部は独立行政法人科学技術振興機構（JST）の研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)の支援によって行われた。

3J06

ナトリウムイオン電池用新規正極材料 Na_2CoPO_4F の合成と電気化学特性

○智原久仁子[1]，久保田圭[1,2]，横尾和樹[2]，後藤和馬[3]，駒場慎一[1,2]
（京都大学[1]，東京理科大学[2]，岡山大学[3]）

Synthesis and electrochemical behavior of Na_2CoPO_4F for high voltage sodium-ion battery

Kuniko Chihara[1], Kei Kubota[1, 2], Kazuki Yoko[2], Kazuma Goto[3], and Shinichi Komaba[1,2]
(Kyoto Univ.[1], Tokyo Univ. of Sci.[2], Okayama Univ.[3],)

１．目的

近年，電力需給の逼迫回避や自然エネルギー導入の促進を目的とした大型蓄電池の必要性が高まり，ポストリチウムイオン電池としてより高いコストパフォーマンスが期待できるナトリウムイオン電池が注目されている．これまで層状酸化物[1]をはじめ様々な正極材料が報告されているが，リチウムと比較した場合，ナトリウムの標準電位が高く原子量も重いためエネルギー密度が稼げない事や，多段プラトーの発現が長寿命化の障害となるなどの問題がある．ナトリウムイオン電池の高エネルギー密度化を図るには，高電圧もしくは高容量正極材料の開発が必要となるが，4.0 V 以上の作動電圧を示す層状材料はない．一方、リン酸塩系物質は比較的高い作動電圧を示すことが知られており，近年 4.3 V を示す $Na_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$ が報告されている[2]．本研究では，高作動電圧ナトリウムイオン用正極材料の探索を目的としてリン酸塩系コバルト化合物に着目し[3]，Na_2CoPO_4F の合成条件を検討して更なる電池特性の向上を目指した．

２．実験

Na_2CoPO_4F は 2 段階の固相法によって合成した．まず $NaCoPO_4$ を合成するために，化学量論比のコバルト硝酸塩，ナトリウム硝酸塩，$(NH_4)_2HPO_4$ に 25 wt %のクエン酸を加え sol-gel 法により作製した前駆体を 300 °C にて 8 時間前処理を行った後 VGCF を加え，Ar ガス雰囲気下で 650 °C，10 時間焼成し $NaCoPO_4$/VGCF 複合体を合成した．得られた $NaCoPO_4$ にモル比で 1.5 倍の NaF を混合し 600 °C で 3 時間焼成後，蒸留水で洗浄，150 °C で乾燥させ Na_2CoPO_4F/VGCF 複合体を合成した．充放電測定は，Na_2CoPO_4F/VGCF にアセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンを 90 : 5 : 5 の重量比で混合し乾燥した塗布電極を正極とし，電解液に 1 M $NaPF_6$ / EC:DEC (= 1:1) 2 v/v% FEC，負極にナトリウム金属を用いて作製したコインセルにて行なった．さらに，充放電中の構造変化を明らかにするために，充放電測定後のコインセルを，露点−80 °C 以下の Ar 雰囲気で解体し，電極を DEC で洗浄後，気密性 X 線回折(XRD)測定ホルダーにマウントの上，*ex-situ* XRD 測定を行なった．

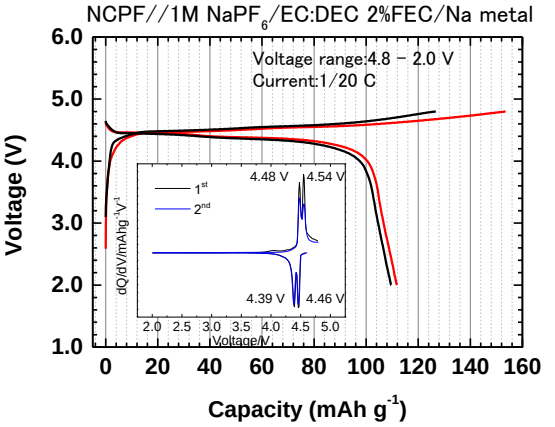


図 1 Na_2CoPO_4F/VGCF 複合電極の充放電曲線と微分曲線

３．結果および考察

XRD 測定結果から、得られた化合物は空間群 *Pbcn* の Na_2CoPO_4F 単相に帰属された．電圧範囲を 2.0 – 4.8 V とした時の Na_2CoPO_4F/VGCF 複合電極の充放電曲線およびその微分曲線を図 1 に示す．微分曲線からは充電時に 4.48 と 4.54 V に 2 つの酸化ピークが見られ，可逆的に放電時にも観測された．初回放電容量は約 111 mAh g^{-1} であり，平均作動電圧は 4.3 V であった．この充放電機構を明らかにするため，Na の脱挿入に伴う構造変化を *ex-situ* XRD 測定で観察した(図 2)．充電深度が深くなるにつれ，回折線のブロード化と新たな回折線が確認でき，放電状態ではブロードな回折線が再びシャープな形状に変化した．2.0 V ではほぼ充放電前と同様の回折図形に戻っていたことから，充放電中に Na の脱挿入に伴って可逆的に相転移することが明らかとなった．

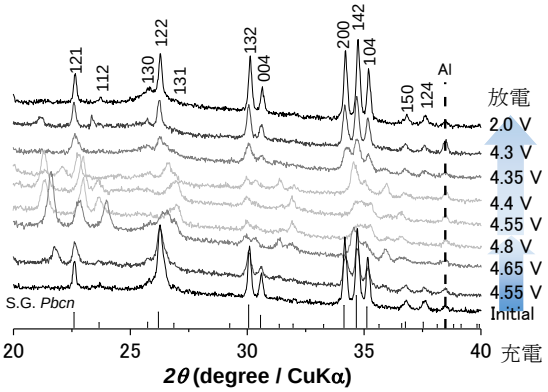


図 2 Na_2CoPO_4F/VGCF 複合電極の *ex-situ* XRD 図形

[1] K. Kubota, S. Komaba, *et al*., *MRS Bull.*, **39**, (2014) 416-422.
[2] M. Nose, *et al*., *J. Power Sources*, **234** (2013) 175-179.
[3] K. Kubota, S. Komaba, *et al. Electrochemistry*, **82**, (2014) 909-911.

3J07

層状 $NaMnO_2$ 正極の充放電反応機構

○宮崎匡弘[1]，久保田圭[1,2]，吉田紘章[1]，駒場慎一[1,2]（東京理科大理[1]，京都大 ESICB[2]）
Study on Electrochemical Sodium Extraction of Layered $NaMnO_2$ Electrode in Na cells
Masahiro Miyazaki,[1] Kei Kubota,[1,2] Hiroaki Yoshida[1] and Shinichi Komaba[1,2]
(Tokyo Univ. of Sci.,[1] Kyoto Univ. ESICB[2])

１．目的

ナトリウムイオン二次電池用正極材料の一つとして、低コストのマンガンを用いた O'3 型層状 $NaMnO_2$ 正極材料は初回充放電時に 180 mAh g^{-1} の可逆容量を示すため、高容量材料として注目されている。しかし、この材料は充放電を繰り返すにつれて充放電曲線が初回から徐々に不可逆的に変化し、容量が劣化すると知られている [1]。本研究ではこの容量劣化機構を解明するため、電極特性の電位範囲依存性を調査し、さらに充放電中の結晶構造変化を *ex-situ*, *in-situ* XRD を組み合わせて調査することで初回充電反応機構の解明を目指した。

２．実験

Na_2CO_3 と Mn_2O_3 を混合しペレット成型後、空気中で 800 °C、10 時間焼成することにより層状 O'3 型 $NaMnO_2$ を合成した。電気化学特性は、正極に活物質：導電剤：結着材＝8：1：1(重量比)の割合で混合した合剤電極、負極に金属 Na、電解液に 1.0 mol dm^{-3} $NaClO_4$ / PC：FEC＝98：2 vol%, 1.0 mol dm^{-3} $NaPF_6$ / PC を用いて、定電流充放電試験および擬似開回路電圧測定によって評価した。電気化学測定後の試料の構造変化は *ex-situ*, *in-situ* XRD, SEM を用いて評価した。

３．結果および考察

上限電位を 3.5 または 3.8 V とした際の O'3 型 $NaMnO_2$ 正極の初回充放電曲線を Fig. 1 に示す。初回充電時には複数の電位平坦部が観測され、上限電位が 3.5 V ではその電位平坦部は可逆的に放電時にも確認された。一方、3.8 V では約 150 mAh g^{-1} の高い可逆容量を示すが、放電過程では 2.5 V 付近以外の電位平坦部は明確に観測されなかった。30 サイクル後の容量維持率は上限電位が 3.5 V では 79.4 %であるのに対して、3.8 V では 62.7 %と容量が顕著に劣化した。この電位平坦部前後の構造変化を明らかにするため、充電した電極試料の X 線回折測定を行った。Fig. 2 に各充電電位で 60 時間定電位保持した電極の *ex-situ* X 線回折図形を示す。充電過程において Na_xMnO_2 は 3.18 V 以下で 6 種類の相として存在し、各相は空間群 *C2/m* の歪みのある O'3 型と *R-3m* の歪みのない O3 型相に帰属できた。3.5 V 以上に充電すると回折線の半値幅が増大し O'3 型には帰属できない相に相転移しており、この相転移が 3.8 V 上限電位での充放電サイクル時の容量劣化に影響していると考えられる。

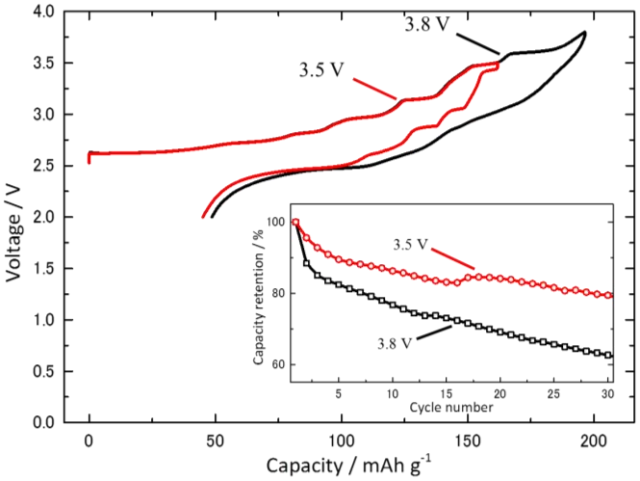


Fig. 1 Initial charge/discharge curves and capacity retentions of Na//$NaMnO_2$ cells with different upper cut-off voltages.

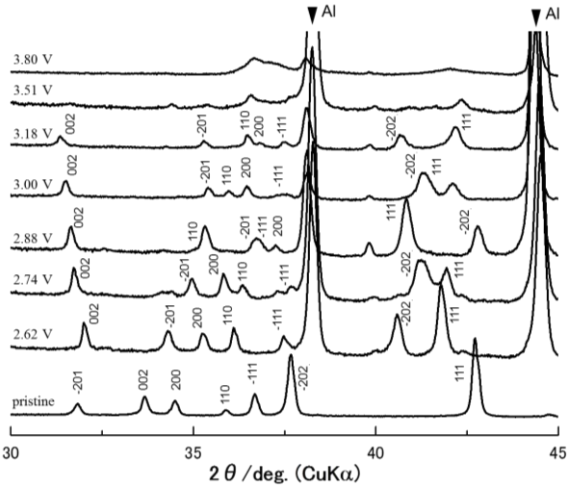


Fig. 2 XRD patterns of Na_xMnO_2 charged at 2.62, 2.74, 2.88, 3.00, 3.18, 3.51 and 3.80 V.

(1) X. Ma, H. Chen, and G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.* **158** (12) A1307-1312 (2011).

3J08

硫化鉄正極の Na イオン電池特性改善

○首藤かなり[1]，雷文輝[1]，喜多條鮎子[1]，小林栄次[1]，瀬戸山寛之[2]，岡島敏浩[2]，岡田重人[1]
（九大[1]，佐賀 LS[2]）

Improvement of Sodium-ion Battery Performance with Iron disulfide

Kanari Shuto,[1] Wenhui Lei,[1] Ayuko Kitajou,[1] Eiji Kobayashi,[1] Hiroyuki Setoyama,[2] Toshihiro Okajima,[2] and Shigeto Okada[1] (Kyushu Univ.,[1] Saga LS[2])

１．目的

リチウムイオン電池に対するナトリウムイオン電池の容量上のハンディキャップを解消する方法としてコンバージョン反応を利用する方法がある。特に、FeF_3やFeS_2は安価な鉄系正極でありながらリチウムだけでなくナトリウムに対しても大容量コンバージョン正極として機能しうる点で注目される。中でも、共有結合性硫化物であるFeS_2正極は、イオン結合性のフッ化物正極に対し、比較的電気伝導性に優れ、過電圧が小さいという利点を持つだけでなく、$(S\text{-}S)^{2-}/(S^{2-})_2$の硫黄レドックスと$Fe^{2+}/Fe^0$の鉄レドックスによる 4 電子反応（約 900 mAh/g）の大容量が期待できることを明らかにしてきた[1]。そこで本研究では、FeS_2正極の主に硫黄レドックスによる 2 電子反応までの可逆性改善にフォーカスし、バインダーと電解液によるサイクル特性依存性を検討した。

２．実験

FeS_2の電気化学特性は、ペレット電極及び、シート電極を用いて行った。ペレット電極は、FeS_2:アセチレンブラック（AB）：バインダーを重量比 69：24：7 で混合したものをϕ10 のディスク状に成形した。一方、シート電極は、FeS_2：AB：バインダーを同じく 69：24：7 で混合した物に N-メチルピロリドンを適量加え、攪拌したスラリーを Al 箔に塗布したものを電極に用いた。FeS_2の電気化学特性は、電解液に非水電解液、負極に Na 金属を用いた 2032 コインタイプセルにて評価した。比較検討する電解液には、1M $NaPF_6$/PC、1M $NaClO_4$/PC、1M NaTFSI/PC、0.63M NaTFSI/DEMETFSI を用いた。

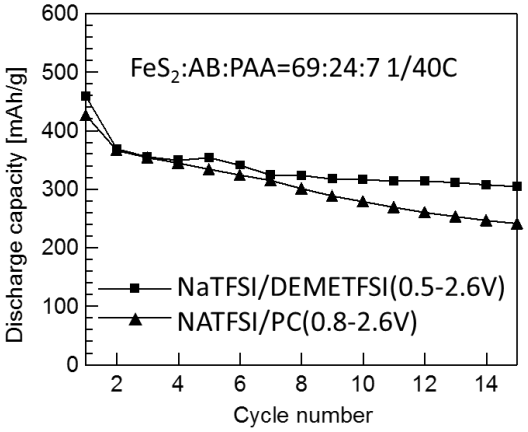


Fig.1 Cyclabilities of FeS_2 coated cathode in 1M NaTFSI/PC and 0.63 M NaTFSI/ DEMETFSI electrolyte.

３．結果および考察

FeS_2正極のサイクル特性改善を行うため、バインダーの最適化を行った。用いたバインダーは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリビニルデンジフルオライド（PVDF）、ポリアクリル酸（PAA）である。その結果、30 サイクル後のサイクル維持率は、PTFE が 27 %、PVDF 及び、PAA がともに 52 %程度であった。次に、FeS_2正極の電解液依存性を明らかにするため、1M $NaPF_6$/PC、1M $NaClO_4$/PC、1M NaTFSI/PC を検討したところ、電解液塩に NaTFSI を用いた場合にサイクル維持率が高くなることが明らかとなった。これは、アニオンのルイス塩基性が TFSI＜ClO_4＜PF_6 の順に高くなる[2]につれ、放電生成物やナトリウム金属と反応しやすくなるためと考えられ、ルイス塩基性の低い TFSI 塩を電解液塩に用いることで放電生成多硫化物の溶出量が低減され、サイクル特性の改善につながったものと推測される。さらなるサイクル特性改善を目指し、ゼロソルベントのイオン液体電解液 0.63 M NaTFSI/DEMETFSI 電解液[3]を試みた。その結果、NaTFSI/PC 電解液に比べ、粘度が高まるため過電圧は大きくなるものの、比較的良好な充放電特性を示し、図 1 のように 15 サイクル後の容量維持率も 70 %と大きくサイクル特性改善できうることが明らかとなった。

参考文献

(1) A. Kitajou, *et al.*, *J. Power Sources*, **247**, 391 (2014).
(2) M. Schmeisser *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **8**, 10969 (2012).
(3) R. Nozawa *et al.*, 222nd ECS Meeting Abstract, A1, #22 (2012).

3J09

Electrochemical behavior of sodium ferric hexacyanoferrate for Na-ion batteries

Xiaofei Bie[1], Kei Kubota[1,2], Takefumi Kaneko[2], Kuniko Chihara[1], and Shinichi Komaba[1,2]

[1]ESICB, Kyoto University, Kyoto 615-8520, Japan
[2]Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science, Tokyo 162-8601, Japan

1. Introduction

Prussian blue analogous (PBAs) are promising electrode materials for Na-ion batteries because of earth-abundant elements and excellent cycle performance[1]. Comparatively, the materials with higher sodium content are more suitable to be used as a positive electrode, in order to use sodium-free air-stable materials as negative electrodes like Li-ion battery. Na content in $FeFe(CN)_6$ material is quite low in the literatures[2,3]. We, therefore, tried to directly synthesize sodium ferric hexacyanoferrate with high concentration of Na. Furthermore, the structure and electrochemical performance of the sample was examined by X-ray diffraction and galvanostatic charge-discharge measurements.

2. Experimental section

$FeCl_2$/NaCl solution was slowly dropped into $Na_4Fe(CN)_6$/NaCl solution with magnetic stirring under N_2 atmosphere at 60 ^oC for 4 h. Then, the precipitate was centrifuged and washed with deionized water thoroughly. The final product was obtained after drying at 80 ^oC for 12 h. Electrochemical measurements were carried out using 2032 coin cell with $NaPF_6$ in EC:DEC (1:1) solution as electrolyte, and sodium metal as a negative electrode in the voltage range of 2.0-4.0 V at a current density of 170 mA g^{-1}.

3. Results and discussion

Charge-discharge curves of sodium ferric hexacyanoferrate are shown in Fig. 1. The battery delivered initial charge capacity of 85 mAh g^{-1}, corresponding to 1.0 Na^+ extraction from $Na_2Fe[Fe(CN)_6]$. Meanwhile, the 1st discharge capacity was 110 mAh g^{-1}. This implies that Na content of the electrode after discharge was higher than that in the initial state, and 0.15 Na^+ corresponding to 25 mAh g^{-1} would be deficient in the pristine material. Considering the excessive discharge capacity, $Na_{1.85}Fe[Fe(CN)_6]$ was likely synthesized and it exhibits good reversibility of Na^+ insertion/extraction. Figure 2 shows the cycle performance and Coulombic efficiency of sodium ferric hexacyanoferrate. After 100 cycles, discharge capacity retention and Coulombic efficiency were about 83 and 100 %, respectively. This material exhibits excellent reversible capacity and cycle ability. The detailed structural analysis and electrochemical properties will be presented.

(1) Y. Lu, L. Wang, J. Cheng and J.B. Goodenough, *Chem. Commun*. **48**, 6544 (2012).
(2) X. Wu, W. Deng, J. Qian, Y. Cao, X. Ai, and H. Yang, *J. Mater. Chem. A* **1**, 10130 (2013)
(3) Y. You, X.-L. Wu, Y.-X. Yin, and Y.-G. Guo, *Energy Environ. Sci.* **7**, 1643 (2014)

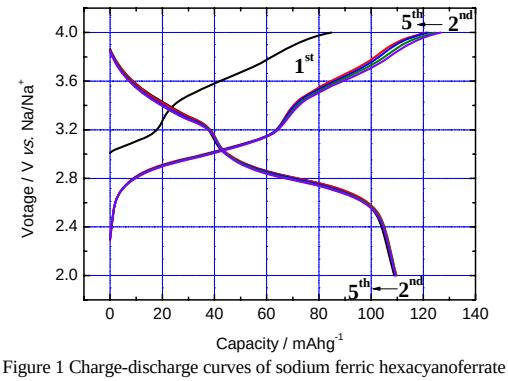


Figure 1 Charge-discharge curves of sodium ferric hexacyanoferrate at a current density of 170 mAg^{-1} in the voltage range of 2.0-4.0 V

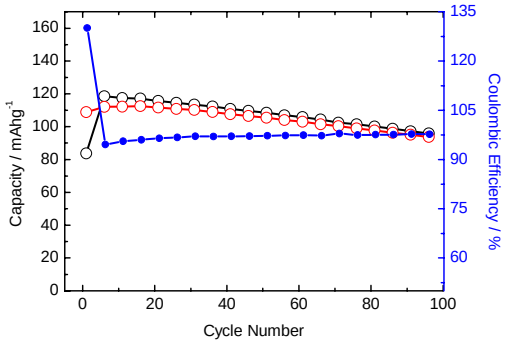


Figure 2 Cycle performance of sodium ferric hexacyanoferrate at a current density of 170 mAg^{-1} in voltage range of 2.0-4.0 V

3J10

アルオード石型硫酸鉄ナトリウムの構造と正極特性

(東大院工[1]、京大 ESICB[2]) ○大山剛輔[1]・西村真一[1,2]・鈴木優也[1]・大久保將史[1,2]・山田淳夫[1,2]

Structure and electrochemical properties of *alluaudite*-type sodium iron sulfate

Gosuke Oyama,[1] Snin-ichi Nishimura,[1,2] Yuya Suzuki,[1] Masashi Okubo,[1,2] and Atsuo Yamada[1,2]
(Tokyo Univ.,[1] Kyoto Univ. ESICB[2])

１．目的

ナトリウムイオン電池は、蓄電池の大型用途への適用が進む中で、最も現実的なリチウムイオン電池代替手段のひとつとして注目を集めている。リチウムイオン電池と比較した際の利点として、資源的制約を受けない点、固液界面における脱溶媒和の活性化障壁が小さい点、固体内での拡散の高速化が期待される点などが挙げられる。一方で、ゲストイオンのインターカレーション反応による機構そのものは変わらないことから、リチウムイオン電池正極として検討されてきた既存物質やその派生物質を基にした研究が中心となっている。しかし、分極率、イオン半径の大きな違い(Li^+: 0.76 Å, Na^+: 1.02 Å)から、同じ構造を持つ材料においても電極特性に大きな差異が見られるなど[(1)]、使用可能な材料は根本的に異なっていると考えられる。そこで、我々は高価なコバルトやニッケルといったレアメタルを一切含まない新規正極材料の開発を目的とし、Na-Fe(II)-S-O 系における系統的な探索を初めて行った結果、新規アルオード石型硫酸鉄ナトリウムを見出すことに成功した。[(2)]

２．実験

$FeSO_4$-$7H_2O$ を 300 ºC で 12 時間、真空乾燥し得られた $FeSO_4$ と Na_2SO_4 を出発原料とし、ボールミルでの粉砕混合とアルゴン気流中 350 ºC で 24 時間の焼成を二回繰り返すことで、目的物を得た。試料の評価は、放射光 X 線回折(BL-4B2, KEK)、FE-SEM、^{57}Fe Mössbauer 分光を用いて行った。電気化学測定には、作用極に 15 wt%のケッチェンブラックと 5 wt%の PTFE と共に混合したペレット状電極、対極・参照極にナトリウム金属、電解液に 1M $NaClO_4$/PC 溶液を用いた三極式ビーカーセルを使用した。

３．結果および考察

得られた新規相は、空間群 *C2/c*、一般式 $AA'BM_2(XO_4)_3$ で表される X = P のアルオード石と同系であることがわかった。この骨格構造を持つ化合物は硫酸塩としては初めてであり、A = Na2, A' = Na3, B = Na1, M = Fe, X = S にそれぞれ対応している(Fig. 1)。新規相の組成は $Na_{2+2x}Fe_{2-x}(SO_4)_3$ (x = 0.28)と不定比性を有し、鉄サイトの一部がナトリウムに置換されていることが確認された。[(3)]

充放電曲線は 3.5 V–4.2 V の範囲でなだらかに変化し、100 $mAhg^{-1}$ 程度の可逆容量と平均 3.8 V の電位を発生した(Fig. 2)。これは Fe^{3+}/Fe^{2+}の酸化還元電位としてあらゆる配位環境の中で最も高いものである。硫黄の高い電気陰性度による誘起効果のみならず、稜共有された Fe_2O_{10} 二量体が硫酸イオンにより架橋される局所構造により鉄同士の距離が短く、強いクーロン相互作用によって充電状態が不安定化していることも要因のひとつであると考えられる。

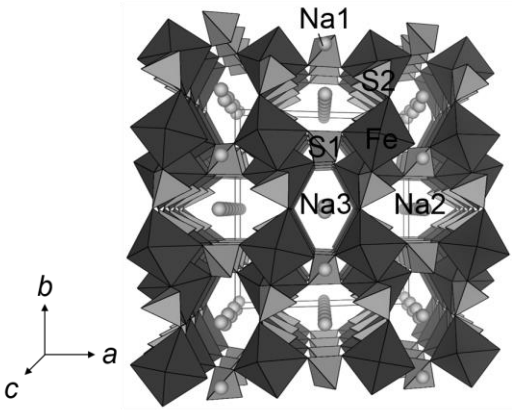


Fig. 1 Crystal structure of *alluaudite*-type $Na_{2+2x}Fe_{2-x}(SO_4)_3$ projected along *c*-axis.

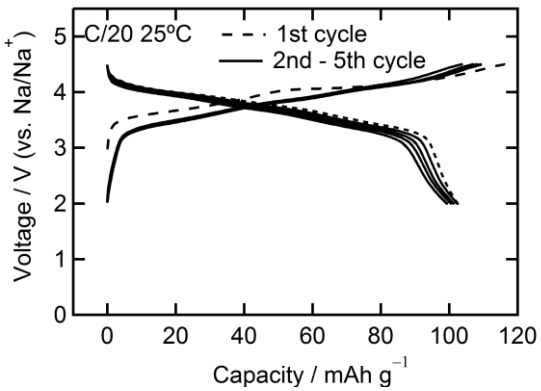


Fig. 2 Charge/discharge profiles of *alluaudite*-type $Na_{2+2x}Fe_{2-x}(SO_4)_3$ cathode at a rate of C/20.

参考文献

(1) P. Moreau, D. Guyomard, J. Gaubicher, F. Boucher, *Chem. Mater.*, **22**, 4126 (2010).
(2) P. Barpanda, G. Oyama, S. Nishimura, S. Chung, A. Yamada, *Nat. Commun.*, **5**, 4358 (2014).
(3) G. Oyama, S. Nishimura, Y. Suzuki, M. Okubo, A. Yamada, submitted.

3J11

イミダゾリウム FSA 系イオン液体中における $Na_2FeP_2O_7$ 正極の充放電特性

○喜古知裕[1]，陳致堯[1]，松本一彦[1]，野平俊之[1]，萩原理加[1]，沼田昂真[2]，福永篤史[2]，酒井将一郎[2]，新田耕司[2] (京都大学[1]，住友電気工業株式会社[2])

Charge-discharge behavior of $Na_2FeP_2O_7$ positive electrode in imidazolium ionic liquid based on FSA^-

Tomohiro Kiko[1], Chih-Yao Chen[1], Kazuhiko Matsumoto[1], Toshiyuki Nohira[1], Rika Hagiwara[1], Koma Numata[2], Atsushi Fukunaga[2], Shoichiro Sakai[2], Koji Nitta[2] (Kyoto Univ.[1], Sumitomo Electric Industries Ltd.[2])

１．目的

当研究室では、広い温度域で作動するナトリウム二次電池の実現を目指し、電解質として不揮発性・難燃性であるイオン液体を用いたナトリウム二次電池の研究を行っている。特に、Na[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA] (FSA: bis(fluorosulfonyl)amide, C_3C_1pyrr: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium)イオン液体を用いたナトリウム二次電池が 253-363 K で優れた充放電特性を示すことを報告した[1]。本研究では、さらなる導電率の向上、作動温度の低下を目指し、イミダゾリウム系の Na[FSA]-[C_2C_1im][FSA] (C_2C_1im: 1-ethyl-3-methylimidazolium)イオン液体に着目し[2]、$Na_2FeP_2O_7$ 正極材料[3]の充放電挙動を調べた。特に、この材料は既知の合成法では Na 欠陥によると考えられる初期充電容量の減少が報告されているため[3,4]、これを改善する検討を行った。

２．実験

Na[FSA]:[C_2C_1im][FSA]=3:7 (モル比)で混合したイオン液体を電解液に用いた。$Na_2FeP_2O_7$ は固相法により合成し[3]、焼成雰囲気(Ar or H_2/Ar=5:95)、取扱い雰囲気(大気 or Ar)、後処理法(水洗の有無)を変化させた。作用極には $Na_2FeP_2O_7$、AB、PTFE を重量比 75:20:5 で混合したものを用いた。対極には金属 Na を使用し、2032 タイプのコインセルを用いて 298-363 K の温度範囲で充放電測定を行った。

３．結果および考察

Na/Na[FSA]-[C_2C_1im][FSA]/$Na_2FeP_2O_7$ セルについて 298-363 K で充放電試験を行った。充放電レートは 10 mA (g-$Na_2FeP_2O_7$)$^{-1}$ とした。いずれの条件の試料も、充放電曲線の形状は過去に Na[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA]イオン液体中で得られたもの[3]とよく似ていた。次に、Na 欠陥量を調べるために、363 K における充電前初期放電容量(pre-discharge capacity)を測定した。その結果を条件ごとに Table 1 に示す。なお、通常の充放電試験における 2 サイクル目の放電容量もあわせて示してある。焼成雰囲気を Ar/H_2(95:5)とし、大気暴露を極力避けるように取り扱った条件では、充電前初期放電容量が減少し、Na 欠陥を減らすことができた。一方、水洗処理を行った試料は、放電容量は増加して理論容量(97 mAh g^{-1})に非常に近い値が得られたが、同時に充電前初期放電容量も増加した。これは、水洗処理によって一部酸化され Na 欠陥が増加したことを示している。また、298-363 K における放電レート特性を検討したところ、温度が高いほど良い特性を示し、363 K では、4000 mA g^{-1} という高い放電レートでも大きな放電容量(93.8 mAh g^{-1})を維持することが分かった。さらに、100 mA g^{-1} における充放電サイクル特性を測定したところ、いずれの温度においても、100 サイクル後の放電容量維持率は 98 %以上、クーロン効率も 99 %以上と安定した充放電が可能であった。

Table 1 Pre-discharge and discharge capacities at 363 K for $Na_2FeP_2O_7$ positive electrodes prepared by different conditions.

Sintering atmosphere	Handling atmosphere/ Treatment	Pre-discharge capacity (mAh g^{-1})	Discharge capacity (mAh g^{-1})
Ar	Air/ Not washed	15.7	92.3
Ar	Air/ Washed	19.7	96.5
Ar/H_2(95:5)	Dry Ar/ Not washed	2.0	92.3
Ar/H_2(95:5)	Dry Ar/ Washed	6.4	96.4

[参考文献]
[1] C. Ding, T. Nohira, K. Kuroda, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, 238 (2013) 296−300.
[2] K. Matsumoto, T. Hosokawa, T. Nohira, R. Hagiwara, A.Fukunaga, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, 265 (2014) 36−39.
[3] C. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, C. Ding,T. Yamamoto, R. Hagiwara, *Electrochim.Acta*, 133 (2014) 583–588.
[4] H. Kim, R. A. Shakoor, C. Park, S. Y. Lim, J. Kim, Y. N. Jo, W. Cho, K. Miyasaka, R. Kahraman, Y. Jung, J. W. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, *23* (2013) 1147–1155.

3J12

$Li_{2-x}MnO_3$ への Na 挿入脱離挙動

○片岡理樹，清林哲（産総研）

Na insertion in and extraction from $Li_{2-x}MnO_3$

Riki Kataoka, Tetsu Kiyobayashi (AIST Kansai)

１．目的

資源量の豊富な Na を電荷担体とする Na 二次電池が注目されている。Na は Li と比べて原子量が 3 倍大きいために、Li 電池用正極材料と同等以上の容量を得るためには、多量の Na を挿入脱離可能な骨格構造を有する Na 正極材料が必要となる。Li_2MnO_3 系材料は多量の Li を挿入脱離できることが知られており、同様に Na も多量に挿入脱離できれば高容量 Na 正極となると期待される。そこで本研究では、Li_2MnO_3 から電気化学的に Li を脱離した $Li_{2-x}MnO_3$ への Na 挿入脱離挙動について検討し Na 正極材料としての可能性を検討した。

２．実験

出発材料である Li_2MnO_3 は、モル比 Li_2CO_3：Mn_2O_3 = 2 : 1 の混合物を大気中 400-800℃の条件で 10-20 h 熱処理を施して作製した。得られた試料は、アセチレンブラックおよび PTFE と重量比が 84 : 8 : 8 となるように混合しシート状に成形した。その後、Al メッシュに圧着して得られたものを電極として用いた。Li を脱離した $Li_{2-x}MnO_3$ は対極を Li としてカットオフ 4.95V (vs. Li^+/Li)、電流密度 10 mAg^{-1} の条件で充電し作製した。$Li_{2-x}MnO_3$ 電極を、対極を Na としたハーフセルを作製し、カットオフ電位 1.5-4.2V(vs.Na^+/Na)、電流密度 10mA/g の条件で充放電を行うことにより、Na の挿入脱離挙動を評価した。また、比較として、$Li_{2-x}MnO_3$ 電極を、対極を Li としてカットオフ 2.5-4.5 V(vs.Li^+/Li)、電流密度 10 mAg^{-1} として充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に、800℃で焼成してえられた Li_2MnO_3 の初期充放電曲線、および初期充電後、対極を Na に置き換えた場合の放電曲線を示す。カットオフ電位を 4.95 V (vs.Li^+/Li)として、Li_2MnO_3 中の Li2 原子分に相当する 460 $mAhg^{-1}$ まで充電した。充電後の電極中の Li と Mn のモル比は 0.3 : 1 と ICP 分析から見積もられ、一部 Li が残存していることがわかった。続いて、充電後の電極について対極を Li および Na としてそれぞれ放電を行った結果、対極を Li として放電した場合と同様、Na の 1 原子分に相当する容量が得られた。

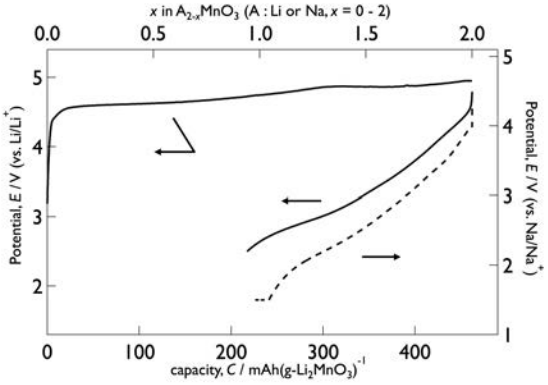


Fig.1 Initial charge with Li, subsequent discharge with Li or Na of the Li_2MnO_3. (solid : vs. Li^+/Li, dashed : vs. Na^+/Na).

Fig.2 に、$Li_{2-x}MnO_3$ について対極を Na および Li として定電流充放電サイクル試験を行った結果を示す。2 サイクル時では、原子量に換算すると Li 挿入量は 0.9、Na 挿入量は 0.8 と、Li のほうが大きな挿入量を示したが、10 サイクル以降では、Na の方が大きな挿入量を示し、高いサイクル安定性を示した。

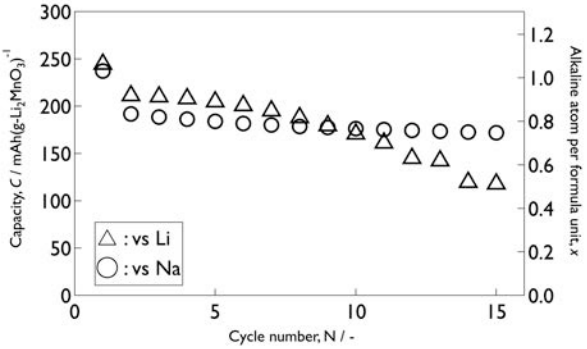


Fig.2 Cycling performance of the $Li_{2-x}MnO_3$ electrodes tested versus Li(△) and Na(◯).

当日は、$Li_{2-x}MnO_3$ の Na および Li の挿入脱離特性および構造変化の詳細について報告する予定である。

3J17

FSA 系イオン液体中における $NaVOPO_4$ 正極の充放電特性

○陳　致堯，松本一彦，野平俊之，萩原理加（京都大学）

Charge–Discharge Characteristics of a $NaVOPO_4$ Positive Electrode in Bis(fluorosulfonyl)amide (FSA)-Based Ionic Liquid Electrolyte

Chih-Yao Chen, Kazuhiko Matsumoto, Toshiyuki Nohira, and Rika Hagiwara (Kyoto University)

1. Introduction

Na secondary batteries have currently attracted attention as the complementary technology to the Li secondary batteries due to the low-cost and evenly distributed resources of Na. Several vanadium-based polyanionic compounds have been recently identified as promising positive electrode materials for Na secondary batteries. The high operating voltage of these compounds could enable high energy Na secondary batteries. Ionic liquids (ILs) have been proposed as replacements for conventional electrolytes because of their nonflammability and high chemical stability. We have investigated a series of ILs based on bis(fluorosulfonyl)amide (FSA) and demonstrated their feasibility as electrolytes for Na secondary batteries[1–3]. By utilizing Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (C_3C_1pyrr = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium), good charge-discharge properties have been obtained for Na_2MnSiO_4 and $Na_{1.56}Fe_{1.22}P_2O_7$ over 298–363 K[2, 3]. In this study, the charge–discharge behavior of $NaVOPO_4$ positive electrode was evaluated in Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] at 298 and 363 K.

2. Experimental

$NaVOPO_4$ was synthesized by a sol-gel method as reported[4]. Equimolar amounts of Na(CH_3COO), NH_4VO_3, $(NH_4)_2HPO_4$ and citric acid were dissolved in deionized water at 343 K. After a blue gel was formed, the gel was initially heated at 573 K for 4 h and then at 773 K for 4 h in the air. The obtained $NaVOPO_4$ was ball-milled with acetylene black (AB) for 2 h or 8 h. The charge–discharge test was performed using 2032-type coin cells. Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (20:80 in molar ratio) was used as the electrolyte.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the charge–discharge curves of the $NaVOPO_4$/AB measured at 5 mA g^{-1} at 363 K. A reversible capacity of around 100 mAh g^{-1} is achieved for the sample ball-milled with AB for 8 h. The sloping curves suggest that the electrochemical reaction occurs through the single-phase mechanism. Fig. 2 shows the discharge capacity of $NaVOPO_4$/AB against rate at 363 K. The cell was charged to 4.2 V at C/10 (14.5 mA g^{-1}) and discharged to 2.5 V at various rates. Good rate capability is achieved at 363 K as the discharge capacity is still discernible up to 40 C (5800 mA g^{-1}).

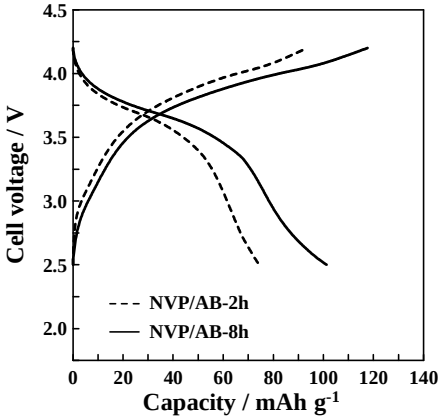


Fig. 1 Galvanostic charge–discharge curves of $NaVOPO_4$/AB at 5 mA g^{-1} at 363 K.

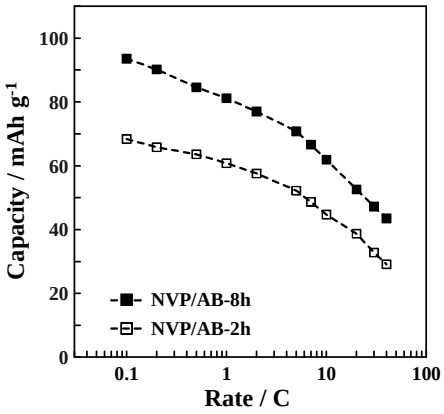


Fig. 2 Discharge capacitiy as a function of rate at 363 K. The charigng was conducted at C/10 (14.5 mA g^{-1}).

References

(1) C. S. Ding et al. *J. Power Sources* **238,** 296 (2013).
(2) C. Y. Chen et al. *Electrochem. Commun*. **45**, 63 (2014).
(3) C. Y. Chen et al. *J. Electrochem. Soc*. **162**, A176 (2015).
(4) J. Song et al. *Chem. Commun*. **49**, 5280 (2013).

3J18

層状鉄カルコゲナイド物質におけるナトリウムイオン脱挿入特性

○梶田徹也[1]，川股隆行[2]，野地尚[2]，加藤雅恒[2]，小池洋二[2]，伊藤隆[1](東北大学際研[1]，東北大工応物[2])

Sodium-ion Intercalation properties of Layered Iron-chalcogenide
Tetsuya Kajita,[1] Takayuki Kawamata,[2] Takashi Noji,[2] Masatsune Kato,[2] Yoji Koike,[2] and Takashi Itoh[1]
(FRIS, Tohoku Univ.,[1] Applied physics, Tohoku Univ.[2])

１．目的

近年、ナトリウム二次電池に関する研究が非常に注目を集めており、新規なナトリウムの脱挿入を示す物質の開発は重要となっている。一方、層状鉄カルコゲナイド物質はその単純な層状構造(Fig.1)と比較的高い超伝導転移温度を示すことから、その材料研究は非常に盛んである。特に最近では、アルカリ金属を溶融させた溶液にFeSe を浸漬することで Se 層間にアルカリ金属と溶液中の溶媒が一緒にインターカレートされることが報告されている。[1,2] 一方、FeSe へ電気化学的に Li を脱挿入する場合、その層間で Li と Se がコンバージョン反応を起こすことが報告されている。[3] このように FeSe では、その層間でアルカリ金属と酸化還元反応を起こすことが可能となっている。そこで今回、FeSe において電気化学的に Na の脱挿入を行いその特性を報告する。

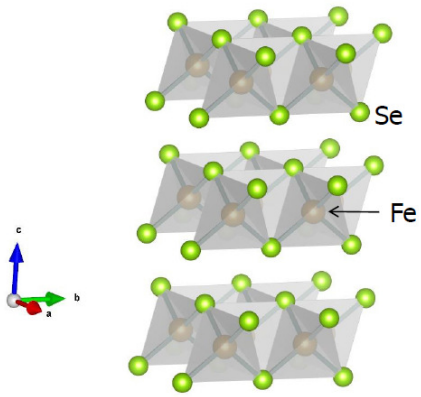


Fig.1 Crystal structure of FeSe.

２．実験

Fe 粉末と Se 粉末をモル比 1：1 で混合し、ペレット状に成型後、石英管中に真空封入した。その試料の入った石英管を 1027℃で 30 時間焼成した後、400℃で 50 時間アニールし、水中でクエンチを行い FeSe を合成した。合成した試料は、粉末状に粉砕し、粉末 XRD にて相を同定した。結果、不純物として Fe_7Se_8 が、微量混入していた。電気化学的な Na の挿入脱離特性は HS セルを用いて評価した。作用極には、合成した FeSe 粉末、導電材(KB)、バインダ(Pvdf)を重量比 8：1：1 で混合し、Cu メッシュに圧着したものを用い、対極には金属 Na、電解液は 1mol/L で $NaPF_6$ を EC/DEC(3/7)に溶解させたものを用いた。はじめに、サイクリックボルタモグラムを 0.7V (vs. Na/Na^+)から 2.7V (vs. Na/Na^+)の間で 1mV/sec で測定し、電気化学的に Na イオンが脱挿入反応するか確認した。つづいて、定電流充放電(20mA/g)を 0.7V (vs. Na/Na^+)から 2.5V (vs. Na/Na^+)の間で行い、Na 脱挿入特性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 2 にサイクリックボルタモグラムの結果を示す。破線が初回充放電時、実線が 2 回目の充放電の結果であり、FeSe が電気化学的に Na イオンを脱挿入することがわかった。Na 挿入は 1V(vs. Na/Na^+)付近で起こり、Na 脱離時には 1.7V(vs. Na/Na^+)付近で起こった。FeSe は可逆的に Na イオン電池活物質として機能するようであった。当日は、定電流充放電での FeSe の構造変化について詳細に報告する。

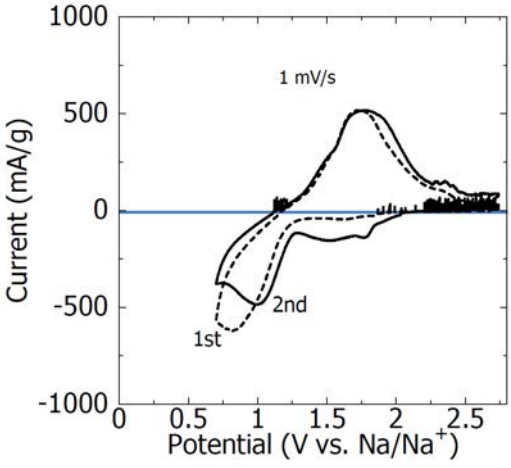


Fig.2 Cyclic voltammograms of FeSe.

[1] T. Ying et al., *Sci. Rep.*, **2**, 426 (**2012**).
[2] T. Hatakeda et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 123705 (**2013**).
[3] D. Wei et al., *Electrochem. Commun.* **38**, 124 (**2014**)

3J19

プロピレンカーボネート系電解液中における金属ナトリウムの溶解・析出反応の *in situ* 光学顕微鏡観察

○由井悠基，林　政彦，林　克也，中村二朗（NTT 環境エネルギー研究所）

In situ Light Microscopy Observation of Sodium Dissolution/Deposition Reaction in Propylene Carbonate-based Electrolyte Solution

Yuhki Yui, Masahiko Hayashi, Katsuya Hayashi, and Jiro Nakamura (NTT Energy and Environment Systems Lab.)

１．目的

ナトリウムイオン電池は資源が豊富な Na を使用することから低コスト化が期待できる二次電池として，近年，多くの研究開発がなされている．この電池の電極材料研究においては，主として対極に金属ナトリウムが用いられている．そこで，金属ナトリウム電極が作用極よりも安定したサイクル特性を示すことが必須である．金属ナトリウムの電気化学的な溶解・析出挙動について基礎的知見を蓄積する必要があるが，詳細な検討例はわずかである [1]．そこで，本研究では，プロピレンカーボネート（PC）系電解液中における金属ナトリウムの溶解・析出反応についての *in situ* 測定を光学顕微鏡を用いて行うことにより，デンドライト状析出物の生成現象の観察を行った．

２．実験

作用極である銅箔（直径 : 15 mm，厚み : 0.01 mm）または金属ナトリウム（直径 : 15 mm，厚み : 0.2 mm），1M $NaPF_6$/PC 電解液を含浸したセパレーター（ポリプロピレン製），対極である金属ナトリウムを同心円状に積層し，カッターを用いて半分にカットした．この半円状の積層体を専用セルにセットし，光学顕微鏡（レーザーテック社製 ECCS B310）を用いて金属ナトリウムの溶解・析出反応の *in situ* 測定を，室温で電流 5 μA を通電しながら行った．また，銅箔上の析出物について， SEM-EDS 測定を行うことにより，組成分析を行った．

３．結果および考察

銅箔/金属ナトリウムセルと金属ナトリウム/金属ナトリウムセルの溶解・析出挙動については，*in situ* 測定によって大きな差異がないことを確認した．そこで，以後の観察を，取り扱いが容易な銅箔/金属ナトリウムセルで実施した．Fig.1 に，カソード電流を 5 mA 通電した時の銅箔上の経時変化を示す．図より，15 分経過後，銅箔上に粒子状のナトリウムが析出し，その箇所を核として成長していく様子がみられた．25 分経過後，粒子状のナトリウムからデンドライト状の析出物が成長していくことが確認できた．

通電後の銅箔表面の SEM-EDS 測定を行った結果，析出物の形状は粒子状やデンドライト状のほかに，非常に微小ではあるが，均一に析出した箇所も確認された．主成分はどの形状の析出物であっても Na と O がほぼ 1 : 1（モル比）であったが，均一に析出した箇所では F 濃度が 13 mol%程度と高い傾向にあった．析出物から O と F が検出されたことや，通電直後に電解液の分解と思われるガスの発生が観察（図示せず）されたことからも，単純な金属ナトリウムの析出だけでなく電解液の分解による析出物も銅箔上に形成されていることが明らかとなった．

(1) K. Matsumoto et al., *J. Power Sources*, **265** (2014) 36.

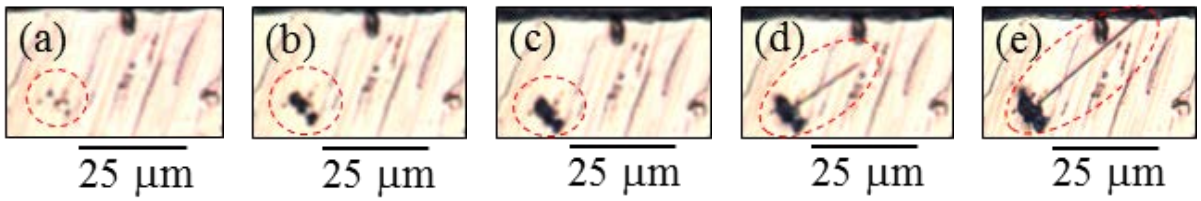


Fig. 1 Light microscopy images of sodium deposition on Cu sheet in 1M $NaPF_6$/PC. (a) Pristine, (b) sodium accumulation of 1.25μAh (after 15 minutes), (c) 1.67μAh (after 20 minutes), (d) 2.08 μAh (after 25 minutes), and (e) 2.50 μAh (after 30 minutes).

3J20

SiO 電極の電気化学的 Na 吸蔵－放出特性

○清水雅裕[1,2]，薄井洋行[1,2]，藤原康平[1,2]，坂口裕樹[1,2]（鳥取大院工[1]，鳥取大 GSC 研究センター[2]）

Electrochemical Na-insertion/extraction behavior of SiO electrodes
Masahiro Shimizu,[1,2] Hiroyuki Usui,[1,2] Kohei Fujiwara,[1,2] and Hiroki Sakaguchi[1,2]
(Graduate School of Engineering[1] and Center for Research on GSC[2], Tottori University)

１．目的

資源量が豊富で原料の入手が容易なナトリウムを用いたナトリウムイオン電池は定置用などの大型電源として有望な蓄電デバイスであり大きく注目を集めている．近年では，ハードカーボンを負極とした場合に約 250 mA h g^{-1} の可逆容量で充放電が可能であることが報告されているが[1]，電池の高エネルギー密度化のためには，より多くの Na 吸蔵を可能とする高容量負極材料の開発が求められている．リチウムイオン電池の負極としての Si は Li との合金化－脱合金化により高い可逆容量を示すものの，NIB 負極としての Si は Na と反応しにくく，可逆的に Na を吸蔵－放出した例はこれまでに報告されていない．もし Si が電気化学的に Na を吸蔵し NaSi 相を形成すれば 954 mA h g^{-1} の高い理論容量を示すため，これを有望な NIB 用負極活物質として用いることが可能となる．われわれは，SiO_4 四面体マトリックス中に微分散した状態[2]である SiO 中の Si がバルク状のそれよりも高活性であることに着目し，これにより Si と Na との電気化学的反応が進行するのではないかと考えた．本研究では，SiO を負極に用いることでその Si が充放電するかを検討した．

２．実験

活物質は市販 SiO 粉末に対して 10－60 分間のメカニカルミリング（MM）処理を施すことで調製した．これにより得られた試料粉末を原料としガスデポジション法を用いて導電助剤および結着剤を一切含まない電極を作製した．比較として Si のみからなる電極も調製した．これらの電極を試験極とし，対極には Na 金属箔を用いた二極式コインセルを構築した．電解液には Propylene carbonate (PC) に Sodium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide（NaTFSA）を濃度 1 mol dm^{-3} (M) となるように溶解させたものを用いた．充放電試験は，電位範囲 0.005－3.000 V vs. Na/Na^+，電流密度 50 mA g^{-1} の条件で実施した．SiO 中の Si の結晶性は粉末 X 線回折（XRD）により調査した．

３．結果および考察

Fig. 1a は 10, 20 および 60 分間の MM 処理を施した SiO 粉末の XRD パターンを示す．処理時間にともない単体の Si に起因するピークの強度が増大しており，MM により SiO 中の Si の結晶化が徐々に進行することがわかった．これらを用いて作製した電極に対して充放電試験を行った結果（Fig. 1b），全ての SiO 電極において電気化学反応が可逆的に進行し，SiO が Na 活性であることが見出された．他方，MM 処理時間の増大にともないそれらの電極から得られる放電容量が減少したのは SiO 中にクラスターとして存在する Si が MM により凝集したことで Na に対する反応性が失われたためと考えられる．すなわちクラスター状の Si はバルク状のそれと比較して活性が高いため Si 相表面での Na に対する反応性が増大し，これにより Na–Si 合金化－脱合金化反応が起きたものと推察する．

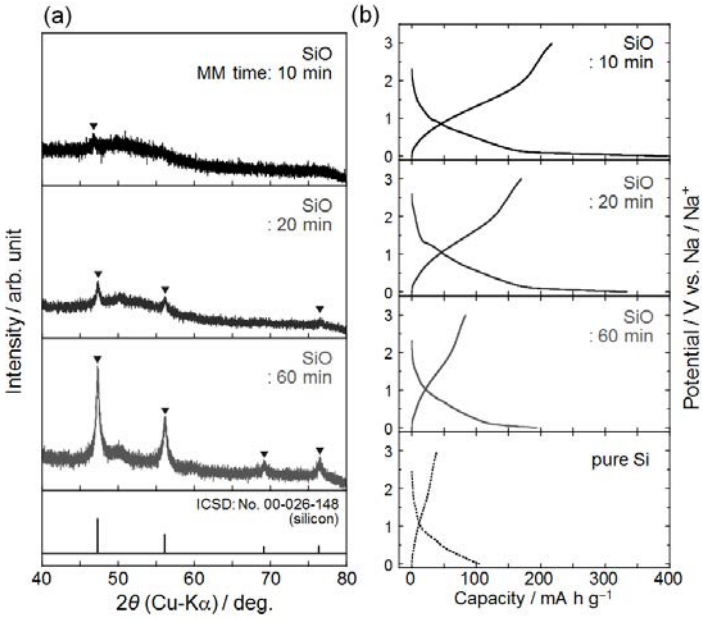


Fig. 1 (a) XRD patterns of various SiO powders milled for 10, 20, and 60 min. (b) Initial charge–discharge (Na insertion–extraction) profiles of the SiO and Si electrodes.

参考文献

(1) S. Komaba *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 4165 (2011).
(2) H. Sakaguchi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1572 (2004).

3J21

Sn–P 化合物からなる電極のナトリウム二次電池負極特性

○坂田拓馬[1,2]，薄井洋行[1,2]，清水雅裕[1,2]，坂口裕樹[1,2]（鳥取大院工[1]，鳥取大 GSC 研究センター[2]）

Anode properties of electrodes consisted of Sn–P compounds for Na-ion battery

Takuma Sakata,[1,2] Hiroyuki Usui,[1,2] Masahiro Shimizu,[1,2] and Hiroki Sakaguchi[1,2]
(Graduate School of Engineering[1] and Center for Research on GSC[2], Tottori University)

１．目的

ナトリウム二次電池（NIB）は，ナトリウム資源量の豊富さや，その低いコストのため定置用大型二次電池などの蓄電デバイスとして期待されている．負極としてハードカーボンを用いた場合に約 250 mA h g^{-1} の可逆容量で安定な充放電が可能であることが報告されているが [1]，より高容量で充放電反応を行うことのできる活物質の開発が求められている．そのなかでも Sn（847 mA h g^{-1}）や P（2596 mA h g^{-1}）は高い理論容量を有していることから魅力的な材料であるものの，充放電にともなう激しい体積変化により生じる応力が原因となり電極が崩壊するためそのサイクル性能は非常に乏しいものである．従ってこれらを単体で用いてもその高容量を活かすことは困難である．他方，リチウム二次電池負極の研究において，Sn_4P_3 が比較的安定なサイクル性能をもたらす活物質として知られている [2]．これは Li 吸蔵過程で形成される Li_3P が Sn の凝集を抑制するマトリックスとして機能するためである．そこで本研究では，Sn–P 化合物が NIB の負極としても良好なサイクル安定性を示すか調べた．

２．実験

Sn 粉末と黒リン（Black-P）粉末を化学量論比で 1:3，4:3 となるようにそれぞれ秤量し，ステンレス製ポッドに封入し，回転速度 380 rpm，10 時間の条件でメカニカルアロイング処理を施すことで SnP_3 および Sn_4P_3 を調製した．これらをガスデポジション法により Cu 箔基板上に製膜した．これを試験極とし，対極に Na 金属，電解液に 1 M Sodium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide（NaTFSA）/ propylene carbonate（PC）を用いて 2032 型コインセルを構築した．充放電試験は電流密度 50 mA g^{-1}，電位幅 0.005−2.000 V vs. Na/Na^+，測定温度 303 K の条件で実施した．

３．結果および考察

Fig. 1a は SnP_3 および Sn_4P_3 電極の初回充放電（Na 吸蔵－放出）曲線を示す．比較として Sn および P 単独電極のそれもあわせて示す．Sn および P からなる化合物負極は初回サイクルにおいて，いずれも炭素系負極を大きく上回る放電容量を示した．活物質の P の組成比が増大するにつれ電極の容量が増加し，SnP_3 電極において最も大きい 890 mA h g^{-1} の放電容量が得られた．Sn–P 化合物電極の充電側における 0.7－0.4 V および 0.4－0.005 V に見られる電位プラトーは Sn–P の分相により生じた P および Sn がそれぞれ Na と化合物化もしくは合金化する反応に由来するものと考えらえる．

Fig. 1b はこれらの電極のサイクル数にともなう放電容量の推移を示す．Sn 電極はわずか 5 サイクルの間にその容量をほとんど失い乏しいサイクル寿命しか示さなかった．一方，Sn–P 化合物電極はいずれも比較的高いサイクル安定性を示した．特に Sn_4P_3 電極は優れたサイクル安定性を有することがわかった．Sn–P 化合物において充電時に形成される Na–P 相が期待通り Sn の凝集を抑制したことに加え，Na–P からの Na 放出反応の際に Sn が電子伝導パスとして機能したことが高いサイクル安定性につながったものと推察される [3]．

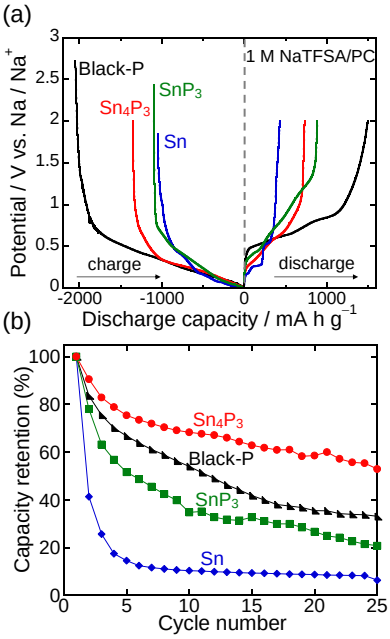


Fig. 1 (a) Initial charge–discharge curves and (b) capacity retention of SnP_3 and Sn_4P_3 electrodes in 1 M NaTFSA/PC.

参考文献

(1) S. Komaba *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 4165 (2011).
(2) M. Tatsumisago *et al.*, *J. Power Sources* **244**, 597 (2013).
(3) H. Yang *et al.*, *Nano Lett.* **14**, 1865 (2014).

3J22

層状化合物 MXene Ti_3C_2 のナトリウムイオン電極特性

○梶山智司[1]，飯沼広基[1]，大久保將史[1,2]，山田淳夫[1,2]（東大院工[1]，京大触媒電池[2]）

Electrochemical Properties of MXene Ti_3C_2 in Sodium-ion Electrolyte

Satoshi Kajiyama,[1] Hiroki Iinuma,[1] Masashi Okubo,[1,2] and Atsuo Yamada[1,2] (The Univ. of Tokyo[1,] Kyoto Univ.[2])

１．目的

エネルギー貯蓄デバイスとして二次電池の普及とニーズが急速に拡大する中、地球資源として豊富に存在し、低コストで入手可能なナトリウムイオンを用いた二次電池の開発が脚光を浴びている。しかし、高性能ナトリウムイオン二次電池の実現と実用化のためには、優れた負極材料の開発が必要である[1]。本研究では、近年、新しく発見されたナノシート材料 MXene $M_{n+1}X_nT_x$（M = Ti, V, *etc.*, X = C, N, *n* = 1, 2, 3, T_x = 表面官能基）に着目する。MXene は、一般組成式 $M_{n+1}AX_n$ （A = Al, Si, S, *etc.*）で表される MAX 相という層状化合物から化学的処理により A 層を脱離することで得られるナノシート材料である。その層間に様々なイオンをインターカレートし、また、様々なイオンを吸着する広い表面積を有しており、MXene はレドックスキャパシタとして機能する新しい電極材料として注目されている[2–4]。最近、我々はコスト上の優位性が高い Ti と C から構成される MXene Ti_2CT_x (*n* = 1)がナトリウムイオン負極として高い性能を有することを明らかにした[4]。本研究では、電極の構造安定性と導電性の向上が期待される *n* = 2 の MXene $Ti_3C_2T_x$ のナトリウムイオン負極特性を評価し、更に、その電極反応機構を解明することを研究目的とした。

２．実験

Ti_2AlC と TiC を混合した原料を、高周波加熱誘導炉を用いて Ar 雰囲気下で加熱し、Ti_3AlC_2 の合成を行った。得られた Ti_3AlC_2 をフッ化水素酸水溶液で処理することによって、MXene $Ti_3C_2T_x$ を得た。電極特性の評価は、$Ti_3C_2T_x$ を導電助剤（アセチレンブラック）、結着剤（ポリビニリデンジフルオリド）と重量比 80:10:10 で混合の上、アルミニウム箔上に塗布して行った。作製した $Ti_3C_2T_x$ 電極を作用極とし、対極に金属ナトリウム、電解液として 1 M $NaPF_6$/EC-DEC(1:1)を使用した。電極反応中の構造変化は、ex-situ X 線回折測定と透過型電子顕微鏡（TEM）観察により解析した。

３．結果および考察

EDX 分析により、フッ化水素酸処理により Ti_3AlC_2 から Al が脱離して、MXene $Ti_3C_2T_x$ が得られたことを確認した。

$Ti_3C_2T_x$ を電極材料としてナトリウムイオン有機電解液中で定電流充放電測定を行ったところ、電極表面における被膜形成に由来すると考えられる初期不可逆容量を示した後、平均電圧 0.9 V vs. Na/Na^+、可逆容量 120 mAh/g の安定なキャパシタ特性を示すことが分かった(Fig. 1)。

充放電過程の $Ti_3C_2T_x$ の構造変化を ex-situ XRD、TEM で解析した結果、初期サイクルで層間が 9.7 Å から 12.5 Å まで広がり、その後の充放電過程では殆ど層間距離が変化しないことが分かった。当日は、$Ti_3C_2T_x$ のナトリウム電極反応機構について、詳細な報告を行う。

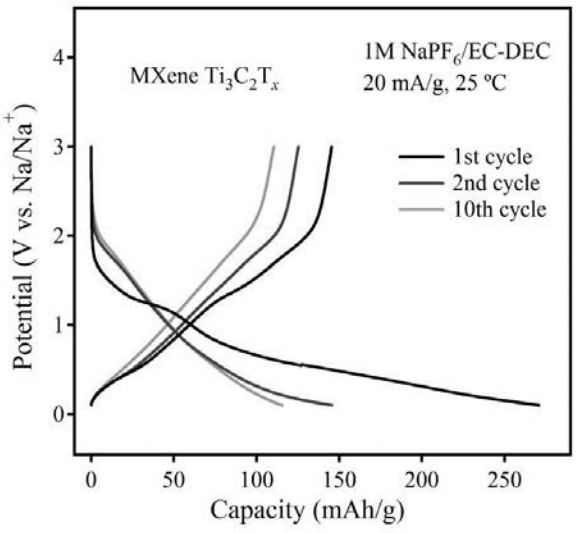


Fig. 1 Charge-discharge curves for MXene $Ti_3C_2T_x$ between the cutoff voltages of 0.1–3.0 V vs. Na/Na^+.

参考文献

(1) N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, and S. Komaba, *Chem. Rev.* **114**, 11636 (2014).
(2) M. R. Lukatskaya, *et al.* and Y. Gogotsi, *Science* **341**, 1502 (2013).
(3) Y. Xie, *et al.* and Y. Gogotsi, *ACS Nano* **8**, 9606 (2014).
(4) X. Wang, *et al.* and A. Yamada, *Nat. Commun.* (2015) *in press*.

3J23

アルガン由来難黒鉛化性炭素のナトリウム二次電池特性

○木曽 愛実[1]，Mouad Dahbi[1]，中野 健志[1]，長谷川 辰弥[1]，久保田 圭[1]，Tarik Chafik[2]，
肥田 和男[3]，松山 貴志[3]，山際清史[1]，福西 美香[1]，駒場 慎一[1]
（東京理科大[1]，タンジェ大[2]，日本エイアンドエル[3]）

Electrochemical Properties of Hard Carbon Derived from Argan for Na-Ion Batteries

Manami Kiso,[1] Mouad Dahbi,[1] Takeshi Nakano,[1] Tatsuya Hasegawa,[1] Kei Kubota,[1] Tarik Chafik,[2] Kazuo Hida,[3] Takashi Matsuyama,[3] Kiyohumi Yamagiwa,[1] Mika Hukunishi,[1] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo Univ. of Sci.,[1] Univ. Abdelmalek Essaadi Tanger,[2] and NIPPON A&L Inc.[3])

１．目的

豊富な Na 資源を利用した Na イオン電池は究極の元素戦略電池として期待されている。その実用的な負極材料として、難黒鉛化性炭素は高容量かつ長寿命な負極活物質として有望である[1,2]。その一方で近年、バイオマスは環境負荷が少ない再生可能な資源として注目を集めている。本研究では、電極材料の炭素源として、モロッコに生育する植物である「アルガン」の種子の殻に着目した。「アルガン」の種子から搾取されるオイルは美容品として利用されているが、種子の殻は用途がなく廃棄されている。そこでその殻の有効利用に着目、殻を異なる温度で炭素化して難黒鉛化性炭素を合成し、その微細構造と電気化学特性を明らかにした。また、当該材料は K や Fe などを含有しているため、これら含有元素が微細構造に及ぼす影響についても調査した。

２．実験

アルガンの種子の殻を異なる温度(1000、1200、1300 °C)で炭素化して難黒鉛化性炭素を合成した。試料は、蛍光 X 線分析(XRF)、透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡、比表面積・細孔分布測定、小角 X 線散乱(SAXS)、X 線回折、ラマン分光を用いて評価した。電気化学測定にはコインセルを用い、作用極は難黒鉛化性炭素と結着剤(ポリアクリル酸ナトリウム、ポリフッ化ビニリデン又はスチレンブタジエンゴム・カルボキシメチルセルロース混合物)を混合してスラリーを作製し、アルミ箔上に塗布し、乾燥して作製した。対極には Na 金属、電解液には 1 mol dm^{-3} $NaPF_6$/炭酸エチレン:炭酸ジエチル(= 1:1 vol%)を用いた。

３．結果および考察

Figure 1 に異なる炭素化温度で合成した難黒鉛化性炭素の充放電曲線を示す。炭素化温度が高温であるほど充放電容量が大きく、1300 °C で炭素化した試料では約 300 mAh g^{-1} の可逆容量が得られている。特に 1200 と 1300 °C の試料では、炭素バルク中の細孔への Na 脱挿入にあたる 0.15 V 以下の電位平坦部の容量が増加することが分かった。

この電位平坦部の容量変化に影響を及ぼす構造的要因を明らかにするため、SAXS 測定を行った。Figure 2 の SAXS 図形から、すべての試料で 0.2 nm^{-1} 付近に X 線散乱強度の増加が観測され、1200 と 1300 °C の試料ではその強度が 1000 °C の試料よりも高く、1200 と 1300 °C の試料は 1000 °C の試料よりもナノメートルサイズの細孔を多く有していると考えられる。

また、炭素化前の殻を塩酸で洗浄することにより、原料中に存在する K と Fe を除去できることが XRF による元素分析の結果から分かった。この塩酸洗浄後の殻を炭素化した試料は、未洗浄試料と比較して放電容量が増加した。当日は K、Fe による電気化学特性への影響について詳細に報告する。

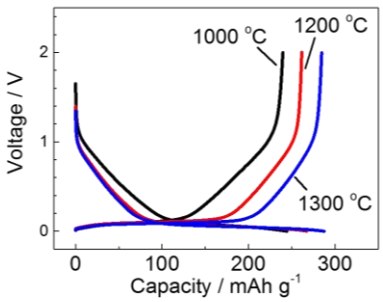


Fig. 1. Charge-discharge curves of hard carbons derived from argan by carbonization at 1000, 1200 and 1300 °C.

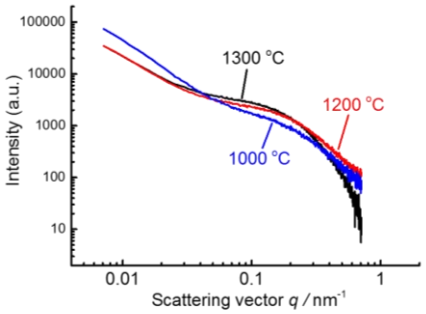


Fig. 2. SAXS patterns of hard carbons derived from argan by carbonization at 1000, 1200 and 1300 °C.

[1] N. Yabuuchi, S. Komaba et al., *Chem. Rev.*, **114**, 11636 (2014).
[2] M. Dahbi, S. Komaba et al., *Electrochem. Commun.*, **44**, 66 (2014).

3J24

Fluorinated Electrolyte and Binder Effect on Electrochemical Performance of Hard-Carbon for Na-Ion Batteries

Mouad Dahbi[1,2], Takeshi Nakano[1], Kei Kubota[1,2], Jin-Young Son[3,4], Yi-Tao Cui[3], Hiroshi Oji[3,4], and Shinichi Komaba[1,2]

[1]Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science, Tokyo 162-8601, Japan
[2]ESICB, Kyoto University, Kyoto 615-8520, Japan
[3]Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), Hyogo, 679-5198, Japan
[4]SPring-8 Service Co., Ltd., 1-20-5 Kouto, Shingu, Tatsuno, Hyogo 679-5165, Japan

1. Introduction

Research interest in sodium-ion batteries (NIBs) has increased rapidly because of eco-friendliness and environmental friendliness of sodium compared to lithium. In fact, rechargeable NIBs are poised to be viable candidates for large scale energy storage. In addition, hard-carbon material is one of potential negative electrodes for NIBs.[1] However, selection of suitable electrolytes, additives and binders are essential for realizing and maximizing the practical electrochemical performance. We here study on the effect of fluorinated electrolyte and binder on electrochemical performance of hard-carbon for NIBs.

2. Experimental

The working electrodes consisted of 95 wt% hard-carbon and 5 wt% binder: poly(vinilydene fluoride) (PVDF), carboxymethyl cellulose (CMC), or sodium polyacrylate (PANa). Metallic sodium foil was used as a counter electrode. The galvanostatic charge/discharge measurements were carried out at C/10 (25 mA g^{-1}) in the voltage range of 0-2 V vs. Na/Na^+. The surface on electrodes after cycles was characterized by hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES), soft X-ray photoelectron spectroscopy (SOXPES), Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) and scanning electron microscopy (SEM).

3. Results and Discussion

A non-aqueous electrolyte for sodium cells with hard-carbon negative electrodes containing sodium perchlorate ($NaClO_4$) and sodium hexafluoride ($NaPF_6$) salts has been studied. Indeed $NaPF_6$ based electrolytes demonstrate superior reversibility and cycleability at room temperature. Furthermore, a small amount of fluoroethylene carbonate (FEC) as electrolyte additive suppresses electrolyte decomposition.[1] We also evaluated the electrochemical properties of the hard-carbon with different binders. As shown in Fig. 1, we succeed to improve cycleability by changing binder from PVdF to CMC. The SOXPES and HAXPES measurements reveal the decomposition is sufficiently suppressed only by CMC binder, suggesting the role of pre-formed solid electrolyte interphase (SEI) layer for CMC. It is thought that CMC binder film covers hard-carbon which prevents the electrolyte decomposition.[2] In this presentation, the effects of not only binders and electrolytes (including solvents, salts, and additives) but also characterization of SEI layer on the surface of hard-carbon electrodes with surface analysis techniques, such as HAXPES, SOXPES and TOF-SIMS will be discussed, to obtain information on the chemical components of the SEI and its evolution during cycling.

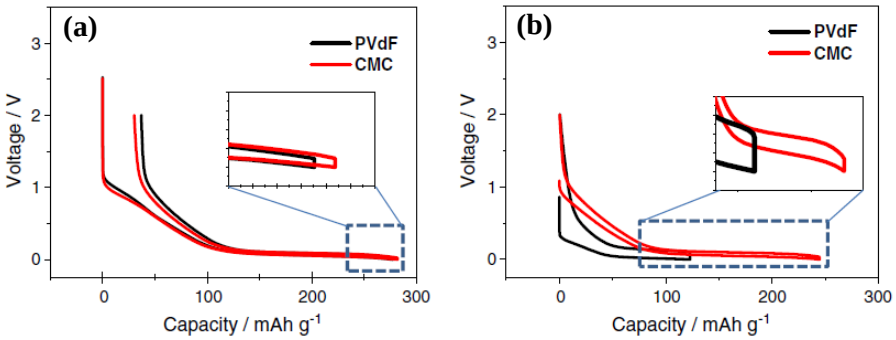


Fig. 1. Galvanostatic charge/discharge curves of hard-carbon electrodes in $NaPF_6$ PC solutions at (a) 1st and (b) 80th cycles. (Inset) Magnified curves are shown to compare the difference of polarization.

(1) M. Dahbi, S. Komaba *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 15007 (2014)
(2) M. Dahbi, S. Komaba *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **44**, 66 (2014)

3J25

Characterization of SEI formed on High Performance Phosphorus Electrodes in Ionic Liquid Na Cells

Mouad Dahbi[1,2], Mika Fukunishi[1], Kei Kubota[1,2], Takeshi Nakano[1], Satoshi Yasuno[3], Hiroshi Oji[3], Kazuyasu Tokiwa[4], and Shinichi Komaba[1,2]

[1]Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science, Tokyo 162-8601, Japan
[2]ESICB, Kyoto University, Kyoto 615-8520, Japan
[3]Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), Hyogo, 679-5198, Japan
[4]Department of Applied Electronics, Tokyo University of Science, Tokyo 125-8585, Japan

1. Introduction

The development of negative electrodes for non-aqueous sodium-ion cells has been mostly based on hard carbon materials. However, hard carbon materials deliver relatively low reversible capacity (approximately 300 mAh g^{-1}).[1] Recently, we reported that phosphorus (P) with the efficient binder, sodium polyacrylate (PANa), can electrochemically store three sodium ions resulting in higher theoretical specific capacity of 2596 mAh g^{-1}.[2] On the other hand, ionic liquids (ILs) have attracted growing interest for application to electrochemical devices, especially for Li-ion cells, due to their non-flammability (non-volatility), thermal stability, and wide electrochemical windows.[3] In this research, electrochemical sodium storage and passivation layer for red phosphorus are studied in ionic liquid.

2. Experimental

The working electrodes consisted of 46 wt% red P, 32 wt% acetylene black and 22 wt% PANa as a binder. Metallic sodium foil was used as a counter electrode. Galvanostatic charge/discharge measurements were carried out at C/20 (125 mA g^{-1}) in the voltage range of 0-2 V vs. Na/Na^+. To understand the formation of a solid electrolyte interphase (SEI) and its evolution during cycling, electrodes after cycles were characterized by soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy, SEM and TOF-SIMS.

3. Results and Discussion

In a mixture of sodium bis(fluorosulfonyl)amide (NaFSA) and N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (MPP-FSA) used as IL electrolyte, red P electrode demonstrates excellent reversible capacity of ca. 1,450 mAh g^{-1} after 90 cycles, which is much higher than those obtained in $NaPF_6$ carbonate ester solutions, such as PC, EC:DEC and EC:PC:DEC mixtures (Fig. 1a). The X-ray photoelectron spectra of electrodes before and after a cycle in the IL show that P element, originating from the electrode material, is not detected after a cycle and new peaks of photoelectrons from C, O, S, N and F elements appear in other spectra, implying that P electrode would be covered by a passivation layer. As shown in Fig. 1b, TOF-SIMS analysis confirms that the SEI layer consists of organic and inorganic compounds resulting from decomposition of MPP cations and FSA anions. From these results, we found NaFSA / MPP-FSA IL forms stable passivation layer, SEI, which prevents the electrolyte decomposition at reductive potential in Na cells. We will discuss the relation between surface chemistry and electrochemical performance in detail.

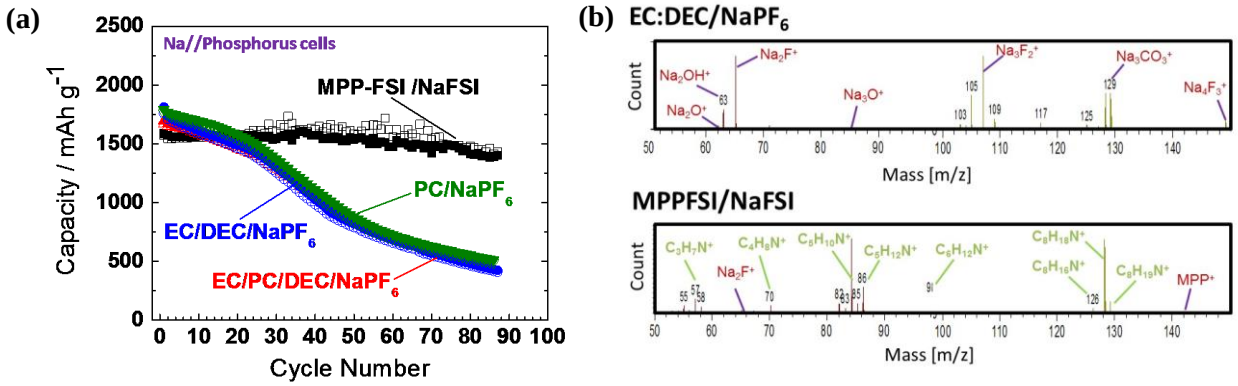


Fig. 1. (a) Discharge capacity retention of red P electrodes cycled in NaFSA / MPP-FSA and in $NaPF_6$ ester carbonate solutions: PC, EC:DEC and EC:PC:DEC mixtures. **(b)** TOF-SIMS positive ion spectra for the red P electrodes after second cycle in $NaPF_6$ / EC:DEC (top) and NaFSA / MPP-FSA (bottom).

1. M. Dahbi, S. Komaba *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 15007 (2014).
2. N. Yabuuchi, S. Komaba *et al.*, *ChemElectroChem.*, **1**, 580 (2014).
3. D.R. MacFarlane, N. Tachikawa, C.A. Angell *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **7,** 232 (2014).

3J26

FSA 系イオン液体中における TiO_2/C 負極の充放電特性

○丁　常勝[1]，野平俊之[2,3]，萩原理加[1,3]（京大院エネルギー科学[1]，京大エネルギー理工[2]，京大元素戦略ユニット(ESICB)[3]）

Charge-discharge characteristics of TiO_2/C negative electrodes in bis(fluorosulfonyl)amide-based ionic liquids

Changsheng Ding, Toshiyuki Nohira, and Rika Hagiwara (Kyoto Univ.)

１．目的

ナトリウム二次電池は、電気自動車用や電力貯蔵用の大型二次電池として期待されている。ナトリウム二次電池用の電極材料については、正極材料に関する研究例は多いものの、負極材料についてはあまり多くない。特に、イオン液体電解質中における負極材料の研究例は少ない。筆者らは、Na[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA] (FSA=bis(fluorosulfonyl)amide, C_3C_1pyrr = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium)イオン液体を開発し[1,2]、このイオン液体中 363 K において TiO_2/C 負極が約 250 mAh (g-TiO_2/C)$^{-1}$ の安定した容量を示すことを報告した[3]。今回は、初期不可逆容量の原因および充放電メカニズムについて検討したので報告する。

２．実験

TiO_2 ナノ粒子(Anatase)をクエン酸溶液に分散させ、乾燥させて粉末とした後、Ar 雰囲気中 873K で 12 時間熱処理することで TiO_2/C 粉末を得た。Na[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA] (モル比 2:8)イオン液体を電解質として用いた。負極は TiO_2/C 粉末とグラファイト、ポリアミドイミドを重量比 80:15:5 で混合し、Al 箔に塗布することで作製した。対極を金属 Na とした 2032 型コインセル作製し、0.01-2.5 V の電圧範囲で充放電試験を行った。所定の充放電状態の TiO_2/C 電極を作製し、XRD および SEM/EDX を行った。

３．結果および考察

Fig. 1a に 363 K における TiO_2/C 電極の充放電曲線を示す。充放電レートは 20 mA (g-TiO_2/C)$^{-1}$ である。初回の充電容量は 540 mAh g^{-1}、放電容量は 260 mAh g^{-1}、不可逆容量は 280 mAh g^{-1} であった。また、初回と二回目で充電曲線が大きく異なることが分かる。次に、Fig. 1a に数字で示す各充放電状態における TiO_2/C 電極の ex-situ XRD パターンを Fig. 1b に示す。0.5 V(2 番)まで充電した電極では、まだ Anatase 型 TiO_2 相が存在するが、0.01 V(4 番)まで充電した場合では Anatase 型 TiO_2 相は消滅し、新たな結晶相が生成した。その後、6 番まで放電しても、初期の Anatase 型 TiO_2 相には戻らず、新しく生成した結晶相も消滅していた。さらにもう一度 0.01 V(7 番)まで充電すると、先程の 4 番とほぼ同じ XRD パターンとなった。当日は、SEM/EDX の結果も併せて充放電メカニズムを考察する。

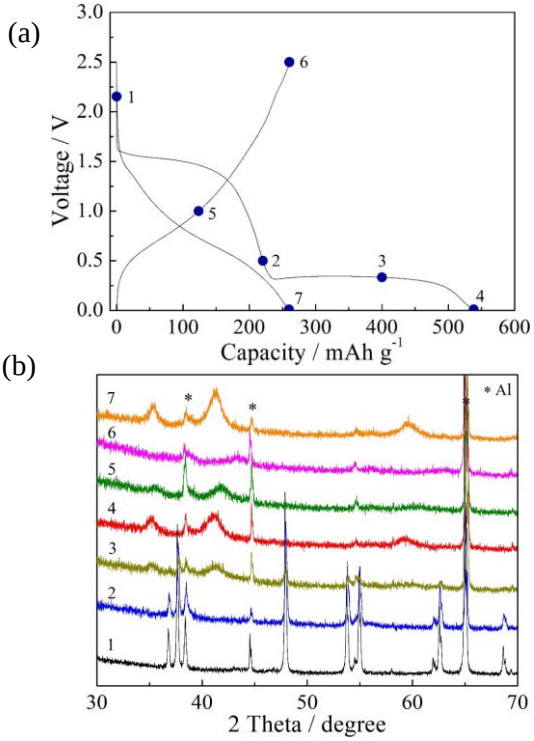


Figure 1: (a) Charge-discharge curves of the TiO_2/C negative electrode in Na[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA] at 363 K. (b) Ex-situ XRD patterns of the TiO_2/C electrodes at various charge and discharge states indicated in (a).

謝辞　本研究の一部は、JST-ALCA プログラムの支援、および文部科学省の委託(元素戦略拠点形成型プロジェクト)を受けて行われた。

(1) C. Ding, T. Nohira, K. Kuroda, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **238**, 296 (2013).

(2) A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **246**, 387 (2014).

(3) 丁　常勝、野平俊之、萩原理加、第 55 回電池討論会講演要旨集、p.333 (2014).

3J27

Na[FSA]-K[FSA]イオン液体中における Sn 系合金薄膜負極の挙動

○山本貴之[1]，野平俊之[1]，萩原理加[1]，沼田昂真[2]，福永篤史[2]，酒井将一郎[2]，新田耕司[2]
([1]京都大学，[2]住友電気工業(株))

Electrochemical behavior of tin-based alloy films in Na[FSA]-K[FSA] ionic liquid

T. Yamamoto[1], T. Nohira[1], R. Hagiwara[1], K. Numata[2], A. Fukunaga[2], S. Sakai[2], K. Nitta[2]
([1]Kyoto Univ., [2]Sumitomo Electric Industries Ltd.)

１．目的

ナトリウム二次電池は、豊富なナトリウム資源量による価格の低廉さやエネルギー密度の高さから、電力貯蔵用の中・大型二次電池として有望である。しかし、現在実用化されている Na/S 電池には固体電解質 β”-アルミナが用いられており、573 K 程度の高温作動が必要である。一方、室温作動型のナトリウム二次電池の研究例もあるが、可燃性・揮発性を有する有機溶媒が用いられており、安全性に課題がある。このような背景から、筆者らは新規なナトリウム二次電池の構築を目指し、アルカリ金属アミド系イオン液体 Na[FSA]–K[FSA](FSA: bis(fluorosulfonyl)amide)を開発した[1]。負極材料としては、高理論容量を有するスズに着目し、本イオン液体中 363K における Sn 薄膜電極の充放電挙動を報告した[2]。また、463 K でアニーリング処理を行った Sn–Cu 合金薄膜負極が、容量はやや小さいものの、363 K において 1000 サイクルに渡って安定に作動することを報告した[3]。今回は 363 K における Sn–Ni 合金薄膜負極の挙動を検討した。

２．実験

充放電試験は、二電極式セルを用い、アルゴンガス雰囲気下で行った。電解質は Na[FSA]–K[FSA](モル分率 $x_{Na[FSA]}$ = 0.56[1])を用いた。作用極はニッケル箔上にスズを厚さ 1 μm 程度めっきした電極を用いた。アニーリング処理は、真空下 463 K において所定の時間行った。対極はナトリウム金属を用いた。測定温度は 363 K、カットオフ電圧は 0.005–1.200 V に設定した。

３．結果および考察

ニッケル箔にスズを約 1 μm めっきした電極に対し、463 K でアニーリング処理を 0、2、10、25 時間行い、その後 C/10 レート(= 84.7 mA (g-Sn)$^{-1}$)において充放電試験を 50 サイクル行った。放電容量のサイクル数依存性を Fig. 1 に示す。アニーリング処理時間が長い電極ほど、初期放電容量が小さくなることが分かった。これは、アニーリング処理により、Sn/Ni 界面において Ni–Sn 合金層が成長し、ナトリウムに対する反応性が低くなったためと考えられる。アニーリング処理が 0 時間の電極では、初期放電容量は 605 mAh (g-Sn)$^{-1}$ と比較的高かったが、10 サイクル後には 226 mAh (g-Sn)$^{-1}$ まで低下した。その後は、徐々に容量が上昇し、50 サイクル後の容量は 318 mAh (g-Sn)$^{-1}$ であった。アニーリング処理が 2、10 時間の電極では、初期放電容量がそれぞれ 334、121 mAh (g-Sn)$^{-1}$ であったが、ともに 10 サイクル目までに 50 mAh (g-Sn)$^{-1}$ 以下に減少した。これは、アニーリング処理に伴って生成した Ni_3Sn_4 相がスズの膨張収縮に対する緩衝層として充分に機能しなかったことを示しており、Cu–Sn 合金の場合とは異なる傾向であった[3]。最後に、25 時間アニーリングした電極においては、50 サイクルに渡り、5 mAh (g-Sn)$^{-1}$ 以下という低い放電容量しか示さず、このことから Ni_3Sn_4 相が Na 活性をほとんど有しないことが分かった。当日は、XRD, XPS, SEM/EDX など電極分析の結果も合わせて発表する予定である。

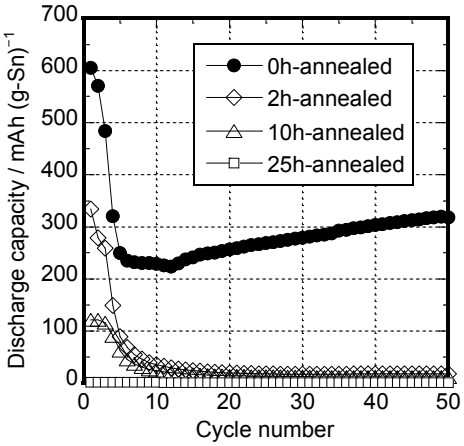


Fig. 1 Cyclability of Sn–Ni film negative electrodes at 363 K. Charge–discharge rate: C/10. Cut-off voltages: 0.005 and 1.200 V. Annealing: 0, 2, 10, and 25 hours at 463 K.

謝辞　本研究の一部は、JST-ALCA プログラムの支援、および文部科学省の委託(元素戦略拠点形成型プロジェクト)を受けて行われた。

参考文献

[1] A. Fukunaga *et al.*, *J. Power Sources*, **209** (2012) 52.
[2] T. Yamamoto *et al.*, *J. Power Sources*, **217** (2012) 479.
[3] T. Yamamoto *et al.*, *Electrochim. Acta*, **135** (2014) 60.

3J28

グライム–ナトリウム塩錯体／フッ素系溶媒混合電解液の基礎物性と電池適用

○須佐紘子[1]，寺田尚志[1]，亀井優太朗[1]，万代俊彦[1]，上野和英[1]，獨古薫[1,2]，渡邉正義[1]
（横浜国大院工[1]、京都触媒電池[2]）

Physicochemical Properties and Battery Application of Electrolytes Composed of Glyme-Sodium Salt Complexes and Hydrofluoroether

Hiroko Susa,[1] Shoshi Terada,[1] Yutaro Kamei,[1] Toshihiko Mandai,[1] Kazuhide Ueno,[1] Kaoru Dokko,[1,2] and Masayoshi Watanabe[1] (Yokohama National Univ.,[1] ESICB, Kyoto Univ.[2])

１．目的

ナトリウムはリチウムに比べて資源的な制約が少ないことから、リチウム二次電池の代替材料として期待されている。我々は、グライム - ナトリウム塩錯体が難燃性・難揮発性といったイオン液体類似の性質を持ち[1]、60 °C で酸化物系正極を用いた電池の電解液として機能することを報告してきた[2]。本研究では、グライム - ナトリウム塩錯体を電解液に適用することを目的とし、低粘性かつ不燃性のフッ素系溶媒と混合し、基礎物性及び室温付近での電池特性を評価したので報告する。

２．実験

電解液にはアルゴン雰囲気のグローブボックス内で G4 または G5 ($CH_3O(C_2H_4O)_nCH_3$, n = 4, 5)と Na[TFSA] (TFSA=bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amine)、HFE (1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether)をそれぞれモル比 1:1:3, 1:1:4 で混合した[Na(G4)][TFSA]/HFE 溶液と[Na(G5)][TFSA]/HFE 溶液を使用した。正極活物質の $Na_{0.44}MnO_2$ は $MnCO_3$ と Na_2CO_3 をモル比 1:0.24 で混合し、空気雰囲気下 300 °C で 8 時間、続いて 800 °C で 9 時間焼成することで合成した。正極は $Na_{0.44}MnO_2$ 80 wt%、PVdF 10 wt%、アセチレンブラック 10 wt%の割合で混合し作製した。負極にナトリウム金属を用いてコイン電池 C2032 を作製し、充電レートを 1/10 C、放電レートを 1/10~5 C とし、充放電試験を 30 °C で行った。なお、電解液のイオン導電率の測定は複素インピーダンス法により行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に 30 °C における [Na(G4)][TFSA]と[Na(G5)][TFSA]をそれぞれ HFE と混合したときのイオン伝導率の塩濃度依存性を示す。いずれの場合も HFE を添加量の増加に伴いイオン伝導率は向上し、1 M 付近で極大となった。G4 系に比べて G5 系の方がイオン伝導率は高い。[Na(G5)][TFSA] 錯体の場合、Na^+が G5 のエーテル酸素 6 個から配位を受けて錯カチオン$[Na(G5)]^+$を形成するのに対し、[Na(G4)][TFSA]では、G4 のエーテル酸素 5 個から配位を受けて$[Na(G4)]^+$を形成する。このため、$[Na(G5)]^+$の方が$[Na(G4)]^+$よりもアニオンとの相互作用が弱く、解離度が相対的に高くなると考えられる。これらの電解液を用いて電池試験を行った結果（放電容量のレート依存性）を **Fig. 2** に示す。いずれもの場合も高いクーロン効率で作動したが、高いイオン伝導率を有する G5 系の方が良好なレート特性を示した。発表当日は、電解液の物性を Raman 分光法や NMR で解析した結果、および、電気化学的安定性についての検討結果を含めて議論する。

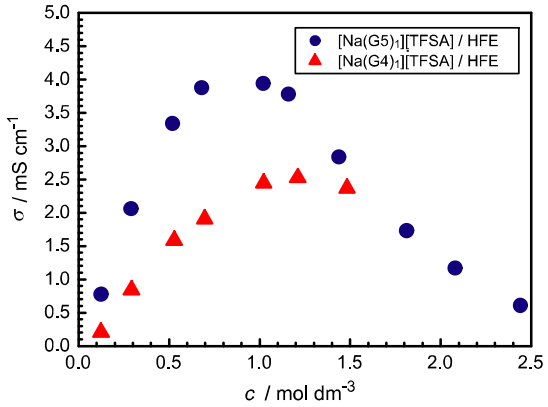


Fig. 1 Concentration dependencies of ionic conductivity for $[Na(G4)_1][TFSA]$/HFE and $[Na(G5)_1][TFSA]$/HFE.

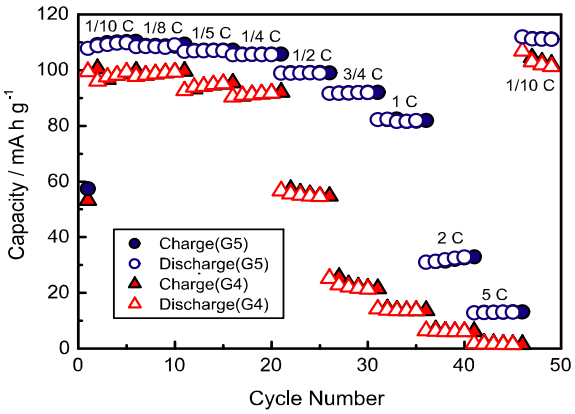


Fig. 2 Charge-discharge capacities of $[Na_{0.44}MnO_2$ | $[Na(G4)_1][TFSA]$/HFE | Na] and $[Na_{0.44}MnO_2$ | $[Na(G5)_1][TFSA]$/HFE | Na] at various C rates.

参考文献：1) T. Mandai *et al., J. Phys. Chem. B*, **117**, 15072 (2013). **2)** S. Terada *et al, Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 11737 (2014).

謝辞：本研究の一部は、元素戦略プロジェクト（ESICB）および JST-ALCA の援助によった。

3J29

ナトリウムイオン二次電池の充放電特性と機構解析

○田中秀央，松本慎吾，久世　智，山口滝太郎（住友化学(株)　先端材料探索研究所）

Charge and discharge characteristics and mechanism analyses of sodium ion batteries

Hidenaka Tanaka, Shingo Matsumoto, Satoru Kuze, Takitaro Yamaguchi
(Advanced material research laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd.)

１．目的

稀少なリチウムに替えて、豊富なナトリウムを用いるナトリウムイオン二次電池は、次世代の大型二次電池として期待されており、その正極活物質として層状酸化物 $NaMO_2$ (M=Fe, Mn, Ni)が報告されている[1,2]。

我々は、Na 含有量が多く高容量が期待できることから、Na が酸素 6 個で八面体型に囲まれた積層構造をもつ O3 型の層状酸化物について検討してきた。しかし Na を放出し易いため、耐水性が低く電極作製や保管のために厳しい湿度管理が必要であった。

本研究では O3 型の $NaMO_2$ (M=Fe, Mn, Ni)について、Na 席の一部を異元素で置換することで、耐水性を向上させる方法を報告するとともに、これら材料を用いたコインセル(2032)型のナトリウムイオン二次電池での評価結果等を報告する。

２．実験

正極活物質①$NaFe_{0.4}Mn_{0.3}Ni_{0.3}O_2$ と②$Na_{0.99}Ca_{0.01}Fe_{0.4}Mn_{0.3}Ni_{0.3}O_2$ は、各遷移金属の塩化物を溶解させた水溶液へ NaOH 水溶液を加える共沈法により得た $Fe_{0.4}Mn_{0.3}Ni_{0.3}(OH)_2$ 前駆体と Na_2CO_3、$Ca(OH)_2$ を混合し、850℃で 12 時間、窒素中で焼成することにより合成した。評価用電池の構成を以下に示す。

正極）活物質：AB：PVdF＝90:5:5(重量比)、Al 集電箔
負極）Na 金属
セパレータ）ポリエチレン製多孔質膜
電解液）1mol dm^{-3} $NaPF_6$/ PC

３．結果および考察

①と②の XRD パターンから、いずれも O3 型の単一相が得られたことを確認した(Fig.1)。

①と②それぞれ 2.5g をイオン交換水 50ml に投入し、マグネチックスターラで 5 分間攪拌の後、30 秒静置したうえで pH を測定した結果、①は 13.1、②は 12.0 であった。①、②の水浸漬後の試料を濾別乾燥した試料①’、②’について、XRD 測定から①’は O3 構造のパターンが得られなかったが、②’は O3 構造のパターンを維持していた(Fig.1)。

試料①と①’、試料②と②’を正極活物質に用いたナトリウムイオン二次電池の充放電曲線を Fig. 2 に示す。試料②は水浸漬による劣化が小さく、Na 席の一部を Ca で置換することで正極材の耐水性が向上することが判った。

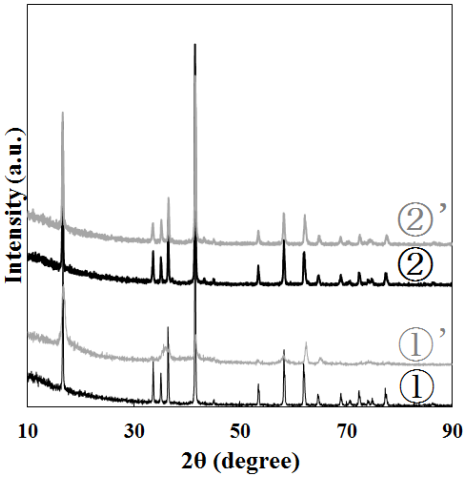


Fig. 1.　XRD profiles of the sample ①, ② and their submerged sample ①’, ②’ respectively.

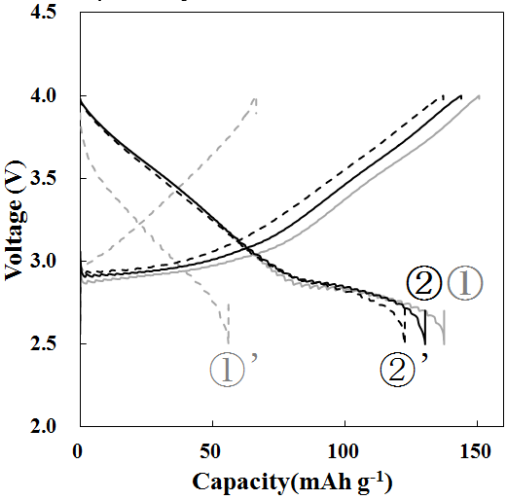


Fig. 2.　1st charge-discharge curves at a rate of 0.1C for the sodium ion batteries containing sample ①, ② and their submerged sample ①’, ②’ respectively.

(1) 松本慎吾、久世智、山口滝太郎、第 54 回電池討論会、3D16 (2013)
(2) K. Kubota, N. Yabuuchi, H.Yoshida, M. Dahbi and S. Komaba, *MRS Bulletin* **39**, 416 (2014).

K 会 場

第 1 日

1K01-1K37

1K01

アニオンインターカレート型正極の充放電過程におけるリアルタイム XRD 計測

○山形 卓[1]，鈴木　栄子[1]，石原 達己[2]（(株) リコー リコー技術研究所[1]，九大院工[2]）

Real time X-ray diffraction measurement of anion intercalation cathode in the process of charge and discharge

Takashi Yamagata[1], Eiko Suzuki and Tatsumi Ishihara [2] (RICOH Co Ltd.[1] Kyushu Univ.[2])

１．目的

リチウムイオン二次電池では正極に Li を含む金属酸化物などを正極とし、負極に炭素を用いて Li イオンのみが電池反応に関与して充放電を行う。本研究では、正極に炭素を用いることで、Li イオンだけではなくアニオンのインターカレーションを利用して、４V 以上の高い電圧と優れたレート特性を有するデュアルカーボン電池について検討を行っている。

アニオンが脱挿入するときの正極炭素の構造変化は電池特性と密に関係していると考えられるため、構造解析は重要である。今回は、二次元検出器搭載 X 線回折装置を用いた高速測定により、１C 相当の充放電過程における正極炭素材料のリアルタイムな結晶構造変化を捉えることを目的とする。

２．実験

正極に黒鉛と易黒鉛化性炭素、負極には Li を用い、電解液は LiPF6 を DMC 主成分の溶媒に溶解させたものを用いてセルを構成する。充放電には、ポテンショ/ガルバノスタットを用いて電流/電圧値を制御した。XRD 測定は、二次元検出器搭載 X 線回折装置を用いることで、回折を二次元イメージとして検出でき、一度に 30°の角度範囲を数十秒～数分単位で取り、充放電電位の昇降を止めることなく、連続的に X 線回折のデータを取得する。

３．結果

測定光学系・測定条件を最適化することで、30 秒間隔でデータ取得をしている。Fig.1 に、充電過程におけるリアルタイム XRD 測定結果を示す。二次元検出器搭載 X 線回折装置を用いた高速測定により、１C 相当の充放電過程における正極炭素材料の結晶構造変化をリアルタイムに観察することが可能としている。本実験から、従来の測定では明瞭に確認できなかった、結晶構造共存領域が線形的に変化していく様子を捉えられている。さらに講演では、黒鉛と易黒鉛化性炭素の充放電による構造変化の違いに関しても報告する。

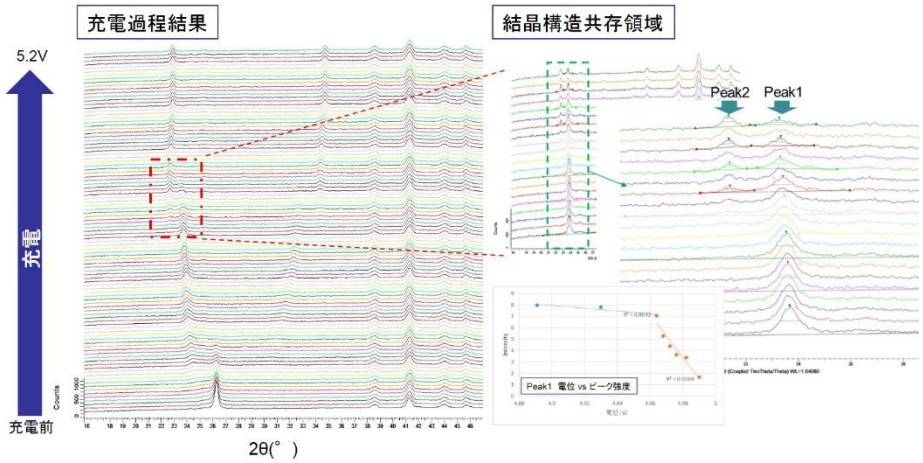


Fig.1 充電過程におけるリアルタイム X 線回折測定結果

(1) J.A.Seel and J.R.Dahn , *J. Electrochem. Soc.* **147**(3), 892-898 (2000).
(2) Yuji Yokoyama, Nobuaki Shimosaka, Hiroshige Matsumoto, Masaki Yoshio and Tatsumi Ishihara *J. Electrochem. Soc.* **11**(5), A72-A75 (2008).

1K02

アイドリングストップ用鉛蓄電池における硫酸イオンの挙動解析

○原田素子[1]，荒城真吾[2]，柴原敏夫[2]，岩崎富生[1]，高橋心[1]，大越哲郎[2]（日立製作所[1]，日立化成[2]）
Behavior Analysis of sulfate ion of lead acid batteries for Idling-Stop Vehicles
Motoko Harada,[1] Shingo Aaraki,[2]Toshio Shibahara[2],Tomio Iwasaki[1],Shin Takahashi[1] and Tetsuro Okoshi[2]
(Hitachi Ltd.,[1] Hitachi Chemical Co.,Ltd.[2])

１．目的

アイドリングストップ (Idling Stop System，ISS)車用鉛蓄電池では，電池の上下方向で硫酸イオンの濃度差が生じる「成層化」により電池反応が極板上部に集中して活物質の劣化が進行しやすい。このように成層化は電池の短寿命の原因となるため，成層化の抑制が課題である。本研究では，特殊な有機不織布を従来セパレータと併用した新型セパレータ構造の採用により成層化を抑制することに成功した。本報告では成層化抑制機構を解明するために，硫酸イオンの挙動について重力方向の沈降挙動と水平方向の拡散挙動について評価した結果を報告する。

２．実験

重力方向では硫酸水溶液の経時的な比重差変化と不織布の残留硫酸イオン量から硫酸イオンの沈降挙動を評価する体系を構築した。不織布を固定した挟み板をガラスセル内に挿入し，33wt%の硫酸をセルに満たした後に充電反応を模擬してセル上部から 60wt%の硫酸を 0.3ml 滴下した。規定時間に採取した液の比重測定を実施後, 不織布内の残留硫酸イオン量をイオンクロマトにて定量した。水平方向では，硫酸イオンの濃度拡散による導電率変化から拡散係数を評価する体系を構築し，物質移動モデルより拡散係数を算出した。

３．結果および考察

図 1 に硫酸滴下開始からの硫酸水溶液の比重差変化を示す。ここでは，比重差変化が大きいのは硫酸イオンがセルの下部に蓄積して成層化している状態であり，逆に比重差変化が小さいことは硫酸イオンの上下方向での濃度分布が少なく成層化が抑制されている状態であることを意味する。不織布なしでは滴下開始後 30 分まで硫酸イオンが沈降し，その後硫酸イオンが上方向へ拡散するのを滴下開始後 60 分で確認した。一方，不織布ありでは滴下開始後 10 分までの硫酸イオンの沈降挙動は不織布なしと殆ど変わらないが, 滴下開始後 30 分時点では 10 分時に比べると比重差が減少した。このことは不織布が一度沈降した硫酸イオンを引き上げたことを示唆しており，成層化抑制現象に相当すると考えられる。このように，成層化抑制は不織布による硫酸イオンの沈降阻害ではなく，一度沈降した硫酸イオンを引き上げる化学的作用によるものであると考えられる。

図 2 に本構成で用いたセパレータと不織布の拡散係数の算出結果を示す。拡散係数はセパレータを基準とした時の比を算出した。不織布の拡散係数はセパレータに比べると 10 倍以上大きく，鉛蓄電池に不織布を導入しても硫酸イオンの拡散性は高く維持されると考えられる。以上より，新型セパレータ構造を採用することで成層化抑制と内部抵抗上昇の抑制に関して両立の可能性が示唆された。

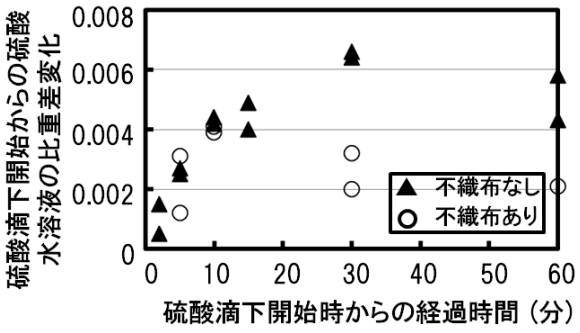


図 1　硫酸滴下開始からの硫酸水溶液の比重差変化

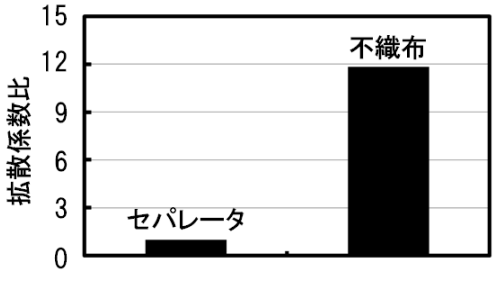


図 2　本構成で用いたセパレータと不織布の硫酸イオンの拡散係数算出結果

４．参考文献

(1) 荒城真吾，柴原敏夫，日立化成テクニカルレポート **57**(2014-12)

1K03

ニッケル系二次電池の高容量化を目指したα型水酸化ニッケルの合成と安定性

○松永直樹，中村文香，熊本俊太，奥山勇治，酒井 剛（宮崎大）

Synthesis and characterization of alpha nickel hydroxide for nickel-based secondary batteries

Naoki Matsunaga, Fumika Nakamura, Syunta Kumamoto, Yuji Okuyama, Go Sakai (Univ. Miyazaki)

1．目的

強アルカリ溶液中での安定性の観点から、ニッケル－水素二次電池の正極材料には β 型水酸化ニッケル($Ni(OH)_2$)が用いられている。一方、層間を拡張した α 型 $Ni(OH)_2$ が使用できれば、充放電容量の増加が見込まれるが、強アルカリ中で層間の水分子が脱水し、β 型に転移しやすいという欠点がある。最近、本研究グループは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)による加水分解によって 4 価のスズ(Sn^{4+})を部分置換すれば、強アルカリ中でも比較的安定な α 型 $Ni(OH)_2$ が調製できることを見出した。ただし、充放電を繰り返すと α 型構造が崩れてしまうことがわかった。そこで、充放電の負荷に耐えられる α 型 $Ni(OH)_2$ の調製を目的として、Sn^{4+}と同時に 3, 4 価のチタン(Ti^{3+}, Ti^{4+})を部分置換した $Ni(OH)_2$ を調製し、強アルカリ中および電気化学測定前後の安定性を検証した。

2. 実験方法

塩化ニッケル($NiCl_2$)水溶液に 36%塩酸をモル比 1:4 の割合で混合した 50 ml 溶液と、塩化第二スズ($SnCl_4$)、三塩化チタン($TiCl_3$)または四塩化チタン($TiCl_4$)水溶液 25 ml をそれぞれ調製した。その後、Ni, Sn および Ti のモル比が 8 : 1 : 1 となる混合溶液 0.1 mol/l を調製した。Ni, Sn および Ti の混合溶液を、水酸化カリウム(KOH)系水溶液または 0.05 mol の水酸化ナトリウム(NaOH)と 0.1 mol の炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)の混合溶液に滴下して加水分解を起こさせ、スズとチタンで部分置換した水酸化ニッケルを合成した。調製した粉末は、XRD, IR, サイクリックボルタンメトリーおよび充放電測定により評価した。

3. 結果および考察

図 1 に加水分解で得られた試料の XRD パターンを示す。加水分解に使用するアルカリに KOH 溶液を用いた場合、α 型 $Ni(OH)_2$ のピークは確認できなかった。一方、NaOH と Na_2CO_3 を用いた場合には α 型 $Ni(OH)_2$ の特徴である 7.79 Å のピークが Ti^{3+}と Sn^{4+}, Ti^{4+}と Sn^{4+}置換の両試料で確認でき、Na_2CO_3 を用いることで層間が拡張した α 型を合成できることを見出した。また、KOH とジエチレントリアミン(DETA)の混合溶液を用いた場合は、溶液が紫に着色したため、溶液自体を加熱濃縮し、濃縮後のペーストを焼成したところ、酸化スズ、酸化チタン、酸化ニッケルの混合物と推察される XRD パターンが得られた。

図 2 に TMAH 溶液および NaOH + Na_2CO_3 の混合溶液で調製した試料の IR スペクトルを示す。NaOH + Na_2CO_3 の混合溶液で調製した試料は、TMAH 溶液で調製した試料と比べて 660 cm^{-1} と 565 cm^{-1} のピークが小さくなっているが、それ以外に大きな違いは見られなかった。この結果は、NaOH + Na_2CO_3 の混合溶液で調製した α 型 $Ni(OH)_2$ の層間には、炭酸イオンはほとんど含まれていないことを示唆する。強アルカリ中および電気化学測定前後の安定性については、当日報告する。

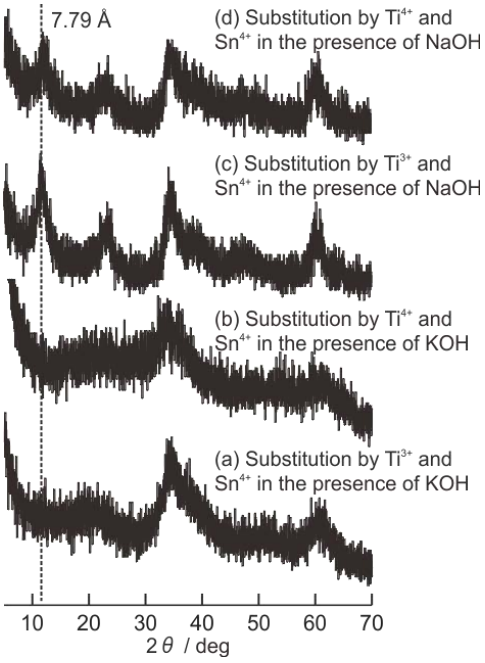


Fig. 1. XRD patterns of Sn-Ti substituted nickel hydroxide.

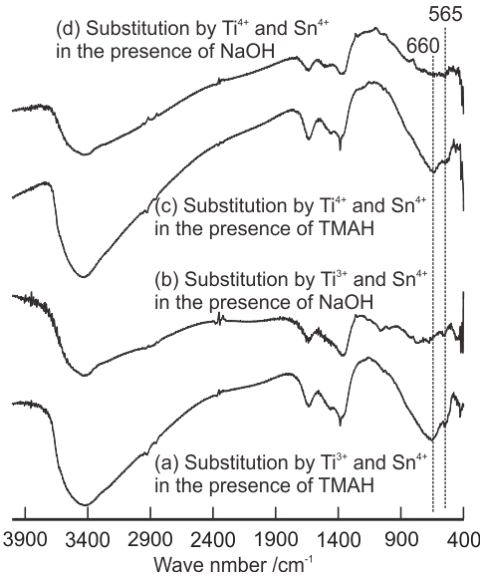


Fig. 2. Infrared absorption spectra of Sn-Ti substituted nickel hydroxide.

1K04

ニッケル水素二次電池正極における局部電池反応と容量の劣化との関係

○岩井太一[1]，高井茂臣[1]，八尾健[2,3]（京大院エネルギー科学[1]，香川高専[2]，京大エネ理工[3]）
Effect of local cell reaction in nickel hydrogen battery on the discharge capacity loss
Taichi Iwai,[1] Shigeomi Takai,[1] and Takeshi Yao[2,3] (Graduate School of Energy Science, Kyoto Univ.,[1] National Institute of Technology, Kagawa College[2], Institute of Advanced Energy Science, Kyoto Univ.[3])

１．目的

ニッケル水素二次電池は、高容量で、大電力・大電流時の放電特性に優れる、安全性が高いなどの特長を有しており、様々な分野で幅広く用いられている。しかしながら、放電途中で再充電を繰り返すと、放電曲線の顕著な低下が観測される。佐藤らは、この劣化現象が正極活物質 β-NiOOH の酸化体である γ-NiOOH に起因しており、この γ-NiOOH は活物質 / 電解液界面からではなく、活物質 / 電極支持体界面で生じると報告している[1]。我々は電池の開回路時に活物質と電極支持体との間で起こる局部電池反応について調べてきた。これまでの研究[2,3]において、β－NiOOH / 電極支持体間での局部電池反応について種々の電極支持体を用いて調べたところ、ニッケル電極支持体では容量劣化が観測されたが、金または白金を用いた場合は容量劣化が見られなかった。本研究では、電極支持体にニッケルを用いた場合について、放電深度や開回路で保持する充電状態を変えて容量劣化におよぼす影響を調べた。

２．実験

市販の $Ni(OH)_2$0.4g に蒸留水 10ml を加えてスラリー状にし、NaClO 10ml、8M の NaOH 10ml を加えて pH13 以上、20℃で 1 時間 30 分攪拌しつつ反応させた。吸引ろ過後、40℃、空気中で 1 日乾燥させ β-NiOOH を得た。β-NiOOH：アセチレンブラック：PTFE=80：15：5wt%の割合でよく混合し、種々の電極支持体に塗布して正極とした。対極に白金板、参照極に Ag / AgCl 電極、電解液に 8M の KOH を用いて 3 極式ガラスセルを作製した。完全に放電した後完全に充電する充放電を 3 回行って電池の反応を安定化させた後、SOC20-40% または SOC40-60%の充放電を繰り返し行った。この時、充電もしくは放電各過程終了ごとに一定時間の開回路を設定し、レスト時の局部電池反応の影響を調べた。(レスト付き充放電)[4,5]。また、正極の物質変化については X 線回折測定により調べた。なお、充放電は全て $30mAg^{-1}$(約 0.3C)で行った。

３．結果および考察

合成して得た β-NiOOH について X 線回折測定を行ったところ、2θ＝19°および 38°に特徴的なピークが観測され、2θ＝10°～15°や 2θ > 40°に不純物のピークが見られなかった[6]。電極支持体にニッケルを用い、SOC20-40%の領域で充電後のみ開回路で保持すると、25 サイクル目において容量の劣化(Fig.1)と 2θ＝13°付近に γ-NiOOH に特徴的な X 線回折ピークが観測された。一方、放電後のみ開回路にするレスト付き充放電については、50 サイクル後においても容量劣化や 13°付近のピークが観測されなかった。充電後にレストをとると、多く存在している β-NiOOH が局部電池反応に関与し、電極の劣化が大きくなると考えられる。

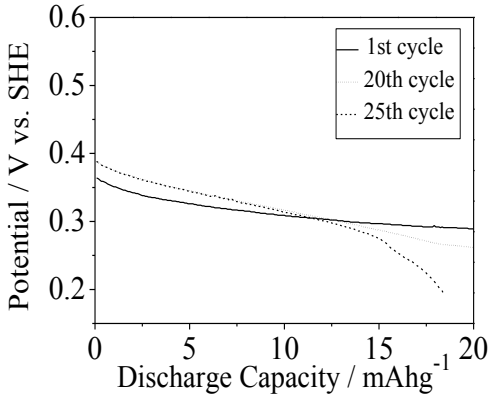


Fig.1 Discharge curves of NiOOH cathode with 2h rest after the charge process. Current collector: nickel mesh, SOC: 20-40%.

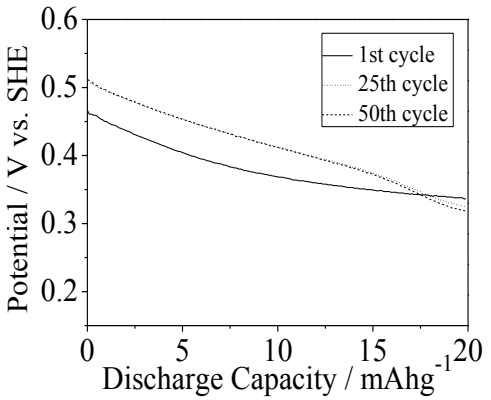


Fig.2 Discharge curves of NiOOH cathode with 2h rest after the discharge process. Current collector: nickel mesh, SOC: 20-40%.

[1] Y. Sato, S. Takeuchi and K. Kobayakawa, *J. Power Sources*, 93 (2001) 20-24. [2] T. Iwai and T. Yao, *225th ECS Abst.* (2014), No.1639.[3] T.iwai, S.Takai, and T.Yao, *226th ECS Abst.*(2014), No.2250 [4] T. Yao, T. Iwai and H. Tagashira, PCT/JP2013/ 74165 (2013). [5]八尾健、岩井太一、*ケミカルエンジニヤリング*、58 (2013) 70-74. [6]J. Pan, J. Du, Y. Sun, P. Wan, X. Liu and Y. Yang, *Electrochemica Acta*, 54 (2009) 3812-3818.

1K05

Ni-Al 層状複水酸化物の集電体修飾による Ni-MH 電池正極反応の電荷移動抵抗の低減

○牧 秀志，瀧川 雅史，水畑 穣（神戸大院・工）

Reduction of Charge Transfer Resistance in Positive Electrode Reaction of Ni-MH Battery Using Current Collector Coated by Ni-Al Layered Double Hydroxide

Hideshi Maki, Masashi Takigawa, and Minoru Mizuhata (Graduate School of Engineering, Kobe University)

１．目的

α-$Ni(OH)_2$ 型の結晶構造を有する Ni-Al 系層状複水酸化物(以下 Ni-Al LDH)は、主骨格を形成する Ni^{2+}イオンの一部が三価の Al^{3+}イオンで置換されているためにアルカリ水溶液中でも安定であり、かつ充放電時の体積変化が少なく、正極の容量を飛躍的に向上させることが可能であることから、近年新規 Ni-MH 正極材料としての応用が期待されている [1]。一方で電池の内部抵抗の低減は、充放電時のジュール熱の発生を抑制し、電極材料の熱劣化の低減や高速な充放電を可能とするため、低コストおよび長寿命の二次電池開発への重要な要素技術である。そこで本研究では、集電体と活物質間の密着性の向上による電極反応界面間の電荷移動の改善を目的として、様々な基板上に非常に緻密で高結晶性の Ni-Al LDH を液相析出法（LPD 法）により合成した。さらに作製した正極の電気化学特性評価を行い、集電体と活物質の密着性が電荷移動とイオン輸送特性に与える効果やその活物質膜厚依存性を評価し、電極界面の最適構造に関する考察を行った。

２．実験

$Ni(NO_3)_2$ 水溶液に NH_3 水を加えて沈殿させたβ-$Ni(OH)_2$ を HF により溶解させ、反応母液を得た。母液に所定量の HF 及び NH_3 水を添加し、溶液中の F^-イオン濃度及び pH を調整した。この溶液（C_{Ni} =12 mmol·L^{-1}）に LDH への Al ドープ剤かつフッ素捕捉剤として所定量の $Al(NO_3)_3$ 水溶液と表面親水化処理したカーボンブラック(CB)粉体または発泡ニッケルを基材として添加し、LPD 反応を行った。50℃で 2 時間から 14 日間反応させた後、試料を洗浄、乾燥させ Ni-Al LDH 試料とした。CB 基材の Ni-Al LDH 試料と PVA を混練し、発泡ニッケル基材の Ni-Al LDH 試料に圧着後、80℃で 1 時間真空乾燥させて電極を作製した。電解液として 6 mol·L^{-1} の KOH を用い、Hg/HgO 電極を参照電極として交流インピーダンス法により電極反応における電荷移動抵抗の測定を行い、集電体と活物質の密着性が電荷移動抵抗とイオン輸送特性に与える効果やその活物質膜厚依存性を評価した。

３．結果および考察

LPD 法は金属フルオロ錯体の加水分解反応とフッ素捕捉反応の競争によって進行する [1] ため、反応溶液条件が顕著に生成物の収量に影響する。そこで Ni-Al LDH の合成最適条件を検討した結果、[F^-] = 200 mmol L^{-1}、pH 8.2 で最大の Ni-Al LDH 収量を得た。この合成最適条件は、材質や形状の異なる CB 粉体基材および発泡ニッケル基材の場合で同一であり、溶液内錯平衡を駆動力とする LPD 法の特徴を示している。また Ni-Al LDH 膜厚は反応時間に概ね比例して増加した後、150 時間後に 950 nm で一定となった。Fig.1 に電極作成時の圧着後の発泡ニッケル基材の Ni-Al LDH の断面 SEM 像を示す。120MPa での 1 時間の圧着にもかかわらず、発泡ニッケル表面に Ni-Al LDH が密着しており、剥離は全く発生していない。LPD 法の反応場は固液界面であるため、基材に極めて密着した活物質層が構築されたことが分かる。異なる膜厚で Ni-Al LDH を表面修飾した発泡ニッケル上に CB 基材の Ni-Al LDH を塗布した電極と未塗布の電極の二種類を作成し、電極反応における電荷移動抵抗と発泡ニッケル上の Ni-Al LDH 膜厚との関連を調べた(Fig.2)。その結果、膜厚が極めて薄い(150nm 以下)領域においても未塗布の電極の電荷移動抵抗が低下していることが見出された。これは LPD 法により活物質の緻密性と集電体－活物質間の密着性が共に向上したことで、三次元的な導電パスが形成されたためと考えられる。電子伝導度の温度依存性より、電極反応における電荷移動の活性化エネルギーを測定した結果、20%程度の活性化エネルギーの低下が確認された。

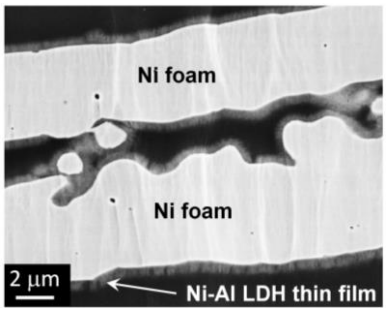


Fig. 1 Cross-sectional SEM images of Ni-Al LDHs on nickel foam which the LPD reaction time is 174 h and is pressed at 120 MPa.

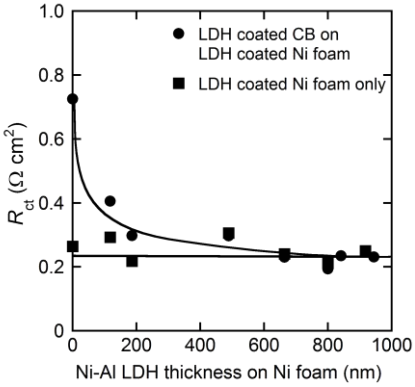


Fig. 2 Charge transfer resistance in the positive electrodes after charge/discharge of 10 cycles

謝辞

本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「安全・低コスト・高性能ニッケル水素蓄電池および蓄電池システムの開発」の元に行われた。

(1) H. Maki, et al., *Mater. Chem. Phys.*, 141, **2013**, 445.

1K06

水素ガスを反応に使用するニッケル水素ガス電池の負極特性

○上野智裕[1]，主藤祐功[1]，兜森俊樹[2]，名小路昌輝[2]，堤香津雄[2]
（(株)日本製鋼所[1]，エクセルギー・パワー・システムズ(株)[2]）

Property of negative electrode for Ni-Metal Hydride battery using H_2 gas
Tomohiro Ueno,[1] Yukoh Shudo,[1] Toshiki Kabutomori,[2] Masateru Nakoji,[2] and Kaduo Tsutsumi[2]
(The Japan Steel Works, LTD.,[1] Exergy Power Systems,Inc.[2])

１．目的

ニッケル水素電池の製造コストのうち負極の水素吸蔵合金の占める割合が多いことから、合金量を低減させることができれば電池の低コスト化が図れる。従来は水素吸蔵合金の高容量化などでこの問題を解決しようとしてきたが、負極活物質である水素をすべて水素吸蔵合金に蓄積させる方式では合金使用量を大幅に低下させることは難しい。そこで、活物質の水素を気体として電池容器内に蓄積させることで水素吸蔵合金の使用量を大幅に減らした電池の作製を試みた。

２．実験方法

AB_5 系水素吸蔵合金をアーク溶解により作製し、75μm 以下に粉砕したものをバインダーとともに多孔質ニッケルに塗布して 20mm×20mm×0.35mm の電極に成型した。これを水酸化ニッケル正極とともに負極規制の構成で密閉式の電気化学セルに組み込んだ。セルに水素ガスを印加し、充放電試験を行ったときのセル電圧と正負極電位、内圧の変化を測定した。

３．結果および考察

水素ガスを約 0.8MPa 印加したセルで放電を行った時の電圧、負極電位及び内圧の変化を図 1 に示す。このセルの負極容量は 131mAh、正極容量は 238mAh である。負極規制のセルであるにもかかわらず 10mA の放電では負極容量を超える 228mAh の放電容量を示したことから、負極の水素吸蔵合金はセル内の水素ガスを消費して放電したと考えられる。また、放電時は内圧が直線的に減少し、放電が終了すると内圧の減少も停止した。内圧の減少は全て負極の水素ガス消費によるものと仮定し、内圧の減少速度を電流値（水素ガス消費電流）に換算した結果、10mA 及び 30mA の放電では放電電流と水素ガス消費電流が一致した。図 1 の放電は全てセル内の水素を消費したもので、負極の水素吸蔵合金は見かけ上満充電の状態を維持したものと考えられる。また、放電後のセルを充電すると内圧が増加した。内圧の増加は負極から発生する水素ガスによるもので、内圧の増加速度を電流値に換算すると充電電流とほぼ一致した。さらに充放電を繰り返すと内圧は増加と減少を繰り返した。

放電電流と水素ガス消費電流の関係を示したものが図 2 である。放電電流が大きくなると水素ガス消費電流は放電電流に追従しなくなった。これはセル内の水素ガスだけでなく負極内に蓄えられた水素も放電反応に消費されたためと考えられる。

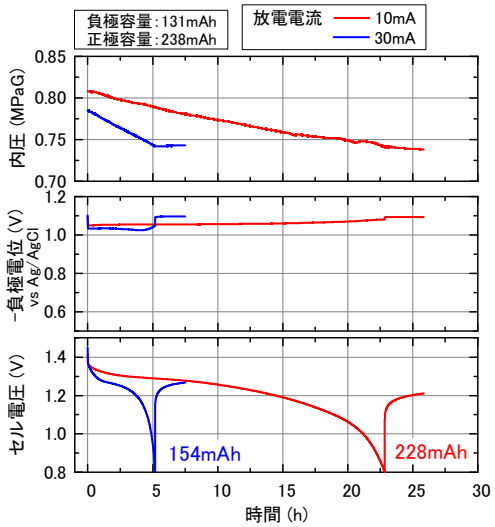


図１　水素ガスを印加したセルで放電を行った時の電圧、負極電位及び内圧の変化

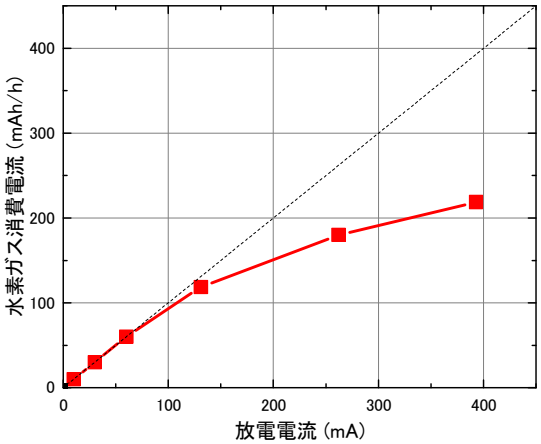


図２　放電電流と水素ガス消費電流の関係

1K07

バナジウムレドックス電池への汎用セパレータ適用の可能性

○増田洋輔[1]，中井貴之[2]，細淵馨[2]，久保田昌明[1]，阿部英俊[1]　（古河電池㈱[1]，㈱ギャラキシー[2]）

The Possibility of a General-Purpose Separators Application in Vanadium Redox Batteries

Yosuke Masuda[1], Takayuki Nakai[2], Kaoru Hosobuchi[2], Masaaki Kubota[1], Hidetoshi Abe[1]
(Furukawa Battery Co., Ltd.[1], Galaxy Corporation[2])

１．目的

バナジウムレドックス電池のコストダウンの一環として、イオン交換機能を有しない汎用電池用セパレータを用いた検討を行っている。一般的にレドックス電池に使用されるイオン交換膜と、正負極の絶縁やイオン経路のみを目的とした他電池系用セパレータでは、その機能が異なるため、理論上は汎用電池用セパレータをイオン交換膜の代替品として使用することは不可能である。しかしながら、実際にはイオン交換膜もその機能は完全ではなく、汎用電池用セパレータを代替品としてレドックス電池に適用できる可能性があり、セパレータや極液の物性等で検討の余地がある。本研究では、バナジウムレドックス電池に種々の汎用電池用セパレータを適用した実験を行い、バナジウムレドックス電池への汎用電池用セパレータ適用の可能性について検討した。

２．実験

電極－隔膜間距離 2 mm の試験用小型セルにて、2.5 M バナジウム硫酸極液（㈱ギャラキシーより提供）を用い、種々の電池用セパレータをイオン交換膜の代替品として使用し、充放電試験を実施した。比較用イオン交換膜は、炭化水素系陽イオン交換膜を使用した。極液は静止系にて、電流密度 30 mA/cm^2、充電上限電圧 1.7 V、放電下限電圧 1.0 V の試験条件にて定電流充放電試験を実施し、セパレータの違いによる電池性能の比較を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に充放電試験結果を示す。比較用の炭化水素系陽イオン交換膜の他に、鉛蓄電池用(Lead-Acid Battery: LAB)多孔性ポリエチレンセパレータ、およびシリカ充填パルプセパレータ、Ni-Cd 電池用のポリオレフィン不織布を用いた場合において充放電が可能であり、特に 2 種類の鉛蓄電池用セパレータでは、クーロン効率も陽イオン交換膜を用いた水準と遜色ない結果となった（Table 1）。イオン交換能のない汎用電池用セパレータであっても、種類によってはレドックス電池への適用が可能であり、高価なイオン交換膜を用いなくてもレドックス電池を構築可能であることが示唆される。

また、各セパレータを用いた際のクーロン効率の違いには、極液の浸透性が関与していると推定される。ポリオレフィン不織布のような液浸透性の高いセパレータでは、セル内における正負極液の混合割合が大きく自己放電量も大きいので、クーロン効率の低下が生じる。逆に、リチウムイオン電池用多孔性 PE セパレータのような極液浸透性の低いセパレータの場合、膜抵抗が高くなるため充電が充電困難になる。このため、本電池系では、自己放電性能と膜抵抗を両立する、適度な極液浸透性を有する材料の選定が必須となる。

また、本講演では、上記の小型セルによる電池特性評価において良好な結果であった液式鉛蓄電池用多孔性 PE セパレータを用い、フロー電池における充放電特性評価、ならびに、より実用電池に近い形であるフローレスのラミネートセルによるサイクル寿命性能の評価結果についても述べる。

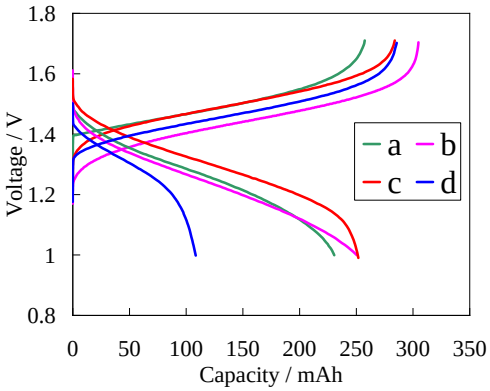


Fig. 1 Charge-discharge behaviors of the test cells at 30 mA/cm^2. (a) Cation exchange membrane, (b) Si-pulp separator for LAB, (c) Porous PE separator for LAB, (d) Polyolefin non-woven fablic for Ni-Cd

Table 1 Coulombic efficiencies at 30 mA/cm^2

Membranes	Efficiency (%)
Cation exchange membrane	90
Si-pulp separator for LAB	83
Porous PE separator for LAB	89
Polyolefin non-woven fablic	38
Porous PE separator for LIB	-

1K08

アノライトとカソライトを水素ガス相で隔離したレドックスフロー電池

○城間 純，藤原 直子，山崎 眞一，朝日 将史，永井 つかさ，五百蔵 勉（産総研）

Redox Flow Battery with a Hydrogen Gas Phase as a Separator

Zyun Siroma, Naoko Fujiwara, Shin-ichi Yamazaki, Masafumi Asahi, Tsukasa Nagai, and Tsutomu Ioroi (AIST)

１．目的

レドックスフロー電池(RFB)の問題点として、負極側電解液(アノライト)・正極側電解液(カソライト)中の活物質が電解質膜内を拡散し徐々に混合するクロスオーバー現象がある。クロスオーバーは、電流効率の低下を招くほか、アノライトとカソライトに異なる溶液を用いる場合には溶液の再生を要する原因となる。我々は、クロスオーバーを原理的に阻止する方法として、アノライトとカソライトを隔てる隔膜としてイオン交換膜ではなく気相の水素を配置するシステムを提案している [1]。これが実現できれば、活物質だけでなくすべての溶質の混合が阻止され、アノライトとカソライトで支持電解質や pH が異なっても運転できるため、それぞれの溶液を個別に最適化することができ、システム設計の自由度が高まることが期待できる。本研究では、このシステムの実現可能性を検討するため、アノライト室・水素室・カソライト室から成る「3 重セル」を運転した結果を報告する。

２．実験

アノライト・カソライトともに 0.05 又は 0.1 M の活物質を含む 0.5 M H_2SO_4 溶液 100 mL を 10 mL/min で循環させながらセルに供給した。負極側の活物質としてアントラキノン-2,6-ジスルホン酸(2,6-AQDS)、アントラキノン-2,7-ジスルホン酸、12-タングストケイ酸(12-TSA)を、正極側の活物質として硫酸鉄を検討した。カーボンフェルト電極・Nafion117 膜・PEFC 用ガス拡散電極から成る膜-電極接合体(MEA)を 2 組用意し、これらのガス拡散電極側同士で水素ガス雰囲気を共有しながら電気的にも接続するための水素室として、ガス流通孔を備えた黒鉛プレートを 2 組の MEA の間に配置した。電極の有効幾何面積は 2.25 cm^2 とし、セル温度 40°C、電流密度 10 mA cm^{-2} で運転した。運転中、300 s 毎に 30 s の休止時間を設け、開回路電圧の推移も記録した。水素室内の水素ガスは、20 ccm で外部から連続供給する場合と、若干の加圧(約 10 cm 水柱圧)のもと、散逸分以外は供給しない場合の 2 通りの方法で行なった。

３．結果および考察

まず、MEA と電解液室を片側のみ使用する「ハーフセル」構成で運転し、各電解液単独の酸化・還元挙動を調べた(図 1)。次に、これらのうち容量が相互に近く理論値(965 C)にも近い 2,6-AQDS 溶液と Fe^{2+} 溶液をアノライト・カソライトにそれぞれ用い、「3 重セル」構成にして運転したところ、それぞれの溶液単独の結果から予想されるとおりの充放電挙動が得られた。図 2 は水素の供給を停止した場合の結果であるが、これは水素を連続供給した場合とほぼ同じであった。

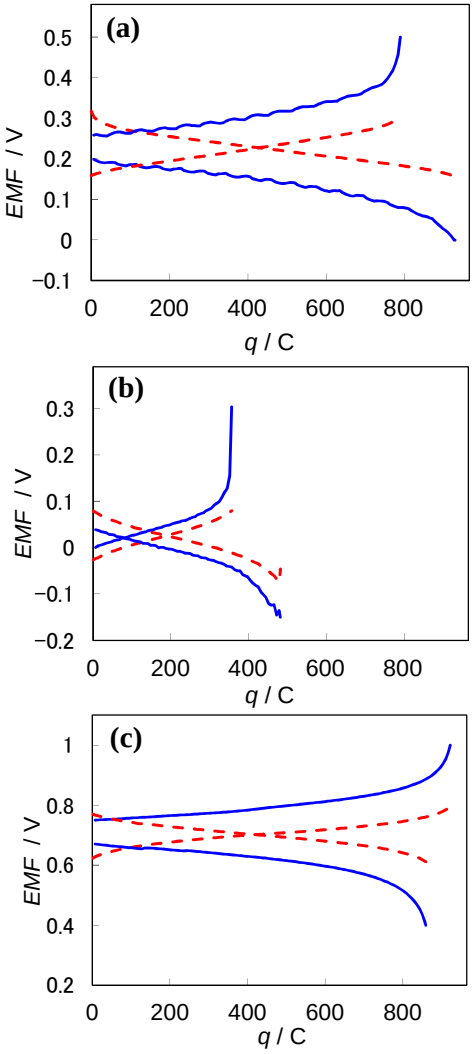


Fig. 1. Oxidation-reduction curves of (a) 0.05 M 2,6-AQDS, (b) 0.1 M 12-TSA, and (c) 0.1 M Fe^{2+} in 0.5 M H_2SO_4 solution vs. H_2 electrode. Dotted lines represent OCV.

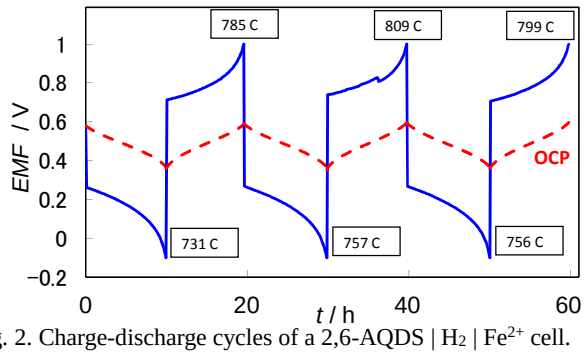


Fig. 2. Charge-discharge cycles of a 2,6-AQDS | H_2 | Fe^{2+} cell.

４．謝辞

本研究は JSPS 科研費 25289363 の助成を受けたものです。

(1) Z. Siroma et al., *J. Power Sources* **242**,106 (2013).

1K09

テンソルパラメータに対応したイメージベースインピーダンス計算手法の改良

○本多由明[1]，塚田祐貴[1]，小山敏幸[1]，山川俊輔[2]，山崎久嗣[3]（名工大[1]，豊田中研[2]，トヨタ自動車[3]）

Improvement of image-based impedance calculation method compatible with anisotropic materials parameters.
Yoshiaki Honda,[1] Yuhki Tsukada,[1] Toshiyuki Koyama,[1] Shunsuke Yamakawa,[2] Hisatsugu Yamasaki[3]
(Nagoya Institute of Technology,[1] Toyota Central R&D Laboratory,[2] Toyota Motor Corporation[3])

1．目的

交流インピーダンス法は電気化学的な分析手法の一つであり、電池の劣化解析手法としても用いられている。最近我々のグループは、材料の組織形態を直接考慮したイメージベースの交流インピーダンス計算法の改良・活用法の開発を進めている。

さて全固体電池においては、充放電時の活物質の膨張・収縮に伴い、活物質/電解質界面の剥離が進行することが考えられる。本研究では、従来のイメージベースインピーダンス計算法[1]を、異方性を有する物質パラメータを考慮できるように改良した新計算法を提案する。またこの具体的な適用例として、活物質/電解質界面剥離現象を対象に解析を行った結果について報告する。

2．実験

Fig.1 は全固体電池内部の局所組織形態を模擬した図であり、本解析ではこの組織形態に対応させて物性値(Table 1 の導電率 σ_{ij} と比誘電率 ε_{ij})を局所的に設定する。これを境界条件として、電気的中性条件から導かれるラプラス方程式からポテンシャル場を数値計算により求め、組織に対応した交流インピーダンスを算出した。なお電極は Fig.1 の左右に設定した。計算は二次元計算とし、交流電流の周波数範囲を 9.5×10^{-7}~1.1×10^{6}[Hz]とした。Table 1 に計算に用いた各物性値を示す。

3．結果および考察

Fig.2 は、Fig.1 の組織に対するナイキスト線図の計算結果である。図中の二つの半円の形状の違いは、Table 1 に示す計算条件の違いに由来するものであり、物質パラメータの異方性がナイキスト線図の形状に影響を与えていることがわかる。②の計算条件において、活物質の[11]方向の導電率を 1.0×10^{-7}[$\Omega^{-1}m^{-1}$]とした場合も、Fig.2 に示すものとは異なる形状のナイキスト線図が得られた。本計算法により、インピーダンスと組織形態を関連付けた、より精緻な解析が可能となると考えられる。

(1) J.Fleig and J.Maier, J. Electroceramics, 1 (1997) 73.

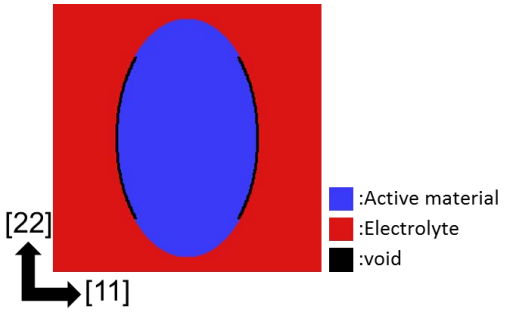


Fig.1. Microstructure with void at interface region between active material and electrolyte.

Tabel 1 Numerical values used for the calculation

		Conductivity , σ_{ij} /$\Omega^{-1}m^{-1}$		Relative permittivity, ε_{ij}
		①	②	①･②
Active material	σ_{11}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	ε_{11}=15
	σ_{12}	0	0	ε_{12}=0
	σ_{21}	0	0	ε_{21}=0
	σ_{22}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	ε_{22}=15
Electrolyte	σ_{11}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	ε_{11}=15
	σ_{12}	0	0	ε_{12}=0
	σ_{21}	0	0	ε_{21}=0
	σ_{22}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-7}	ε_{22}=15
void	σ_{ij}	0		ε_{ij}=1.0

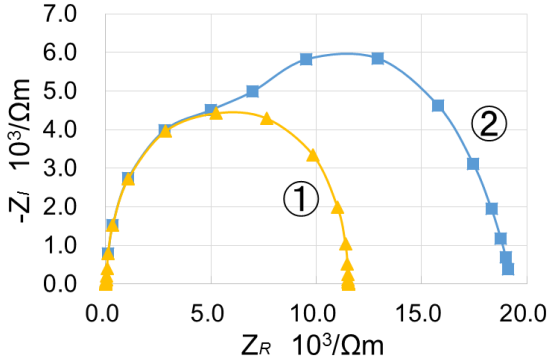


Fig.2. Calculated Nyquist plots of the microstructure in Fig.1 by using parameters in Table 1.

1K10

Na-Ge-P-S 系ナトリウムイオン導電体の合成とイオン導電特性

○竹内 重雄[1]，譲原 肇[1]，鈴木 耕太[2]，平山 雅章[2]，菅野 了次[2]
（㈱リコー リコー技術研究所[1]，東工大院総理工[2]）

Synthesis and ionic conductivity of sodium ion conductor in the Na-Ge-P-S system

S. Takeuchi[1], H. Yuzurihara[1], K. Suzuki[2], M. Hirayama[2], R. Kanno[2]
(Ricoh Institute of Technology, Ricoh Company, Ltd.[1], Tokyo Institute of Technology[2])

１．目的

低環境負荷材料の Na を背景に，低コストの次世代電池として Na イオン二次電池が期待されている．また，この電池の信頼性向上や高エネルギー密度化を目指し，全固体 Na イオン電池用固体電解質材料の開発も進んでいる[1]．一方，リチウムイオン導電体では近年，$Li_{10}GeP_2S_{12}$(LGPS)が液体並みの高い導電率を有することが報告されている[2]．本研究では，Na イオン固体電解質のさらなる導電率向上を狙い，Na-Ge-P-S 系で Na イオン固体電解質の合成を試み，高いイオン導電性を示す物質を見出した．

２．実験

アルゴン雰囲気下で出発物質の Na_2S，Ge_2S，P_2S_5 を所定のモル比で秤量，粉砕混合し，20 MPa でペレット成型した．ペレットを石英管に真空封入した後に，623 - 723K で 8 時間焼成した．得られた試料は，X線回折測定によって相同定を，交流インピーダンス法によってイオン導電率測定を行った．

３．結果および考察

三成分系 Na_2S-GeS_2-P_2S_5 で，$Na_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ ($0 \le x \le 1$)の組成に基づいて試料合成を行った．焼成条件 623K，8 時間で合成した試料の Na イオン導電率(25℃)の組成依存性を Fig. 1 に示す．導電率は組成により変化し，x = 0.5 の組成で最大の導電率，1.5×10^{-4} S cm^{-1} を示した．Fig. 2 に $Na_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ (x = 0.5)の組成で 623K，8 時間焼成後，723K，8 時間で熱処理した固体電解質の Na イオン導電率の温度依存性を示す．室温における導電率は 8.0×10^{-4} S cm^{-1}，活性化エネルギーは 16 kJ mol^{-1} を示し，優れた導電特性を有することがわかった．また，この化合物を固体電解質に用いた全固体電池を作製し，その動作を確認した．

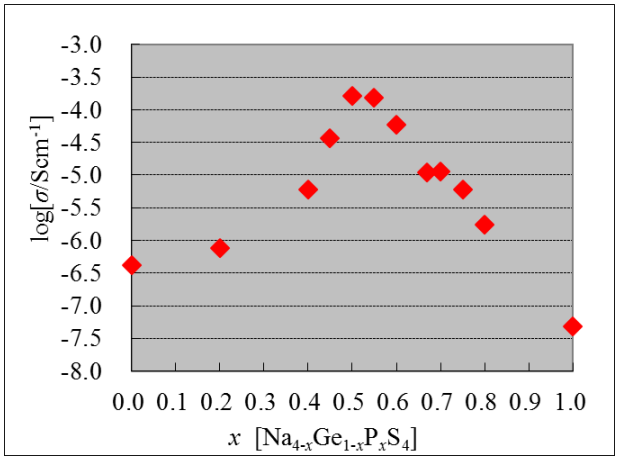


Fig. 1 Composition dependence of ionic conductivity for $Na_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ ($0 \le x \le 1.0$) synthesized at 623 K(8 h).

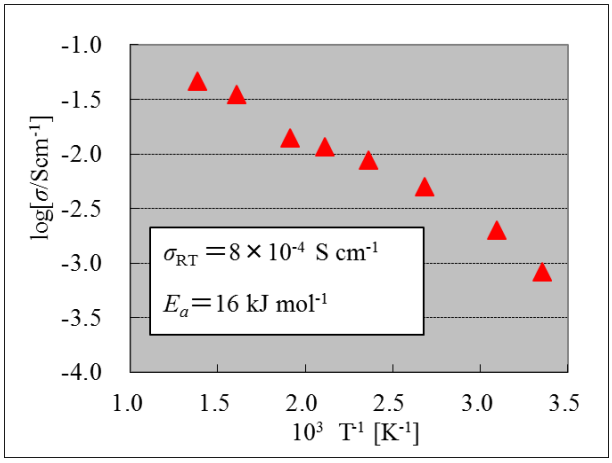


Fig. 2 Arrhenius plot of the $Na_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ (x = 0.5) with two-step synthesis at 623 K (8 h) and 723 K (8 h).

参考文献

[1] A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, and M. Tatsumisago, *Nat. Commun.*, **3**. 856 (2012).
[2] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui, *Nat. Mater.*, **10**, 682 (2011).

1K11

硫黄−硫化リン複合体を正極に用いた全固体 Na/S 電池の作製と評価

○谷端直人[1]，林 晃敏[1,2]，辰巳砂昌弘[1] （大阪府立大[1]，京都大 ESICB[2]）

Preparation and characterization of all-solid-state Na/S batteries
with a positive electrode of sulfur-phosphorus sulfide composites

N. Tanibata[1], A. Hayashi[1,2], M. Tatsumisago[1] (Osaka Prefecture Univ.[1], Kyoto Univ. ESICB[2])

１．目的

ナトリウム-硫黄 (NAS) 電池は高エネルギー密度を有するが、作動温度が 300ºC 以上と高温であることから使用に制限がある。我々は、Na_3PS_4 ガラスセラミックスを固体電解質に用いたバルク型全固体 Na/S 電池が、常温において、1106 mAh (g-sulfur)$^{-1}$ の可逆容量を示すことを報告している[1,2]。硫黄は絶縁体であり、イオンの伝導パスとしての Na_3PS_4 電解質と、電子の伝導パスとしてのアセチレンブラックをメカニカルミリングにより、硫黄 (25 wt%) に混合した複合体を電極として使用している。一般的に、電極複合体中のイオンや電子の伝導パスを担う物質の割合が少ないと、硫黄などの絶縁性活物質の利用率は低くなる傾向がある。一方、ごく最近、Nagata らは、電極複合体内の固体電解質の代わりに P_2S_5 を用いることにより、硫黄を 50 wt%含有した全固体電池が初期放電において 1456 mAh (g-sulfur)$^{-1}$ の高容量を示すことを報告している[3]。P_2S_5 は Na^+ イオンを含有しないため、この電池の充放電機構は従来のナトリウムイオン伝導性の固体電解質を用いた場合とは異なると考えられる。一方、初期充電容量は、671 mAh (g-sulfur)$^{-1}$ であり、クーロン効率は低い。本研究では、充放電機構の解明を目的として、S-P_2S_5 電極複合体を正極として用いた全固体 Na/S 電池を作製し、放電前後の S-P_2S_5 電極複合体の構造解析を行った。

２．実験

導電助剤としてケッチェンブラック (KB) を用い、硫黄含有量 45 wt%の S-P_2S_5 電極複合体 (S : KB : P_2S_5 = 45 : 19 : 36 wt%) を、遊星型ボールミル装置を用いたメカニカルミリングにより作製した。負極にナトリウム-スズ合金粉末と、セパレータ層に Na_3PS_4 ガラスセラミック電解質粉末[1]を用い、各粉末を一軸プレスすることにより、バルク型の全固体ナトリウム-硫黄電池 Na-Sn / S-KB-P_2S_5 を作製した。その電池の初期放電前後の S-P_2S_5 電極複合体の構造解析を XRD 測定と Raman 分光分析により行った。

３．結果および考察

Fig.1 に、S を 45 wt%含んだ S-P_2S_5 電極複合体を用いた全固体 Na/S 電池の初期充放電曲線を示す。初期放電容量は 1955 mAh g^{-1}、初期充電容量は 796 mAh g^{-1} であった。Nagata らの報告[3]と同様に、初期放電において、大きな容量を示すことが確認された。メカニカルミリング後の S-P_2S_5 電極複合体は、XRD 測定の結果、ハローパターンを示し、Raman スペクトルにおいて、P_2S_{5+x} に帰属される Raman バンド[4]が観測された。初期放電後の電極複合体の XRD 測定、Raman 分光分析の結果から、放電後に Na_2S と Na_3PS_4 の結晶が析出していることが分かった。

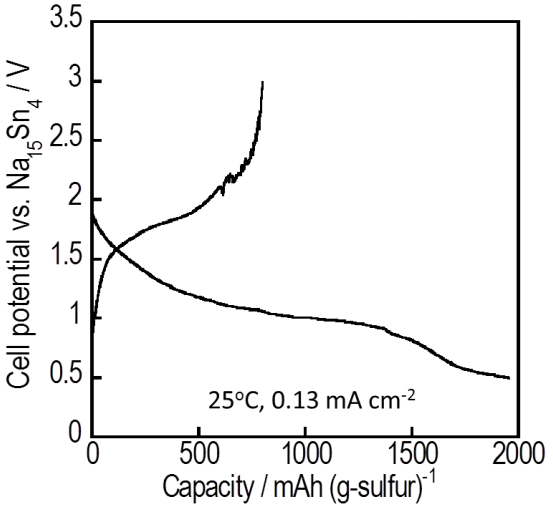


Fig.1. Discharge-charge curves at the 1st cycle of the all-solid-state batteries Na-Sn / S-KB-P_2S_5 (S : KB : P_2S_5 = 45 : 19 : 36 wt%).

(1) A. Hayashi *et al*., *Nat. Commun*., **3** (2012) 856.
(2) 谷端ら, 第 81 回電気化学会 講演要旨集 (2014) 425.
(3) H. Nagata *et al.*, *Chem. Lett.*, **43** (2014) 1333–1334.
(4) P. Boolchand *et al., J. Non-Cryst. Solids*, **355** (2009) 1773.
(5) G. J. Janz *et al.*, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 1759.
(6) T. Rödl *et al.*, *Angew. Chem. Int. ed.*, **50** (2011) 10996.

1K12

X 線光電子分光法を用いた全固体リチウム電池における TiS_3 活物質の構造解析

○松山拓矢[1]，出口三奈子[1]，林　晃敏[1]，森　茂生[1]，中尾愛子[2]，小和田善之[3]，辰巳砂昌弘[1]
（大阪府立大[1]，理研[2]，兵庫教育大[3]）

Structural Analyses of TiS_3 Active Materials in All-Solid-State Lithium Batteries by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Takuya Matsuyama,[1] Minako Deguchi,[1] Akitoshi Hayashi,[1] Shigeo Mori,[1] Aiko Nakao,[2] Yoshiyuki Kowada,[3] and Masahiro Tatsumisago[1] (Osaka Prefecture Univ.,[1] RIKEN,[2] Hyogo Univ. Teach. Edu.[3])

１．目的

リチウム電池の安全性の向上を目的に、有機電解液を無機固体電解質に置き換えた全固体リチウム電池の研究が近年盛んに行われている。全固体電池の実用化に向けては、より一層の電池の高容量化が必要となってくる。我々は電極の容量およびサイクル性の向上を目的として、遷移金属硫化物のアモルファス化に取り組んでいる[1-3]。これまでの研究において、メカニカルミリング(MM)法によって作製したアモルファス TiS_3 活物質を用いた全固体電池が、TiS_3 結晶を活物質として用いた電池よりも良好なサイクル特性を示すことを明らかにしている[4]。このように、アモルファス TiS_3 は、TiS_3 結晶よりも優れた電池特性を示すが、それぞれの活物質の充放電反応機構を明らかにするための構造解析は十分に行えていないのが現状である。

そこで本研究では、充放電前後のアモルファス TiS_3 および TiS_3 結晶に対して、X 線光電子分光(XPS)法により S および Ti の電子状態を調べた。また、FE-SEM や高分解能 TEM(HR-TEM)によって活物質の形態変化の観察を行った。

２．実験

MM 法[1,2]および固相法[5]を用いてアモルファス TiS_3 と TiS_3 結晶をそれぞれ作製した。作製した試料に対して、XRD、Raman、XPS、SEM、TEM を用いて評価した。また、作製したそれぞれの試料を電極活物質に用いた複合体を作用極に、$80Li_2S{\cdot}20P_2S_5$ (mol%)ガラスセラミックス[6]を固体電解質に、Li-In 合金を対極に用いた全固体リチウム電池を構築し、充放電測定を行った。充放電後の電極についても様々な手法を用いて構造解析を行った。

３．結果および考察

MM 法によって作製した試料と固相法によって作製した試料に対してそれぞれ XRD 測定を行った結果、MM 法により作製した試料では、ハローパターンが得られ、固相法によって作製した試料では、TiS_3 結晶に帰属できる回折パターンが確認できた。Figure 1 に、作製した試料の S2p XPS スペクトルを示す。TiS_3 結晶の S2p スペクトルは、既報[5]の帰属を参考にすると、S_2^{2-} の $S2p_{1/2}$(163.2 eV)、$S2p_{3/2}$(162.0 eV)および S^{2-} の $S2p_{1/2}$(162.0 eV)、$S2p_{3/2}$(160.8 eV)の 4 本のピークから構成されており、S_2^{2-} と S^{2-} のピーク面積の比がほぼ 1:1 であることがわかった。アモルファス TiS_3 の場合においても TiS_3 結晶と同様のスペクトルを示した。また、充放電後の電極活物質に対する高分解能 TEM 観察の結果、TiS_3 結晶は充放電に伴ってアモルファス化が進行するが、アモルファス TiS_3 は、充放電を繰り返してもアモルファス構造を維持することがわかった。充放電前後の電極活物質に対する XPS 測定の結果については、当日報告する。

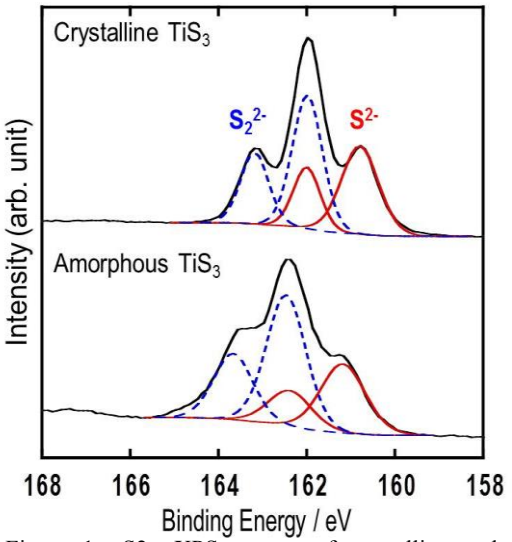


Figure 1　S2p XPS spectra of crystalline and amorphous TiS_3.

謝辞

本研究は JST ALCA-SPRING の一環として行われたものであり、関係各位に感謝致します。

参考文献

(1) A. Hayashi *et al., Chem. Lett.*, **41**, 886 (2012).
(2) T. Matsuyama *et al., J. Solid State Electrochem.*, **17** 2697 (2013).
(3) 松山拓矢他、第 54 回電池討論会予稿集、3E15 (2013).
(4) 松山拓矢他、電気化学会第 81 回大会講演要旨集、2S08 (2014).
(5) M. E. Fleet *et al., Surface Science*, **584** 133 (2005).
(6) A. Hayashi *et al., Electrochem. Commun.*, **5** 111 (2003).

1K17

エチルセルロースをバインダーに用いた硫化物固体電解質の液相合成

○木下泰希[1]，樋口幹雄[2]，忠永清治[2]，三浦章[2]（北大院総化[1]，北大院工[2]）

Liquid-phase synthesis of sulfide solid electrolyte with ethyl-cellulose as a binder

Taiki Kinoshita,[1]Mikio Higuchi,[2] Kiyoharu Tadanaga,[2] and Akira Miura[2] (Graduate School of Chemical Sciences and Engineering,[1] Graduate School of Engineering.[2]Hokkaido Univ.)

１．目的

次世代の蓄電池として全固体リチウム二次電池が注目されている．良好な電極-電解質界面の構築にあたっては，正極活物質，固体電解質，バインダー，導電助剤からなる正極複合材料の作製が必要とされる．本研究は，良好な電極-電解質界面を有した正極複合材料の作製にむけ，バインダーを含む固体電解質前駆体溶液の調製，およびこの乾燥プロセスの確立を目的としている．これまでに，Li_6PS_5Cl がエタノールに溶解し，再析出させることによって 1×10^{-5} S cm^{-1} のイオン伝導度を示すことが報告されている[1]．本研究では，エチルセルロースをバインダーとして含む硫化物固体電解質の前駆体溶液を調製し，これを加熱真空乾燥することで Li_6PS_5Cl を再析出させた．

２．実験

固体電解質には Li_2S，P_2S_5，LiCl を原料としてメカノケミカル法により作製した Li_6PS_5Cl を用いた．固体電解質に対して 1 wt%のエチルセルロースを含む脱水エタノール中に，作製した Li_6PS_5Cl を加えて室温で 1 時間撹拌した．これを 80ºC で 3 時間加熱真空乾燥することで脱水エタノールを除去し，固体電解質の粉末を再析出させた．得られた粉末に対して，交流インピーダンス測定，X 線回折分析，顕微ラマン分光分析を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 にメカノケミカル法により作製した Li_6PS_5Cl，および溶解・再析出によって得られた粉末の XRD パターンを示した．メカノケミカル法により作製した試料中には，Li_2S のピークが観測された．原料の Li_2S の一部が未反応のまま残存したと考えられる．ところが，溶解･再析出後にはこれが消失し，結晶性の高い Li_6PS_5Cl の単相が得られていることがわかった．よって，溶解・再析出の過程が Li_6PS_5Cl の生成に有利であることが示唆された．

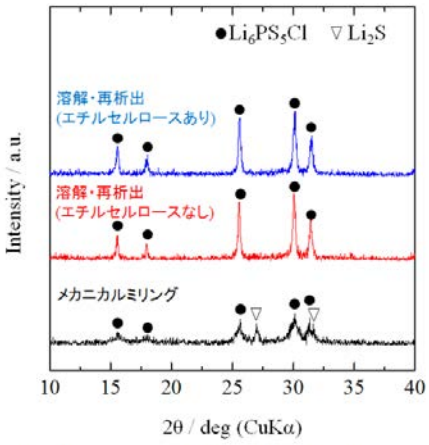


Fig. 1. XRD patterns for Li_6PS_5Cl obtained mechanical milling and from solutions that include ethyl-cellulose.

Fig. 2 にメカノケミカル法により作製した Li_6PS_5Cl，および溶解・再析出によって得られた粉末の交流インピーダンスプロットを示す．メカノケミカル法により作製した試料は室温で 2.9×10^{-4} S cm^{-1} のイオン伝導度を示したのに対し，溶解・再析出を経て得られた試料は 1.8×10^{-5} S cm^{-1} とイオン伝導度が一桁低下した．エチルセルロースを含む試料のイオン伝導度は 2.5×10^{-5} S cm^{-1} であった．このことから，本手法により作成された Li_6PS_5Cl においては，バインダーとしてエチルセルロースを 1 wt%含んでいてもイオン伝導度は大きく低下しないことがわかった．

以上の結果からエチルセルロースをバインダーとして用いた Li_6PS_5Cl の液相合成は，良好な電極-電解質界面を有する正極複合材料の作製に応用が可能であると期待される．

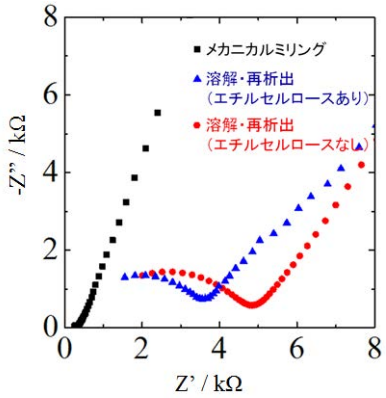


Fig. 2. complex impedance plots for Li_6PS_5Cl obtained mechanical milling and from solutions that include ethyl-cellulose.

(1)由淵想，他，電気化学会 2014 年秋季大会，2Q10

謝辞 : 本研究は JST「ALCA-SPRING」の一環として行われたものであり，関係各位に感謝を表します．

1K18

通電焼結法によるガーネット型リチウムイオン伝導性固体電解質の作製

○山田　博俊[1]，松下　修也[2]（長崎大院工[1]，長崎大工[2]）

Garnet-type Lithium-ion Conductor Prepared by Spark Plasma Sintering
Hirotoshi Yamada, Syuya Matsushita (Nagasaki Univ.)

１．目的

$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ)などの一連のガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性固体電解質は，金属リチウムに対する電気化学的安定性に優れることから，全固体型電池用固体電解質として期待されている[1]。しかし LLZ を合成するには，一般に 1200°C 以上の高温での焼結が必要であり，緻密な焼結体を得ることは難しい。我々は短時間かつ比較的低い温度で焼結が可能な通電焼結法により，Zr の一部を Ta で置換したガーネット型固体電解質(LLZT)を作製したので，その結果を報告する。

２．実験

LLZT 仮焼試料の合成は，固相法により行った。Ta 置換系は $LiOH\cdot H_2O$, La_2O_3 , ZrO_2 , Ta_2O_5（Zr : Ta = 1 − x : x, x = 0, 0.25, 0.50）とした。また Ta を加えない系(x = 0.00)については，立方晶相を安定化するため，Al_2O_3 を 1 wt%加えた。いずれの試料においても，Li 源を 10%過剰に加えた。原料粉末を混合し，900°C で 12 時間仮焼した。得られた仮焼粉末をボールミルによって粉砕し，通電焼結を行った。通電焼結には，エス・エス・アロイ社製 CSP-I-02121 を用い，真空中 50 MPa で一軸加圧しながら, 900°C で 10 分間保持した(SPS LLZT と記す)。比較のため，一軸加圧により作製したペレットをマッフル炉内で 1000°C で焼成した試料も作製した(SS LLZT と記す)。得られた試料の結晶構造は粉末 X 線回折により解析した。イオン導電率は，ペレットの両面に金電極をつけ，交流二端子法により測定した。

３．結果および考察

仮焼後の試料はいずれも立方晶系ガーネット型構造の単一相であった。Figure 1 に，通電焼結および固相法(1000°C)によって得られた LLZT の粉末 X 線回折プロファイルを示す。通電焼結では，Ta 組成が低い試料(x = 0, 0.25)において，もとのガーネット相もわずかに残っているものの，パイロクロア型の $La_2Zr_2O_7$ に帰属されるピークが強く観測された。Ta 組成が大きくなるにつれて，$La_2Zr_2O_7$ の生成は抑制され，LLZT のピークが大きくなった。同様に微粒子化した試料をマッフル炉内で 1,000°C で焼成した試料でも $La_2Zr_2O_7$ のピークが確認された。これは，前処理として粉砕したことで，LLZT の表面積が増加し，大気中の二酸化炭素と反応して，より多くのリチウムが炭酸リチウムとして揮発したためと考えられる。実際に，FT-IR および Raman 測定より，通電焼結前の LLZT から炭酸リチウムが確認された。これより Zr の一部を Ta で置換することは，CO_2 との反応抑制に効果があることがわかる[2]。一方，通電焼結によって作製した試料は，Ta 置換量の増加に伴い，層状ペロブスカイト型構造の $Li_{1+\delta}LaTa_2O_5$ に帰属されるピーク(2θ = 26.5°)の強度が増加した[3]。構造，組成とイオン導電率の相関については，講演時に報告する。

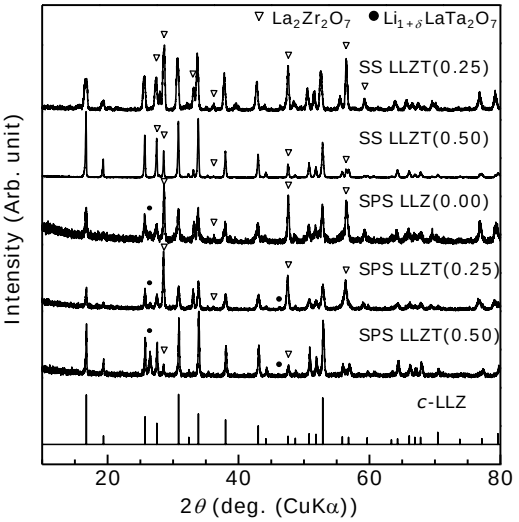


Figure 1. XRD profiles of LLZT prepared by solid state reaction (SS) and spark plasma sintering (SPS).

(1) R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7778 (2007).
(2) S.-W. Baek, J.-M. Lee, T. Y. Kim, M.-S. Song, Y. Park, *J. Power Sources* **249**, 197 (2014).
(3) K. Toda, M. Sato, *J. Mater. Chem.* **6**, 1067 (1996).

1K19

ゾル - ゲル法による Li_xMO_y(M = B, Si)の合成とイオン伝導特性

○白石　翔大，山田　博俊（長崎大院工）

Synthesis and ionic conduction properties of Li_xMO_y (M = B, Si) by sol-gel method

Shota Shiraishi, Hirotoshi Yamada (Graduate School of Engineering, Nagasaki University.)

１．目的

安全性の観点から，不燃性のリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた全固体二次電池の研究が盛んに行われている。固体電解質には酸化物系と硫化物系があり，リチウムイオン伝導性は硫化物系の方が高いが，化学安定性は酸化物系の方が大きく優れているため，長時間の使用や安全面で期待される。酸化物系リチウムイオン伝導体を用いたバルク型の全固体電池の作製には，合剤電極中で固体電解質と活物質との界面抵抗を低減させるために，緻密な界面を形成する必要がある。先行研究では，正極合剤中に Li_3BO_3 などの低融点化合物または Li_3BO_3-Li_2SO_4 系ガラスを混合して熱処理することで緻密な界面が形成されることが報告された[1), 2)]。しかし，高温で電極合剤を熱処理すると電解質と活物質が反応する可能性があるため，より低温で合成することが望ましい。本研究では，ゾル-ゲル法により Li_xMO_y(M = B, Si)系固体電解質を作製し，組成，構造とイオン伝導性を評価したので報告する。

２．実験

今回 Li_2SiO_3，Li_4SiO_4，Li_3BO_3 の作製を行った。Li, Si, B 源にそれぞれ LiOEt, $Si(OEt)_4$, $B(OEt)_3$ 溶液を用いた。Ar 雰囲気のグローブバッグ内でそれぞれ化学量論比で混合して撹拌，乾燥させた。回収した試料を，300~800°C で大気中または Ar 中で 2 時間焼成した。得られた試料のキャラクタリゼーションは XRD，FT-IR，交流インピーダンス測定により行った。交流インピーダンス測定には，試料を一軸加圧で 17.5 MPa で加圧した後，冷間等方圧加圧で 100 MPa で加圧してペレット状に成型し，両面に金電極をスパッタによって作製したものを用いた。

３．結果および考察

XRD 測定より，600~800°C では Li_4SiO_4, Li_3BO_3 にわずかに不純物ピークが見られたが，目的物質の結晶性ピークが確認できた(Figure 1)。300~400°C では Li_2CO_3 の結晶性ピークのみが見られ、Li_3BO_3 等は非晶質であると考えられる。Li_2CO_3 が生成した原因は，大気中の CO_2 を取り込んだためと考え，試料を Ar 中で焼成したが完全に取り除くことはできなかった。そこで，合成から焼成までの工程を大気に晒さず Ar 雰囲気で行ったところ，Li_2CO_3 の生成を抑制することができたが，他の不純物が含まれていた。FT-IR 測定では，300~400°C で熱処理して得られた非晶質試料においても，目的物および Li_2CO_3 の吸収のみが確認され，有機物や水分は脱離していることが分かった。交流インピーダンス測定から，各試料のイオン導電率を調べた。Figure 2 に結晶性ピークが見られた試料のイオン導電率の温度依存性を示す。最もイオン導電率が高かった試料は Li_3BO_3 であった。構造，組成と導電率の相関については講演にて報告する。

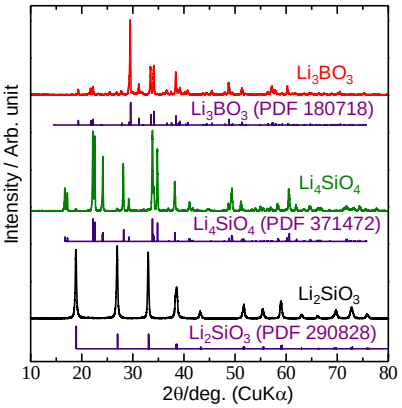


Figure 1. XRD patterns of crystalline Li_2SiO_3, Li_4SiO_4 and Li_3BO_3.

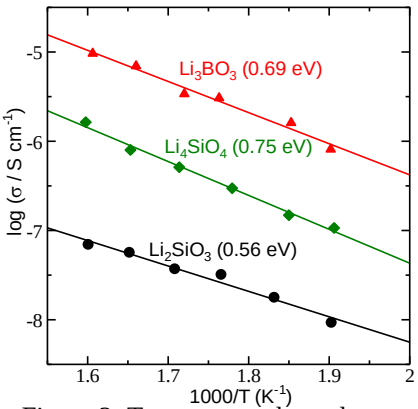


Figure 2. Temperature dependence of ionic conductivity of crystalline Li_2SiO_3, Li_4SiO_4 and Li_3BO_3.

1) S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita, T. Asaoka, *J. Power Sources* **238**, 53 (2013).
2) M. Tatsumisago, R. Takano, K. Tadanaga, A. Hayashi, *J. Power Sources* **270**, 603 (2014).

1K20

$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 型構造を持つ新規 Li-P-S 系 Li イオン導電体の合成と物性評価

○堀　智，鈴木耕太，平山雅章，菅野了次　（東工大院総理工）

Synthesis and electrochemical property of Li ion conductor with $Li_{10}GeP_2S_{12}$-type structure in the Li-P-S system

Satoshi Hori, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, and Ryoji Kanno (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

リチウム電池の大型化に向けて、安全性と信頼性を兼ね備えた全固体電池の実現が求められている。鍵を握るのは、高いリチウムイオン導電率と電気化学的安定性を持つ固体電解質の開発であり、近年、$Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS) が液体電解質なみの高い導電率を示すことが報告された[1]。LGPS を母構造とした電解質の探索とその物性の解明は、全固体電池の電解質としての応用だけでなく、イオン導電機構解明の観点からも重要である。本研究では、LGPS 構造における Ge を P 元素で置換した Li-P-S 系において、新たに LGPS 構造の化合物を合成し、その構造と物性を明らかにした。

２．実験

アルゴン雰囲気下で出発物質の Li_2S，P，P_2S_5 を組成式 $Li_{9+3x}P_3S_{12}$（= $Li_{3+x}PS_4$）に従って秤量、混合した。合成した組成を Fig. 1 の擬似三成分系相図上に示す。ペレット成型した原料混合物をカーボン被覆した石英管に真空封入した後に、773 – 1223 K で焼成して試料を得た。また、原料混合物をボールミルで粉砕混合するメカノケミカル反応後に、513 – 533K で熱処理して試料を得る合成法も適用した。粉末 X 線回折測定を用いて試料の同定を行い、放射光 X 線回折測定と中性子回折測定で得られたデータを Rietveld 法で解析して構造を決定した。熱力学的安定性は高温 X 線回折測定と示差熱分析（DTA）測定で評価した。イオン導電率を交流インピーダンス法で測定し、電気化学的安定性をサイクリックボルタンメトリー（CV）と定電流充放電試験で評価した。

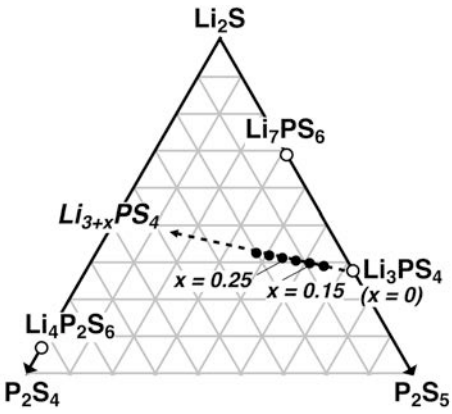


Fig. 1　Li_2S-P_2S_5-P_2S_4 pseudo-ternary phase diagram together with known compounds; Li_7PS_6, Li_3PS_4, and $Li_4P_2S_6$ (○), and the compositions investigated in the present study (●).

３．結果および考察

高温 773 – 1223 K で得られた物質は、構造が既知の化合物の混合物であった。一方、メカノケミカル法を併用して合成した試料は、$Li_{3+x}PS_4$ において x = 0.15 から 0.25 の組成で、LGPS と類似の X 線回折図形を示した。x = 0.20 ($Li_{3.2}PS_4$)の試料は、全ての回折ピークが LGPS と同じ空間群（正方晶、$P4_2/nmc$）で指数づけ可能であり、LGPS と同形であることが明らかになった。Fig.2 に構造解析の結果得られた $Li_{3.2}PS_4$ の結晶構造を示す。格子定数は LGPS よりも小さく、a = 8.6850 (4) Å，c = 12.44(2) Å であった。LGPS 結晶構造中の Ge^{4+}の一部が P^{4+}で置き換わり、$Li_{3.2}PS_4$ は PS_4^{3-}四面体と PS_4^{4-}四面体からなる三次元骨格を有している。高温 X 線回折測定では、室温から 543 K まで LGPS 型構造に由来する回折図形が観測されたが、573 から 673 K にかけて β-Li_3PS_4 型構造へ変化した。DTA 曲線では 573 から 673 K にかけて緩やかな発熱ピークが観測され、LGPS 型の $Li_{3.2}PS_4$ は 543 K 以下で熱力学的に準安定であることが示唆された。$Li_{3.2}PS_4$ のイオン導電率は 1.2 x 10^{-3} Scm^{-1}（室温）で、CV 測定より 0.1 – 5 V (*vs.* Li/Li^+) の電位範囲で酸化還元反応はなく、電気化学的にこの電位領域で安定であった。正極に $LiNbO_3$ でコートした $LiCoO_2$、負極に Li 金属、$Li_{3.2}PS_4$ を電解質に用いた全固体電池の放電容量は約 80 mAh g^{-1} を示し、LGPS 型構造の Li-P-S 系固体電解質が広い電位窓を持つことが明らかになった。

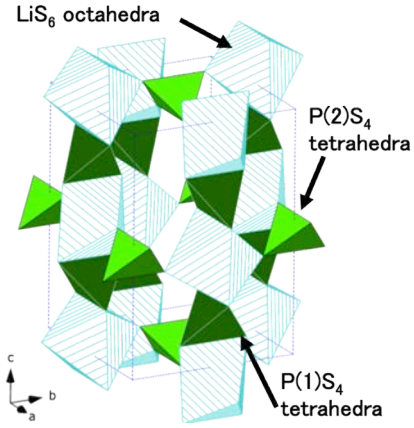


Fig. 2　The structure of $Li_{3.2}PS_4$.

(1) N. Kamaya *et al.*, *Nat. Mater.* **10**, 682 (2011).

謝辞：本研究は NEDO「Post-LiEAD」により、トヨタ自動車株式会社と共同で行われた。

1K21

高電位正極用固体電解質

○肥田勝春，渡辺　悟，岩田純一，山本　保（㈱富士通研究所）

Solid Electrolyte for High Potential Positive-electrode
Masaharu Hida, Satoru Watanabe, Jyun-ichi Iwata, and Tamotsu Yamamoto (Fujitsu Laboratories Ltd.)

１．目的

全固体薄膜二次電池のエネルギー密度を高くする手法の一つに正極の高電位化が挙げられる。しかし、固体電解質として唯一実用化されている LiPON は 5-6 V vs Li+/Li で分解すると報告されており(1)、高電位正極を使用する二次電池にとって充分なマージンがあるとは言えない。本研究では 6 V vs Li+/Li 以上で安定な固体電解質候補として、多くの高電位正極材料と同じリン酸化合物であるリン酸リチウムアルミニウム（$Li_9Al_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$）に着目し、その電気化学特性を評価するとともに二次電池を作製して充放電評価を行った。

２．実験

実験に用いた試料は、酸化膜付シリコン基板上に Ti、Pt よりなる下部電極を形成した基板を用い、次の手順で作製した。固体電解質薄膜は $Li_9Al_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ をターゲットとして 0.5 Pa の窒素およびアルゴン中、室温でスパッター成膜した。イオン伝導率評価試料は厚さ 200 nm、CV 評価試料は厚さ 1.2μm を用いた。上部電極は蒸着法を用いて Li を 2μm 成膜し、評価試料の面積は 0.25 cm^2 とした。作製した試料は電気化学的特性評価および組成分析を行った。またこれら固体電解質膜を用いた全固体薄膜二次電池も同様にスパッター法および蒸着法で作製し電池特性を評価した。作製した二次電池の正極には $LiFePO_4$(100 nm)、負極は Li を用いた。

３．結果および考察

図 1 に窒素中で成膜した固体電解質薄膜の CV 曲線を示す。図中の矢印は LiPON が分解すると報告された電位を示す。作製した固体電解質薄膜は LiPON の分解電位より高い 8V まで評価したが、還元側、酸化側とも固体電解質膜の分解に起因する酸化還元電流の増大は認められず安定であることがわかった。

図 2 はアルゴン中および窒素中で成膜した固体電解質薄膜の複素拡散のナイキストプロットを示す。円弧は固体電解質のイオン伝導率に対応する。窒素成膜によりイオン伝導率は 1.3×10^{-8} S/cm から 2.9×10^{-8} S/cm へ向上した。この向上は、固体電解質中の酸素が窒素と置換されたためと考えられる。

当日は、これら固体電解質を用いた全固体二次電池の評価結果も併せて報告する。

(1) I. M. Pefrushina, N. J. Bjerrum, R. W. Berg, and F. Cappein, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 532 (1997).

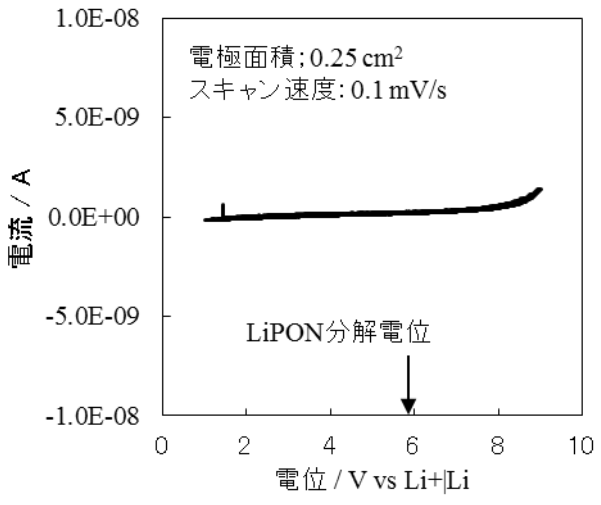


図1　N_2成膜固体電解質薄膜のCV曲線

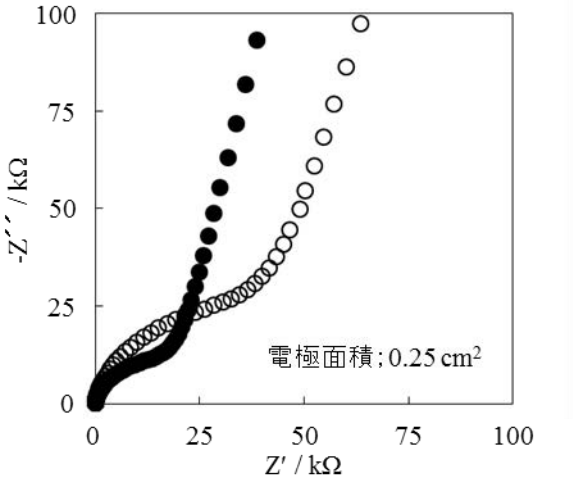


図2　各固体電解質薄膜のナイキストプロット.
(室温、1MHz-0.1Hz) ○:Ar成膜, ●:N_2成膜

1K22

多角バレルプラズマ表面改質法による高イオン伝導性 LiPON 微粒子の調製

○岩根弘晃[1]、西澤秀基[2]、井上光浩[2]、菊山英志[1]、田崎雄三[1]、本多祐二[3]、阿部孝之[2]
(株式会社豊島製作所[1]、富山大学[2]、ユーテック株式会社[3])

Preparation of LiPON particulate with high ion conductivity by the polygonal barrel-plasma treatment method

Hiroaki Iwane,[1]Hideki Nishizawa,[2]Mitsuhiro Inoue,[2]Hideshi Kikuyama,[1]Yuzo Tasaki,[1]Yuji Honda,[3]Takayuki Abe[2]
(Toshima Manufacturing Co.,[1]Toyama Univ.,[2]Youtech Co.[3])

１．目的

全固体リチウム二次電池は、有機電解液を使用した従来のリチウムイオン二次電池に比べ安全性に優れる。このうち、酸化物系電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池は有害ガス発生の懸念もないことから、多くの分野で注目されており、薄膜型システムに関しては微細デバイスへの適用を目指した研究開発が進んでいる[1]。一方、微粒子材料を用いた酸化物系バルク型全固体リチウムイオン二次電池は、薄膜型に比べ振動に強く、充放電容量も大きいことから、電気自動車等の移動媒体用駆動源としての利用が期待されている。しかし、バルク型に対応できる酸化物系電解質微粒子はほとんど報告がなされていない。そこで、本研究ではオキシ窒化リン酸リチウム(LiPON)[2] に注目し、我々が開発した「多角バレルプラズマ表面改質法[3]」用いて LiPON 微粒子の調製を検討した。

２．実験方法

試料は、多角バレルプラズマ表面改質装置を用いて、リン酸リチウム(Li_3PO_4)微粒子(平均粒径:77 nm(電気化学特性評価用)、29 μm(物性評価用)、豊島製作所)を N_2 プラズマで処理することにより調製した。処理条件は、N_2 ガス圧:13 Pa、高周波出力:100 W に設定し、処理中は試料を導入した 6 角バレルを振り子運動させた(角度±70°、速度 5 rpm)。得られた試料は断面 TEM 観察、及び XPS で物性を検討し、イオン伝導性はインピーダンス装置(測定周波数:5 Hz～1 MHz)を用いて評価した。

３．結果

Li_3PO_4 微粒子は 90 分間プラズマ処理すると白色から薄い茶褐色に変化し、その断面 TEM 像には微粒子表面にアモルファス構造の変質層が認められた。この変質層の素性を明らかにするために、XPS 測定を行った。その結果、処理試料のサーベイススペクトルにのみ 398.7 eV 付近にブロードな N1s ピークが認められた(図 1)。このピークは LiPON 骨格中の—N＝結合(分離ピーク①:397.7 eV)と—N＜結合(分離ピーク②:399.2 eV)に起因するピークに分離でき[2]、変質層が LiPON 層であることが明らかとなった。一方、図 2(I)は未処理、及び 90 分処理試料の cole-cole プロットを示す。いずれの試料も半円弧が認められた。しかし、処理試料の半円弧は未処理試料に比べ著しく小さく、これらの結果から、処理試料のイオン電導度(1.0×10^{-5} S cm^{-1})は未処理試料(1.0×10^{-7} S cm^{-1})より 2 桁大きいことがわかった。なお、処理試料のイオン伝導度は 90 分の処理時間で最大となり(図 2(II))、その値は LiPON 薄膜の文献値(1.7×10^{-6} S cm^{-1})[2]の約 10 倍であった。以上により、多角バレルプラズマ表面改質法が高イオン伝導性 LiPON 微粒子の調製法として極めて有用であると言える。

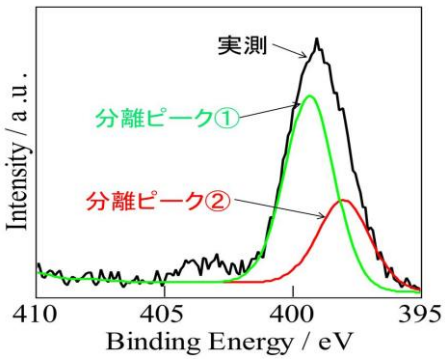


図１処理試料(90 分)の N1s スペクトル

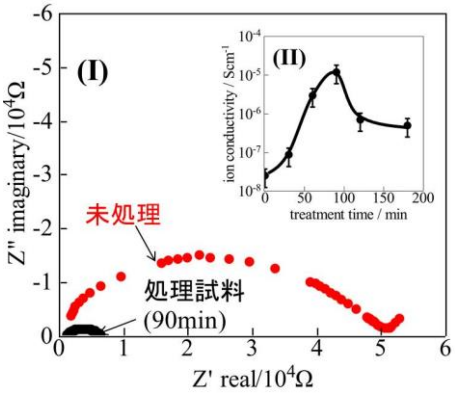


図２ (I)未処理、及び処理試料の cole-cole プロット. (II)処理時間に対するイオン伝導度の変化

【参考文献】[1] B. Fleutot, B. Pecquenard, F. Le, Cras, B. Delis, H. Martinez, L. Dupont, D. Guy-Bouyssou, *J. Power Sources* **196** (2011) 10289. [2] Y. Kim, H.N.G. Wadley, *J. Power Sources* **196** (2011) 1371. [3] K. Matsubara, M. Danno, M. Inoue, Y. Honda, N. Yoshida, T. Abe, *Phys. Chem. Chem. Phys*. **15** (2013) 5097. **206** (2012) 72.

1K23

Li_2S-P_2S_5 系固体電解質/正極活物質界面の微小電極を用いた電気化学インピーダンス法による解析

○七原広之，惟高直人，樋口栄次，知久昌信，井上博史（阪府大）

Electrochemical Impedance Analysis of Li_2S-P_2S_5 Solid Electrolyte/Positive Electrode Active Material Interface with Microelectrodes

Hiroyuki Nanahara, Naoto Koretaka, Eiji Higuchi, Masanobu Chiku, and Hiroshi Inoue (Osaka Pref. Univ.)

１．目的

リチウムイオン二次電池(LIB)は、高容量、高出力密度また高いサイクル特性など優れた性質を示す一方で電解液に有機溶媒を用いていることから発火の危険性があり安全性の向上を難しくしている。無機固体電解質を用いた全固体型 LIB は、可燃性の有機溶媒を用いないため高い安全性を示すことから次世代の二次電池として注目されている。本研究室ではこれまで微小リチウム金属電極と固体電解質界面の電気化学的な Li 溶解析出反応について電位ステップ法や微小分極法を用いて分析を行ってきた [1]。

また、コバルト酸リチウムなどの正極材料と固体電解質界面では電極反応の抵抗が大きいことが知られており、全固体型 LIB の性能向上を妨げている。本研究では、簡便な正極－固体電解質界面分析法の開発を目的として、LIB 用正極材料の微小電極を用いて結着材や導電助剤を用いずに作製した全固体型 LIB の電極反応の抵抗を電気化学インピーダンス分光法を用いて行った。

２．実験

Ar 雰囲気中で Li_2S 粉末と P_2S_5 粉末をモル比 75：25 でメカニカルミリングすることで $75Li_2S$-$25P_2S_5$ 固体電解質を作製した [2]。直径 50μm の Ni 微小電極上へ正極材料粉末（$LiCoO_2$）を圧着することで $LiCoO_2$ 微小電極を作製し、作用極として用いた。電解質に Li_2S-P_2S_5 固体電解質、対極兼参照極に直径 8 mm の Li 箔を用いて 2 極式セルを作製した。このセルを用いて CV 測定を行い、4.2V での電流値を用いて 1 サイクル充放電試験を行った。続いて、50%の充電率(SOC)まで充電したセルに対して、-5~25 ℃ の範囲で電気化学インピーダンス測定を行った。得られた Nyquist プロットから電極反応の抵抗を算出し、Arrhenius 式に適用して電荷移動の活性化エネルギー(E_a)を求めた。

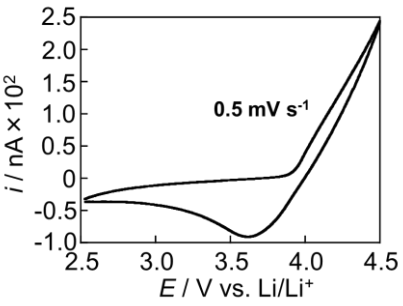


Fig.1 Cyclic voltammogram

３．結果および考察

CV 測定の結果から、本研究で作製した $LiCoO_2$ 微小電極は、固体電解質上で酸化還元応答を示すことが分かった(Fig. 1)。この CV から 4.2V での電流値(80 nA)を用いて充放電試験を行い、SOC=50%でインピーダンス測定を行った。$LiCoO_2$ 微小電極では酸化還元電流が非常に小さいため、振幅 5 mV の交流ではインピーダンス測定が困難であった。しかし、振幅 50 mV の交流を用いて 50 回以上の積算を行うことで Fig. 2 に示す Nyquist プロットが得られた。ここから電極反応の抵抗をフィッティングにより求め、各温度の抵抗を用いて作成した Arrhenius プロット(Fig. 3)から E_a を求めたところ、55.6 kJ mol^{-1} であった。この値は、$LiCoO_2$ を用いたバルク型の二次電池と同等の値であった。以上の結果より、微小電極を用いたインピーダンス測定法は、電極/固体電解質界面の簡便な分析法として期待できると考えられる。

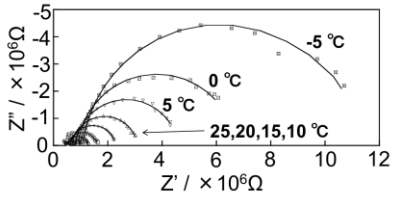


Fig.2 Nyquist plots.

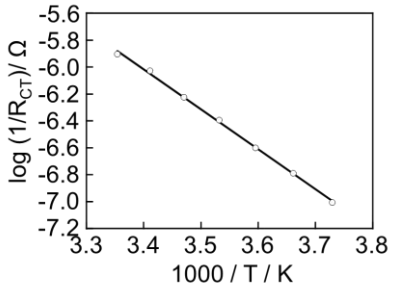


Fig.3 Arrhenius plot.

参考文献

1) M. Chiku et al., *Electrochemistry*, **80**, 740 (2012)
2) A. Hayashi et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 477 (2001)

1K24

黒鉛系電極/硫化物系ガラス電解質界面におけるリチウムイオン移動

○福塚友和[1,3]，黄 美琦[1]，宮崎晃平[1]，林 晃敏[2,3]，辰巳砂昌弘[2,3]，安部武志[1]
（京大院工[1]，阪府大院工[2]，ALCA-SPRING[3]）

Interfacial Lithium-ion Transfer between Graphite Electrode and Sulfide-based Glass Solid Electrolyte
Tomokazu Fukutsuka,[1,2] Meiqi Huang,[1] Kohei Miyazaki,[1] Akitoshi Hayashi,[2,3] Masahiro Tatsumisago,[2,3] and Takeshi Abe[1] (Kyoto Univ.,[1] Osaka Pref. Univ.,[2] and ALCA-SPRING)

１．目的

無機固体電解質を用いたリチウム二次電池は現行のリチウムイオン電池と比べて、可燃性の有機電解液を用いていないため、高い安全性が期待される。無機固体電解質のなかでも、硫化物系固体電解質は高いリチウムイオン導電率と高い電気化学的安定性から広く注目されている[1]。Li_2P-P_2S_5系、LGPS 系硫化物固体電解質を用いた研究がさかんに行われているが、その多くは電解質自身あるいは正極に関するものであり、負極の研究はそれほど行われていない。負極材料として、黒鉛が検討されているが、その基礎的研究もほとんどなされていない[2,3]。また、黒鉛/硫化物固体電解質界面における反応は正極界面と同様に重要であるが、その詳細は不明である。そこで、本研究では黒鉛系モデル電極と硫化物系ガラス電解質を用いたモデル界面を構築し、界面でのリチウムイオン移動を基礎的に調べた。

２．実験

黒鉛のモデル電極として膨張黒鉛から作られる GrafTech 社の GRAFOIL®（厚さ 76 μm）を用いた。Fig. 1 に GRAFOIL®の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示す。図から数十μm 程度のシート状の黒鉛層が重なり合った材料であることが分かる。硫化物系ガラス電解質としては化学的安定性の高い $75Li_2P$-$25P_2S_5$ ガラス電解質を用いた。本実験ではリチウム金属基準で GRAFOIL®の電位を制御するため、$75Li_2P$-$25P_2S_5$ ガラス電解質ペレット/1 mol dm^{-3} $LiClO_4$-炭酸プロピレン（PC）溶液の積層電解質を用い、GRAFOIL®を作用極として $75Li_2P$-$25P_2S_5$ ガラス電解質ペレットと接合し、対極と参照極であるリチウム金属を $LiClO_4$-PC 中に設置した三電極式セルを構築した。電気化学測定はサイクリックボルタンメトリー測定および交流インピーダンス測定を行った。

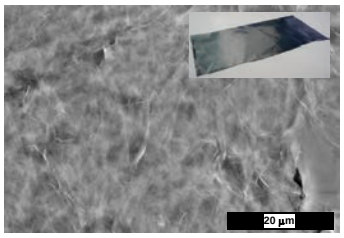


Fig. 1 Typical SEM image and picture of GRAFOIL®.

３．結果および考察

GRAFOIL®が硫化物系ガラス電解質で動作するかを調べるために、Li-In 合金を負極としたペレット型の全固体電池を作成した。その結果、可逆容量は低いものの黒鉛と同様な形状の充放電曲線が得られた。すなわち、GRAFOIL®が黒鉛系のモデル材料として硫化物系ガラス電解質に対して機能することが分かった。Fig. 2 に積層電解質で得られたサイクリックボルタモグラムを示す。0 - 0.5 V (vs. Li/Li^+) に明確な酸化還元電流が見られた。PC 系電解液を用いているため、電解液がペレットにしみ込み GRAFOIL®と直接接触した場合は、黒鉛層の剥離のみが生じ、リチウムイオンの挿入脱離反応は進行しない。したがって、この酸化還元電流は GRAFOIL®/硫化物系ガラス電解質界面でのリチウムイオン移動によるものであり、モデル界面が構築できたことが分かった。交流インピーダンス測定の結果および界面リチウムイオン移動の活性化エネルギーについては当日発表する。

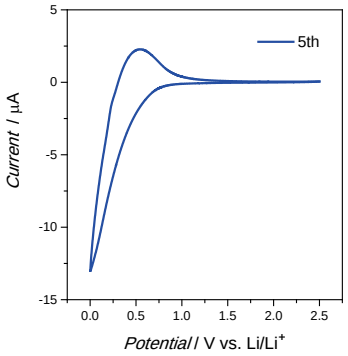


Fig. 2 Cyclic voltammogram at the 5th cycle for GRAFOIL®.

謝辞

本研究は JST ALCA-SPRING の一環として行われたものであり、関係各位に感謝いたします。

(1) T. Minami et al., *Solid State Ionics* **177**, 26 (2006).
(2) K. Takada et al., *J. Electrochem. Soc.* **150**, A274 (2003).
(3) Y. Seino et al, *Solid State Ionics* **176**, 2389 (2005).

1K25

硫化物固体電解質/Li 金属負極界面の作製と評価

○加藤敦隆，林　晃敏，辰巳砂昌弘（大阪府立大）

Formation and evaluation of interfaces between sulfide solid electrolyte and Li metal negative electrode

Atsutaka Kato, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago (Osaka Prefecture Univ.)

１．目的

無機固体電解質を利用した電池の全固体化は、電池の安全性を高めることができるため、リチウム金属負極の利用が期待できる。リチウム金属負極と固体電解質の界面は、全固体電池の性能に深く関わる部分であり、これまでに、酸化物固体電解質の LiPON (lithium phosphorous oxynitride glass)と集電体 Cu との間に Pt 薄膜を挿入することで、リチウム溶解/析出反応が向上することが報告されている [1]。本研究室では、リチウム金属と硫化物固体電解質の間に、In 薄膜層を挿入することによって作製した全固体 $Li/Li_4Ti_5O_{12}$ セルが良好な充放電特性を示すことを報告している [2]。本研究では、リチウム金属負極の利用率向上にむけた課題抽出を目的として、硫化物固体電解質成型体とリチウム金属電極の間に In や Au の蒸着膜を挟んだ全固体型対称セルを構築し、リチウム溶解/析出前後における界面の評価を行った。また、Li 金属と固体電解質の界面に液体電解質を介在させた効果についても検討した。

２．実験

メカニカルミリング法で作製した Li_3PS_4 ガラス電解質粉末を成型し、セパレータ層に用いた。その上から両面に In や Au を蒸着し、さらにその上から Li 金属箔もしくは Li 蒸着膜を密着させることによって対称セルを構築した。作製した対称セルに対して定電流サイクル試験を行い、リチウム溶解/析出前後における界面の評価を交流インピーダンス測定や SEM 観察を用いて行った。

３．結果および考察

リチウム金属と固体電解質の界面に挿入する蒸着膜の評価については、電流密度0.064 mA cm^{-2}で行い、対称セルに対して一方の極を基準に負の電位で試験をはじめ、分極が-0.05 Vに達したところで一度試験を止め、はじめに溶解/析出させた量と同量のLi金属を逆方向に溶解/析出させた。Li蒸着膜のみで作製した対称セルに対してこの定電流サイクル試験を行ったところ、初期サイクルではリチウム金属を溶解/析出させることができ、その利用率は約40 %であった。しかし、その後は大幅に利用率が減少していき、5サイクル後には約3%にまで減少した。また、リチウム金属と固体電解質の間にAu蒸着膜を挿入した対称セルについて、同様の定電流サイクル試験を行った。結果をFig. 1に示す。このとき、Auを挿入したセルは初期サイクルが利用率約35 %で、5サイクル後も約25 %を維持したことから、リチウム溶解/析出特性の向上が見られた。Auの挿入に伴い、セル抵抗の減少が見られ、溶解/析出後のリチウム金属と固体電解質の界面観察の結果から、Auを挿入した界面では、挿入していない場合と比較して、リチウム金属の析出形態がより均一となっていることが示唆された。Li金属と固体電解質の間に液体電解質を添加した場合の電気化学特性については、当日報告する。

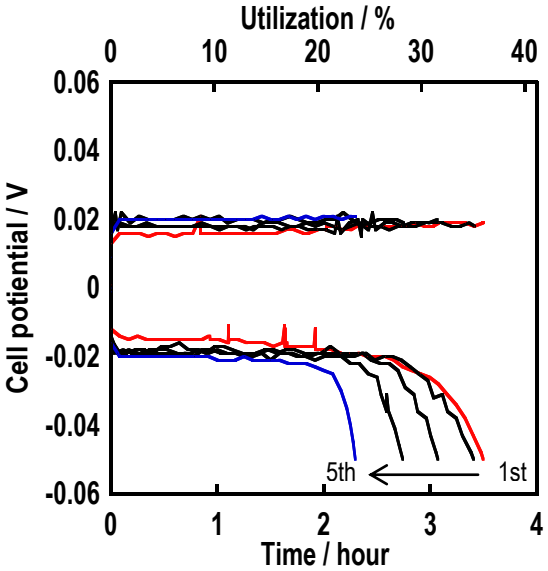


Fig. 1 Galvanostatic cycling tests of all-solid-state Li symmetrical cells with Au thin

４．謝辞

本研究はJST ALCA-SPRINGの一環として行われたものであり、関係各位に感謝致します。

５．参照文献

(1) K. Okita, K. Ikeda, H. Sano, Y. Iriyama, and H. Sakaebe, *J. Power Sources*, **196** (2011) 2135.
(2) M. Nagao, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Electrochemistry*, **80** (2012) 734.

1K26

セラミックスプロセスによる $LiCoO_2$ と酸化物系固体電解質界面の形成

○梅川侑士[1]，片田直人[1]，荒地良典[1]，Taeri Kwon[2]，渡辺賢[2]，高田和典[2]（[1]関西大，[2]物質･材料研究機構）

Investigation on the interface of $LiCoO_2$ with oxide-based solid electrolyte prepared by ceramics process

Yuushi Umekawa[1], Naoto Katada[1], Yoshinori Arachi[1], Taeri Kwon[2], Ken Watanabe[2], Kazunori Takada[2]
([1]Kansai Univ., [2]National Institute for Materials Science)

１．目的

酸化物系固体電解質を用いた全固体 Li 二次電池は，安全性等の観点から次世代二次電池として期待されている．この電池は真空蒸着法による nm 単位の電極からなる薄膜型では作動するのに対し，活物質を μm 単位に厚膜化したバルク型には多くの課題があり，低いエネルギー密度に留まっている．その最大の要因として固体電解質と電極間の大きな界面抵抗が挙げられる．しかしながら，最近，蒸着法とは異なる固相や液相法によって作製されたバルク型全固体電池の作動が報告され注目されている[1, 2]．我々は，セラミックスプロセスであるスクリーン印刷やスピンコートによって酸化物系固体電解質 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO) や $La_{0.57}Li_{0.29}TiO_3$(LLTO)上への正極材料 $LiCoO_2$ の製膜を試みている．本発表では，種々の製膜，熱処理条件による正極と固体電解質間界面形成について検討したところ，充放電反応を示す全固体二次電池の作製プロセスを見出したので，ここに報告する．

２．実験

固体電解質 LLZO および LLTO 上にスクリーン印刷法やスピンコート法および両者の組み合わせにより，正極活物質である $LiCoO_2$ を製膜した．前者の方法では，$LiCoO_2$ 粉末を含むスラリーを作製し，印刷機によって印刷後，乾燥，熱処理を行った．その際，印刷前のスラリー成分，印刷後の加熱温度(～1073 K)，加圧(～380 MPa)，加熱時間(～12 h)を変化させた．後者の方法では，Li, Co 水溶液とポリビニルピロリドン(PVP)を溶解させた水溶液を混合することによってコート液を作成した．その後，スピンコーター(回転速度:3000～7500 rpm，回転時間:～60 sec)にてスピンコートを行った．種々の条件によって得られた $LiCoO_2$ と固体電解質の界面抵抗を交流インピーダンス測定(周波数 1.0 MHz～0.1 Hz，印加電圧 10 mV)によって評価した．その際，金蒸着した Au/$LiCoO_2$/LLZ/Au セルを用いた．全固体二次電池の評価には，負極側に硫化物系固体電解質を挟み，負極 In-Li からなる全固体セルについて行った．電圧 2.0～3.6 V，電流 1/100 C レート，温度 323 K にて定電流充放電試験を行った．

３．結果および考察

スピンコートとスクリーン印刷によって正極を固体電解質上に種々の条件で作製した．すべての試料は Co_3O_4 のような不純物相はなく，$LiCoO_2$ 単一相の生成を確認した．また，条件によって異なるもののおよそ数μm 程度(最大 7 μm)の電極層が SEM より観察された．次に，交流インピーダンス測定によって低い界面抵抗を示した $LiCoO_2$ 電極を用いて全固体評価セルを作製し，定電流充放電試験を行った．初回の充電･放電容量はそれぞれ 24，14 $mAhg^{-1}$ であった．この容量は低い活物質の利用によるものと考えた．そこで，先の充放電容量をスピンコート法で形成したと考えられる部分の $LiCoO_2$ あたりに換算したところ，その利用率は約 75 %に相当した．スクリーン印刷による $LiCoO_2$ が活物質として機能していないと推察した．

そこで，スピンコート法のみで $LiCoO_2$ 電極を製膜し，全固体二次電池の評価を行った(Fig. 1)．大幅な容量増加とともに典型的な $LiCoO_2$ の充放電曲線が得られた．また，初回サイクルのみ大きな不可逆容量を示した．以上より，全固体二次電池として作動するセル作製には，活物質粒子を高温･高圧下にて電解質と接合するよりも，溶液プロセスによる固体電解質上での電極形成が有効であることが明らかになった．

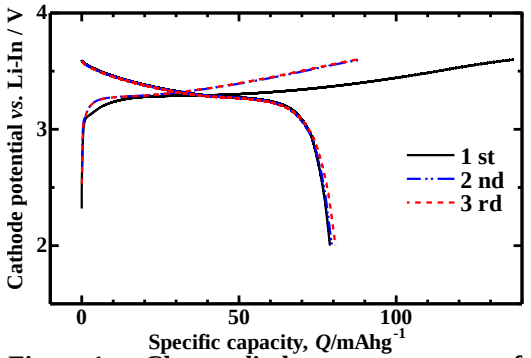


Fig. 1 Charge-discharge curves of $LiCoO_2$/LLTO/70Li_2S-30P_2S_5/In-Li cell prepared by spin coating measured at 323 K.

参考文献

(1) M. Tatsumisago *et al.*, *J. Power Sources*, **270**, (2014) 603-607.
(2) K. Taeri *et al.*, *J. Power Sources*, **274**, (2015) 417-423.

謝辞

本研究は，JST-ALCA SPRING の援助を得て実施されたものであり，関係各位に深く感謝いたします．

1K27

5 V 級正極/LiPON の界面抵抗に及ぼす $BaTiO_3$ 粒子の分散効果 2

○金子正和 [1]，　石井陽祐 [2]，　William C. West[1]，本山宗主 [1]，入山恭寿 [1]（名大院工 [1]，名工大院工 [2]）

The Effect of $BaTiO_3$ Particle Coverage Density on Interfacial Resistance for 5V-class Cathode and LiPON 2

Masakazu Kaneko[1], Yosuke Ishii[2], William C. West[1], Munekazu Motoyama[1], and Yasutoshi Iriyama[1]
(Nagoya Univ.[1], Nagoya Inst. Tech.[2]).

１．目的

酸化側の電位窓が広い無機固体電解質がいくつか知られており、これらを用いると 5 V 級の全固体電池を構築できる可能性がある。電池の作動電圧の向上は、電池のエネルギー密度の向上に有用である。我々は 5 V 級正極の一つである $LiCr_{0.05}Ni_{0.45}Mn_{1.485}O_4$ (LNM)の薄膜電極を用いて Li/LiPON/LNM の全固体薄膜電池を作製し、LNM/LiPON 界面に強誘電体である $BaTiO_3$ (BTO)粒子を分散させることで界面抵抗を低減できる現象を見いだした [1)]。これは、BTO の自発分極の影響により LNM/LiPON 界面近傍の Li^+の欠乏(空間電荷層)が抑制されるためだと考えられる。この考えを検証するため、本発表では BTO 粒子の分散状態を定量的に評価し、BTO 粒子の分散及びキュリー点近傍の BTO 粒子の誘電性の変化が薄膜電池の電気化学的挙動に与える影響について調べた結果を報告する。

２．実験

鏡面研磨された石英基板上にスパッタリング法を用いて Ti/Pt 膜を作製し、その上にパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて LNM 薄膜(膜厚: 40 nm)を作製した。この LNM 薄膜上に静電噴霧法を用いて BTO 粒子(平均粒径: 100 nm)を分散させた後、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて LiPON を成膜した。LiPON 膜上に真空蒸着法を用いて Li 膜を成膜し、Li/LiPON/(BTO)/LNM の全固体薄膜電池を作製した。LNM 表面における BTO 粒子の被覆率は、静電噴霧後に試料を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察し、画像を解析することで算出した。また、サイクリックボルタンメトリー(CV)法、電気化学交流インピーダンス(EIS)法を用いて薄膜電池の電気化学特性を調べた。

３．結果および考察

Fig. 1 に異なる BTO 被覆率の薄膜電池の CV を示す。BTO のない薄膜電池では 5 V 領域の電流ピークが大きく電位掃引方向にシフトした。一方、BTO を分散させるとピーク電位差が減少した。EIS 測定の結果、BTO を分散させると 4.7V での界面抵抗率（R）が減少することがわかった。Fig. 2 に、BTO 被覆率が 60%の薄膜電池の R の温度依存性を示す。アレニウスプロットにおいて、66ºC から 104ºC の温度域では直線的に変化した。一方、114 ºC で界面抵抗がさらに低減し、直線からはずれる傾向が認められた。BTO の誘電率はキュリー点である 120ºC 付近で一桁近く増加する [2)]。Fig. 2 に示される 114 ºC での界面抵抗率の減少は、キュリー点近傍での BTO の誘電率の増大により LiPON/LNM 界面近傍の Li^+欠乏がさらに抑制されたためだと考えられる。

参考文献

(1) C. Yada *et al*., *Adv. Ener. Mater*., **4**, 1301416 (2014).　(2) V. Tura *et al*., *Europhys. Lett.*, **50**, 810 (2000).

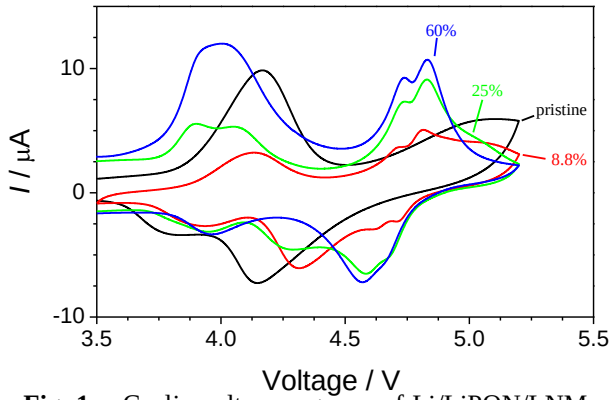


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Li/LiPON/LNM batteries with and without BTO dispersion at the LiPON/LNM interface.

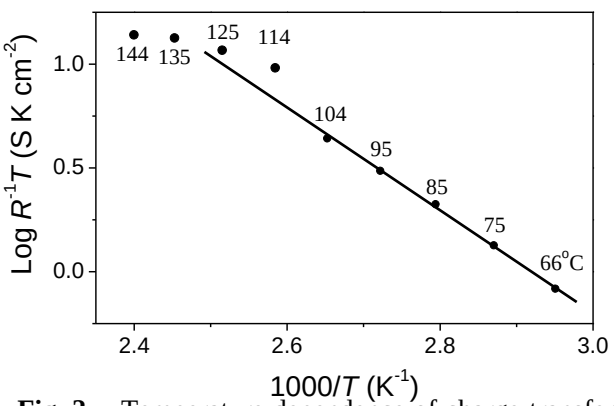


Fig. 2. Temperature dependence of charge-transfer resistance at LiPON/LNM interface, where BTO coverage ratio in area is 60%

1K28

Operando X-ray Absorption Spectroscopic Measurements of $LiCoO_2$ Cathode on a Solid State Lithium Ion Conductor

Fang Wang[1], Keita Funayama[1], Takashi Nakamura[1], Yusuke Tamenori[2], Naoaki Kuwata[1], Junichi Kawamura[1] and Koji Amezawa[1] ([1]Tohoku Univ., [2]JASRI)

1. Introduction

All solid state lithium batteries have been investigated extensively because of their high energy density and safety in principle [1]. However, all solid state lithium batteries tend to show poor charge-discharge properties that result mainly from the large resistance at the hetero-interface between the electrode and the solid electrolyte. In order to solve this problem, we should understand chemical/physical states of the interface in all solid state lithium-ion batteries under operation, which can only be characterized through *operando* experiments. In this work we performed *operando* soft X-ray absorption spectroscopic (SXAS) measurements to study the chemical states of the electrode in all solid state lithium batteries. $Li_{1-x}CoO_2$ was chosen as a model cathode material. Taking advantages of the *operando* observation, we found SXAS can show effective spectral changes with respect to the state of charge (SOC).

2. Experimental

A three-electrode cell was constructed with a sintered compact of $Li_{0.33}La_{0.55}TiO_3$ (LLT) as a solid electrolyte, and thin films of $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ and $LiFePO_4$ as a working, a counter and a reference electrodes, respectively. Thin films were deposited on LLT by PLD using an ArF excimer laser (Coherent COMPexPro 205). Soft-Xay absorption spectroscopic (SXAS) measurements were performed at the beamline of BL27SU in SPring-8, JASRI, Japan. SXAS measurements at Co *L*-edge (770-805 eV) and O-*K* edge (524-555 eV) were performed for $Li_{1-x}CoO_2$ under charging/discharging with the fluorescence mode. The charge/discharge was carried out with a constant current corresponding to a rate of C/20.

3. Results and discussion

Figs. 1(a) and (b) show the Co *L*-edge and the O *K*-edge X-ray absorption spectra of the $Li_{1-x}CoO_2$ cathode on the LLT electrolyte. The spectra were taken during the charging from x=0 to 0.55. The observed Co *L*-edge SXAS was very similar to those of the bulk $Li_{1-x}CoO_2$, which were reported earlier by *ex-situ* measurements [2]. The Co *L*-edge SXAS peaks shifted as marked arrows while the delithiation state went deeper. The O *K*-edge SXAS showed more effectively changes with the Li-ion content variation, demonstrating electron holes are introduced into O 2*p* rather than Co 3*d* during the charging reaction of $Li_{1-x}CoO_2$. The sensitive changes in the O *K*-edge SXAS can be an effective probe to detect the reactions and the SOC in the $Li_{1-x}CoO_2$ electrode.

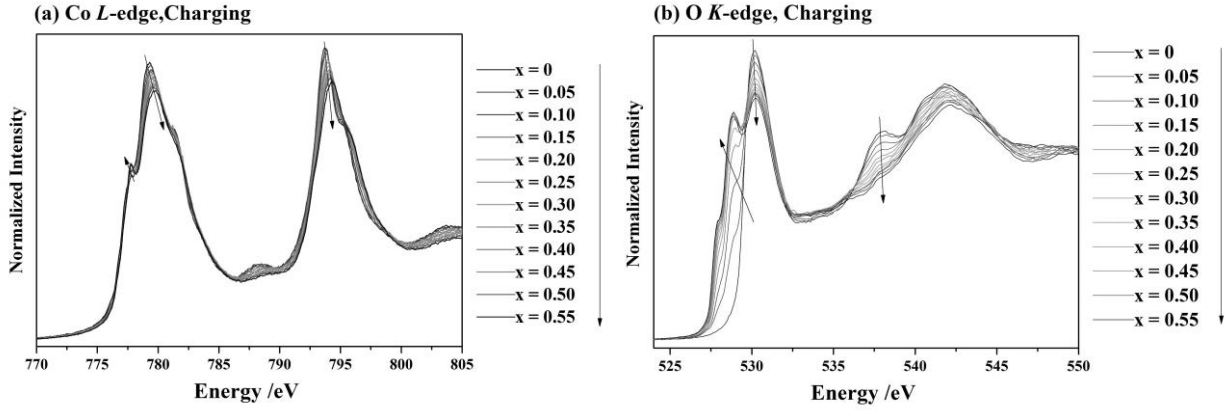


Fig.1 (a) Co *L*−edge and (b) O *K*-edge X-ray absorption spectra of $Li_{1-x}CoO_2$ with respect to the charging state.

Acknowledgements: This work was supported by Next-Generation Rechargeable Battery in Special Priority Research Areas of the Advanced Low Carbon Technology Research and Development Program (ALCA), JST, Japan.

References:

[1] K. Takada, *Acta Materialia*, **61,** 759 (2013)
[2] L. A. Montoro *et al*., *J. M. Chem. Phys. Lett.* **309**, 14(1999)

1K29

Preparation of Li_2S–P_2S_5 Solid Electrolytes Using Ethyl Propionate as Synthetic Medium

○Nguyen Huu Huy Phuc, Mitsuhiro Totani, Kei Morikawa, Hiroyuki Muto, Atsunori Matsuda
(Toyohashi Univ. of Tech.)

1. Introduction:

The sulfide electrolytes are being prepared in laboratory scale by the conventional planetary ball-milling method or solid state reaction of Li_2S and P_2S_5. The synthesized electrolytes exhibit excellent Li^+ ion conductivity; however, the usage of this method for industrial scale production faces many difficulties, including high energy consumption. Recently, the synthetic of sulfide electrolytes in organic solvent media is getting attraction from researchers [1-3]. In this study, we found that the reaction of Li_2S and P_2S_5 can be mediated by ethyl propionate (EP) at room temperature to form a precursor of sulfide electrolyte. Upon heating overnight at 110°C in vacuum, the precursor was decomposed to form amorphous Li_3PS_4.

2. Experimental:

Lithium sulfide (Li_2S, Mitsuwa), phosphor pentasulfide (P_2S_5, Sigma) with molar ratio of 3:1 (1g in total) was mixed with 20ml of EP (Sigma) and about 100 zirconia balls (4mm, about 21.6g) in a 45-ml-centrifuge tube and shaken for 1 day at 1500rpm in an Argon – filled glove box. After removal of the balls, the prepared suspension was then centrifuged at 10000rpm for 5min and decanted. The residual was then dried at room temperature and 110-150°C in low pressure medium. The prepared samples were characterized by Raman spectroscopy (NRS-3100, JASCO), powder X-ray diffraction (ULTIMA IV, Rigaku) and Impedance Spectroscopy (SI 1260, Solatron). The samples were sealed in special holder in the glove box prior to taking out for characterization.

3. Results and discussion:

Fig.1 shows the Raman spectra of the raw materials and dried samples. All the samples have the sharp peaks located at 418 cm^{-1} which is the main feature of PS_4^{3-} ion and none of peaks of the raw materials. Upon drying at 110°C, the peaks indicating CH_3 vibration disappeared which meant that EP was completely removed from the precursor and the sample thus obtained had essentially the same feature of the sulfide electrolyte prepared by planetary ball –milling method (BM).

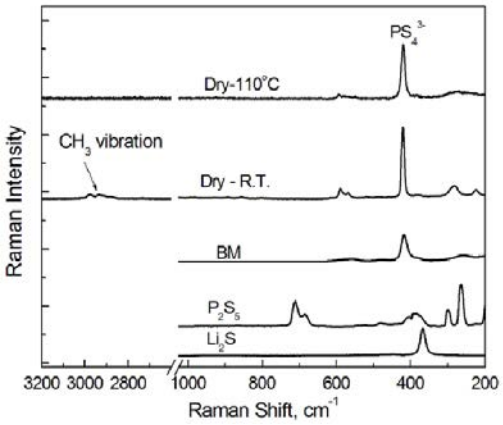


Fig.1: Raman spectra of samples dried at different temperatures and reference materials

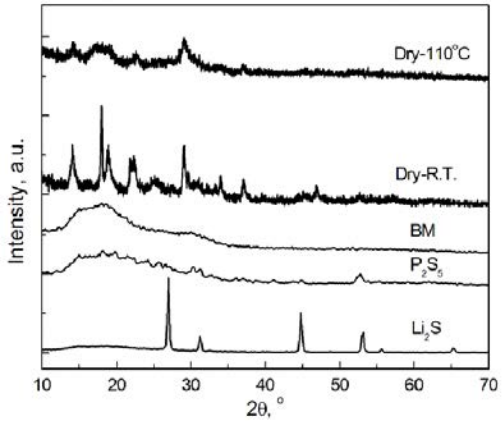


Fig.2: XRD patterns of samples dried at different temperatures and reference materials

Fig.2 shows the X-ray diffraction patterns of the samples dried at different temperatures and reference materials. XRD pattern of the sample dried at room temperature (precursor) showed none of the peaks of the starting materials. After heating at 110°C for EP removal, the powder obtained had nearly featureless in XRD pattern which indicated the nearly amorphous structure. This sample exhibited high Li ion conductivity of 1.6×10^{-4} $S.cm^{-1}$ at room temperature.

Acknowledgement: This study was supported by the Japan Science and Technology Agency, the Advanced Low Carbon Technology (JST-ALCA) (Special Priority Research Areas, All-solid-state battery team).

References

[1] S. Ito, M. Nakakita, Y. Aihara, T. Uehara, N. Machida, *J Power Sources* **271,** 342 (2014).
[2] Z. Liu, W. Fu, E.A. Payzant, X. Yu, Z. Wu, N.J. Dudney, J. Kiggans, K. Hong, A.J. Rondinone, C. Liang, *J Am Chem Soc* **135,** 975 (2013).
[3] S. Teragawa, K. Aso, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J Power Sources* **248,** 939 (2014) .

1K30

エタノール溶媒を用いた $LiCoO_2$ 正極への Li_6PS_5Br 電解質コーティングと全固体電池への応用

○由淵　想，林　晃敏，辰巳砂昌弘（大阪府立大）

Coating of Li_6PS_5Br electrolyte on $LiCoO_2$ positive electrode using ethanol solvent and application to all-solid-state batteries

So Yubuchi, Akitoshi Hayashi and Masahiro Tatsumisago (Osaka Prefecture Univ.)

１．目的

高い安全性・信頼性を有する全固体電池の高エネルギー密度化に向け、硫化物系固体電解質の研究が盛んに行われている。中でもアルジロダイト型結晶は室温で高いリチウムイオン伝導度を示すことが報告されている [1]。また、全固体電池の性能を向上させるためには、高い導電率を示す固体電解質の開発に加え、広い接触面積を有する電極 - 電解質界面の構築が求められている。我々はこれまでに、液相状態を経由した作製法に着目し、*N*-メチルホルムアミドやエタノールを溶媒として用いることで、Li_2S-P_2S_5 系固体電解質やアルジロダイト型固体電解質 Li_6PS_5Cl を溶解・再析出できることを報告してきた [2,3]。また、作製した溶液を用いて $LiCoO_2$ 正極粒子上に固体電解質層を形成し、広い接触面積を有する電極 - 電解質界面が構築できることも見出している。その複合体を用いた全固体電池は、未修飾の $LiCoO_2$ 正極を用いた電池と比較して、高い可逆容量を示すことも報告してきた [3,4]。

本研究では、より高いリチウムイオン伝導度を示す Li_6PS_5Br 電解質の溶解・再析出に注目し、その作製条件について検討を行った。また、得られた溶液を用いて固体電解質でコーティングした $LiCoO_2$ 粒子を作製し、その粒子のみを用いた全固体電池を作製した。

２．実験

メカノケミカル法を用いて作製した Li_6PS_5Br 結晶を脱水エタノールに溶解させ、均質な溶液を得た。この溶液からエタノール溶媒を減圧留去し、150 ºC で熱処理を行うことで粉末を得た。得られた粉末に対して XRD および Raman 分光測定を行い、構造解析を行った。また、交流インピーダンス測定を行うことで、リチウムイオン伝導度を評価した。溶液を用いて Li_6PS_5Br 電解質を $LiCoO_2$ 活物質粒子上にコーティングし、その粒子のみを正極に用いた全固体電池を作製して、定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

エタノール溶媒に Li_6PS_5Br 結晶を溶解させることで、均質な溶液を作製することができた。XRD 測定と Raman 分光分析の結果から、溶媒留去後に得られた粉末は主に Li_6PS_5Br 結晶であり、一部 LiBr 結晶を含むことが分かった。150 ºC での熱処理後に得られた Li_6PS_5Br の粉末成型体の室温導電率は 1.9×10^{-4} S cm^{-1} であり、その活性化エネルギーは 32 kJ mol^{-1} であった。また、FE-SEM 観察の結果から、$LiCoO_2$ 粒子上に Li_6PS_5Br がコーティングできていることが分かった。Fig. 1 に、Li_6PS_5Br をコーティングした $LiCoO_2$ 粒子のみを正極に用いた全固体電池の初期充放電曲線を示す。作製した全固体電池は可逆に充放電可能であり、その初期放電容量は約 70 mAh g^{-1} であった。

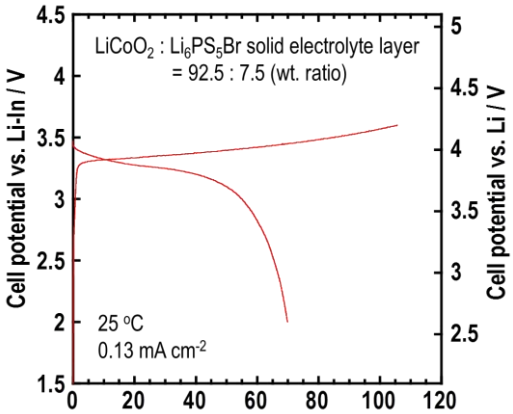


Fig. 1 The initial charge-discharge curves of an all-solid-state cell In/Li_6PS_5Br-coated $LiCoO_2$.

謝辞

本研究は JST ALCA-SPRING の一環として行われたものであり、関係各位に感謝致します。

参考文献

(1) S. Boulineau *et al.*, *Solid State Ionics*, **221**, 1 (2012) .
(2) S. Teragawa *et al.*, *J. Power Sources*, **248**, 939 (2014).
(3) 由淵ら，第 57 回電気化学会秋季大会要旨集 (2014) p. 275.
(4) S. Teragawa *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 5095 (2014).

1K31

Li_3NbS_4 を用いた全固体リチウム二次電池の電極構造と充放電特性

○作田敦，竹内友成，鹿野昌弘，栄部比夏里，小林弘典（産総研）

Electrode morphology and charge-discharge performance of all-solid-state lithium secondary battery using Li_3NbS_4

Atsushi Sakuda, Tomonari Takeuchi, Masahiro Shikano, Hikari Sakaebe, Hironori Kobayashi (AIST)

１．目的

次世代高容量二次電池の一つとして，硫化物系電極活物質を用いた全固体リチウム二次電池が提案されている．我々はこれまでに硫黄を多く含有する高容量金属硫化物を提案してきた．中でも Li_3NbS_4 は，電解液を用いた電気化学セルにおいて 1.5-3.0 V (vs. Li 対極)で充放電試験を行った際に，組成式 Li_xNbS_4 において $0.4 \leqq x \leqq 3.9$ の範囲で可逆にリチウムが挿入脱離できることが分かっている [1]．また，出力特性も比較的良好で，リチウム含有量が高い組成においては，電極材料自身が高いリチウムイオン伝導性を有することも期待される [2]．この特性は全固体電池において特に重要になると考えられ，電極内での固体電解質の体積分率の低減も期待できる．

本研究では，Li_3NbS_4 を電極活物質として用いた全固体リチウム二次電池を作製し，電極 - 電解質界面の接合性などの電極構造や電池性能を評価することで Li_3NbS_4 の全固体電池用材料としての有用性を評価した．

２．実験

硫化リチウム（Li_2S），二硫化ニオブ（NbS_2），硫黄（S_8）を Li_3NbS_4 の組成になるように秤量・混合し，ジルコニアボールおよびジルコニアポットを用いた遊星型ボールミルでメカノケミカル処理することで，Li_3NbS_4 を得た．全固体セルは，固体電解質として $75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$(mol%) ガラス粉末，正極として Li_3NbS_4: $75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$ ガラスの重量比が 75:25 の電極複合体，負極として Li－In 合金を用いて作製した．

３．結果および考察

Fig. 1 に，Li_3NbS_4 を電極活物質として用いて作製した全固体セルの 50 °C における充放電曲線を示す．作製した全固体セルにおいて，Li_3NbS_4 重量当たりの可逆充放電容量は 371 mAh g^{-1} であり，組成式 Li_xNbS_4 において $0.6 \leqq x \leqq 3.9$ の範囲でリチウムの可逆な挿入脱離が確認された．電極層での活物質重量比が 75 %と大きく，かつ導電助剤未添加時でも大きな充放電容量を得ることができることから，Li_3NbS_4 は高いリチウムイオン及び電子伝導性を有しており，全固体電池の正極用材料として有用であることが分かる．電解液を用いたセルでの充放電と比較すると，リチウム含有量が少ない組成（$0.4 \leqq x \leqq 0.6$）での分極が大きく，この組成では電極のリチウムイオン伝導性の低下が生じていると考えられる.充放電サイクル試験においても, 30 サイクル後に容量低下が確認されないことから Li_3NbS_4 は約 3.3 電子反応に相当する大容量充放電においても高い構造可逆性を有することが分かった．

全固体セルの正極層断面の SEM 観察より，良好な電極 - 電解質接触界面を有する緻密な電極層が形成していることが分かった．

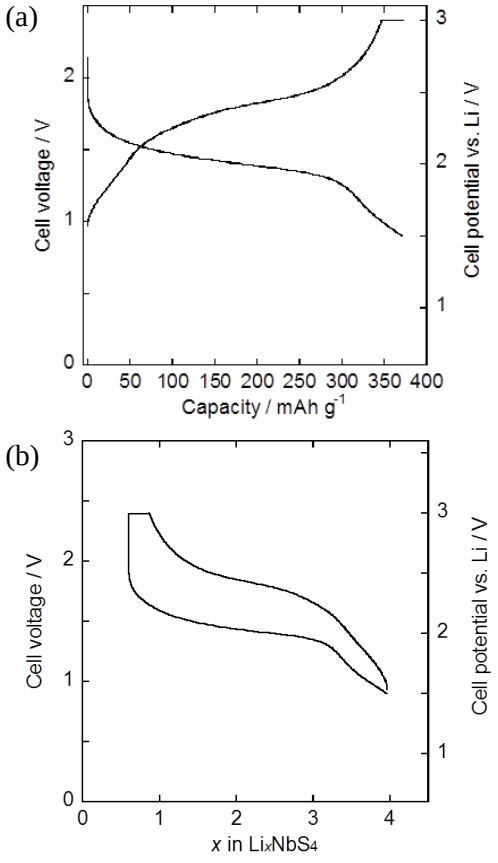


Fig. 1 Cell voltage profiles at the 10th charge and discharge for all-solid-state cells with Li_3NbS_4, measured at 50 °C, as a function of (a) specific capacity and (b) the number of lithium atoms in Li_xNbS_4.

参考文献

[1] A. Sakuda *et al.*, *Sci. Rep.* **4**:4883 (2014) 1.

[2] A. Sakuda *et al.*, *Electrochemistry*, **82** (2014) 880

1K32

Li_2S–P_2S_5 系ガラスセラミック電解質を含んだ全固体リチウム二次電池正極の熱特性

○氏家　諭，稲垣　亨（関西電力）

Thermal characteristics of cathodes with Li_2S–P_2S_5 based glass–ceramic electrolyte for all-solid-state lithium battery

Satoshi Ujiie, and Toru Inagaki (The Kansai Electric Power)

１．目的

電解液に替えて固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は，安全性の高い電池として期待されている．しかし，実際の安全性検証については検討が進んでいない状況である．本研究では，全固体リチウム二次電池正極の熱安定性を把握することを目的として，活物質を $LiCoO_2$，電解質を $90(0.7Li_2S\cdot0.3P_2S_5)\cdot10LiBr$ ガラスセラミックスとした複合正極の充放電を行い，充電状態の異なる複合正極について熱分析測定を行った．

２．実験

$90(0.7Li_2S\cdot0.3P_2S_5)\cdot10LiBr$ ガラスセラミックスは，メカニカルミリングによって得たガラスを，265℃で熱処理することによって合成した．複合正極用合材は，$LiCoO_2$ とガラスセラミックスを重量比 70 : 30 で混合して作製した．負極には In 金属を，電解質には複合正極に用いたガラスセラミックスを使用した．複合正極用合材，電解質，負極の順に積層し，一軸プレスを行って全固体リチウム二次電池とした．$LiCoO_2$ に対して 100mAh/g の充電を行い，2.0V まで放電した．充放電電流は，$LiCoO_2$ に対して 5mA/g とした．

充電前，初回充電後，初回放電後のそれぞれの複合正極を取り出し，DSC 測定を行った．測定では，試料を SUS 製容器（フタは Al 製）内に密閉封入し，N_2 フロー下 10K/min で 500℃まで昇温した．また，充電/放電後試料および DSC 測定後試料について，室温にて XRD 測定を行った．

３．結果および考察

充放電カーブにおいて 3.3V の平坦電位が観測された．初回充放電のクーロン効率はおよそ 80%であった．充電後正極および放電後正極において，$LiCoO_2$ からの Li 脱離/挿入に対応する XRD パターン変化が見られたことから，$LiCoO_2$ からの Li 脱離/挿入によって充電/放電が行われたことが確認できた．Fig. 1 に，電解質のみ，充電前正極，初回充電後正極，初回放電後正極それぞれの DSC 測定結果を示す．電解質のみの場合は，420℃付近に吸熱ピークが見られた．充電前正極(a)では 400～440℃に大きな発熱が観測された．充電後正極(b)では，さらに 370℃付近の発熱ピークが明瞭となり，これらのピークは放電後正極(c)においても見られた． Fig. 2 は，DSC 測定後の正極および電解質の XRD 測定結果である．充電前(a)，充電後(b)，放電後(c)の全ての場合において，Co_9S_8 および Li_3PO_4 に対応する回折ピークが観測されたことから，DSC で確認された発熱は，$LiCoO_2$ と $90(0.7Li_2S\cdot0.3P_2S_5)\cdot10LiBr$ ガラスセラミックスの分解や反応に起因するものと考えられる．また，充電後正極(b)では $LiCoO_2$ の回折ピークがほぼ消失しており，Li 脱離によって熱安定性が低下した $LiCoO_2$ [(1)] と $90(0.7Li_2S\cdot0.3P_2S_5)\cdot10LiBr$ ガラスセラミックスとは，反応がより進行しやすいことが示唆された．

(1)Y. Baba et al., *Solid State Ionics* 148, (2002) 311-316.

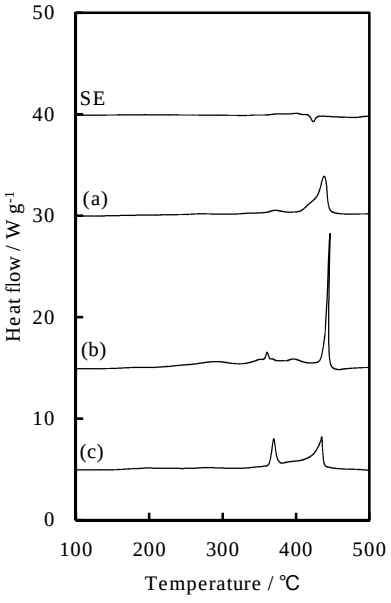


Fig. 1 DSC curves of the composite electrodes; (a) as prepared, (b) charged, (c) discharged, (SE) solid electrolyte.

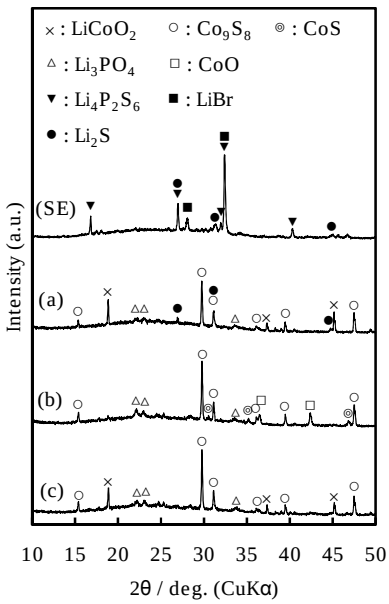


Fig. 2 XRD patterns of the composite electrodes after DSC measurement; (a) as prepared, (b) charged, (c) discharged, (SE) solid electrolyte.

1K33

Li_2CO_3-Li_3BO_3 固体電解質のイオン伝導性と全固体電池における電気化学特性

○奥村豊旗，竹内友成，鹿野昌弘，小林弘典（産総研）

Electrochemical Properties of All-Solid-State Batteries using Lithium-Ion Conductive Li_2CO_3-Li_3BO_3 Electrolyte

Toyoki Okumura, Tomonari Takeuchi, Masahiro Shikano and Hironori Kobayashi (AIST)

１．目的

電気自動車等への搭載を想定した高エネルギー密度の大型蓄電池では、より一層の安全性の確保が重要となり、漏液の懸念がなく大気中で安定な酸化物固体電解質の活用が期待されている。一方、大型化を見込んだバルク型全固体電池では、電極層で複合する電極材料と固体電解質との界面での反応相の生成を抑制しつつ良好な接合を形成する必要がある。このような観点から、低温において焼結可能で比較的高いイオン伝導率を有するホウ酸塩系固体電解質を複合材 [1] や界面添加剤 [2] として用いた全固体電池が検討されている。本研究では、その中で Li_2CO_3-Li_3BO_3 固体電解質に着目し、そのイオン伝導性と全固体電池における電気化学特性について検討した。

２．実験

出発原料として Li_2CO_3 と $LiOH{\cdot}H_2O$、H_3BO_3 を用い、600°C、6 時間、仮焼後、さらにペレット成型後 650°C、12 時間、焼成し、$Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ 固体電解質を作製した。$LiCoO_2$ 正極材料と $Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ とを重量比 7:3 で混合し電極層として用い、セパレータとなる $Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ 固体電解質とともにペレット状に成型後、660°C、2 時間、焼結した。焼結体の電極層側を金スパッタし、対極に Li 金属を用いて全固体電池を構築した。また対極と固体電解質の界面にポリマー固体電解質を挟み、対極側界面の抵抗を低減させた。全固体電池の電気化学特性評価として 120°C で電流密度を 32 μA cm^{-2}、充電容量を 120 mAh g^{-1} に規制し、放電下限電圧 3.0 V *vs.* Li/Li^+として定電流充放電測定試験を行った。また、各充放電過程における $Li_{1-y}CoO_2$ 正極材料の結晶構造変化を解析するために、解体した電池の粉末 XRD 測定を行った。

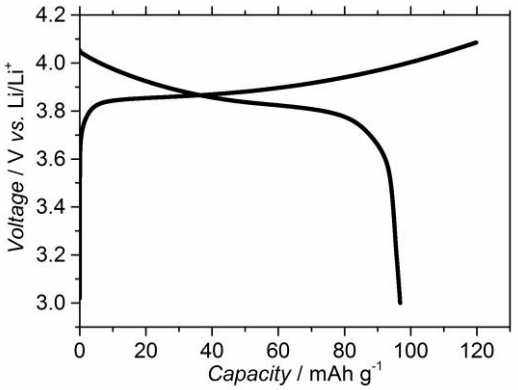


Fig. 1. Electrochemical charge-discharge profile of $LiCoO_2$ using $Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ electrolyte.

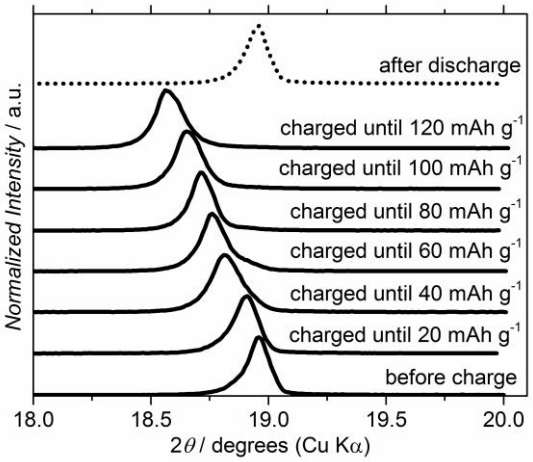


Fig. 2. XRD patterns of $Li_{1-y}CoO_2$ after charge-discharge process using $Li_{2.2}B_{0.8}C_{0.2}O_3$ electrolyte

３．結果および考察

Fig. 1 に作製した全固体電池の作動温度 120 °C における充放電測定結果を示す。3.6-4.1 V *vs.* Li/Li^+の間において、可逆的な反応が確認された。Fig. 2 には、各充放電過程において解体・粉砕した全固体電池における粉末 XRD 測定において、$Li_{1-y}CoO_2$ の(0 0 3)面ピークを示す。充電過程では、Li イオン脱離による相変化を伴いながら、ピークが低角度側にシフトしており、放電後では元のピーク位置まで戻っていることが確認された。つまり、所望する $LiCoO_2$ 正極材料からの Li イオンの挿入・脱離によって充放電していることがわかった。発表当日は、Li_2CO_3-Li_3BO_3 固体電解質のイオン伝導性に関する考察やその全固体電池としての電気化学特性に与える影響についても議論する。

(1) M. Tatsumisago, R. Takano, K. Tadanaga and A. Hayashi, *J. Power Sources* **270**, 603 (2014).
(2) S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita and T. Asaoka, *J. Power Sources* **238**, 53 (2013).

1K34

ホウ炭酸塩を用いたバルク型酸化物全固体電池電極作製

〇駒形将吾，太田慎吾，朝岡賢彦（(株)豊田中研）

Fablication of Bulk oxyde type All-solid-state battery with borocarbonate salt

Shogo Komagata, Shingo Ohta, and Takahiko Asaoka (Toyota Central R&D Labs., Inc.)

１．目的

リチウムイオン二次電池は、プラグインハイブリッド自動車や電気自動車の電源として期待されている。しかし、現行の Li イオン電池は電解質に有機溶媒を用いるため、安全上多々の配慮が必要である。この問題を解決するために、電解質に有機溶媒を用いず、安定性の高い固体の酸化物 Li イオン伝導体を使用した全固体電池の研究を進めている。我々のグループではこれまでに、高いイオン伝導性を持つガーネット型酸化物 $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ (LLZN)の開発と、LLZN と電極活物質界面に低融点固体電解質 Li_2CO_3-Li_3BO_3(LBCO)を介在させた電池作製についての報告を行ってきた [1,2]。

LBCO は形成の難しい固固界面の形成を行う目的で電極中に添加されているが、界面を形成する際の挙動は不明な点が多い。そこで、界面形成時の LBCO の挙動を調査し、電池特性向上の足掛かりを得ることを目的とした。

２．実験

・電極作製　LLZN ペレットに電極（$LiCoO_2$+LBCO）をスクリーン印刷し、780℃で焼成することで電極を作製した。780℃で焼き付けた試料と焼きつけ後に 400℃で保持した試料の 2 水準の試料を用意した。

・顕微ラマン分析：作製した電極中の炭酸塩の状態を CO_3^{2-}イオンのν1モード [3]に注目し分析した。励起光源には 532nm のレーザーを使用した。

３．結果および考察

図に試料の焼き付けプロファイルのまとめと各試料の LBCO の CO_3^{2-}イオンのν1 モードのラマンスペクトルを示す。焼き付け前の試料からはラマンピークが検出されているのに対し、780℃で取り出した試料からはラマンピークは検出されなかった。また、400℃で保持を施した試料はラマンピークが検出された。この結果は、界面形成のための溶融時に炭酸の脱離がおこって組成ずれが生じていることを示唆している。400℃の保持でラマンピークが検出されたことは、保持時に大気中から炭酸の吸収をし、組成ずれが解消できることを示している。当日は電極中の LBCO の状態と電気化学特性の相関について発表する予定である。

４．謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO) 「リチウムイオン電池応用・実用化先端技術開発事業」の支援を受けて実施した。

(1)S. Ohta et al., *J.Power Sources* **196**, (2011) 3342.
(2)駒形将吾他 第 54 回電池討論会要旨集 2E22
(3) M. H. Brooker et al., *J. Chem. Phys.*, **54**,(1971) 4788

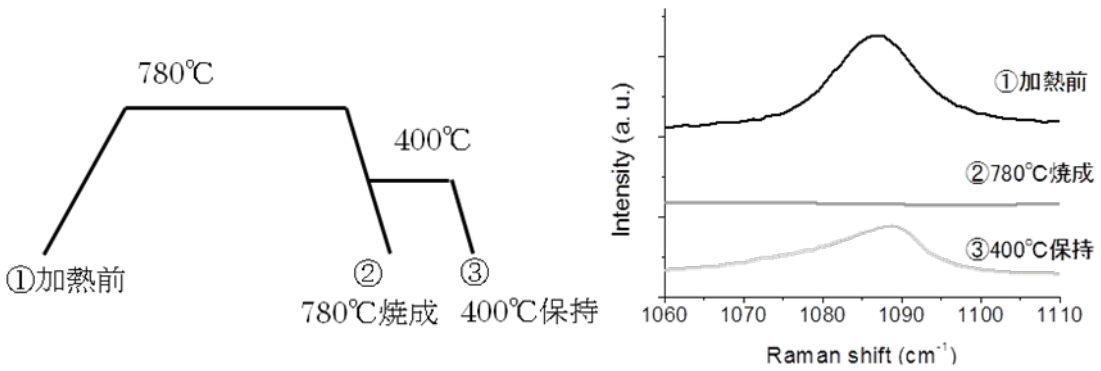


図: (左)LBCOの昇降温プロファイルまとめ
(右)各試料のCO_3^{2-}ラマンスペクトル

1K35

$LiCoO_2$ 単結晶/$Li_{2.2}C_{0.75}B_{0.25}O_3$ ガラス電解質複合電極の ガラスフラックス形成と全固体電池への応用

是津信行[1,2]，宮越達也[1]，松本充博[1]，坂口琢哉[3]，齋藤俊哉[3]，手嶋勝弥[1,2]（信州大[1]，JST-CREST[2]，トヨタ自動車）

Glass flux growth of $LiCoO_2$ single crystals/$Li_{2.2}C_{0.75}B_{0.25}O_3$ hybrids for all-solid-state lithium ion rechargeable batteries

Nobuyuki Zettsu,[1,2] Tatsuya Miyakoshi,[1] Hiromitsu Matsumoto,[1] Takuya Sakaguchi,[3] Toshiya Saito,[2] and Katsuya Teshima,[1,2] (Shinshu Univ.[1], JST-CREST[2], TOYOTA Motor Corp.[3])

１．目的

全固体型リチウムイオン二次電池（LIBs）は，高い安全性および高エネルギー密度を特長とする次世代型蓄電池として注目されている。全固体型 LIBs を従来の LIBs と同様に動作させるためには，活物質－電解質等の固体間界面を原子レベルで接合した低接触抵抗界面の形成が要求される。本研究では，界面形成の手法の一つとして，活物質結晶を Li_3BO_3 等のリチウムイオン伝導性ガラス電解質マトリクス内で直接成長させる“ガラスフラックス法”を提案する。過飽和を駆動力として，溶融したガラス電解質中から活物質単結晶が晶析するため，原子レベルで接合された界面の形成が期待できる。

２．実験

Li 伝導性ガラスには，～10^{-6} S·cm^{-1} の比較的高いイオン伝導をもつ Li_2CO_3-Li_3BO_3 結晶化ガラスを用いた。$Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ の組成になるように Li_2CO_3 と Li_3BO_3 の混合比を調整した。Co 源には，Co_3O_4 を用い，これらを溶質濃度が 80 mol%になるよう乾式混合した。アルミナるつぼに充填し，電気炉内で焼成した。任意温度で一定時間保持した後，所定の冷却速度で設定温度まで冷却した。X 線回析（XRD）法により結晶相を同定し，走査型反射電子顕微鏡（RSEM）にて，得られた複合体の形状を観察した。さらに，交流インピーダンス法により，複合体のイオン伝導度と電子伝導度を調べた。

３．結果および考察

得られた複合体の XRD プロファイルは，$LiCoO_2$ に由来する回析パターンと一致した。このとき，Li_3BO_3 の回折線は検出されなかった。一方で，Li_2CO_3 由来の微弱な回折線が検出されたことから，$Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ ガラスマトリクス内の Li_2CO_3 が一部結晶化していることが示唆された。複合体の破断面の RSEM 観察結果を Fig.1 に示す。生成結晶は，反射電子像のコントラストが異なる他相によって覆われていた。SEM-EDS 分析から，結晶は $LiCoO_2$ であり，他相は LCBO であった。また，他相内には Co 元素が検出されなかったことから，LCBO ガラスマトリクス内で $LiCoO_2$ が分相し，結晶として晶析したと考える。さらに，LCBO ガラスは $LiCoO_2$ 結晶に対して広面積範囲にわたって，まとわりつくように接触していることから，$LiCoO_2$ 結晶が晶析した後，LCBO 融液がガラス化したと考える。LCBO を温水で溶解除去し，複合体中の $LiCoO_2$ 結晶を回収した結果，$LiCoO_2$ 結晶の粒径は 2-5 μm であり，樽型形状であった。結晶表面にはファセット面が発達しており，XRD プロファイルの結果から，*a,b* 面が発達していることがわかった。また，冷却温度条件により，$Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ の結晶化度を変えることなく，$LiCoO_2$ 結晶の粒径を制御できることがわかった。インピーダンス測定から見積もった複合体の室温における Li^+伝導度は 7.1×10^{-5} S· cm^{-1}，電子伝導度は 1.3×10^{-6} S· cm^{-1} であった。以上のことから，電子伝導およびイオン伝導性パスが形成された，比較的緻密な界面をもつ複合電極が得られたといえる。当日は，全固体電池特性についても報告する。

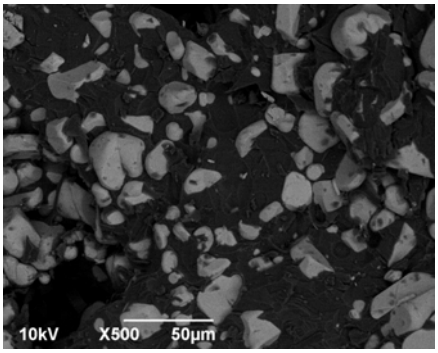


Fig. 1. Cross-sectional RSEM image of $LiCoO_2$/ $Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ hybrids

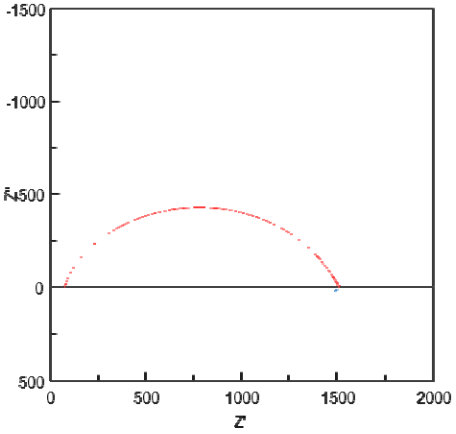


Fig. 2. Nyquist plot of the $LiCoO_2$/ $Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ hybrids at 25ºC.

1K36

$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$－高 Li^+伝導性結晶化ガラス電解質複合体の常温作製とその全固体電池への応用

○加藤健久[1,2]，岩崎真也[1,2]，山本悠太[1]，本山宗主[1,2]，入山恭寿[1,2]（名大[1]，JST-ALCA[2]）

Room-temperature fabrication of composite films containing $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ and a high conductivity Li^+ glass-ceramic electrolyte and their applications for all-solid-state batteries

Takehisa Kato,[1,2] Shinya Iwasaki,[1,2] Yuta Yamamoto,[1] Munekazu Motoyama,[1,2] and Yasutoshi Iriyama[1,2]
(Nagoya Univ.,[1] JST-ALCA[2])

１．目的

酸化物系全固体電池を大型用途へ展開するためには、電極活物質粒子と固体電解質粒子を均一かつ緻密に混合しながら 10 μm 以上の厚さに成膜する技術が必要となる。しかし、混合した粉体を高温で焼結する手法では電極活物質と固体電解質界面で高抵抗な反応相を作る場合がある[1]。そこで、常温でセラミックス材料の成膜が可能なエアロゾルデポジション(AD)法[2]に着目した。本研究では、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NMC)と高 Li^+伝導性結晶化ガラス電解質からなる複合膜を AD 法を用いて作製した。作製した複合膜を用いて全固体電池を構築し、その充放電特性を評価した。

２．実験

NMC 粒子(D50 = 10 μm)と $Li_{1+x+y}Al_yTi_{2-y}Si_xP_{3-x}O_{12}$ (LATP)粒子(D50 = 0.5 μm)を所定の重量比で混合し AD 成膜の出発原料とした。この混合粉体を AD 装置内で基板に噴射し NMC-LATP 複合膜を作製した。基板には SUS，Si，$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ)[3] を用いた。複合膜の構造解析、断面観察、微細構造観察にはそれぞれ XRD, FE-SEM, TEM を用いた。全固体電池を作製する場合には LLZ 上に複合膜を成膜し、その上に Au 集電膜をスパッタした。その後 LLZ の裏面に真空蒸着法を用いて Li 膜を成膜した。作製した Li/LLZ/NMC-LATP 全固体電池の電気化学測定は全て Ar 雰囲気のグローブボックス内で行った。

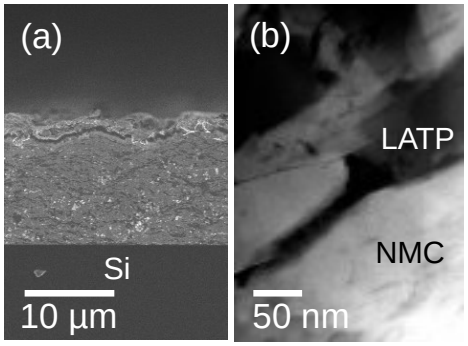


Fig. 1. (a) Cross-sectional SEM image and (b) TEM image of NMC-LATP composite films.

３．結果および考察

Fig. 1a に、LATP を被覆した NMC 粒子(重量比 20 : 1)を出発原料として成膜した複合膜の断面 SEM 像を示す。Si 基板上で得られた複合膜の厚みは約 13 μm であった。EDX 分析から、断面内で NMC と LATP が均一に分散していることを確認した。また、TEM 観察から、AD 成膜した複合膜中ではナノサイズの空隙にも LATP が密に満たされていることがわかった(Fig. 1b)。複合膜の XRD 測定には NMC と LATP に帰属されるピークが観測され、粉体を混合・焼成した際に認められる反応相の回折ピークは認められなかった。この複合膜(厚み 20 μm)を LLZ 基板上に成膜して作製した全固体電池の 100 °C における充放電曲線を Fig. 2 に示す。0.076C に相当する 50 μA cm^{-2} の電流密度で 135 mAh g^{-1} の放電容量が得られた。この値は有機電解液中で報告されている値(150 mAh g^{-1})[4] の 90%に相当する。充放電測定を繰り返した結果、90 回後の放電容量は初回の 97%を示した。高 Li^+伝導性の結晶化ガラス電解質である LATP を複合化することで高い Li^+伝導性と活物質の体積膨張・収縮に伴う亀裂の伝播が抑制され、比較的高い電流密度で安定した充放電反応が繰り返されたと考えられる。

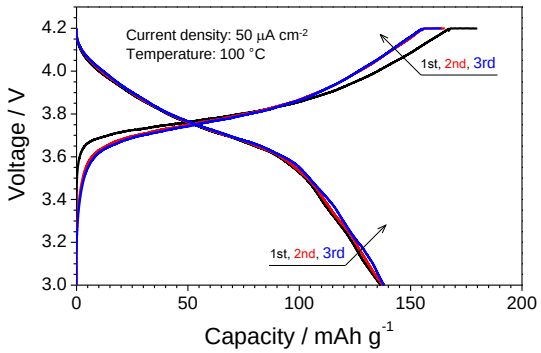


Fig. 2. Charge-discharge curves for a Li/LLZ/NMC-LATP cell at 100 °C. The thickness of the NMC-LATP composite film in this cell is 20 μm. The current density is 50 μA cm^{-2}.

謝辞：本研究は JST-ALCA のご支援を受けて実施致しました。関係各位に感謝致します。

参考文献 (1) K. H. Kim *et al., J. Power Sources,* **196**, 764 (2011). (2) J. Akedo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1834 (2006). (3) R. Murugan *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7778 (2007). (4) T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.* **7**, 642 (2001).

1K37

DC パルススパッタリング法による薄膜二次電池向け酸化物薄膜の作製

○坂本尚敏，林和志，釘宮敏洋（神戸製鋼所）

Preparation of oxide thin film for thin film battery by pulse DC sputtering

Hisatoshi Sakamoto, Kazushi Hayashi, and Toshihiro Kugimiya (KOBE STEEL, LTD.)

１．目的

近年、ウェアラブル端末や生体モニタリング機器などエレクトロニクスデバイスの小型化に伴い、二次電池の小型・薄肉化の要望が高まっている。これらの小型デバイスに優れたサイクル特性と安全性を有する全固体型薄膜リチウム二次電池の搭載が計画されているが電池容量が課題であり、$LiCoO_2$ に替わる高容量正極の開発が求められている。一方、$LiCoO_2$ のパルスレーザーアブレーション法や RF スパッタリング法による結晶配向制御など、正極効率の改善手法について数多く報告されているが成膜速度が遅いことから実用化には至っていない[1, 2]。加えて、$LiCoO_2$ ターゲットはスパッタリング中に電気伝導性が変動するため、通常 RF スパッタリング法が採用されているが、大面積化には不向きである。

本研究では、正極容量とスパッタ成膜速度の観点から、電気伝導性が高く $LiCoO_2$ よりも容量が大きい $Li(Co,Ni)O_2$ に着目し、DC（パルス）スパッタリング放電特性と膜物性を調査した。

２．実験

無アルカリガラス基板に正極集電極（Ti/Pt）を形成し、$LiCoO_2$ および $Li(Co,Ni)O_2$ スパッタリングターゲットを用い、DC（パルス）スパッタリング法にて $Li(Co,Ni)O_2$ 正極薄膜を作製した。DC パルスは片極性 40 kHz とし、パルス幅は 5~10 μs で成膜を行った。得られた正極薄膜は、大気雰囲気下、500 ℃以上で熱処理し結晶化させた。次に、厚さ 2.5 μmの LiPON 電解質膜を RF 反応性スパッタリングにより形成した。その後、負極集電極として金属薄膜（Cu、Ti）を積層し、薄膜二次電池を作製した。正極容量評価の一部は、SUS 基板に成膜した正極薄膜と有機電解液（1M $LiPF_6$ EC/DEC）を用い、溶液セルで実施した。

３．結果および考察

Ar-O_2 ガス雰囲気下では、$LiCoO_2$ と $Li(Ni,Co)O_2$ スパッタリングターゲットの抵抗値変動を抑制できるため、DC パルス放電は安定していた。Fig.1 に DC パルススパッタ成膜した $LiCoO_2$ 薄膜と $Li(Ni,Co)O_2$ 薄膜の SEM 画像を示す。均一な正極薄膜が得られ、$LiCoO_2$ 薄膜はラマン分析より高温相 $LiCoO_2$ であることが確認された[3]。得られた正極薄膜の Li フリー薄膜二次電池を作製し[4]、正極容量を評価した。充放電条件は電流密度 10 μA/cm^2 の定電流、カットオフ電圧 4.2／3.0 V とした。Fig.2 に DC パルススパッタ成膜した $LiCoO_2$ 膜を用いた薄膜二次電池の充放電曲線を示す。初回充放電時に、Li 負極形成による不可逆容量が確認されたが、その後 5 サイクルは約 40 μAh/cm^2 μm の放電容量を示した。当日は、DC パルススパッタ成膜した $Li(Co, Ni)O_2$ 膜の特性についても報告する予定である。

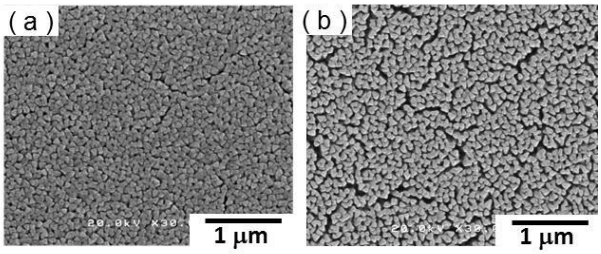


Fig.1. SEM images of (a) $LiCoO_2$ thin film and (b) $Li(Ni, Co)O_2$ thin film.

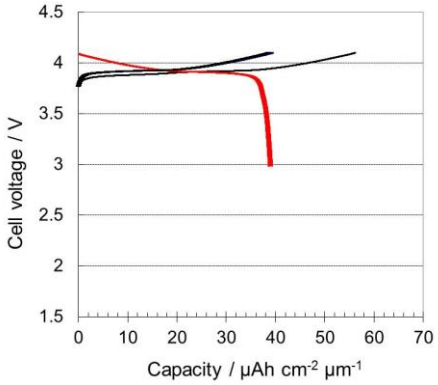


Fig.2. Discharge-charge curves of the thin film battery using $LiCoO_2$ cathode.

参考文献

(1) Y. Iriyama et al., *J. Power Sources* **94**, 175 (2001).
(2) H. Xia et al., *Electrochim. Acta.* **52**, 7014 (2007).
(3) S. Tintignac et al., *Electrochim. Acta*, **60**, 121 (2012).
(4) B. J. Neudecker et al., *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 517 (2000).

K 会 場

第 2 日

2K01-2K12

2K01

グライム－塩化アルミニウム浴における金属 Al の電気化学挙動

○中村 佳，北田 敦，深見一弘，邑瀬邦明（京大院工）

Electrochemical behavior of Al in $AlCl_3$- glyme solution

Kai Nakamura, Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, and Kuniaki Murase (Kyoto Univ.)

１．目的

アルミニウム(Al)は資源として豊富に存在し、比較的卑な標準電極電位(-1.676 V vs. SHE)、大きな理論容量(8,042 Ah dm^{-3})を持つため次世代二次電池の負極材料として注目されている。金属 Al を負極材料として用いるためには、室温において Al を電気化学的に析出溶解させることが出来る電解液が必要となる。そこで本研究では溶媒としてエーテル系有機溶媒でありながら沸点と引火点が 100 ℃以上と比較的安全な特性を有し、蒸気圧も低いグライム類に注目した。本報告では Al の電析可能な $AlCl_3$ / diglyme(G2)系[1]に加え、G2 以外のグライム類を用いた系における浴物性および Al の電気化学的挙動について述べる。

２．実験

グライム浴の調製、および電気化学測定はすべてアルゴン雰囲気のグローブボックス中で行った。電気化学測定には三極式セルを用い、作用極には Cu 板、対極および参照極には Al 板を用いた。セル及び極板は使用前にアセトンおよびエタノールによる超音波洗浄を行った。電解液の溶媒には diglyme(G2), triglyme(G3), tetraglyme(G4), diethyleneglycol dibutylether (butyl diglyme)の 4 種類のグライム類を選び、それぞれモレキュラーシーブ(3A)を用いて水分含量が 40 ppm 以下になるように乾燥させた後、$AlCl_3$ と混合した。電解液は混合のモル比が $AlCl_3$: グライム類 = 1 : 5 となるように調製した。測定はすべて室温で行った。

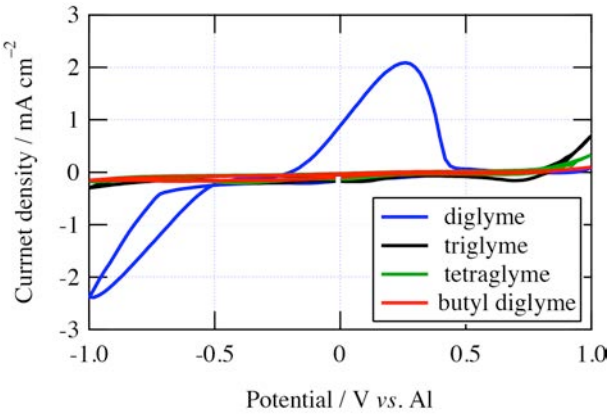


Figure 1. CVs measured for $AlCl_3$ – dissolved glyme solution (1:5 by mol). Sweep rate; 20 mV s^{-1}

３．結果および考察

Figure 1.のサイクリックボルタモグラムに示されるように、G2 を用いた電解液から金属 Al の析出溶解に対応する明瞭な電流が観測されたのに対して、G3, G4, butyl diglyme を用いた電解液ではほとんど電流が観測されなかった。Table 1.に各電解液の物性値を示す。G2, G3, G4 浴は導電率が 1.10 ~ 4.08 mS cm^{-1}, 粘度が 2.71 ~ 6.24 mPa s と同じオーダーの値であったが、butyl diglyme 浴は他の 3 種類と異なり導電率が 1 桁小さい値となった。過去の NMR の結果からグライム中の溶存化学種は分子性の $AlCl_3$·glyme またはイオン性の $[Al(glyme)_n]^{3+}$と $AlCl_4^-$であると指摘されている。[2]よって、G2, G3, G4 浴では電解液中のイオン性化学種の濃度が高くまた G2 浴中に存在する化学種のみ電気化学的に活性であるが、butyl diglyme 浴ではイオン性化学種の濃度が低いと考えられる。

Table 1. Conductivities and viscosities of the three kinds of glyme solutions measured at 28 °C

Electrolytes	Conductivity (mS cm^{-1})	Viscosity (mPa s)
$AlCl_3$ / diglyme	4.08	2.71
$AlCl_3$ / triglyme	2.07	4.54
$AlCl_3$ / tetraglyme	1.10	6.24
$AlCl_3$ / butyl diglyme	0.16	5.42

参考文献

[1] A. Kitada, K. Nakamura, K. Fukami, and K. Murase, *Electrochemistry*, **82**(11). 946 (2014).
[2] H. Nöth, R. Rurländer, and P. Wolfgardt, *Z. Naturforsch.*, B: *Chem. Sci.*, **37B**, 29 (1982).

2K02

マグネシウム負極と $MgCl_2$ / THF 電解液の電気化学特性

○坂口奈津美[1,2]，妹尾 博[1,3]，西田康大[1,3]，清林 哲[1]，近藤亮太[2]，竹下博之[2]（産総研[1]，関大[2]，関大院[3]）

Electrochemical Properties of Magnesium Anode in $MgCl_2$ / THF electrolyte

Natsumi Sakaguchi,[1,2] Hiroshi Senoh,[1,3] Nishida Yasuhiro,[1,3] Tetsu Kiyobayashi,[1] Ryota Kondo[2] and Hiroyuki Takeshita[2] (AIST,[1] Kansai Univ.,[2] Kansai Univ. Grad. School[3])

１．目的

マグネシウム二次電池は高い安全性が期待でき，酸化還元反応によって取り出しうる単位体積当たりの電気量が大きく，資源的に豊富なため，次世代二次電池として注目されている．金属 Mg 負極に適合する代表的な電解液として Grignard 試薬(RMgCl/THF: R = alkyl)が知られている一方で，汎用的な塩である $MgCl_2$ を用いた電解液と Mg 負極の間で酸化還元反応は困難であるとされるが[1]，その原因については未解明である．

本研究では，溶質に $MgCl_2$ をエーテルの一種 THF に溶解させた単純系 $MgCl_2$/THF を電解液として選び，イオン伝導，水分量，Cyclic Voltammetry(CV)にて電気化学特性を調べ，この電解液中の微量水分と Mg 負極の還元反応の関係を明らかにすることを目的とした．さらに得られた知見より，電解液の水分量の抑制と添加剤を加えることで反応性の向上を図った．

２．実験

Ar グローブボックス内(露点：< -78 ℃)で $MgCl_2$ (高純度化学, 99.99%)を THF(Aldrich, 99.9%)に溶解し, 0.5 mol dm^{-3} の電解液を調製した．さらに添加剤として $Mg(OC_2H_5)_2$ (Aldrich, 98%)を 0.1 mol dm^{-3} 加えた電解液も別途調製した．これら電解液 2 cm^3 を用いて 3 極式セルを構築し，走査速度 1 mV s^{-1} にて室温で CV 測定を行った．作用極に表面積 1 cm^2 の Pt(ニラコ, 99.98%)，参照極に Mg ワイヤー(JFS, 99.95%)，対極に大面積の Mg リボン(ニラコ, 99.9%)を使用した. また, 還元析出物については SEM-EDX ならびに XRD によって分析した．

３．結果および考察

Fig. 1 に 2 つの異なる水分を含んだ $MgCl_2$/THF 電解液の CV 曲線を示す．最初にアノード側に 2 V まで電位を走査すると電流密度の上昇はほとんどみられなかった．その後，カソード側に電位を走査すると-1.0 V 以下で明瞭な還元電流が観察された．還元析出物を SEM-EDX で分析すると，Pt 上に Mg が析出していることがわかった．再びアノード側に走査すると水分量 200ppm の電解液では 0 V 以上で電流密度の上昇がみられた．スルホン系溶媒中で $MgCl_2$ が酸化還元することが近年報告されている[2]が，THF 中でも同様に Mg の酸化還元が可能であることを見出した．

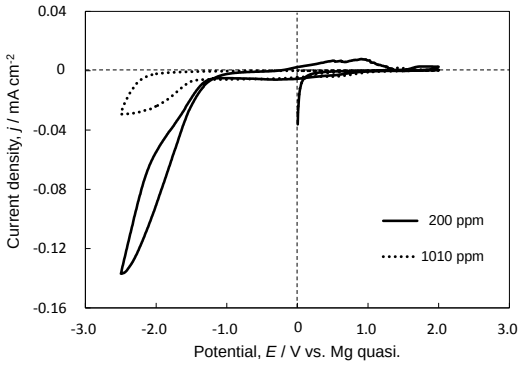


Fig. 1　Cyclic voltammograms of 0.5 mol dm^{-3} $MgCl_2$/THF on Pt electrode at 1 mV s^{-1} in different water content.

一方, 過去の報告[1]では電解液の水分量は約 1000ppm と高い値であった．そこで，還元/酸化のクーロン効率に及ぼす水分量の関係について検討を行った結果，$MgCl_2$/THF 電解液の水分量が 200ppm を超えると Mg の酸化反応が認められないことがわかった．このことから，酸化還元反応が生じた要因として水分量が極めて低かったためであると考えられる．

これまでに $MgBr_2$/2-MeTHF 電解液に $Mg(OC_2H_5)_2$ を添加剤として加えると Mg イオンと錯形成して反応性が向上することが報告されている[3]. 本研究においても $MgCl_2$/THF 電解液に添加剤として $Mg(OC_2H_5)_2$ を加えて CV 測定を行った．その結果，$MgBr_2$/2-MeTHF 電解液と同様に電流密度が著しく向上した．また，この系においても水分量が少ない方がクーロン効率は高いことを見出すとともに，1000ppm を超える高い水分値においても酸化還元することが明らかとなった．

以上より, $MgCl_2$/THF 電解液では水分の低下および $Mg(OC_2H_5)_2$ 添加により反応性が向上することがわかった。

(1) L. P. Lossius *et al.*, *Electrochim. Acta*, **41**, 445 (1996).
(2) 中山ら，第 55 回電池討論会 1H20.
(3) T. Abe *et al.*, *224th ECS Meet. Abstr.* #464 (2013).

2K03

マグネシウム表面不動態膜除去のための湿式前処理

○江頭　港，平塚香織（日大生物資源）

Wet Pre-treatment of Magnesium Surface for Removal of Passivation Film

Minato Egashira and Kaori Hiratsuka (College of Bioresource Sciences, Nihon Univ.)

１．目的

リチウム二次電池のリチウムをマグネシウムに代替する新しい二次電池について，実現のために種々の研究が進められている．現行のリチウムイオン電池より重量および体積エネルギー密度のいずれも向上させるには，負極に金属マグネシウム，あるいはマグネシウムを主成分とする合金を使用する必要がある．これらの金属表面には，主としてマグネシウムの酸化生成物からなる不動態膜が存在し，電極反応に対しては過電圧の原因となる.本研究は金属マグネシウムおよびアルミニウム 3 %, 亜鉛 1 %を含むマグネシウム合金 AZ31 の薄板を負極に想定し，表面不動態膜を湿式手法により簡便に除去することを検討した。この前処理による金属表面の状態および電極特性の変化を追跡した.

２．実験

厚み約 1 mm の金属マグネシウム（ニラコ）あるいは AZ31（フジ総業）薄板を幅 1 cm に切り揃え，以下の試験に供した．これら金属薄板片の一部をグローブボックス内で 10 %ブロモエタン／THF 溶液，1,2-ジブロモエタン，および 1,6-ジブロモヘキサンといったハロゲン化アルキルに 10 分間浸漬する，湿式前処理を施した．前処理を施していない金属板と施したものをそれぞれ作用極とし，対極にマグネシウム板，参照極にマグネシウム棒を備えた 3 極式密閉セルをグローブボックス中で作成し，定電流分極試験（電流密度 0.5 mA cm^{-2}, 1200 s）に供した．電解液には 1 mol dm^{-3} CH_3MgBr/ THF，あるいは $Mg(TFSA)_2$/ トリエチレングリコールジメチルエーテル(G3) (Mg: G3=1: 5 in mol.)を用いた。

３．結果および考察

未処理および 10 %ブロモエタン溶液，1,6-ジブロモヘキサン中に 10 分間浸漬した AZ31 電極の，CH_3MgBr/THF 電解液中 298 K でのマグネシウム溶解の定電流分極曲線を Fig. 1 に示す。この電解液自体も不動態膜を溶解する作用を示すが、浸漬処理により初期の過電圧が大幅に低減する挙動が観測される．高純度のブロモエタン中ではマグネシウムの溶解や不動態の厚膜化といった現象が見られることから，ハロゲン化アルキルによるマグネシウムの部分的溶解作用により，不動態膜が除去されると推測される．ハロゲン化アルキルの反応性により不動態膜除去効果が異なり，反応性の穏やかな 1,6-ジブロモヘキサンは比較的良好な効果を示す.

未処理および 10 %ブロモエタン溶液浸漬後の AZ31 電極の，$Mg(TFSA)_2$/G3 中での挙動を Fig. 2 に示す．CH_3MgBr/THF 中と同様，初期過電圧は浸漬前処理により低減している．$Mg(TFSA)_2$/G3 電解液は不動態膜を除去しないため経時的にマグネシウムと反応するが，この指標となる定常電流に関しては，浸漬処理による差は見られない.

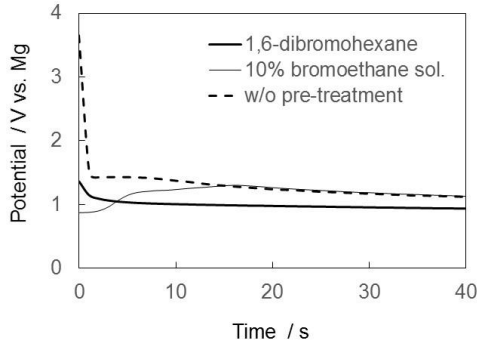


Fig. 1. Potential profiles of cells containing magnesium alloy AZ31 electrode and CH_3MgBr/THF electrolyte.

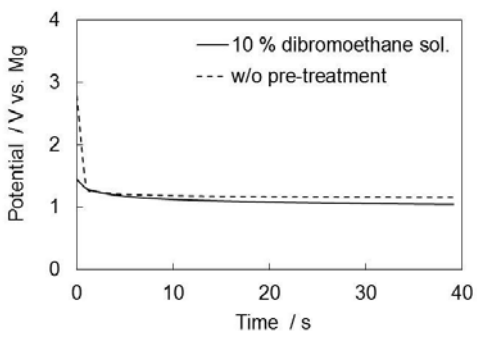


Fig. 2. Potential profiles of cells containing magnesium alloy AZ31 electrode and $Mg(TFSA)_2$/G3 electrolyte.

謝辞　本研究は JST 先端的低炭素化技術開発(ALCA-SPRING)の助成を受けて行われた.

2K04

Mg イオン電池用新規有機電極活物質の電気化学特性

○池田智昭, 伊藤正人, 中本康介, 加納佑輔, 岡田重人（九大）

Electrochemical Performances of New Organic Electrodes for Mg-ion Batteries

Tomoaki Ikeda, Masato Ito, Kosuke Nakamoto, Yusuke Kano, Shigeto Okada (Kyushu Univ.)

1. 目的

われわれは高エネルギー密度と経済性，安全性を両立させうるイオン二次電池の有力候補として，多価イオンを用いて容量増大を狙いとした水系 Mg イオン二次電池に注目し，すでに正極候補として 266 mAh/g の大きな可逆容量を示す $MgMnSiO_4$ を報告した [1]．ところが，それに対する負極に関しては，少なくとも無機系化合物の中では未だ有望な候補が見つかっていないのが現状である．そこで，当研究室では有機系材料に注目し，水に難溶で可逆な多電子酸化還元反応を担う化合物を探索してきた．今回，Fig. 1 に示すアントラキノン(**AQ**)とそのキノン部位に C=N 結合が連結した 1,4-ジアザアントラキノン(**DAAQ**)，またそれぞれの構造異性体である 9,10-フェナントレンキノン(**1**)や 4,7-フェナントロリン-5,6-ジオン(**2**)について，水系電解液中での負極特性を検討した．

Fig. 1　キノン系負極候補化合物の構造式

2. 実験

AQ と化合物 **1**, **2** は市販品を用い，**DAAQ** は既往の文献 [2] に従って市販品から三工程で調製して用いた．これらの有機活物質とアセチレンブラック，ポリエチレンテトラフルオロエチレンを重量比 70 : 25 : 5 で混合し，ペレット状に成形したものを電極とした．セルはビーカータイプセルを用い，充放電中の負極の挙動については FT-IR および XRD 測定を *ex situ* で行った．

3. 結果および考察

Fig. 2 に **AQ** を用いた水系 Mg イオン電池の充放電特性を示した．初回放電容量は 100 mAh/g であったが (Fig. 2a)，水溶液中でありながら 10 サイクル後も劣化が見られず安定なサイクル特性を示すことが確認された(Fig. 2b)．これに対し **DAAQ** は，サイクル安定性に難があるものの(Fig 3b)，初回放電容量は 250 mAh/g に達し，さらに充放電過電圧が **AQ** に対しより小さいことが確認された(Fig 3a)．そこで **DAAQ** について *ex-situ* XRD 測定を行ったところ，各充放電過程で結晶構造に大きな変化がないことが明らかとなった．次に **DAAQ** の Mg に対する反応部位を調べるため *ex-situ* FT-IR 測定を行った．その結果 **DAAQ** の C=O 伸縮に由来する 1677 cm^{-1} のピークは放電で消失，充電で出現することが確認された. 発表では **AQ** の構造異性体 **1** や **DAAQ** の構造異性体 **2** について検討した結果についても併せて報告する．

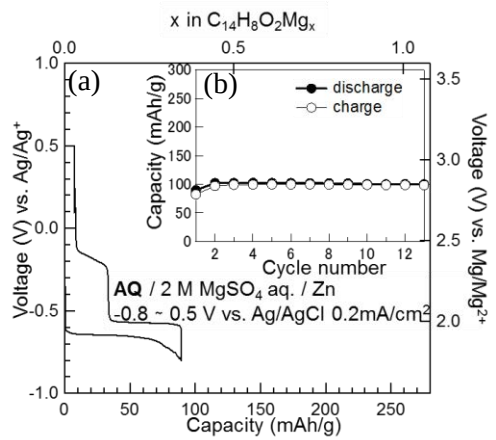


Fig. 2 (a) **AQ** の初回放電曲線および(b)サイクル特性

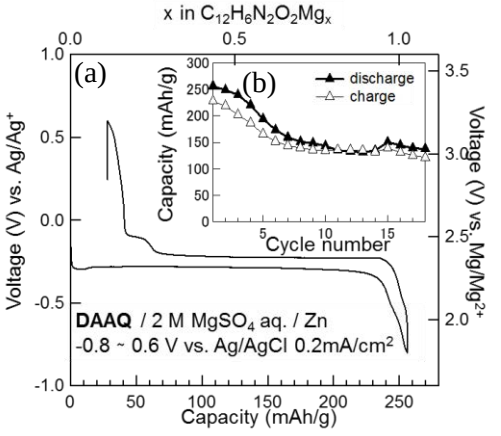


Fig. 3 (a) **DAAQ** の初回放電曲線および(b)サイクル特性

参考文献

(1) 中本康介，加納佑輔，池田智昭，岡田重人，2014 年電気化学秋季大会要旨集, **2R05**, 295 (2014).

(2) H. Bock, P. Dickmann, and H. -F. Herrmann, *Z. Naturforsch.* **46b**, 326 (1991).

2K05

マグネシウム二次電池電解質における析出溶解反応の支配因子

○服部　将司[1]，山本　健太郎[1]，中西　康次[1]，森　拓弥[1]，マセセ　タイタス[1]，折笠　有基[1]，
小山　幸典[1]，小久見　善八[1]，内本　喜晴[1]（京都大[1]）

Reaction mechanism of magnesium deposition / dissolution for magnesium rechargeable battery

Masashi Hattori,[1] Kentaro Yamamoto,[1] Koji Nakanishi,[1] Takuya Mori,[1] Titus Masese,[1] Yuki Orikasa,[1]
Yukinori Koyama,[1] Zempachi Ogumi[1] and Yoshiharu Uchimoto[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

Mg 二次電池は理論容量・安全性・コストの点で優れていることからポストリチウムイオン二次電池として注目を集めている。Mg 二次電池の電解質には、負極表面で不動態皮膜が形成する Mg 無機塩と有機溶媒を組み合わせた電解質の適用が困難であるため、主に Grignard 試薬を用いた電解質[(1)]が用いられている。しかし、この電解質は高電位での安定性や腐食性等、実用上大きな問題を抱えており、電解質開発のブレークスルーが望まれている。近年、エーテル系溶媒を用いることで Mg 無機塩においても Mg 金属の析出溶解反応が進行することが報告されている[(2)]。しかし、その反応の支配因子は解明されておらず、電解質設計指針は未だ確立されていない。本研究では、Mg 無機塩とエーテル系溶媒からなる電解質のうち、Mg 析出溶解が可能・不可能な系を取り上げ、それぞれの電解質バルクの溶媒和構造、電子・局所構造解析を行った。さらに Mg 析出時の電極/電解質界面のその場観測を行うことで Mg 析出溶解反応の支配因子解明を試みた。

２．実験

作用極に白金板、対極に Mg 金属、参照極に Li 金属（もしくは Mg 金属）を用いて、ダブルジャンクション型の三極式セルを構築した。電解質には 0.5 M magnesium bis (trifluoromethane sulfonyl) amide ($Mg(TFSA)_2$) / triglyme および 0.5 M $Mg(TFSA)_2$ / 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF)、$Mg(AlCl_2EtBu)_2$ / tetrahydrofuran を用いた。電解質バルク構造は、ラマン分光法、軟 X 線吸収分光法（XAS）によって解析した。Mg 析出過程の電子・局所構造をその場軟 XAS により解析した。軟 XAS 測定は SPring-8 BL27SU にて自作の測定チャンバーを持ち込み、蛍光法により測定した。

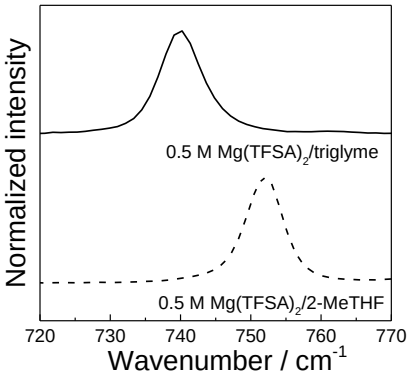


Fig. 1. Raman spectra of 0.5 M $Mg(TFSA)_2$ / triglyme and 0.5 M $Mg(TFSA)_2$ / 2-MeTHF.

３．結果および考察

Fig. 1 に $Mg(TFSA)_2$ / triglyme, $Mg(TFSA)_2$ / 2-MeTHF のラマンスペクトルを示す。740 cm^{-1} 付近のピークはフリーな TFSA アニオン、752 cm^{-1} 付近のピークは aggregate した TFSA アニオンに由来する。Mg 析出可能な $Mg(TFSA)_2$ / triglyme は TFSA アニオンがフリーな状態である。一方、Mg 析出不可能な $Mg(TFSA)_2$ / 2-MeTHF は TFSA アニオンが Mg^{2+}にトラップされている。Fig. 2 は Mg 析出過程での Mg^{2+}周りの局所構造変化を示している。電位を卑にシフトした際にピーク強度の減少が見られた。これは溶媒和した triglyme が脱溶媒和していく過程を反映していると推定される。

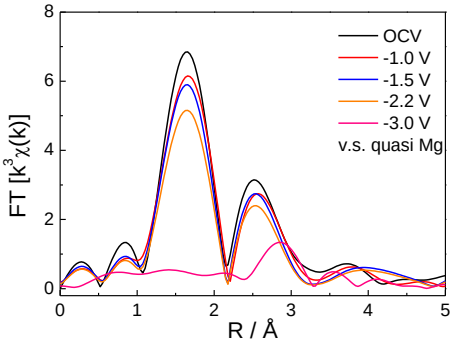


Fig. 2. Fourier Transform of EXAFS oscillation of 0.5 M $Mg(TFSA)_2$ / triglyme during Mg deposition.

参考文献

(1) D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich and E. Levi, *Nature*, **407**, 724 (2000).
(2) Y. Orikasa, T. Masese, Y. Koyama, T. Mori, M. Hattori, K. Yamamoto, T. Okado, Z.D. Huang, T. Minato, C. Tassel, J. Kim, Y. Kobayashi, T. Abe, H. Kageyama and Y. Uchimoto, *Sci. Rep.*, **4**, 5622 (2014).

謝辞　本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)により実施された。

2K06

環状エーテルを添加した電解液系における Mg の析出溶解挙動

○尾木謙太[1]，嵯峨根史洋[1,5]，昆野昭則[2,5]，江頭港[3,5]，金村聖志[4,5]
（静大院工[1]，静大グリーン研[2]，日大生物資源[3]，首都大院都市環境[4]，JST-ALCA[5]）

Electrochemical plating / stripping behavior of Mg in the electrolyte solution containing cyclic ethers

Kenta Ogi[1], Fumihiro Sagane[1,5], Akinori Konno[2,5], Minato Egashira[3,5], Kiyoshi Kanamura[4,5]
(Shizuoka Univ.[1,2], Nihon Univ.[3], Tokyo Metropolitan Univ.[4], JST-ALCA[5])

１．目的

マグネシウム二次電池は安価・安全で高エネルギー密度を有する二次電池として期待されているが、Mg 金属負極は多くの電解液との反応により不働態皮膜を形成し、電池反応が阻害される。一般的に、可逆な Mg の析出溶解が可能な電解液として Grignard 試薬があるが、イオン伝導率が小さく、耐酸化も乏しいといった課題があり、二次電池への適応は難しい。マグネシウム(ビストリフルオロメタンスルフォニル)アミド($Mg(TFSA)_2$) は有機溶媒に対する解離性や耐酸化性に優れる一方、エーテル系溶媒に対する溶解度は小さく、Mg の可逆な析出溶解が報告されている電解液はグライム系溶媒を用いたものに限られている[1]。そこで、$Mg(TFSA)_2$ 含有電解液における溶媒の選択肢を広げることを目的とし、エーテル系溶媒に添加剤として環状エーテルを用いた際の Mg 析出溶解挙動を詳細に調べた結果について報告を行う。

２．実験

主溶媒にテトラヒドロフラン(THF)、添加剤に環状エーテルである 18-クラウン-6 (18C6)、電解質塩に $Mg(TFSA)_2$ を用いた電解液を調製した。電解液組成は $Mg(TFSA)_2$: 18C6 = 1 : 1 (0.5 mol dm^{-3} : 5 mol dm^{-3})とした。電気化学測定は作用極に白金板、対極及び参照極に Mg リボンを用いた三極式セルにて、サイクリックボルタンメトリーを走査速度 1.0 mV s^{-1} で行った。また、電解液中で Mg^{2+} イオンが形成する配位構造を FT-IR 測定により調べた。

３．結果および考察

THF に対する $Mg(TFSA)_2$ の溶解性は 0.1 mol dm^{-3} 程度と非常に低いが、18C6 を添加することで、1.0 mol dm^{-3} 以上の溶解性が得られ、イオン伝導率も大きく向上した。溶質の解離に相関のある比誘電率は THF(7.5)と 18C6(8.3)に大きな差がないことから Mg^{2+}－18C6 間の相互作用が THF より強く、安定な溶媒和構造を形成したものと考えられる。

サイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す。$Mg(TFSA)_2$/THF を電解液とした際には明確な還元酸化電流が確認できず、-2.5 V(vs. Mg (以下略)) 定電位保持においても析出物はみられなかった。一方、添加剤として 18C6 を加えることにより、-1.5 V 付近から還元電流が、対応する酸化電流が 0 V 付近から認められた。また-2.5 V 定電位保持によって黒色の析出物が得られ、X 線回折測定より Mg 金属であることが確認された。以上の結果より、18C6 を添加剤として用いることで、THF 溶媒においても $Mg(TFSA)_2$ 塩を用いた Mg の析出が可能となることが明らかとなった。

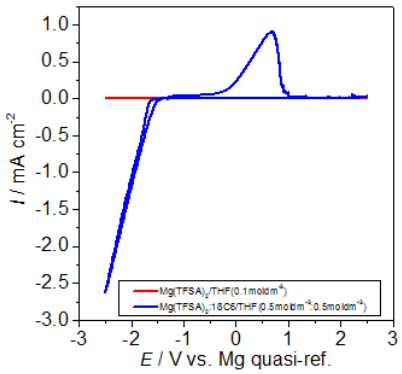


Fig.1 Cyclic Voltammmograms of Pt electrode in $Mg(TFSA)_2$:18C6/THF (0.5: 0.5 mol dm^{-3}). Scan rate:1.0 mV s^{-1}.

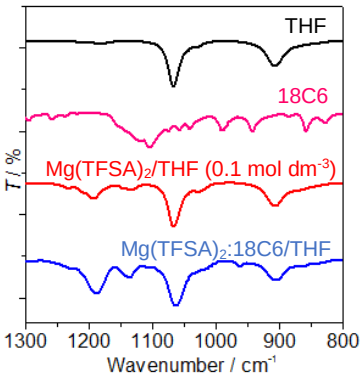


Fig.2 FT-IR spectra of $Mg(TFSA)_2$:18C6/THF (0.5:0.5 mol dm^{-3}).

$Mg(TFSA)_2$/THF(+18C6)の FT-IR スペクトルを Fig. 2 に示す。18C6 を添加した系では 960cm^{-1} に新たなピークが確認され、これは Mg^{2+}－18C6 相互作用によるものと考えられる。無添加の系で Mg 析出反応がみられなかったことから、Mg^{2+} イオンが形成している溶媒和構造が析出反応の重要なファクターであることが示唆された。当日は、当電解液の電気化学特性の詳細について報告を行う予定である。

(1) T. Fukutsuka, et al., *Chem. Lett.* **43**, 1788 (2014).

2K07

アミド塩を含むイオン液体-グライム混合電解液における Mg 化学種の検討

○姜 唯宇[1]，北田 敦[1]，松本一彦[2]，深見一弘[1]，萩原理加[2]，邑瀬邦明[1]（京大院工[1]，京大院エネ科[2]）
Study on Mg-Chemical Species in Ionic Liquid-Glyme Mixed Electrolytes Containing Amide-Salt.
Yuu Kang,[1] Atsushi Kitada,[1] Kazuhiko Matsumoto[2], Kazuhiro Fukami[1], Rika Hagiwara[2], and Kuniaki Murase[1]
(Department of Materials Science and Engineering, Kyoto Univ.[1], Graduate School of Energy Science, Kyoto Univ.[2])

１．目的

マグネシウム(Mg)は卑な標準電極電位(–2.356 V *vs.* SHE)と大きな理論電気容量(3,839 Ah dm^{-3})を有し，次世代二次電池の負極候補として期待されている．しかし，既報の Mg 二次電池に向けた電解液の多くは，溶媒の高い揮発性や引火性，溶質の高い反応性やハロゲンガス発生の懸念など，安全面, 環境負荷の点で不安を残す. 当研究グループではこれまで, 実用レベルでの安全性を指向し，溶質としてハロゲンガス発生の懸念のないアミド塩，溶媒として安全面に優れたイオン液体と，沸点と引火点が 100 °C を超えるグライム類を混合した系について電気化学･物理化学特性を評価し，金属 Mg の室温析出溶解が可能であることを見出してきた[1]．しかし，混合電解液中の化学種については不明な点が多い．今回我々は混合電解液に溶存する Mg 化学種について検討を行った．

２．実験

電解液の調製は，酸素及び水分含量が 1ppm 以下に制御された窒素雰囲気のグローブボックス中で行った．電解液は，イオン液体 *N*-methyl-*N*-propylpiperidinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide (PP13-Tf_2N)に $Mg(Tf_2N)_2$ を溶解し，diglyme(G2)，triglyme(G3)，および tetraglyme(G4)の 3 種類のグライム類で希釈したものを使用した．混合のモル比は $Mg(Tf_2N)_2$: PP13-Tf_2N : glymes = 1 : 6.6 : 7.6 とし，混合後室温で 1 日撹拌した溶液について Raman 分光測定を行った．また溶存化学種同定のため，G4/$Mg(Tf_2N)_2$ 溶液から再結晶法により錯塩単結晶を育成し，X 線結晶構造解析を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に G4 を用いた混合電解液に関連する Raman スペクトルを示す. Fig. 1(a)の波数域において，過去の報告より 852 cm^{-1} のピークが free な状態で存在する G4 の示すものであると考えられる．さらに Mg 塩を導入することで 891 cm^{-1} に新たなピークが現れたが，これは Mg^{2+}-G4 錯体の示すものであると考えられる．また(b)に示す波数域において，752 cm^{-1} に見られる Mg^{2+}に配位した Tf_2N^-の示すピークが, 混合電解液のスペクトルに見られないことから, この溶液中で Tf_2N^-アニオンは Mg^{2+}への配位に参加していないことも明らかとなり，G4 混合電解液中では$[Mg(G4)_n]^{2+}$の錯体構造の形成が示唆された．さらに G4/$Mg(Tf_2N)_2$ 錯塩の単結晶構造解析を行った結果，Fig. 2 のように Mg^{2+}に対し G4 1 分子が配位した構造をとることが明らかとなった．ゆえに，混合電解液中では$[Mg(G4)]^{2+}$が溶存化学種であると考えられる．

(1) A. Kitada, Y. Kang, Y. Uchimoto, and K. Murase, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, D102 (2014).

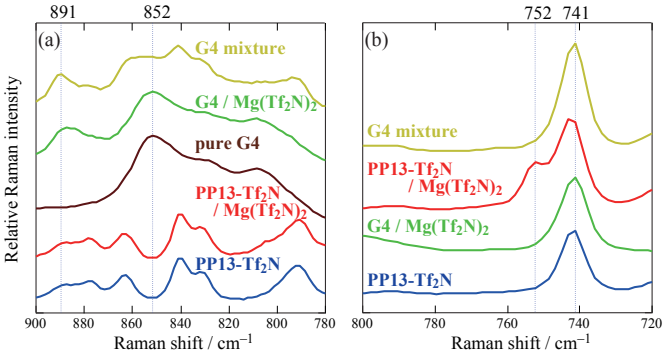


Fig. 1. Raman spectra measured for the G4 mixture.

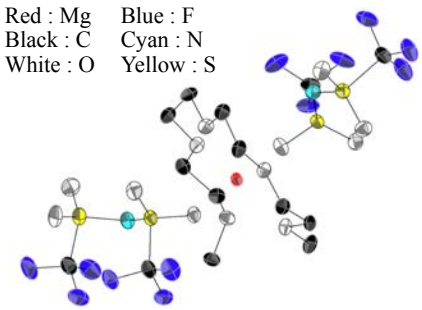


Fig. 2. ORTEP plot of $[Mg(G4)](Tf_2N)_2$.

2K08

マグネシウム二次電池電解質としての Turbo-Grignard 試薬

○寺田昌弘，田中康隆（静岡大学）

Turbo-Grignard reagent as an electrolyte for rechargeable magnesium batteries

Masahiro Terada, Yasutaka Tanaka (Shizuoka Univ.)

１．目的

マグネシウムを負極として用いたマグネシウム二次電池は高い理論容量を持ち、低コスト、安全性が高いという利点から、ポストリチウムイオン電池の候補として期待されている。私たちはマグネシウム二次電池の電解質として Turbo-Grignard 試薬に注目した。Grignard 試薬を調製する際、一等量の塩化リチウムを添加することで、金属-ハロゲン交換反応、Mg 挿入反応が加速される [1]。この試薬は Grignard 試薬を温和な条件で調製できることから Turbo-Grignard 試薬の名称で呼ばれている。本研究では Grignard 試薬に塩化リチウムを添加して Turbo-Grignard 試薬を調製し、その電気化学的特性をサイクリックボルタンメトリー（CV）によって評価した。

２．実験

PhMgCl、LiCl をモル比 1:1 で無水 THF に溶解し、混合することで 0.5 M PhMgCl・LiCl in THF を調製した。また、比較のため 0.5 M PhMgCl in THF を調製した。CV 測定は上記二つの溶液を電解質として、作用極に白金、対極および参照極にマグネシウムを用いた。走査範囲-0.5~2.2 V、掃引速度 5 mV/sec、温度 30 ℃、40 サイクルで測定を行った。

３．結果および考察

0.5 M PhMgCl・LiCl in THF 中の白金作用極上におけるマグネシウムの析出・溶解挙動を **Fig.1** に示す。-0.5 V に還元ピーク、0.5 V に酸化ピークが見られる。還元ピークと酸化ピークはそれぞれ析出、溶解に対応している。続いて同条件で 0.5 M PhMgCl in THF 中の白金作用極上におけるマグネシウムの析出・溶解挙動を観察した。Fig.1 と同様に酸化・還元ピークが見られた。また、それぞれの溶液の 5 サイクル目の CV 曲線の比較を **Fig.2** に示す。酸化ピークの電流密度を比較すると、0.5 M PhMgCl・LiCl in THF の電流密度は 0.5 M PhMgCl in THF に比べ、2 倍以上になっている。これは Grignard 試薬（**Fig.3(a)**）がいわゆる多量体構造をしており解離しにくいが、Turbo-Grignard 試薬（**Fig.3(b)**）は LiCl 添加で多量体が解離して単量体となり溶解-析出が容易になったことによるものだと考えられる。

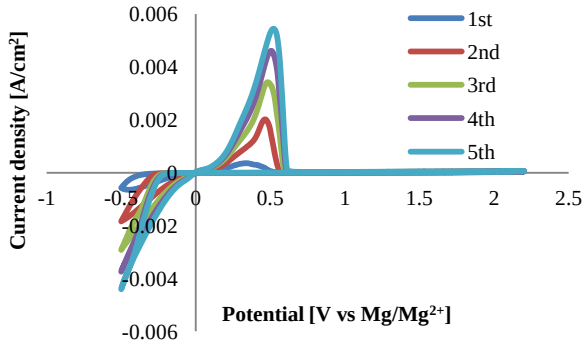


Fig.1 Cyclic voltammograms for 0.5 M PhMgCl・LiCl in THF

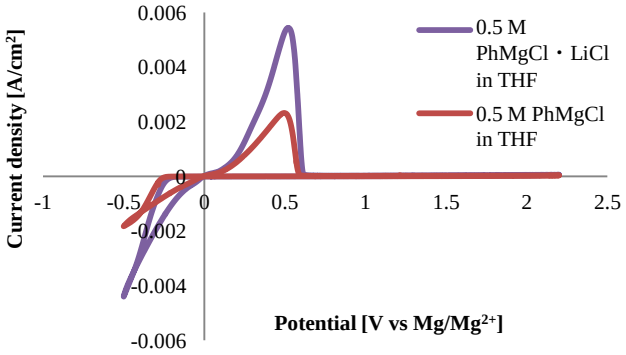


Fig.2 5th cycles of Cyclic voltammograms for 0.5 M PhMgCl・LiCl in THF and 0.5 M PhMgCl in THF

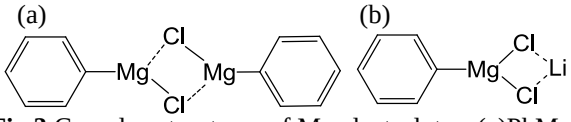


Fig.3 Complex structures of Mg electrolytes. (a)PhMgCl , (b) PhMgCl・LiCl

(1) Arkady Krasovskiy, Paul Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 3333-3336. (2004).

2K09

ポリエチレンカーボネート型 Mg 電解質のイオン伝導特性

○木村謙斗，富永洋一（東京農工大）

Ion-Conductive Properties of Poly(ethylene carbonate)-based Mg Electrolytes

Kento Kimura and Yoichi Tominaga (Tokyo Univ. Agri. Tech.)

1. 目的

我々は、ポリエチレンカーボネート(PEC)をベースポリマーとした Li 二次電池用固体高分子電解質(SPEs)に関する研究を続けている。これまでに、PEC が 80wt%以上の LiFSI を均一に溶解し、固体状態でありながら室温付近で 10^{-4} S cm^{-1} に近いイオン伝導度と 0.7 を超える極めて高い Li イオン輸率を示すことを明らかにした[1]。PEC は、CO_2 をモノマーとして合成される材料であるという点でも注目に値する。一方で、Li の資源的制約やエネルギー密度の観点から、多価イオン、特に Mg^{2+} を可動イオン種とする二次電池の開発が一層注目を集めている。本研究では、Mg イオン伝導性 SPE の創製を志向した基礎研究として、今回 PEC 型 Mg 電解質の作製と評価を初めて行ったので報告する。

2. 実験

SPE のベースポリマーとして、数平均分子量が約 10 万(本研究室における SEC 測定より)の市販のポリエチレンカーボネート(PEC)を用いた。PEC の化学構造を Fig. 1 に示す。Mg 塩は、マグネシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド($Mg(TFSI)_2$)、およびマグネシウムビス(フルオロスルホニル)イミド($Mg(FSI)_2$)を用いた。$Mg(TFSI)_2$ はキシダ化学より購入したものを用いた。$Mg(FSI)_2$ は、イオン交換法により独自に合成し、EDX による元素分析や FT-IR などの分光法による構造解析などを行って生成を確認した。アセトニトリルを溶媒とするキャスト法により、所定の濃度の PEC/$Mg(TFSI)_2$ および PEC/$Mg(FSI)_2$ 電解質を作製した。得られた電解質に関して、複素インピーダンス法によるイオン伝導度測定、および DSC 測定や TG/DTA 測定による熱的特性の解析などを行った。

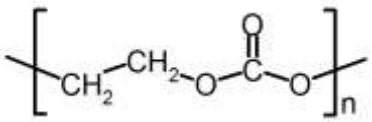


Fig. 1 Chemical structure of Poly(ethylene carbonate) (PEC).

3. 結果および考察

PEC/$Mg(TFSI)_2$ および PEC/$Mg(FSI)_2$(40mol%)電解質のイオン伝導度の温度依存性を Fig. 2 に示す。これらの電解質はそれぞれ 60 ºC と 40 ºC で 10^{-7} S cm^{-1} 程度のイオン伝導度を示すことが分かった。以前の研究では、PEC/LiTFSI 電解質よりも PEC/LiFSI 電解質の方が高いイオン伝導度を発現することが分かっており、同濃度(40mol%)の各 Mg 電解質の比較により、Mg 系でも同様に $Mg(FSI)_2$ を用いた場合の方が高イオン伝導度を達成可能であることが示唆された。しかし、絶対的なイオン伝導度の値はまだ低く、今後さらに詳細な塩濃度依存性を調査するとともに、各分光法などを用いた Mg 塩の溶存状態の考察なども含め、より詳細な解析や最適な組成の検討を行いたいと考えている。

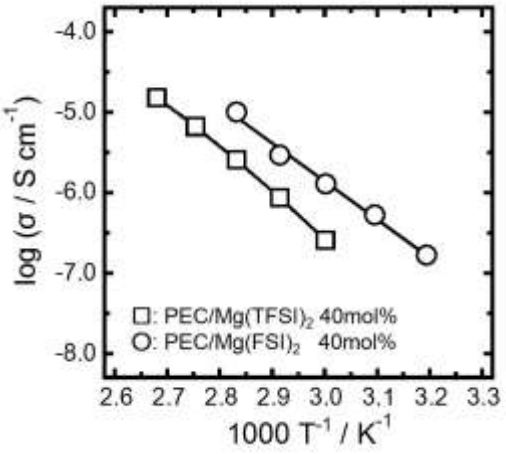


Fig. 2 Arrhenius plots of ionic conductivity of PEC/$Mg(TFSI)_2$ and PEC/$Mg(FSI)_2$ electrolytes (40mol%).

謝辞

本研究は、ALCA-SPRING の研究助成を受けて行われた。

参考文献

[1] Y. Tominaga and K. Yamazaki, *Chem. Commun*. **50**, 648 (2014).

2K10

硫黄－ジアルケニル複合体を正極とするマグネシウム二次電池の評価

板岡 加成恵[1]，山吹 一大[1]，吉本 信子[1]，○堤 宏守[2]（山口大院理工[1]，山口大院医[2]）
Performance of magnesium secondary batteries with sulfur-dialkenyl composites as a cathode
K. Itaoka, K. Yamabuki, N. Yoshimoto, H. Tsutsumi (Yamaguchi University)

１．目的

資源量が豊富かつ産地が偏在化しておらず、電気化学的に取り出しうるエネルギー密度が高い材料であるマグネシウム(Mg)は、次世代二次電池の負極材料として、近年注目されている。しかしながら、繰り返し充放電が可能な Mg 二次電池用正極材料の報告例は少なく、Mg 二次電池の実用化を妨げる原因の１つとなっている。

これまでに演者らは、クラウンエーテル骨格を組み込んだ硫黄系正極材料をリチウム二次電池用正極材料として用いることができることを報告してきている[1]。

本研究では、このクラウンエーテル骨格を組み込んだ硫黄系正極材料の Mg イオンを含む電解液中における電気化学的挙動について報告するとともに、本材料を正極活物質に用いた Mg 二次電池の評価を行なった。

２．実験

硫黄を 155-170℃で加熱、溶融後、その融液を撹拌しているところへ、ジアルケニル化合物として、Bis(undec-10-enoyloxymethylbenzo)-18-crown-6-ether (BUMB18C6)を、硫黄(S_8)に対し 0.5 当量加え、反応させることで、硫黄－ジアルケニル複合体(S-BUMB18C6)を合成した。この複合体をテトラヒドロフランに溶解させ、所定量の導電助剤（ケッチェンブラック）、結着剤（ポリテトラフルオロエチレン）を加え、均一に混錬、シート状に加工することで、電極を作製した。

電気化学測定は、マグネシウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド($Mg(TFSA)_2$)を含むトリグライム(G3)電解液と、上述の方法で作製した電極を用いて行なった。

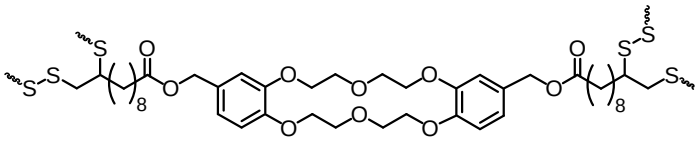


Fig. 1 Structure of S-BUMB18C6.

３．結果および考察

Fig. 2 に S-BUMB18C6 正極と Mg 負極を用いて作製した試作二次電池（コイン型セル）の充放電曲線を示す。室温にて作動させたところ、放電曲線には、約 0.7 V と約 0.2 V 付近に平坦部分が観測された。これは多段階的に反応が進行していることを示唆している。

初期放電容量は 460.6 $Ahkg^{-1}$ の値を示した。さらに、充放電を繰り返すと、徐々に容量は低下するものの、10 サイクル目でも初期容量の約 15 %を保持していた。このような結果が得られたのは、S-BUMB18C6 の有するクラウンエーテル環に Mg イオンが挿入され、電極内部へのイオンの拡散が促進されたことなどが、その理由と考えられる。

以上より、今回調製した硫黄－ジアルケニル複合体は、Mg 二次電池の正極材料として応用できる可能性が示唆された。

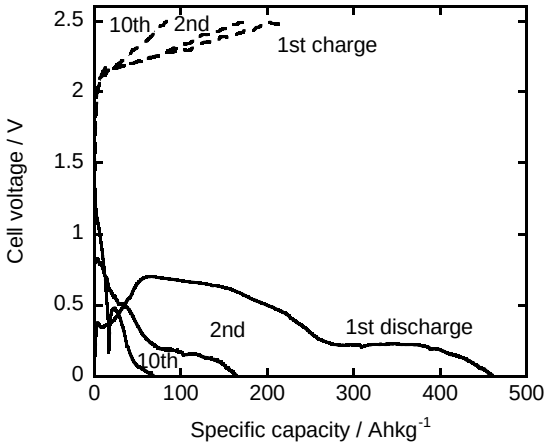


Fig. 2 Charge-discharge curves of coin-type cell (Mg|0.7 M $Mg(TFSA)_2$/G3|S-BUMB18C6 electrode). Current density: 0.01C

参考文献

(1) 堤ら, 2014 年電気化学秋季大会講演要旨集, 2Q02 (2014).

謝辞

本研究は科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発(ALCA)の助成を受けて実施したものであり、関係各位に深く感謝致します。

2K11

マグネシウム二次電池用スピネル型正極材料 MgM_2O_4 (M=Mn, Co, Ni)の合成と電池特性の評価

○井手本 康[1]，石田直哉[1]，坂爪一匡[1]，手島史裕[1]，北村尚斗[1]，窪田啓吾[2]，大藪理恵[2]，寺本健一[2]，松本 一[2]（東理大[1]，産総研[2]）

Synthesis and Investigations of Battery Characteristics of Spinel-Type MgM_2O_4 (M=Mn,Co,Ni) as Cathode Material for Magnesium Rechargeable Battery

Yasushi Idemoto,[1] Naoya Ishida,[1] Kazumasa Sakatsume,[1] Fumihiro Tejima,[1] Naoto Kitamura,[1] Keigo Kubota,[2] Rie Oyabu,[2] Kenichi Teramoto[2], and Hajime Matsumoto[2] (Tokyo Univ. of Science,[1] AIST[2])

１．目的

近年、蓄電池の用途がモバイル機器から自動車、定置用電源へと多様化しており、従来のリチウムイオン二次電池に代わる安価で高エネルギー密度を有する次世代二次電池の開発が期待されている。その 1 つとして多価イオン電池が注目されており、特にマグネシウム二次電池は、充放電で二電子反応を利用できるため高容量が期待できること、負極のマグネシウムは安全性に優れていることに加えて電位が比較的低いため電池の高電圧作動が可能となること、マグネシウムは産地偏在のリスクが少なく安価であること等の多くの利点があり、現在、研究開発が進みつつある。しかし、電極・電解液をはじめとする構成部材については材料探索の段階であり、電池特性に関する報告は限られているのが現状である[1,2]。

このような背景から、本研究ではマグネシウム二次電池の正極活物質として、マグネシウムイオンの 3 次元拡散が期待できるスピネル型酸化物 MgM_2O_4 (M=Mn, Co, Ni)に着目し、その合成方法を確立するとともに量子ビームを用いた結晶・電子構造解析を行った。また、イオン液体を電解液として用いることで、高温（～200 ºC）で良好な充放電特性を実現することを目的とした。

２．実験

MgM_2O_4 (M=Mn, Co, Ni)は、各種液相法により得た前駆体を焼成することにより合成した。各試料は粉末 X 線回折 (X'Pert Pro, PANalytical) 測定により相同定し、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICPE-9000, Shimadzu) により金属成分の組成を評価した。粒子形態は走査型電子顕微鏡 (S-2600N, Hitachi High-Technologies) により観察した。また、放射光 X 線回折データ (BL02B2, SPring-8) を用いた Rietveld 解析 (Rietan-FP) および最大エントロピー法 (Dysnomia) による電子密度分布の解析により、結晶・電子構造を詳細に検討した。電池特性は、正極に合成したスピネル型酸化物、結着剤、導電剤を混合したもの、負極にマグネシウム金属を用いて評価した。また、電解液として $Mg(TFSI)_2$ を溶解したアセトニトリル溶媒（室温～60 ºC 作動）あるいは Mg[Tf2N] – [N2,2,2,2][Tf2N]系などのイオン液体[3]（～200 ºC 作動）を用いた。

３．結果および考察

得られた $MgCo_2O_4$ および $MgNiMnO_4$ の粉末 X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。主要なピークはスピネル型構造に帰属することが可能であった。また、合成条件により金属成分の組成を制御できることがわかった。結晶構造を詳細に検討するため、放射光 X 線回折パターンを用いて Rietveld 解析を行った。その結果、$MgCo_2O_4$ は Fig. 2 に示すように Mg と Co が無秩序配列したスピネル型構造の単一相であった。また、$MgNiMnO_4$ については NiO が第 2 相として含まれることが明らかになった。これらの試料について充放電試験を行った結果、作動温度が高くなるにつれて容量が若干増加する傾向が見られた。このことは、正極と電解液としてそれぞれスピネル型酸化物、イオン液体を用いた高温作動のマグネシウム二次電池が有望な次世代二次電池の候補であることを示唆している。

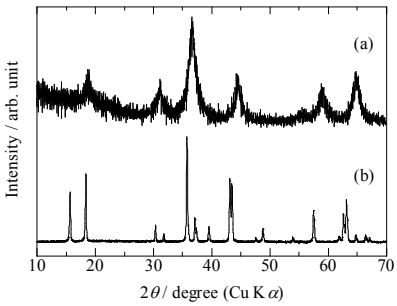


Fig.1 X-ray diffraction patterns of (a)$MgCo_2O_4$ and (b)$MgNiMnO_4$.

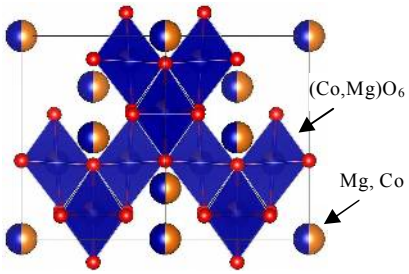


Fig.2 Refined crystal structure of $MgCo_2O_4$.

謝辞　本研究は先端的低炭素技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝致します。

(1) Y. Orikasa, et al., *Sci. Rep.*, **4**, 5622 (2014).
(2) T. Ichitsubo, et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 11764 (2011).
(3) 窪田啓吾、松本一，第 55 回電池討論会要旨集，p. 566 (2014).

2K12

グライム系電解液を用いた有機-マグネシウム二次電池の特性

○妹尾　博[1]，栄部比夏里[1]，常盤春輝[2]，内田　誠[2]，
佐野　光[1]，八尾　勝[1]，清林　哲[1]（産総研[1]，山梨大[2]）

Charge-Discharge Performance of Organic-Magnesium Secondary Batteries Using Glyme-Based Electrolytes

Hiroshi Senoh,[1] Hikari Sakaebe,[1] Haruki Tokiwa,[2] Makoto Uchida,[2]
Hikaru Sano,[1] Masaru Yao,[1] and Tetsu Kiyobayashi[1] (AIST,[1] Univ. of Yamanashi [2])

１．目的

金属マグネシウム（Mg）の体積あたりの理論容量が大きいことから，マグネシウム二次電池は次世代電池の一つとして注目されている．この二次電池を構築するには，金属 Mg 負極に対応する正極ならびに電解液の選択が重要である．我々はこれまでに正極材料として有機化合物 2,5-ジメトキシベンゾキノン（DMBQ）が優れた特性を示すことを見出している[1]．また，電解液として高電位に強いスルホンへ Mg 塩（$Mg(TFSA)_2$）を溶解させた系を開発し，これらでコインセルを構築して 30°C での作動を確認している[2]．しかし，スルホン系電解液中では金属 Mg 負極の過電圧が大きく，電池の放電電圧は 0.5 V 程度であった．

他方，近年マグネシウム二次電池用電解液として鎖状エーテルであるグライムへ $Mg(TFSA)_2$ を溶解させた系が種々優れた電気化学特性を示し[3]，特に低分子のグライム系で低電位かつ小さな過電圧で Mg 負極の酸化還元反応が起こり，電池特性が優れていることが報告されている[4]．そこで，本研究では有機正極-Mg 負極二次電池へスルホン系に代わりグライム系電解液を適用した際の電池特性について報告する．

２．実験

グライム溶媒として，モノグライム（G1），ジグライム（G2），トリグライム（G3），テトラグライム（G4）（いずれもキシダ化学）を用いた．これに $Mg(TFSA)_2$（キシダ化学）を溶解させて $Mg(TFSA)_2$/GX (X = 1 - 4) 電解液を調製した．これら電解液について密度，イオン伝導度，水分量など種々の物性を評価した．

正極活物質として DMBQ とアセチレンブラックおよび PTFE を重量比 4:5:1 で混合し，Al 集電体に圧着したものを正極とした[2]．負極には Mg リボン（ニラコ）を用いた．これらと電解液を組み合わせて R2032 型コインセルを作製し，30°C にて充放電試験を放電スタートで行った．

３．結果および考察

電解液を調整した際，0.5 mol L^{-1} では全ての系で均一であったが，0.3 mol L^{-1} $Mg(TFSA)_2$/G1 では Ha らの報告例[4]と同じく二層分離した．濃度を変化させつつイオン伝導と水分量を調べたところ，$Mg(TFSA)_2$ と水分子は下層側に集中していることがわかった．

これらの電解液を用いてコインセルで電池特性を評価したところ，$Mg(TFSA)_2$/G2-G4 についてはスルホン系電解液[2]と同様に充放電間の電圧のヒステリシスが大きかった．これは特に Mg 負極の還元反応における過電圧が大きいことに起因していた．他方，0.3 mol L^{-1} $Mg(TFSA)_2$/G1 の下層側を用いた際の充放電曲線を Fig. 1 に示す．1 サイクル目は他の電解液と同様に放電電圧が 0.5 V 程度であったが，サイクルを繰り返すと放電電圧が 1.9 V と大幅に向上した．これは Mg 負極の反応が進行すると電極表面の酸化皮膜が取れて過電圧が小さくなること[4]によるものと考えられる．さらに，DMBQ 正極基準で考えると，この Mg 負極の電位は標準電極電位（-2.36 V vs. NHE）にかなり近いことが示唆された．以後この電圧を保持しつつサイクルを繰り返し，50 サイクル後でも約 40 mAh $g(DMBQ)^{-1}$ を示した．

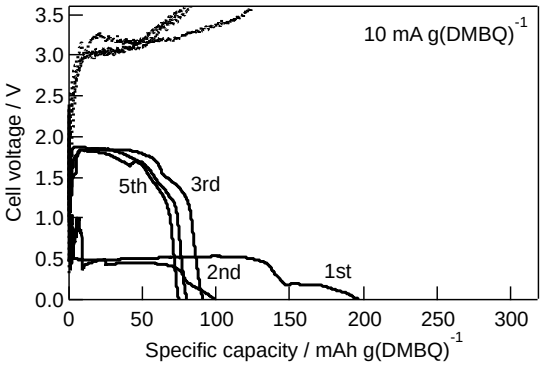


Fig. 1. Discharge-charge curves of the coin-type cell, Mg|$Mg(TFSA)_2$/G1|DMBQ at 30°C.

(1) H. Sano *et al.*, *Chem. Lett.* **41**, 1594 (2012).
(2) H. Senoh *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **161**, A1315 (2014).
(3) Y. Orikasa *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 5622 (2014).
(4) S.-Y. Ha *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interf.* **6**, 4063 (2014).

K 会 場

第 3 日

3K01-3K25

3K01

無機アニオン伝導層で被覆した酸化亜鉛電極の電気化学特性(2)

○宮崎晃平，李柔信，福塚友和，安部武志（京大）

Electrochemical Properties of Zinc Oxide Electrodes Modified with Inorganic Anion Conductors (2)

Kohei Miyazaki, YouShin Lee, Tomokazu Fukutsuka, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

金属負極を用いる電池系は高エネルギー密度化が期待でき、次世代蓄電池の一つとして注目を集めている。なかでも、亜鉛金属を負極として用いる亜鉛－空気二次電池は電解質として水溶液を用い、安全性が高いことから定置用蓄電池として実用化が期待される。しかし、一般に金属材料を負極として使用する場合、デンドライト（樹枝状析出）の問題が生じる。これは亜鉛金属を用いる場合でも同様に問題となり、生じたデンドライトが電極のサイクル特性を低下させたり、電極間の短絡を引き起こしたりするなど、安全性の観点からも解決が求められる。そこで、本研究ではデンドライト析出を抑制し亜鉛負極の充放電効率を向上させることを目的とし、無機アニオン伝導層として層状複水酸化物（Layered double hydroxides, LDHs）を用いて酸化亜鉛を被覆した電極を作製し、その電気化学特性に関して検討を行った。

２．実験

遊星型ボールミルを用いて酸化亜鉛、導電助剤、ポリフッ化ビニリデンのスラリーを作製し、銅箔上にスラリーを塗布した。乾燥および圧延プレスを行い、酸化亜鉛電極を作製した。続いて、LDH 作製は共沈法により合成を行った[1]。本研究では三種類の LDH を得られた LDH 分散液をスピンコーターで塗布することにより LDH 被覆酸化亜鉛電極を作製した。作製した電極を作用極とした三極式セルを構築し、対極・参照極は亜鉛金属を用いた。電解液は酸化亜鉛を飽和量溶解させた 4.0 mol dm^{-3} 水酸化カリウム水溶液を用い、室温において定電流充放電測定を行った。

３．結果および考察

酸化亜鉛電極を作用極として用いたときの定電流充放電測定の結果を図１に示す。LDH 被覆を行っていない酸化亜鉛電極と比較して、LDH 被覆を行った電極は放電容量の増加が認められた。また、サイクルが増加することによって放電容量が増加する現象が見られたが、これは電極の電解液への濡れ性がサイクルを重ねるにつれて向上した影響であると考えられる。

つづいて、異なる構成カチオンからなる LDH の種類の影響を検討した。MgAl-LDH および MgGa-LDH は大幅な容量増加が見られたのに対し、NiAl-LDH を被覆した酸化亜鉛電極は、未被覆の電極と比べて、容量は増加したものの効果は限定的であった。

以上の結果から、無機アニオン伝導体である LDH で被覆を行うことにより充放電効率の向上が認められた。この理由として、無機アニオン伝導層被覆によって亜鉛イオンの拡散を抑制し、充電時に金属亜鉛が効率良く析出することが可能となったために、放電容量が増大したことが考えられる。また、放電容量増大の効果は被覆に用いた LDH の構成カチオン種に依存することが明らかとなった。LDH の水酸化物イオン伝導性は、MgAl > NiAl > MgGa-LDH の順列であるため、被覆された LDH のイオン輸送が亜鉛の充放電反応の抵抗要因ではないことが明らかとなった。

(1) F. Kooli, I.C. Chisem, M. Vucelic, W. Jones, *Chem. Mater.*, **8**, 1969 (1996).

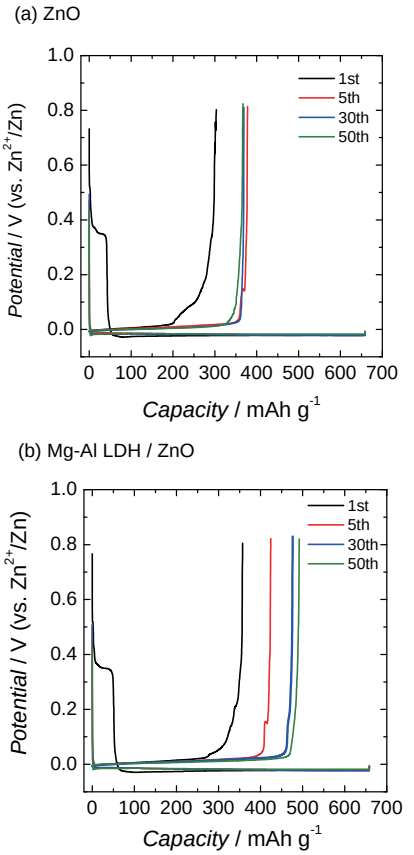


Figure 1. Charge-discharge curves of (a) bare ZnO, (b) Mg-Al LDH coated ZnO electrodes.

3K02

$LnSr_3Fe_3O_{10}$ を用いた Zn-空気電池の充放電特性

（九大院工 [1], I[2]CNER[2]）○宮埜貴好 [1],猪石佑以子 [1], 萩原英久 [1,2], 伊田進太郎 [1,2], 石原達己 [1,2]

Charge-discharge properties of $LnSr_3Fe_3O_{10}$ in the Zn-air battery

T.Miyano[1], Y.Inoishi [1], H.Hagiwara[1, 2], S.Ida[1, 2], T.Ishihara[1, 2], (Kyushu Univ[1], I[2]CNER[2])

１．目的

現在、電気自動車の動力源として高容量電池の開発が望まれている。金属-空気電池は負極活物質に金属、正極活物質に大気中の酸素を用いることで小型かつ大容量が可能であり、近年注目されている。特に負極に Zn を用いる Zn-空気電池は低コストなだけでなく、水溶液系の電解液を用いるため安全性も高いことが知られている。Zn-空気電池の空気極触媒には、酸素還元反応(ORR)および酸素発生反応(OER)への活性の高い Pt 担持炭素などの貴金属を用いたものが主に用いられている。しかし、実用化に向けてコスト面や資源量の問題から代替触媒の開発が必要となっている。そこで本研究では、より安価で資源が潤沢な金属を用いた酸素欠損ペロブスカイトについて、その ORR/OER 活性および Zn-空気電池の充放電特性を検討した。

２．実験

既報に従い、固相法を用いて Ruddlesden-Popper 型ペロブスカイト $LnSr_3Fe_3O_{10}$（Ln=Pr, La）を調製した。合成した触媒は、回転ディスク電極を用いて電気化学測定をアルカリ電解液中で行い ORR/OER 活性の評価を行った。回転ディスク電極にはグラッシーカーボン、対極には Pt、参照極には可逆水素電極(RHE)を用いた。Zn-空気電池セルを用いた充放電測定では、空気極触媒として酸化物触媒、カーボンブラック、PTFE を組み合わせた系を用いた。電解液には 4M KOH/飽和 ZnO、負極に Zn 箔を利用し、電位窓 0.3~2.5V での電池性能評価を行った。

３．結果および考察

Fig.1 には回転数 2000rpm 時でのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)の結果を示している。今回の測定系における ORR の理論電位は 1.23V vs. RHE である。MnO_2 はアルカリ電解液中における ORR 活性触媒として知られている。Fig.1 から分かるように $PrSr_3Fe_3O_{10}$ は MnO_2 と同程度の on-set 電位や酸素還元電流値を示すことがわかった。また、$PrSr_3Fe_3O_{10}$ と Pd を混合した系では on-set 電位が約 0.9V と高電位側になり、これは Pd が ORR に対して高活性であることと一致する結果となった。一方、$LaSr_3Fe_3O_{10}$ については既に竹口らにより報告があり、高い ORR 活性が報告されているものの、本研究では $La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$ などと同程度の活性しか示さなかった。Fig.2 には各触媒を空気極に用いた Zn-空気電池の初回充放電カーブを示す。Fig.2 から分かるように最も ORR 高活性であった Pt/C が最も高い放電電位を示し、放電電位は触媒により明確な差が観測された。検討した触媒では $PrSr_3Fe_3O_{10}$ がこの系では最も良好な空気極特性を示すことが分かった。

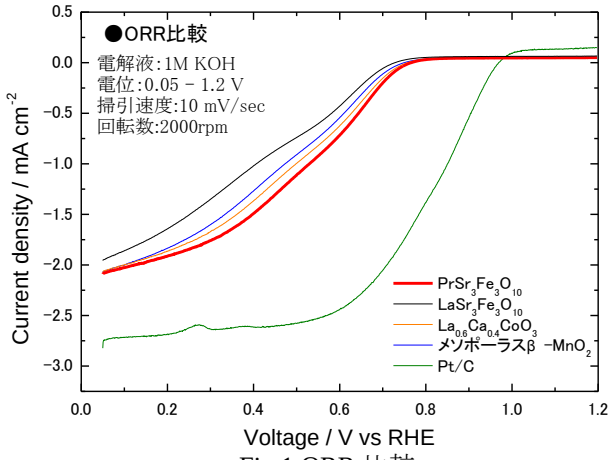


Fig.1 ORR 比較

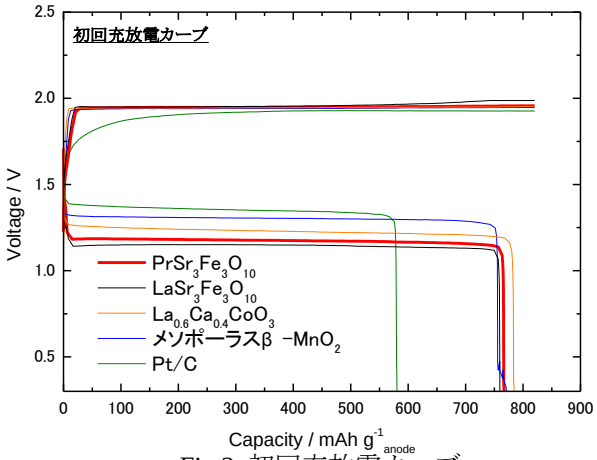


Fig.2 初回充放電カーブ

1) T. Takeguchi et al., J. Am. Chem. Soc., 135 (2013), pp. 11125–11130

謝辞
本研究の一部はNEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RIZING 事業)」において行われたものです。

3K03

Li 空気電池における負極材料と電解液の反応に関する量子分子動力学シミュレーション

○渡辺 敬太[1]，樋口 祐次[1]，尾澤 伸樹[1]，久保 百司[1]（東北大[1]）

Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulation on Chemical Reaction of Anode Material with Electrolyte in Lithium-Air Battery

Keita Watanabe,[1] Yuji Higuchi,[1] Nobuki Ozawa,[1] and Momoji Kubo[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

Li 空気電池にはエチレンカーボネート (EC)のような有機炭酸塩からなる溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液が用いられる．この電解液と負極材料である Li 金属の化学反応により，界面に Solid electrolyte interface (SEI)膜が生成することが知られている [1]．この膜は Li 負極の保護膜としてはたらき，また，膜の構造は Li イオン伝導性に影響を及ぼす．高い Li イオン伝導性を得るには，SEI 膜の生成メカニズムの解明が求められる．しかし，実験的に原子レベルの化学反応ダイナミクスの解析を行うことは困難である．そこで本研究では，SEI 膜の生成メカニズムを解析するため，Li 負極表面と溶媒分子との反応を，化学反応を扱うことができる Tight-binding 量子分子動力学法を用いて解析した．

２．実験

本研究では，Li 負極と EC の化学反応ダイナミクスを解析するため，Tight-binding 量子分子動力学プログラム Colors を使用しシミュレーションを行った．Li 負極表面モデルとして Li(100)面を使用し，表面上に EC を配置して温度 300 K，0.1 fs/step の条件下で計算を行った．

３．結果および考察

Li と EC 間における化学反応素過程を解明するため，Li(100)面上に EC を図 1(a)のように 1 分子配置し，ダイナミクスを解析した．EC は Li(100)面に近づき，EC の 1 個の C-O 結合を持つ O 原子と Li 原子が結合した（図 1(b)）．0.65 ps において，EC は 2 本の C-O 結合を生成した状態で Li(100)面に吸着した（図 1(c)）．2.18 ps において，図 1(d)のように EC の 2 本の C-O 結合が解離し，C_2H_4 と CO_3 が生成した．以上より，Li 負極表面と EC の化学反応により，EC が C_2H_4 と CO_3 に分解するプロセスを明らかにした．

次に，Li(100)面に複数の EC が近づいた場合の挙動を解析するため，EC を 1 分子ずつ追加するシミュレーションを行った．生成した C_2H_4 を電解液中に拡散したと仮定して除去し，CO_3 と Li(100)面のみの緩和計算を 1 ps 以上行った後，EC を 1 分子追加した．追加された EC は図 1 で見られた反応と同様に Li 負極と反応し，C_2H_4 と CO_3 に分解した．図 2 に，Li(100)面と 3 個の EC が反応し CO_3 が 3 個生成した時のスナップショットを示す．図 2 から，3 個の CO_3 と Li が四員環，六員環，八員環の環状構造を生成した．ここで 3 個の環状構造の構成する原子について調べると，六員環は Li_2CO_3 という組成であった．この Li_2CO_3 は実験で観察されている物質である [2]．また，四員環と八員環はそれぞれ $LiCO_2$ と $Li_2C_2O_4$ という組成であった．これは六員環に比べ C と O の原子数に対して Li が不足している構造となっている．被膜が層状に堆積した時，この Li の欠陥により被膜中を Li が拡散していく可能性があると考えられる．以上より，複数の EC が Li 負極表面に近づき，化学反応により分解した時，表面上には CO_3 と Li からなる環状構造が形成されることを明らかにした．

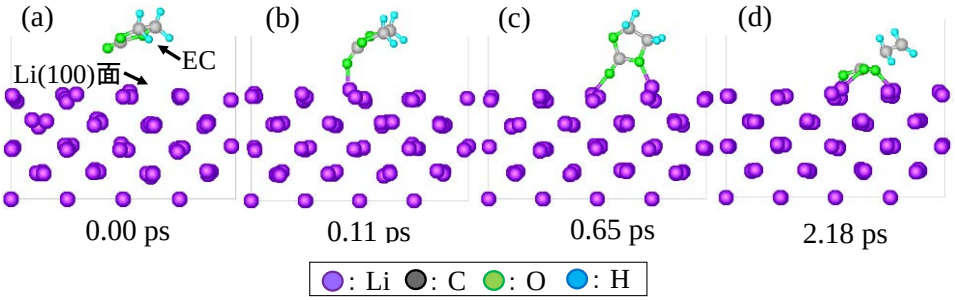


図 1 Li(100)と EC の化学反応．(a) 0.00 ps，(b) 0.11 ps，(c) 0.65 ps，(d) 2.18 ps.

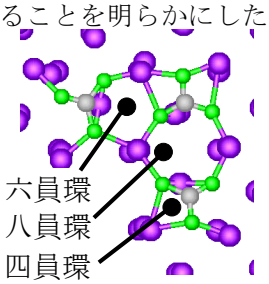


図 2 CO_3 が 3 個生成した時の構造.

(1) R. Younesi et al., *J. Power Sources*. **225**, 40 (2012).
(2) R. Younesi et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **5**, 1333 (2013).

3K04

Li-空気電池の電解質が充放電サイクルに及ぼす影響

○張一讚，石原 達己（九州大院工）

Effects of Electrolytes on Increased Cycle Stability in Li-O_2 Batteries

Il-Chan Jang, Tatsumi Ishihara (Kyushu University)

1. Introduction

Li-O_2 batteries, due to their extremely larger energy density than that of conventional energy storage system, have a big potential for the application of future electrochemical power sources. However, up to now the non-aqueous system exhibits low cycle stability because of formation of dendrite Li and low reversibility of air electrode. Another reason for low cycle stability is the low stability of the electrolyte at air electrode and metal Li [1]. Thus, in order to develop a superior electrolyte system for Li-O_2 batteries, a better understanding of the reactivity of the electrolytes with cell components and reactive intermediate species are required. In this study, we have investigated cycle stability of Li-O_2 cells in various solvents based on mainly γ-butyrolactone (γ-GBL).

2. Experimental

Charge and discharge property of Li-O_2 batteries were measured by using Swagelok-type cells. The cathodes for the Li-O_2 batteries were prepared by a mixture of Ketjenblack (EC600JD, LION Co. Ltd), manganese oxide powder (EMD, Denka Co. Ltd.), and PTFE as a binder with a total ratio of 85:5:10. The electrode mixture were pressed onto a stainless steel mesh and the cathode was dried at 160℃ under vacuum oven for 5h. All the electrolytes contained 1M LiTFSI in each solvent. Charge-discharge performance was measured at the voltage range of 4.5V-2.0V with capacity cut off at 1000 mAh^{-1}.

3. Results and discussion

Figure 1 shows cycle stability of Li-O_2 battery in various electrolytes. It is reported that ether is stable for Li-O_2 battery, however, in our previous study, DMSO shows low stability and TEGDME is little better. However, as shown in Fig. 1, carbonate based electrolyte of EC/DEC shows much higher stability. Therefore, in this study, mixing ether and carbonate was studied. However, mixing carbonate with TEGDME was always low cycle stability. In contrast, we found that DOL/GBL is useful for cycle stability of Li-O_2 battery and the number of cycles for discharge and charge was achieved to ca. 30 cycles. Therefore, mixing GBL and DOL is highly interesting and further detail performance of Li-O_2 cell using this electrolyte will be reported.

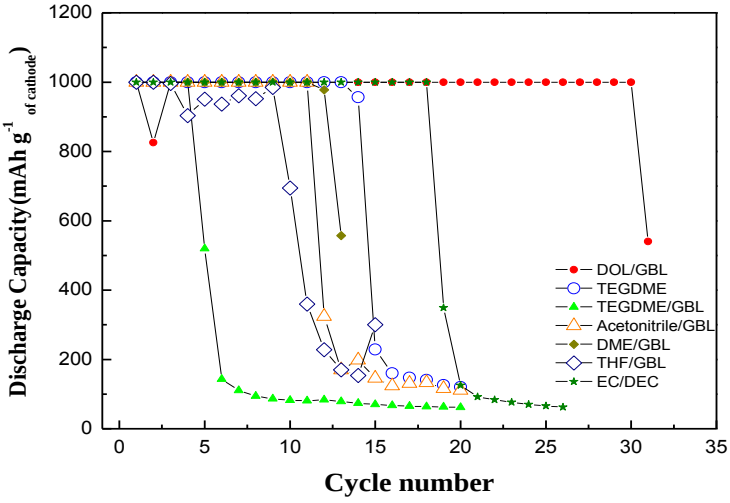


Fig.1 Cycle stability of Li-O_2 batteries using various solvents

(1) M. Balaish, A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 2801 (2014).

3K05

I^-/I_3^-をメディエーターとする溶媒和イオン液体のリチウム空気電池への適用

○小林祐貴，小田佳輝，多々良涼一，權 會旻，上野和英，獨古薫，渡邉正義(横浜国大)

Solvate Ionic Liquid with I^-/I_3^- Anion as Mediator for Li-Air Batteries

Yuki Kobayashi, Yoshiki Oda, Ryoichi Tatara, Hoi-Min Kwon, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko and Masayoshi Watanabe
(Yokohama National Univ.)

１．目的

リチウム空気電池は非常に高い理論エネルギー密度を有するため、次世代の大容量二次電池として期待されている。一方、開放系となる正極からの電解液の揮発、反応中間体 O_2^-・による汎用有機溶媒の分解、大きな充電過電圧といった問題があり、より安定な電解液が必要とされている。本研究グループではグライム類とある種のリチウム塩との等モル混合物が難燃性、難揮発性、高い電気化学的安定性といった性質を示す「溶媒和イオン液体」として振る舞うこと(**Fig. 1**)[1]、リチウム空気電池系の電解質として優れた性質を持つことを報告してきた[2]。充電過電圧が極めて大きく、サイクル安定性が得られないという問題を解決するために、近年、リチウム空気電池系へレドックスメディエーターを適用した報告がある[3,4,5]。中でも I^-/I_3^-系のレドックスは色素増感太陽電池[6]をはじめ電気化学デバイスのメディエーターとして報告が多く、リチウム空気電池正極反応のメディエーターとしての利用例も近年報じられている[7]。そこで本研究では、アニオンに I^-を有する溶媒和イオン液体を調製し、リチウム空気電池用電解質兼メディエーターとしての適用可能性を検討した。

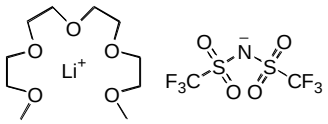


Fig. 1 Chemical structure of $[Li(G4)_1][TFSA]$.

２．実験

グローブボックス中で LiI 及び Li[TFSA]と Tetraglyme(G4)をそれぞれ等モル混合させ、$[Li(G4)_1]I$ 及び $[Li(G4)_1][TFSA]$を調製した。この$[Li(G4)_1]I$ を $[Li(G4)_1][TFSA]$に 5 mM、50 mM それぞれ溶解させ、電解液とした。作用極をグラッシーカーボン(GC)、対極を Pt コイル、参照極を Li 金属とした三極式セルを用いて、掃引速度 10 mV s^{-1}、30 °C にて CV 測定を行った。また、ケッチェンブラック(KB):PTFE=4:1 の重量比で正極を作製し、Li 金属を負極としたハーフセルを用いて 200mA g^{-1}_{KB}、60 °C にて定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig. 2 に得られた CV 及び充放電試験結果を示す。Ar 雰囲気下における CV から I^-/I_3^-の可逆なレドックスを確認した。一方、O_2 雰囲気下では 1st サイクルのカソード掃引にて酸素還元波を観測し、続くアノード掃引においてヨウ素酸化($3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$)と考えられる酸化波が得られた。また、2nd サイクル以降のカソード掃引では酸素還元とヨウ素還元($I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$)と考えられる 2 つのピークを確認した。2nd サイクル以降も可逆な酸素還元波及びヨウ素酸化波を観測できることから、酸化過程ではメディエーション反応($I_3^- + Li_2O_2 \rightarrow 3I^- + 2Li^+ + O_2$)が化学的に進行し、$Li_2O_2$ が分解されている可能性が示唆された。また、充放電試験の結果より$[Li(G4)_1]I$ を添加した系では特に初期 10 サイクルにおいて過電圧が大幅に低減され、60 サイクル安定に充放電可能であった。

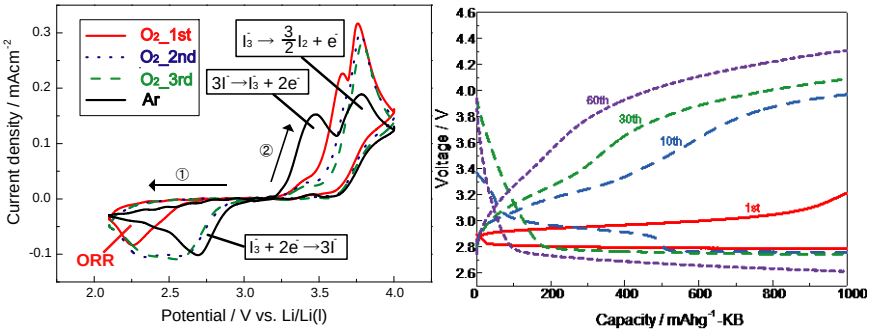


Fig.2 Left: CVs for GC disk electrode in 5 mM $[Li(G4)_1]I$ / $[Li(G4)_1][TFSA]$ at 30ºC.Right: Charge-discharge curves of [Li | 50 mM $[Li(G4)_1]I$ / $[Li(G4)_1][TFSA]$ | KB/O_2] cell at 60 ºC .

４．謝辞 本研究は NEDO-RISING プロジェクトの支援を受けて実施した。関係者各位に謝意を表す。

５．参考文献

1)T. Tamura *et al. Chem. Lett.* **39**, 753 (2010). 2) R. Tatara *et al. Chem. Lett.* **42**, 1053 (2013). 3) Y. Chen *et al. Nature Chem.* **5**, 489 (2013). 4) B. J. Bergner *et al. J. Am. Chem. Soc.* **136**, 15054 (2014) 5) D. Sun *et al. J. Am. Chem. Soc.*,**136**, 8941 (2014). 6) R. Kawano *et al. Chem. Commun.* 2107 (2005). 7) H. D. Lim *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 3926 (2014).

3K06

リチウム空気電池の特性に及ぼす溶媒和イオン液体の疎水化による水分ブロック効果

○小田佳輝，小林祐貴，多々良涼一，權會旻，上野和英，獨古薫，渡邉正義（横浜国大院工）

Suppression of Water Absorption by Molecular Design of Ionic Liquid Electrolyte for Li-Air Battery

Yoshiki Oda, Yuki Kobayashi, Ryoichi Tatara, Hoi-Min Kwon, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe
(Graduate School of Engineering, Yokohama National Univ.)

1. 目的

リチウム空気電池は究極の高容量二次電池であるが、開放系となる正極からの電解液の揮発をはじめとした様々な問題を有している [1]。我々の研究グループでは、ある種のグライム類とリチウム塩との等モル混合物（溶媒和イオン液体：**Fig. 1**）がイオン液体的な挙動を示し [2]、リチウム二次電池の電解質として優れた特性を示すことを見出してきた [3]。溶媒和イオン液体をリチウム空気二次電池の電解液として適用すると [4]、電解液が揮発しないという利点に加え、高い酸化安定性から高電位での充電反応に対しても安定である可能性がある。しかし、従来の溶媒和イオン液体は親水性が高く、大気開放系となるリチウム空気電池にそのまま適用することができない。そこで本研究では、溶媒和イオン液体を疎水化し、リチウム空気電池の特性に及ぼす水分ブロック効果について検討を行った。

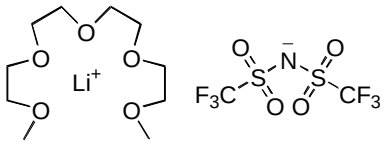


Fig. 1 Chemical structure of $[Li(G4)_1][TFSA]$

2．実験

疎水性の高いアニオン構造を有する溶媒和イオン液体 $[Li(G4)_1][NFSA]$ を調製し、疎水性イオン液体（$[P_{66614}][NFSA]$：**Fig. 2**）と混合した。これら調整した電解液を加湿恒温槽中で静置することにより吸湿させ、含水量をカールフィッシャー法により決定した。

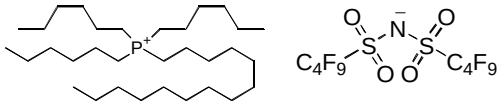


Fig.2 Chemical structure of $[P_{66614}][NFSA]$

3．結果

各電解液の 30 °C, 90 %RH における含水率およびリチウムカチオン当たりの水分子数の経時変化を **Fig. 3** に示す。従来の溶媒和イオン液体（$[Li(G4)_1][TFSA]$）の平衡含水率は 25 wt%以上($[Li]/[H_2O]=7.5$)であり、高い吸湿性を示した。そこで、パーフルオロアルキル鎖の長いアニオンを選択し、さらにホスホニウム系イオン液体と混合したところ、平衡含水率を 1 wt%以下($[H_2O]/[Li]= 2.5$)に抑えることが出来た。当日は加湿酸素下における充放電試験の結果を示し、リチウム空気電池の特性に及ぼす水分ブロック効果について報告する。

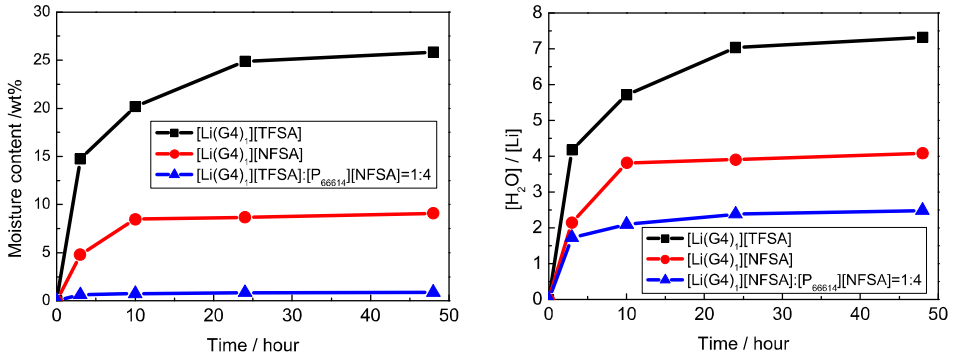


Fig.3 Time dependence of moisture content (left) and the molar ratio of $[H_2O]/[Li]$ (right) in $[Li(G4)_1][TFSA]$, $[Li(G4)_1][NFSA]$, and $[Li(G4)_1][NFSA]:[P_{66614}][NFSA]=1:4$ at 30°C, 90 %RH.

References

1) P. G. Bruce et al., *Nat. Mater.*, **11**, 19 (2012). 2) T. Tamura et al., *Chem. Lett.*, **39**, 753 (2010). 3) K. Yoshida et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121 (2011). 4) R. Tatara et al., *Chem. Lett.*, **42**, 1053 (2013).

謝辞

本研究は、NEDO-RISING プロジェクトの支援を受けて実施した。関係各位に謝意を表す。

3K07

リチウム空気電池の固液界面構造のその場分光研究

○喬 羽，周瑩瑩，叶 深（北海道大学・触媒化学研究センター）

In-situ Study of Oxygen Reduction on the Electrode/Solution Interface in Lithium-O_2 Battery

Yu QIAO, Yingying ZHOU and Shen YE (Catalysis Research Center, Hokkaido University)

１．目的

Li-O_2 battery has attracted enormous research attention in the past few years due to its extremely high theoretical specific energy than the conventional Li-ion battery and is regarded as one of the most promising power sources for the electric vehicles.[1] However, many fundamental issues about the reaction mechanism in the Li-O_2 battery, which are extremely important to understand and develop the novel battery system, are still unclear. In the present work, the electrochemical reduction reaction of O_2 in non-aqueous solution has been investigated by cyclic voltammetry (CV), *in-situ* Raman spectroscopy and UV-vis absorption spectroscopy.

２．実験

A porous gold thin film (thickness: ca. 200 nm), was sputtered onto the substrate surface as a working electrode. Dimethyl sulfoxide (DMSO) solvent containing different amounts of lithium perchlorate ($LiClO_4$) or tetrabutylammonium perchlorate ($TBAClO_4$) was as electrolyte solution. The electrochemical behaviors in the O_2-saturated electrolyte solutions were characterized in the three-electrode system controlled by a potentiostat of TOHO 2020. Li-foil was used as reference and counter electrode. The in-situ Raman observations were carried out using a Renishaw InVia Raman Microscope with a home-made three-electrode electrochemical cell. UV/Vis absorption spectra were recorded by using a Lambda 650V-560 UV-vis spectrophotometer (Perkin Elmer) with a home-made cell (10 mm optical path length) with a three-electrode system.

３．結果および考察

Figure 1a shows the CVs of the gold electrode in DMSO solution with different supporting electrolytes saturated by Ar or O_2. No obvious redox current is observed in the Ar-saturated solutions. As the solution is saturated by O_2, redox peaks are clearly observed. In the Li-free DMSO solution, a pair of redox peak appears at 2.59 V / 2.80 V, corresponding to the oxygen reduction ($O_2 + 1e^- \rightarrow O_2^-$) and its re-oxidation ($O_2^- \rightarrow O_2 + 1e^-$) on the electrode surface. The O_2/O_2^- couple shows a good reversible redox behavior controlled by the oxygen diffusion. When Li-ion is added into the solution, a new cathodic peak appears at 2.45V in the negative-going sweep and two anodic peaks appear around 3.38V and 3.68V in the positive-going sweep. This indicates that Li-ion is definitely involved in the redox process of O_2 on the electrode surface.

To probe the reaction intermediates and products during the redox process of O_2, the in-situ Raman observations were further employed. Figure 1b shows a typical Raman spectrum (400~1150 cm^{-1}) on the gold electrode surface at 2.0 V in DMSO containing 0.1M $TBAClO_4$ (red) and 0.1 M $LiClO_4$ (black). In addition to the strong vibrational peaks attributed to the solvent and perchlorate anion, two peaks were clearly observed at 488 and 1104 cm^{-1} in the Li-free DMSO solution. These peaks can be assigned to the Au-O and O-O stretching modes of adsorbed O_2^- on gold surface. When Li-ion is contained in DMSO, a new Raman peak appears at 788 cm^{-1}, which can be assigned to the O-O stretching mode of Li_2O_2. This has been attributed to an active product on the cathode surface of the Li-O_2 battery during the discharge process[2]. The potential dependence of the Li_2O_2 was carefully investigated under various conditions.

Detailed results and discussion will be given in the presentation.

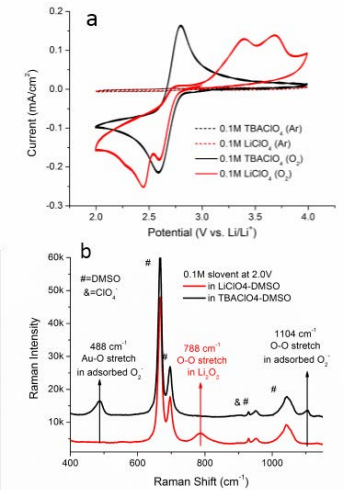


Figure 1. (a) CVs of DMSO with different electrolytes; (b) A typical Raman spectra at 2.0V on the Au electrode surface in O_2-saturated DMSO with $TBAClO_4$ or $LiClO_4$.

(1) Abraham, K. M.; Jing, Z. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *1*, 143.

(2) Peng, Z.; Freunberger, S. A.; Tarascon, J.-M.; Bruce, P. G. *Angew, Chem., Int. Ed.* **2011**, *123*, 6475.

(3) Qiao, Y.; Wang, R.H.; Ye, S. 第 57 回電気化学会秋季年会（札幌）， 2R07， **2014**.

3K08

原子間力顕微鏡(AFM)測定によるリチウム空気電池のカソード電極表面のその場評価

○刘 灿，乔 羽，叶 深（北海道大学，触媒化学研究センター）

In-situ AFM Characterization of Cathode Surfaces f Non-aqueous Li-O_2 Battery

Can LIU, Yu QIAO, and Shen YE (Catalysis Research Center, Hokkaido University)

１．目的

Li-O_2 batteries have attracted much attention in recent years due to their inviting promise as a next-generation electrochemical energy storage technology with potentially several-fold higher energy intensity compared to current Li-ion batteries. However, there are still substantial scientific/technical challenges to make a rechargeable non-aqueous Li-O_2 battery with high performance.[1] The actual kinetic process and parasitic reactions on the cathodes are yet far from clear. In-situ imaging of the electrode surface could provide straightforward evidence for the deposition/decomposition process on the electrode as well as the details of the product morphology, as has been proved by some early works.[2] More detailed investigations are deemed to be necessary, since mechanism could probably vary with different configuration of the Li-O_2 electrochemical system and a deeper understanding could be expected by combining the visualization and in-situ spectroscopic techniques. In the present work, in-situ AFM characterization under electrochemical control (EC-AFM) is utilized here to investigate the electrochemical process on the cathodes of Li-O_2 batteries in different electrolyte solutions.

２．実験

A three electrode assembly was constructed for EC-AFM experiment. Au thin film deposited on the mica surface by sputtering and highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) were used as working electrode, and Li wires as counter and reference electrodes. Two electrolytes were used, namely 0.1 M $LiClO_4$ dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO) and 1 M LiTFSI in tetraglyme (TEGDME). The solution was saturated with O_2 before use. The morphology of the electrode surface was imaged by an AFM (Agilent 5500) under electrochemical potential control.

３．結果および考察

Figure 1 shows the morphological variation of an Au thin film electrode immersed in the O_2-saturated 0.1M $LiClO_4$/DMSO solution under potential control. The pristine electrode at open circuit potential (OCP, ca. 3.02 V vs. Li^+/Li) exhibits protruding Au particles on the surface (Fig. 1a). When the potential is swept to 2.4 V, the Au surface seems to be covered by a layer of deposits which fill up the valley between the Au particles (Fig. 1b). As indicated by arrows in Fig. 1b, some nanoparticles of tens of nanometers size could also be seen on the surface. According to the previous works, the deposits should be Li_2O_2, which is one of the main reaction product expected for the charging process for Li-O_2 battery.[1-3] When the electrode is re-oxidized at 3.2 V, most of the deposits had been decomposed (Fig. 1c). With all the deposits removed after being oxidized to 3.6 V, the electrode became clean, as same as the initial morphology (Fig. 1d). Generally, the deposition/decomposition of Li_2O_2 is in agreement with the reported oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution process (OER) in DMSO for the Li-O_2 battery.[3] The EC-AFM results were also obtained with TEGDME electrolyte and with HOPG electrode, which showed different features, indicating different electrochemical processes. Detailed results and discussions will be given in the presentation.

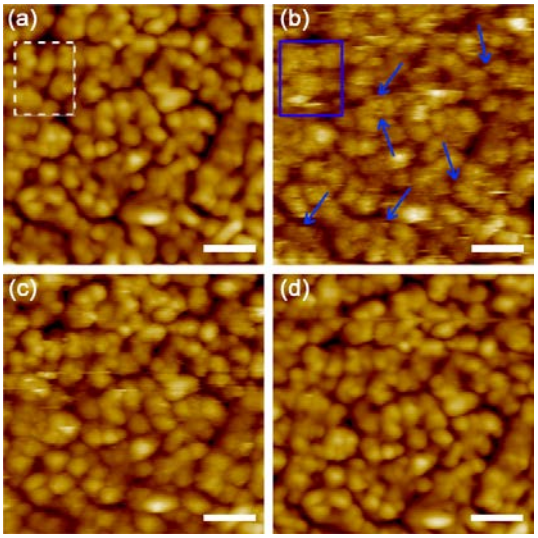


Figure 1. In-situ AFM images (1×1μm^2) of Au electrode in the DMSO with 0.1 M $LiClO_4$, at (a) open circuit potential 3.02 V, (b) 2.4 V, (c) 3.2 V, (d) 3.02 V after scanned to 3.6V, respectively. Scale bar: 200 nm.

REFERENCE

(1) A. C. Luntz and B. D. McCloskey, *Chem. Rev.* **114**, 11721 (2014).
(2) R. Wen, M. Hong, H. R. Byon, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10870 (2013).
(3) 乔 羽，王仁和，叶 深，第 57 回電気化学秋季大会（札幌），2R07 (2014).

3K09

リチウム空気電池の空気極における Li_2O_2 生成反応の第一原理分子動力学シミュレーション

○山本　航，高羽洋充（工学院大）

First-principles molecular dynamics simulation of deposition reaction at Li-air battery cathode

Wataru Yamamoto and Hiromistu Takaba (Kogakuin Univ.)

１．目的

リチウム空気電池は高容量かつ高エネルギー密度の電池として注目されている．しかしながら，実用化には多くの課題が残されており，中でも放電生成物の電気化学的生成，分解反応過程には不明な点が多い．そこで，本研究では第一原理分子動力学（FPMD）法を用いて Li^+ と O_2 分子からの放電生成物の生成過程を原子レベルで解明することを試みた．

２．実験

FPMD 法では三次元周期境界条件を用いた密度汎関数法（DFT），局所密度近似（LDA，PBE），基底関数には DND を用いて計算した．また，カソード極のモデルとしてグラフェンを用い，その上に酸素分子と Li^+ をランダムに配置し，系の電荷を+4～0 まで変化させた時の Li_2O_2 の反応ダイナミクスを調べた．ここで charge+4 は電子が流れていない状態，charge+3～0 は放電状態を示す．シミュレーションでは，セル内に Li^+ を 4 個，O_2 分子を 2 個それぞれ配置し FPMD 計算を行い，グラフェンを入れたモデルやエーテル系有機電解質であるトリグライム(G3)を入れたモデルでも同様の条件で計算した．それぞれの計算結果から O_2 分子間の距離の変化と charge の変化を測定し，Li_2O_2 の生成過程を解析した．O_2 分子の平衡結合距離は 1.29 Å であり，Li^+ と結合して Li_2O_2 結晶を形成すると結合距離は約 1.60 Å となる．また，O_2 分子の charge は分子状態では 0 だが，Li_2O_2 結晶となると-0.42 となる．これらのデータから Li_2O_2 結晶の生成を判定した．

３．結果および考察

Fig. 1. (a)にはカーボン上に Li^+ と O_2 をそれぞれ配置した時の FPMD 計算の結果を示す．ここでは initial モデルと系の charge が 0 と+4 の時の 5000 fs 後の結果を示す．charge0 の時，Li^+ と O_2 は結合して Li_2O_2 結晶が生成されることが明らかとなった．しかしながら，charge+4 においては Li^+ と O_2 分子の間に一部結合はみられたが，完全な結晶は形成されなかった．Fig. 1. (b)には charge0 と+4 における酸素原子の原子間距離の経時変化を示す．charge0 のモデルでは結合距離は 1.5 Å 前後に収束していることから，Li_2O_2 結晶が生成したと判断できる．また charge+4 において，原子間距離は約 1.3 Å に収束しており，Li_2O_2 結晶は生成せず，O_2 分子として存在していることが明らかとなった．カーボンの層を変えたモデルや真空中でも同様の計算を行い，同様の結果を得られた．これらの結果から，リチウム空気電池の放電時に Li_2O_2 が生成する過程を FPMD 法を用いて解析することに成功した．発表時にはこれらのデータをさらに詳しく述べるとともに，電解質としてエーテル系有機電解質であるトリグライムを加えた系についての FPMD 計算結果についても報告する．

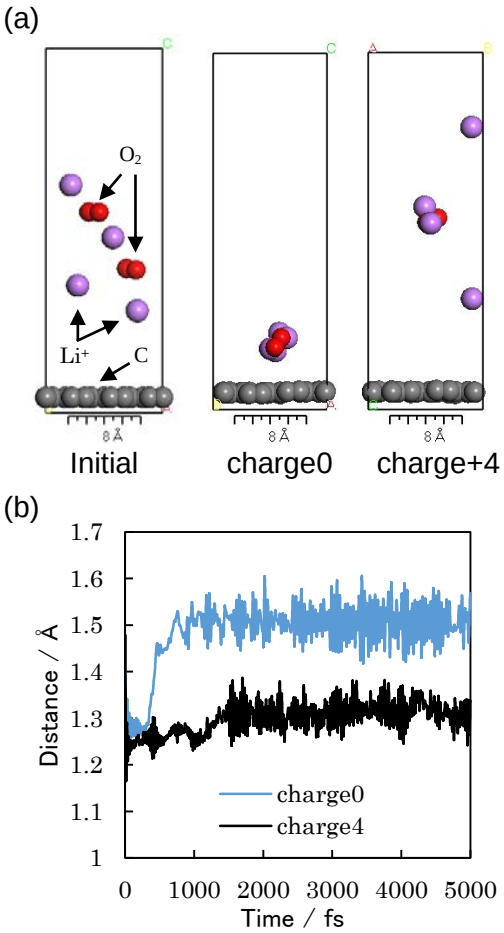


Fig. 1. (a) The result of FPMD calculations for charge+4 and 0, (b) Interatomic distance of oxygen calculated from the result of FPMD calculations

3K10

リチウム空気電池正極の劣化機構と放電生成物に及ぼす影響

○新井 保彦・松村 一輝・衣本 太郎・津村 朋樹・豊田 昌宏（大分大・工）

Degradation of air cathode of Li-air battery and its influence on discharging product.

Y. Arai, K. Matsumura, T. Kinumoto, T. Tsumura and M. Toyoda (Oita Univ.)

１．目的

リチウムイオン電池に替わる新たな高エネルギー密度の電池として，酸素を正極活物質としたリチウム空気電池に注目が集まっている．しかしながら非水電解液中では，放電後の正極表面に析出する放電生成物が，充電時に分解されずに残存することでクーロン効率の低下を招き，クーロン効率及び充放電サイクル特性は，まだ実用に耐えるほど良くはない．この放電析出物は，正極材となるカーボンの表面特性に大きく影響を受けると考えられ，また充放電により正極の含酸素官能基も変化することをこれまでに報告してきた [1]．本研究では，予め異なる酸で酸化処理を施した含酸素官能基量の異なる KB を用いて放電試験を行い，正極の官能基量を昇温脱離法により決定することで，放電に伴う官能基量の変化について調べるとともに，正極上の含酸素官能基が放電特性に及ぼす影響について検討を行った．また，放電生成物を XPS，SEM により評価を行い検討した．

２．実験

KB を濃硝酸，35%過酸化水素水それぞれに含浸し，室温で撹拌して酸化処理を施した．それぞれで酸化したものを KB-N，KB-O と表す．これら酸化処理を施した KB に結着剤として PTFE を 10wt%添加した電極シートを正極とした．負極に金属リチウム，電解液には N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethansulfonyl) imide (PP13TFSA) イオン液体に LiTFSA を 0.32mol･kg^{-1} 溶解したものを用いて，純 O_2 雰囲気下，60℃にて定電流 (0.02mA･cm^{-2})で所定の容量まで放電を行った．放電終了後のセルは Ar 雰囲気のグローブボックス中で解体し，電解液を洗浄した後，トランスファーベッセルを用いて XPS 測定を行った．その後電極を水洗して放電生成物を除去し，TPD 測定を行い含酸素官能基量を評価した．

Table 1 Surface area and amounts of CO and CO_2 released from each samples measured by TPD.

Sample	BET surface area [m^2･g^{-1}]	CO [μmol･g^{-1}]	CO_2 [μmol･g^{-1}]
KB	1130	160	20
KB-O	1190	210	110
KB-N	1300	700	190

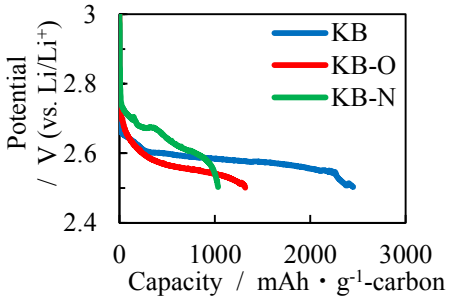


Fig. 1. Discharge curves of air cells on the cathode with oxidized KB.

３．結果および考察

Table 1 に酸化処理を施した KB の含酸素官能基量と BET 比表面積を示す．BET 比表面積から酸化処理に伴う形状変化は，ほとんどないと考えられた．含酸素官能基量は，KB-O で CO_2 成分の増加，KB-N で CO，CO_2 成分共に増加しており，異なる官能基量の KB が得られた．**Fig. 1** に 2.5V カットオフで放電した放電カーブを示す．KB-N は，放電開始時の電位も高く，副反応が起こっていることが示唆された．また酸化処理を施したいずれにおいても容量が低下しており，官能基による影響があると推察された．**Fig. 2** に 100mAh･g^{-1} 迄放電した放電生成物の Li1s スペクトルを示す．放電生成物である Li_2O_2 は，電解液や結着剤と反応して LiF を形成することが報告されており [2]，これらの生成物も LiF（55.6±0.2eV）付近を示していた．しかし，含酸素官能基が多い程，Li1s は，低エネルギー側にシフトしており，Li_2CO_3（55.2eV）とカーブフィットした結果，含酸素官能基量増加に伴って Li_2CO_3 の割合が高くなっており，官能基との反応が示唆された．

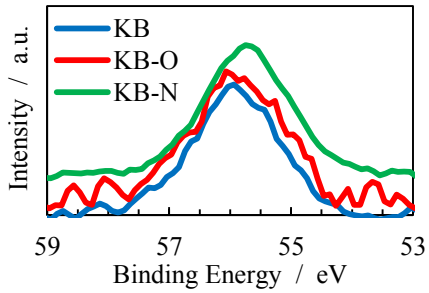


Fig. 2. XPS spectra of Li1s on air cathode after 100mAh･g^{-1} discharge.

(1) 新井　他，2014 年電気化学会第 81 回大会要旨集，3R32.
(2) R. Younesi, et al., Chem. Mater., **25**, 77−84 (2013).

3K11

Carbon stability in Li-O_2 batteries – An in situ gas analysis study

○ウォン　レイモンド[1,2]，卞 惠鈴[1]（理化学研究所 BYON 国際主幹ユニット[1]，東京工業大学 創造エネルギー専攻[2]）

Raymond A. Wong[1,2] and Hye Ryung Byon[1] (RIKEN Byon Initiative Research Unit,[1] Tokyo Institute of Technology Department of Energy Sciences[2])

１．目的

Lithium-oxygen (Li-O_2) batteries have ignited enormous interest due to its remarkable theoretical gravimetric energy density (~3500 Wh kg^{-1}), which can fulfil our future transportation and grid storage needs. However, aside from the desired Li-O_2 electrochemical reaction ($2Li^+ + O_2 + 2e^- \rightleftharpoons Li_2O_2$), parasitic side reactions leading to side products (Li_2CO_3, lithium carboxylates) will need to be suppressed in order to attain a battery system with acceptable cycling performance.[1] The present study focuses on carbonaceous materials, which despite its many ideal properties including abundance, low cost, high conductivity, surface area, and porosity, are known to decompose at high potential during recharge.[1,2] We suspect that oxygen containing functional groups and surface defects can vigorously trigger parasitic side reactions, while their detailed effects are still not well studied. Here, we systematically investigate carbon induced side reactions with respect to oxygen containing functional groups and carbon surface defects via quantitative *in situ* gas analysis in the form of online electrochemical mass spectroscopy (OEMS).

２．実験

The OEMS system was custom built, similar in working principle to reports by McCloskey et al.[3] Connected to the *in situ* cell is a differentially pumped vacuum system along with a gas chromatography (GC) switching valve which allows for the periodic injection of sample. The injected gas sample is analyzed by a mass spectrometer. Through the use of LabVIEW, data logging and the manipulation of valves are automated. Through the combination of calibration, precise pressure rise and mass spectrometer readings, quantitative results can be obtained. Typical cell parameters include, multi-walled carbon nanotube (MWNT) electrodes, with a current density of 0.06 mA or 0.114 mA.

３．結果および考察

MWNT electrodes are used as a platform for clarifying the effect of oxygen containing functional groups and surface defects due to its well defined structure and facile modification of its surface chemistry. The outer walls were oxidized and roughened through chemical and heat treatments. The use of quantitative *in-situ* OEMS of Li-O_2 cells containing the pristine and chemically treated carbon electrodes allows us to quantitatively evaluate the reversibility of Li-O_2 electrochemical reaction as the quantities of evolved O_2 (desired Li-O_2 reaction) and CO_2 gases (from the side products) are determined. Reversibility benchmarks including e-/O_2 and CO_2/O_2 amounts and ratios can be compared. The oxygen functionalized MWNT electrode shows increased CO_2 evolution, suggesting a greater degree of parasitic side reactions. Further comparison and correlation with discharge product morphology and irreversible changes in the recharged electrodes will be discussed in the presentation.

(1) McCloskey, B. D.; Speidel, A.; Scheffler, R.; Miller, D.C.; Viswanathan, V.; Hummelshoj, J.S.; Norskov, J.K.; Luntz, A.C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 997-1001.
(2) Ottakam Thotiyl, M.M.; Freunberger S.A.; Peng, Z.; Bruce, P.G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 494-500
(3) McCloskey, B.D.; Bethune, D.S.; Shelby, R.M.; Girishkumar, G.; Luntz, A. C. *J. Phys. Chem. Lett*. **2011**, 2, 1161-1166.

3K12

リチウム－過酸化物電池用 Co 添加 Li_2O 正極材料の軟 X 線吸収分光分析

○小笠原義之[1]，日比野光宏[1]，小林弘明[1]，工藤徹一[1]，朝倉大輔[2]，難波優輔[2]，細野英司[2]，永村直佳[3]，北田祐太[3]，本間格[3]，尾嶋正治[1]，水野哲孝[1]（東大[1]，産総研[2]，東北大[3]）

Soft X-Ray Absorption Spectroscopy of a Co-Doped Li_2O Cathode Material for Rechargeable Lithium-Peroxide Battery

Yoshiyuki Ogasawara,[1] Mitsuhiro Hibino,[1] Hiroaki Kobayashi,[1] Tetsuichi Kudo,[1] Daisuke Asakura,[2] Yusuke Nanba,[2] Eiji Hosono,[2] Naoka Nagamura,[3] Yuta Kitada,[3] Itaru Honma,[3] Masaharu Oshima,[1] and Noritaka Mizuno[1]
(The Univ. of Tokyo,[1] AIST,[2] Tohoku Univ.[3])

１．目的

我々は高エネルギー密度を実現するポストリチウムイオン電池に向け，正極反応として酸化物イオン(O^{2-})と過酸化物イオン(O_2^{2-})の間の酸化還元反応($2Li_2O \rightleftarrows Li_2O_2 + 2Li^+ + 2e^-$)を利用したリチウム－過酸化物電池を考案した[1]．理論エネルギー密度は 2570 Wh kg^{-1} (起電力 2.87 V，理論容量 897 mAh g^{-1})となる．本方式の電池を実現するため Co 添加 Li_2O を正極として用い，可逆な充放電反応が可能であることを示し，充放電反応は Co^{2+}/Co^{3+}および O^{2-}/O_2^{2-}の酸化還元であり，容量の大部分は後者が担うことを過酸化物の定量分析により実証した[1]．この電池は正極の O の酸化状態の変化を利用しており，電子状態の直接的な分析が充放電機構の解明の手掛かりとなる．本研究では充放電前後の正極について，O K-edge と Co $L_{2,3}$-edge の XANES 測定を実施した．

２．実験

試料となる Co 添加 Li_2O は，Li_2O と Co_3O_4 を原子比 Co/Li = 0.1 で混合し，遊星ボールミルを用いたメカノケミカル反応により調製した[1]．試料，アセチレンブラック，PTFE を 85:10:5 の重量比で混錬して合剤を作製した．Al メッシュに合剤を圧着した正極，金属 Li 負極，4 M LiFSA/アセトニトリル電解液，ガラスフィルターのセパレータから構成される CR2032 型コインセルを作製し，4.5 mA g^{-1} の定電流で充放電試験を 25°C で実施した(Fig. 1)．充放電試験後に Ar 雰囲気のグローブボックス内でセルを解体し，電極を取り出してアセトニトリルで 3 回洗浄後，乾燥して分析用試料とした．試料は大気曝露しないように Ar 雰囲気中のグローブボックス内でサンプルホルダーに固定し，測定用チャンバーに移送した．XANES 測定は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL7A で実施し，O K-edge と Co $L_{2,3}$-edge を全蛍光収量法(TFY)および全電子収量法(TEY)で測定した．

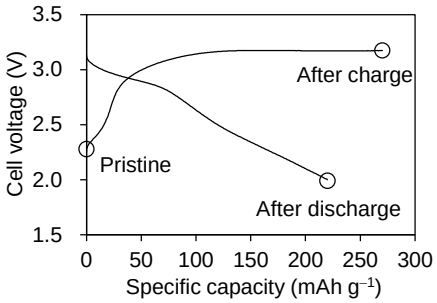


Fig. 1. Charge-discharge profile of the [Li | 4 M LiFSA/AN | Co-doped Li_2O] cell.

３．結果および考察

Fig. 2 に充放電前後の正極および参照試料(Li_2O_2, Li_2O, $LiCoO_2$)の O K-edge の XANES スペクトル(TFY)を示す．充電前の正極のスペクトルには，主成分の Li_2O 相に帰属されるシグナル(> 533 eV)と，不純物の $LiCoO_2$ 相に帰属されるシグナル(531 eV)が観察された．充放電によりスペクトルは大きく変化し，酸素の充放電への寄与が示唆される．充放電にともなう 531~533 eV のシグナル強度の増減は過酸化物の生成，消失に対応すると考えられる．TEY でも同様のスペクトル変化が観察された．講演当日は Co $L_{2,3}$-edge の XANES スペクトルおよび理論計算による解析についても報告する．

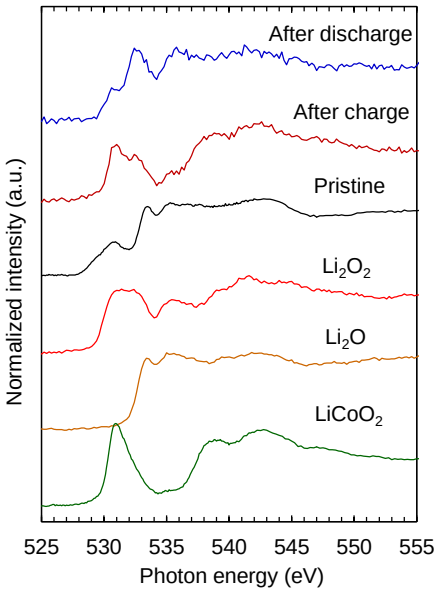


Fig. 2. O K-edge XANES spectra of the Co-doped Li_2O cathodes and reference materials recorded in TFY mode.

参考文献：(1) S. Okuoka *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 5684 (2014).

謝辞：本研究は日本学術振興会の最先端研究開発支援プログラムおよび科学技術振興機構 COI プログラムの助成を受けたものである．

3K17

Benchmarking metal and metal oxide promoters for oxygen evolution reaction in Li-O_2 cells

○卞　惠鈴[1]，オン　レイモンド[1,2]，楊　純臻[1]，ドッタ　アルギャ[1]，呉　玟鎬[1]，洪　美仙[1,3]，
トマス　モーガン[1]，山中　恵介[4]，太田　俊明[4]（理研 BYON 国際主幹研究ユニット[1]，
東京工大創造エネルギー専攻[2]，浦項工大化学科[3]，立命館大学 SR センター[4]）

Hye Ryung Byon,[1] Raymond A. Wong,[1,2] Chunzhen Yang,[1] Arghya Dutta,[1] Minho O,[1] Misun Hong,[1,3]
Morgan L. Thomas,[1] Keisuke Yamanaka[4] and Toshiaki Ohta[4]
(Byon initiative research unit at RIKEN,[1] Department of Energy Sciences at Tokyo Institute of Technology[2],
Department of Chemistry at Pohang University of Science and Technology (Korea)[3],SR center at Ritsumeikan Univ.[4])

１．目的

Despite high theoretical capacity, a Li-O_2 cell has suffered from huge oxidation potential polarization on carbon-based positive electrode for charge (>4.2 V vs. Li/Li^+), due to sluggish decomposition of non-conductive discharge product, lithium peroxide ($Li_2O_2 \leftrightarrow 2Li^+ + O_2 + 2e^-$) [1]. Such high potential triggers side reactions such as degradation of electrolyte and carbonaceous electrode, which results in poor cycle-ability [1]. To mitigate this problem during oxygen evolution reaction (OER), solid-state metal or metal oxide nanoparticles (indicated as promoters), which have been widely employed as catalysts in aqueous media, were introduced to the electrode [2]. However, the specific role of promoters in the Li-O_2 battery is little known due to complication from accompanying parasitic side reactions [3]. In addition, reasonable comparison of promoters' activities is not feasible under different performance conditions when various reports were referred [2]. Therefore, to gain a reasonable assessment of their activities in the Li-O_2 cell and an understanding of the promoters' role, it is necessary to examine Li-O_2 cells with these promoters under the same condition and analyze their reaction processes in detail. Here I present diagnosis of the true role of promoters, representative of platinum (Pt), gold (Au), palladium (Pd), ruthenium (Ru), cobalt oxide (Co_3O_4) and nickel oxide (NiO), for OER in Li-O_2 cells.

２．実験

Pt, Au, Pd, Ru, Co_3O_4 and NiO nanoparticles were synthesized via wet chemistry and loaded on carbon nanotube (CNT) with around 40 wt%. These composites were used as the positive electrode. The Li-O_2 cells containing these promoter (metal or metal oxide nanoparticles)/CNT combinations (1.2 mg of CNT) were examined using galvanostatic mode under the same operating conditions (0.06 mA, 25 ^oC).

３．結果および考察

The promoter/CNT electrodes show reasonably lower charge potentials than the promoter-free electrode for the 1st charge. Through in situ gas analysis of online electrochemical mass spectroscopy (OEMS) and ex situ chemical analysis of X-ray near-edge fine structure (XANES) spectroscopy, the evolved gas amount and remaining product after charge could be correlated, which accounted for the true reaction occurring for each promoter.

References
(1) (a) G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson and W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2193 (2010); (b) P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick and J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.*, **11**, 19 (2012).
(2) (a) Y. –C. Lu, H. A. Gasteiger and Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19048 (2011); (b) Z. Peng, S. A. Freunberger, Y. Chen and P. G. Bruce, *Science*, **337**, 563 (2012); (c) F. Li, D. –M. Tang, Y. Chen, D. Golberg, H. Kitaura, T. Zhang, A. Yamada and H. Zhou, *Nano Lett.*, **13**, 4702 (2013); (d) R. Black, J.-H. Lee, B. Adams, C. A. Mims and L. F. Nazar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 392 (2013).
(3) B. D. McCloskey, R. Scheffler, A. Speidel, D. S. Bethune, R. M. Shelby and A. C. Luntz, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18038 (2011).

3K18

PtRu 触媒担持空気極の有機電解液中での充放電特性

○野原正也，由井悠基，阪本周平，林　政彦，中村二朗
（NTT 環境エネルギー研究所）

Discharge-charge Properties of Air Electrodes Loaded with PtRu-based Catalyst in Organic Electrolyte Solutions

Masaya Nohara, Yuhki Yui, Shuhei Sakamoto, Masahiko Hayashi and Jiro Nakamura
(NTT Energy and Environment Systems Laboratories, NTT Corporation)

１．目的

リチウム空気二次電池は高い理論エネルギー密度を有するため，ポストリチウムイオン電池として活発に研究が行われている．しかし，これまでに，本電池は，多数回の充放電サイクルが困難であることが報告され，その改善を目指して高活性触媒や安定な有機電解液の開発が行われている [1]．空気極触媒材料については，MnO_2 などの遷移金属酸化物触媒 [2,3] や Pt,Au などの貴金属系触媒 [4,5] を中心に検討が行われている．本研究では， Pt,Ru 貴金属の合金である $PtRu_2$ を空気極触媒として取り上げ，その充放電特性について検討を行った．

２．実験

空気極触媒として市販の $PtRu_2$ 担持 Ketjenblack EC300J($PtRu_2$ 58wt%，以下 $PtRu_2$/KB と表記)を用いた．空気極として，$PtRu_2$/KB : PVdF を重量比 9 : 1 で混合し，NMP に分散させスラリー化した．その後，東レ製カーボンシート(TGP-H-30)上にスラリーを塗布し，一晩真空乾燥し，180°C でホットプレスすることで空気極を作製した．測定用セルは EL-CELL 社製 ECC-Air セルを使用した．電解液として 1 mol/l LiTFSA / PC を用いた．電池の充放電試験は，室温の酸素雰囲気下で行い，充放電容量は反応層($PtRu_2$/KB + PVdF)重量で規格化した．

３．結果および考察

Fig. 1 に $PtRu_2$/KB の XRD パターンを示す．図より，すべてのピークは，Pt 相または Ru 相に帰属され，Pt 相と Ru 相が二相共存していることが分かった．なお，厳密には $PtRu_2$ 合金ではないが，簡略化のために，本研究では $PtRu_2$ と表記する．

Fig. 2 に $PtRu_2$ を含む空気極を用いたリチウム空気電池の充放電曲線を示す．図より，50 サイクル後でも大きな過電圧の上昇は見られず，400mAh/g 以上の比較的大きな充放電容量を示し，安定した充放電サイクルが可能であることが分かった．

上記の結果より，$PtRu_2$/KB は空気極触媒として活性を有し，50 回のサイクルを行っても安定した触媒活性を示すことが分かった．

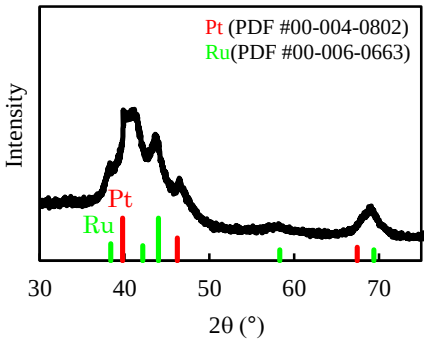


Fig. 1. XRD pattern of $PtRu_2$/KB catalyst.

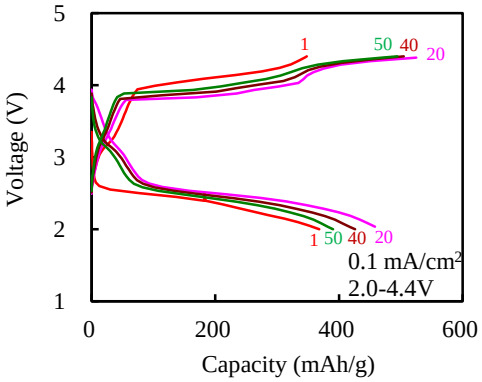


Fig. 2. Discharge-charge curves of a lithium air cell incorporating $PtRu_2$/KB catalyst.

４．参考文献

(1) J. Read, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1190 (2002).
(2) H. Minowa *et al.*, *Electrochemistry*, **78**, 353 (2010).
(3) A. K. Thapa *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A1483 (2011).
(4) Y. Lu *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13**, A69 (2010).
(5) Z. Peng *et al.*, *Science*, **337**, 563 (2012).

3K19

窒素ドープカーボン/La-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の酸素還元触媒への応用

○立花 直樹，池田 沙織，川口 雅弘，湯川 泰之（東京都立産業技術研究センター）

Application of nitrogen-doped/La-Fe-based perovskite-type oxides to oxygen reduction reaction

Naoki Tachibana, Saori Ikeda, Masahiro Kawaguchi, and Yasuyuki Yuakawa (Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute)

１．目的　窒素ドープカーボン(NC)等の窒素ドープ炭素材料は優れた酸素還元触媒として働き、これらの窒素ドープ炭素材料に Fe_3O_4 や Co_3O_4 を担持した材料はさらに優れた酸素還元活性を示し、かつ材料安定性に優れることが報告されている。[1,2]　また、ペロブスカイト型酸化物をカーボンに担持した触媒は優れた酸素還元活性を示し、更なる触媒活性の向上への試みがなされてきた。そこで本研究では、Fe を含むペロブスカイト型酸化物として $LaFeO_3$ を選択し、調製した NC/$LaFeO_3$ の表面の原子の化学結合状態および濃度の評価を行うとともに、酸素還元特性を評価した。

２．実験　NC は ketjen black にシアナミドを含浸したものを窒素フロー中で 700℃-1,000℃で熱処理をして得た。NC/$LaFeO_3$ は逆ミセル法により合成した。出発原料として、硝酸ランタン、硝酸鉄を使用し、界面活性剤として NP-6、有機相の溶媒としてシクロヘキサン、共沈剤として TMAH を選択した。金属イオンを含む逆ミセル溶液と TMAH を含む逆ミセル溶液とを混合し、生成した水酸化物前駆体を含む逆ミセル溶液に溶媒中に分散させた NC を添加した。この混合液をろ過・洗浄した後、乾燥させた NC 担持前駆体粉末を窒素フロー中で 650℃もしくは 900℃で焼成し、NC 担持 $LaFeO_3$(それぞれ NC/LF-650、NC/LF-900 とする)を得た。酸素還元特性評価は電解液を酸素飽和の 1.0M KOH として、ポテンショスタットを用いて Linear sweep voltammogram (LSV)を得た。

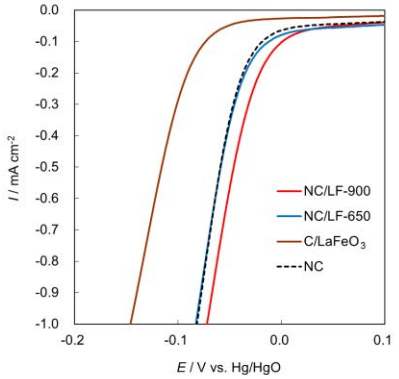


Fig. 1. LSV (5 mV s^{-1}) obtained at RDE with 1,600 rpm.

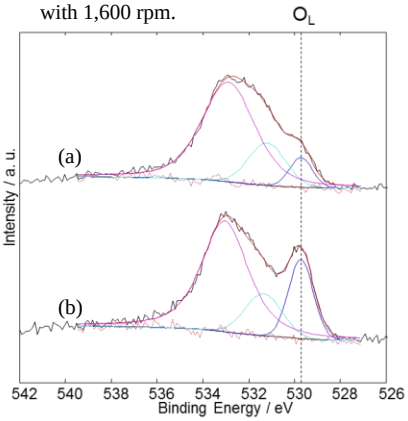


Fig. 2. O1s peaks in the XPS spectra for (a) NC/LF-900, and (b) NC/LF-650.

３．結果および考察　XRD 解析により、合成した NC/LF-900、NC/LF-650 は $LaFeO_3$ の単相をとることが分かった。また、NC/LF-900 における $LaFeO_3$ は 10-40 nm ほどの粒子径をもち、焼成温度の低い NC/LF-650 とほぼ同程度の粒子径を持つことが分かった。Fig. 1 に示すように、LSV では NC/LF-900 は NC および C/$LaFeO_3$ よりアノード方向にシフトした酸素還元開始電位を持つことが分かった。一方、NC/LF-650 は NC と比較して開始電位の変化はほとんど確認できなかった。Fig.2 に O1s の XPS スペクトルを示す。XPS 解析により NC/LF-900 表面の Fe に対する La の原子濃度比は 0.7(NC/LF-650 は 1.0)、Fe に対する格子酸素(O_L)濃度比は 1.2(NC/LF-650 は 2.2)であることが分かった。一般にペロブスカイト型酸化物は ABO_3 の化学式で表され、A サイト欠陥や酸素空孔を生成し、その組成に関する自由度が極めて大きいことが知られているが、NC/LF-900 表面において Fe に対する La 濃度比が理論比(La/Fe = 1.0)より極めて小さく、かつ Fe に対する格子酸素濃度比が LF-650/NC と比べておよそ半分程度と非常に小さいため、NC/LF-900 は表面において高い Fe 濃度をもつ特異な層を形成していると考えられる。XPS による深さ方向分析により、深さ 2.7 nm ほどで NC/LF-900 の Fe と La の原子濃度比は 1.0 となり安定することから Fe 濃度が高い層は極表面に限られることが分かった(Fig. 3)。また、NC/LF-900 表面のワイドスキャンスペクトルより不純物元素は確認できず、$Fe2p_{3/2}$ スペクトルより Fe は Fe^{2+}、Fe^{3+}、Fe^{4+}の 3 つの酸化状態からなることが分かった。したがって、NC/LF-900 の極表面に Fe 濃度が高い層が形成されて Fe は O だけでなく N と結合を生成し得ることから、酸素還元開始電位がアノード側にシフトしたと示唆される。

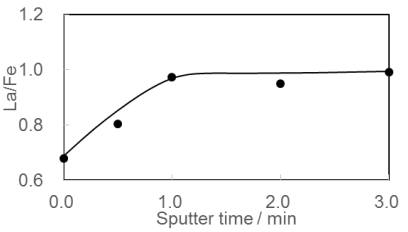


Fig. 3. XPS depth profile for NC/LF-900 acquired with Ar ion sputtering. The typical sputtering rate is 2.7 nm/min in terms of SiO_2.

(1) Z. Wu, S. Yang, Y. Sun, K. Parvez, X. Feng, and K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9082 (2012).
(2) Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, and H. Dai, *Nature Materials*, **10**, 780 (2011).

3K20

異なる希土類元素を有するダブルペロブスカイト型 Mn 酸化物の酸素還元触媒活性

○野田裕之[1]，辻悦司[1,2]，本橋輝樹[1,2]，青木芳尚[1,2]，幅崎浩樹[1,2]（北大院総化[1]，北大院工[2]）

Catalytic Activity of Double Perovskite Mn-oxides with Different Rare Earth Elements for Oxygen Reduction Reaction
Hiroyuki Noda[1], Etushi Tuji[1,2], Teruki Motohashi[1,2], Yoshitaka Aoki[1,2] and Hiroki Habazaki[1,2]
(Graduate school of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.[1], Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.[2])

１．目的

現在，次世代型大容量蓄電池として金属-空気二次電池が注目されている。金属-空気二次電池は，放電時に正極反応として酸素還元反応(ORR)が進行するが，この過電圧は大きく，高活性 ORR 触媒の開発が求められている。近年こうした触媒として，ペロブスカイト型遷移金属酸化物 ABO_3 (A = アルカリ土類金属・希土類元素, B = 遷移金属)が，比較的安価で高活性であることが報告されている。中でも，Mn を有する酸化物は高い ORR 活性を示し，Mn の d 電子配置が ORR 活性に寄与するという報告もなされている[1]。しかしその一方で，遷移金属の電子配置だけでは，触媒活性を説明できないケースも存在する。

本研究では，酸素欠損を有し，A サイトに２種類の元素 (Ba と異なる希土類元素) が交互に配列したダブルペロブスカイト型 Mn 酸化物 $BaLnMn_2O_5$ (*Ln* = Y, Gd, Nd, La)に注目した。これらの酸化物は, Mn の形式価数を変えずに希土類元素の種類を変化させることができる。また，酸化物自身の酸素吸収特性が報告されており，希土類元素のイオン半径が大きいほど昇温時における酸素吸収開始温度が低いことが知られている[2]。そこでこれら吸収開始温度の違いが，ORR 触媒活性にどのように寄与するかを明らかにし，高活性 ORR 触媒の合成を目的とした。

２．実験

$Ba(NO_3)_2$，Ln_2O_3 (*Ln* = Y, Gd, Nd, La)，$Mn(NO_3)_2$，クエン酸を出発原料としてクエン酸ゲル化法により前駆体を得た。これらを酸素ゲッターである FeO と共に石英管に真空封管し，1100℃で焼成，急冷することでダブルペロブスカイト型 Mn 酸化物 $BaLnMn_2O_5$ を調製した。得られた試料のキャラクタリーゼーションは, XRD, SEM により行った。

ORR 触媒活性は，回転リングディスク電極(RRDE 法)で評価した。合成した試料にアセチレンブラックおよびあらかじめ中和した Nafion 溶液を質量比 5:1:1 で混ぜ、適量のエタノールを加えて触媒インクを調製した。これをグラッシーカーボン電極に滴下後（触媒量 1.0 mg/cm^2），常温で乾燥させて作用極とした。対極には白金，参照電極には Hg/HgO 電極を用いた。また，リング電極には Pt リングを使用し，ORR 測定の際には 1.05 V vs RHE に保持した。電解液に Ar および O_2 で飽和した 4 mol dm^{-3} KOH 水溶液を用い, 掃引速度を 1 mV s^{-1}，作用極の回転速度を 1600 rpm の条件で測定した。

３．結果および考察

合成した各試料の XRD 測定から，それぞれダブルペロブスカイト単一相であることを確認した。また，SEM 観察の結果，それぞれのサンプルの粒径に大きな差は見られず, 1~2 μm 程度であった。

Fig.1 に各試料における ORR の開始電位と，酸化物に含まれる希土類のイオン半径の関係を示す。この際，電流密度は各酸化物の粒径をもとに算出した表面積によって規定し，ORR の開始電位は −10 μA cm^{-2} における電位とした。Y ,Gd , Nd　とイオン半径が大きくなるに従って，ORR の開始電位が上昇することが分かった。一方，イオン半径が大きな Nd と La の間では，ほとんど ORR の開始電位に差は見られず，ある程度イオン半径が大きくなると ORR 活性が一定になることが明らかとなった。さらに，各試料において，希土類のイオン半径が大きいほど，昇温時における酸素吸収開始温度が低いことから，吸収開始温度の低い試料ほど高い ORR 活性を示し，ある程度まで小さくなると ORR 活性が一定になることが示唆された。

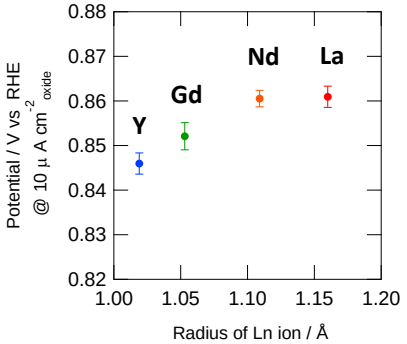


Figure 1 : $BaLnMn_2O_5$ (*Ln* = Y, Gd, Nd, La)の ORR の開始電位と異なる希土類イオン半径の関係

4. 参考文献

[1] J. Suntivich *et al.*, *Nature Chem.* **3**, 546 (2011).
[2] T. Motohashi *et al.*, *Dalton Trans.*, (2014) in press.

3K21

ペロブスカイト型酸化物単結晶電極を用いた酸素電極反応活性評価

○宮原雄人[1]，宮崎晃平[1,2]，福塚友和[1]，安部武志[1]（京大院工[1]，JST さきがけ[2]）

Catalytic Activities of Single Crystals of Perovskite-type Oxide as Oxygen Electrodes in Alkaline Media

Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1,2] Tomokazu Fukutsuka,[1] and Takeshi Abe[1] (Kyoto Univ.,[1] JST-PREST[2])

１．目的

近年、金属－空気二次電池やアニオン交換膜形燃料電池などのアルカリ電解質を使用した電池が注目を集めている．その特徴として電極触媒に幅広い選択が可能である点が挙げられ、酸素電極における活性化過電圧のさらなる低減が期待されている．特に、コスト面で有利な酸化物触媒について盛んに研究されている．

一般的に酸化物は単体では電極触媒反応を起こすのに十分な電子伝導性を有しておらず、これまでの研究のほとんどはカーボンブラックなどの導電助剤と酸化物粉末を複合化した合剤電極を作製し行われてきた[1-3]．高い酸素還元（ORR）・酸素発生（OER）触媒活性を有するペロブスカイト型酸化物触媒に関しても、導電助剤が共存しない状態で行われた研究例は少ない．

そこで、本研究ではペロブスカイト型酸化物触媒固有の電気化学特性を単結晶電極により調べることを目的とした．

２．実験

ペロブスカイト型酸化物単結晶は FZ 法により作製された $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ 単結晶を種々の指数面でカットしたものを用いた．各電極基板を回転ディスク電極ロッドに取り付けることで作用極を作製、対極に白金線、参照極に可逆水素電極（RHE）を用いて三極式セルを構築した．ORR・OER 活性測定には 1 mol dm^{-3} KOH 水溶液（酸素飽和）を使用し、リニアスイープボルタンメトリー(LSV)ならびにサイクリックボルタンメトリー(CV)を ORR 活性測定については 1.0 ~ 0.5 V（vs. RHE)、OER 活性測定には 1.4 ~ 1.6 もしくは 1.7 V（vs. RHE）の範囲で行った．電極応答性測定には 20 mmol dm^{-3} $K_3[Fe(CN)_6]$を添加した 1 mol dm^{-3} KOH 水溶液（アルゴン飽和）を使用し、LSV を 0.15 ~ –0.5 V (vs. $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$)の範囲で行った．

３．結果および考察

電極応答性測定の結果、本研究で使用した電極はいずれも十分な電子伝導性を有していることが分かった．

Fig. 1 および Fig. 2 に $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3(012)$ について ORR 活性測定および OER 活性測定を行った結果をそれぞれ示す．ORR 活性測定に関して、使用した電極は回転数依存性を示さず、合剤電極を使用したこれまでの報告とは異なり[1,2]、本実験で使用した電極はいずれも触媒活性が低いことが明らかとなった．

これに対して、OER 活性測定では合剤電極におけるこれまでの結果[3]と同程度の酸化電流が見られ、その活性序列は指数面依存性を有していることが示唆された．

OER 活性序列およびその考察については当日報告する予定である．

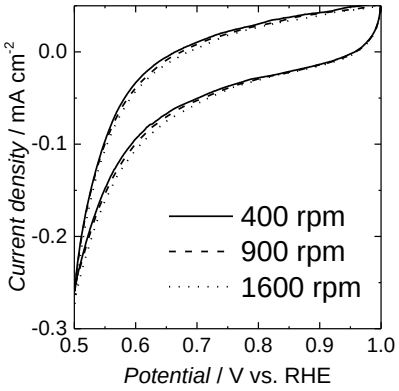


Fig. 1. Cyclic voltammograms of ORR on $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3(012)$. Scan rate was 10 mV s^{-1}. Rotation rate was 400, 900, and 1600 rpm.

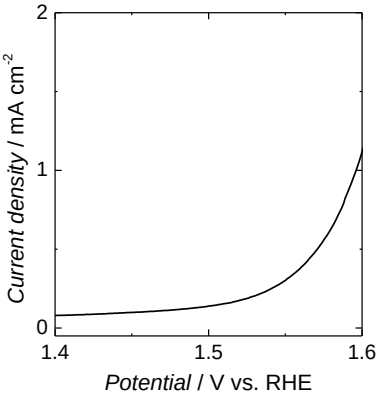


Fig. 2. OER polarization curve on $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3(012)$. Scan rate was 10 mV s^{-1}. Rotation rate was 1600 rpm.

(1) 三浦則雄, 清水陽一, 山添昇, 清山哲郎, *日化*, **4**, 644 (1985).
(2) J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Nat. Chem.*, **3**, 546 (2011).
(3) J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Science*, **334**, 1383 (2011).

3K22

$LaMnO_3$-CNF 正極触媒の作製と水酸化カリウム水溶液中での酸素電極反応挙動

○小野晃平[1]，衣本太郎[2]，津村朋樹[2]，豊田昌宏[2]（大分大院工[1]，大分大[2]）

Preparation of $LaMnO_3$-CNF Cathode Catalyst and its Oxygen Electrode Reaction Behavior in KOH aq.
Kohei Ono, Taro Kinumoto, Tomoki Tsumura and Masahiro Toyoda. (Oita Univ.)

１．目的

発表者らは，負極に水素吸蔵合金，電解液にアルカリ水溶液，正極を空気極とする水素 / 空気二次電池用正極触媒として，$LaMnO_3$ を，耐酸化性が期待されるカーボンナノファイバー(CNF)と複合化した $LaMnO_3$-CNF 触媒を作製し，その酸素電極反応への活性を調べてきた[1]．本発表では，$LaMnO_3$-CNF の焼成条件と触媒挙動および電解液(KOH)濃度との関係について報告する．

２．実験

5.0×10^{-4} mol dm^{-3} (M)の$La(NO_3)_3$と$Mn(NO_3)_2$の水溶液を調製して混合後，0.14 M $(CH_3)_4NOH$水溶液を加え，ただちに昭和電工(株)製カーボンナノファイバー(VGCF)を加えて1時間攪拌した．それを，Ar中600，800および1000°Cで5時間焼成し，生成物を得た(以下，600-5，800-5および1000-5と記す)．生成物の同定をXRDで，形態観察をFE-SEMで行った．

生成物をグラッシーカーボン円板上にアニオン伝導性イオノマー(AS-4)を用いて固定し，酸素電極反応に対する活性を25°Cの0.1と1.0 M KOH水溶液中において，回転リングディスク電極法(RRDE)で評価した．

３．結果および考察

XRD より，1000-5 以外では目的物である $LaMnO_3$ と CNF 由来の Carbon の回折ピークが認められた．

Figure 1 に 0.1 M KOH 水溶液中での ORR の対流ボルタモグラムを示す．ディスク電流から CNF の ORR 開始電位に比べ，600-5 と 800-5 のそれが貴であること，リング電流から 0.8 V 以下で ORR の中間生成物である HO_2^-の酸化電流が確認された．このことは，Koutecky-Levich 式より算出した反応電子数の結果とも一致した．

Figure 2 に 0.1 M と 1.0 M KOH 水溶液中での HO_2^-の生成割合を示す．CNF では KOH 濃度が高くなると 0.6 V 以下での HO_2^-の生成割合は増える一方，$LaMnO_3$ と複合化すると，それが抑制されることがわかった．以上より，$LaMnO_3$ は OH^-への還元選択率(HO_2^-の分解)を高める触媒作用を有すると考えられた．

OER についても CNF の開始電位に比べ，$LaMnO_3$ との複合化で卑になることが確認された．KOH 濃度との関係も含め，詳細については当日報告する．

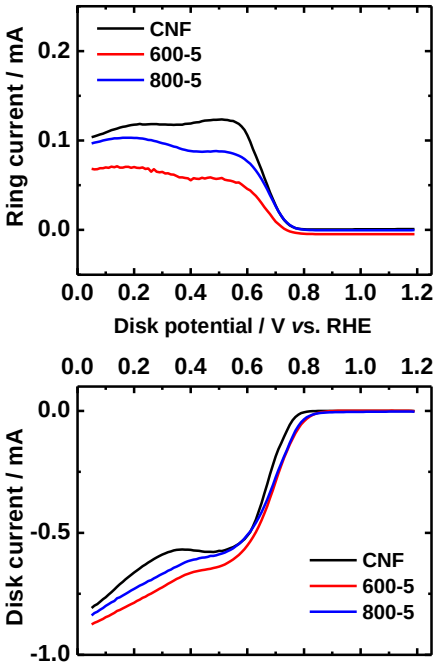


Fig. 1 Hydrodynamic voltammograms (disk) and ring current of CNF, 600-5 and 800-5 in 0.1 M KOH aq.

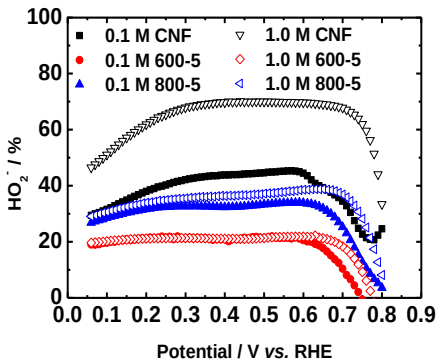


Fig. 2 HO_2^- production ratio of CNF, 600-5 and 800-5 in 0.1 and 1.0 M KOH aq.

謝辞

本研究は独立行政法人科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発(ALCA)，水素 / 空気二次電池の開発によって実施された．また，VGCF-Hは昭和電工(株)，AS-4は(株)トクヤマよりご提供頂いた．関係各位に感謝申し上げます．

参考文献

(1) 小野ら，第55回電池討論会要旨集，2F19 (2014) p.465.

3K23

Ni-Mn-Fe 系層状複水酸化物をアイオノマーとして用いた金属－空気二次電池空気極の特性評価

○久保田 高志，三浦 章，樋口 幹雄，忠永 清治（北海道大学）

Evaluation of air-electrode for metal-air secondary batteries using Ni-Mn-Fe layered double hydroxides as ionomer

Takashi Kubota, Akira Miura, Mikio Higuchi, and Kiyoharu Tadanaga (Hokkaido Univ.)

１．目的

金属－空気二次電池は高いエネルギー密度が期待できることから新規蓄電デバイスとして注目されている。金属－空気電池は一次電池として使用する場合、空気極における酸素還元反応(ORR)活性に優れているカーボンが空気極触媒材料として一般的に用いられる。一方で二次電池化する場合、高電位となる充電時に空気極のカーボン材料が酸化し劣化することが課題となっている。また実用化に向け、空気極触媒は低コストである非貴金属材料が必要とされる。これまでにカーボン材料を用いた金属－空気二次電池空気極触媒層に無機固体で水酸化物イオン伝導性を示す層状複水酸化物(LDH)をアイオノマーとして混合することで酸素発生反応(OER)、及び ORR 活性が向上することが報告されている[1]。本研究では空気極触媒として二酸化マンガン(α-MnO_2)に着目し、LDH の中でも水酸化物イオン及び、電子伝導性が高い Ni-Mn-Fe 系 LDH [2]をアイオノマーとして空気極触媒層へ混合した電極の酸素還元・酸素発生活性評価を行った。

２．実験

LDH は共沈法により合成した。Ni : Mn : Fe = 3 : 1 : 1 となるように秤量した硝酸ニッケル六水和物、硝酸マンガン六水和物、硝酸鉄九水和物の混合水溶液を 0.3 M 炭酸ナトリウム水溶液に滴下し、沈殿を得た。このとき 2 M 水酸化ナトリウム水溶液で pH を 11 に保った。その後 80 ºC で 1 時間攪拌し、沈殿物を母液中で 17 時間熟成させた。吸引濾過と蒸留水による洗浄を繰り返し、沈殿物を 80 ºC で 24 時間乾燥させ、めのう乳鉢で砕き粉末の $Ni_{0.6}Mn_{0.2}$-$Fe_{0.2}$ LDH を合成した。α-MnO_2 は水熱法により合成した。粉末 XRD 測定、FE-SEM 像観察により、得られた空気極材料の構造・形態評価を行った。空気極評価に用いた電極は触媒としてα-MnO_2、導電助剤としてカーボンブラック(Vulcan XC-72)、アイオノマーとして $Ni_{0.6}Mn_{0.2}$-$Fe_{0.2}$ LDH、バインダーの PTFE をそれぞれ混合し、ガス拡散層のニッケルフォーム上に塗布し乾燥させることで作製した。対極にはニッケル板、参照極には飽和銀－塩化銀電極を使用した。

３．結果および考察

粉末 XRD 測定の結果から、$Ni_{0.6}Mn_{0.2}$-$Fe_{0.2}$ LDH, α-MnO_2 の生成を確認した。空気極触媒層へのアイオノマーの混合による ORR 活性への影響について評価した結果を Fig.1 に示す。LDH を混合したことで ORR 電流密度が増加したことを確認した。Fig.2 にアイオノマーを混合した空気極の OER 活性評価の結果を示す。$Ni_{0.6}Mn_{0.2}$-$Fe_{0.2}$ LDH 、α-MnO_2 を用いた空気極が OER に対しても活性を示すことがわかった。以上の結果から、$Ni_{0.6}Mn_{0.2}$-$Fe_{0.2}$ LDH をアイオノマーとして用いた空気極は金属－空気二次電池の性能を向上させると考えられる。

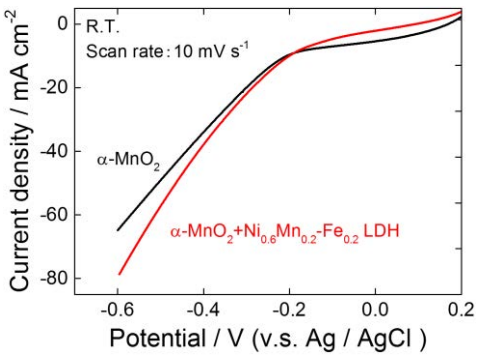


Fig.1 Steady-state polarization curves for ORR activity of the prepared air electrodes with or without LDHs.

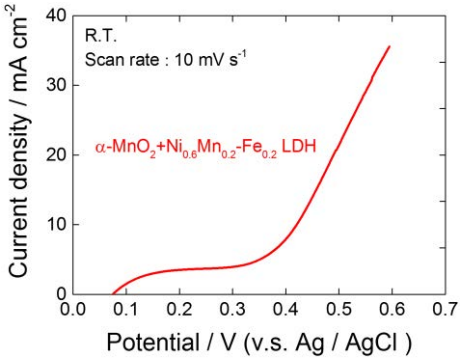


Fig.2 Steady-state polarization curves for OER activity of the prepared air electrodes with LDHs.

【参考文献】

[1] D. Kubo, K. Tadanaga, A. Hayashi, and M Tatsumisago, *J. Materials Chemistry A.* **1**, 6804 (2013).
[2] 久保田、樋口、忠永、2014 年電気化学会秋季大会 1R29

3K24

全固体型リチウムー酸素電池の空気極内でおこる反応の解析

○北浦弘和，周　豪慎（産業技術総合研究所）

Analysis of reaction mechanism in air electrode for all-solid-state lithium-oxygen batteries

Hirokazu Kitaura, and Haoshen Zhou (AIST)

１．目的

リチウムー空気電池は高い理論エネルギー密度を有しており、次世代蓄電池として研究されている。我々はこれまで安全性と高エネルギー密度の両立を目指し、全固体型の電池を構築し、純酸素雰囲気下におけるリチウムー酸素電池としての電気化学特性を報告してきた[1]。本研究では、全固体型リチウムー酸素電池の空気極を分析し反応メカニズムについて調べた。

２．実験

固相法により作製した $Li_xAl_yGe_{2-y}(PO_4)_3$（LAGP）を固体電解質として用いた。LAGP 粉末とカーボンナノチューブ（CNT）粉末を混合したものをエタノール中に分散し、LAGP ペレット上にドロップキャストした。室温乾燥後、Ar 雰囲気下、700℃、10 分の熱処理を行うことで、固体電解質上に空気極を作製した。Li / LAGP / air electrode 積層体を作製し、Li 極をアルミラミネートフィルムによって封止することで電池を構築した。作製した電池を純酸素フロー下で充放電した後に、空気極の解析を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 には室温、電流密度 10 mA g^{-1} における初期充放電曲線を示す。電位範囲は 2.0 ～ 4.8 V とした。放電時、初期 2.4 V の電位を示し 2.0 V まで徐々に電位が低下した。2.0 V までの放電容量は約 1420 mAh g^{-1} であった。一方、充電時は 3 V 付近から徐々に電位が上昇していき、4.8 V 時点で約 1130 mAh g^{-1} の可逆容量が得られた。この電池を所定の容量まで放電または充電を行った後に、空気極をグローブボックス中で回収し、XPS 測定を行った。

Fig. 2 には充放電前後の空気極の Li 1s XPS スペクトルを示す。放電前は LAGP 中の Li に由来するピークが観測された[2]。一方放電後の空気極では、容量の増加とともにピーク強度の増加と低エネルギー側へのシフトが観測された。LAGP 由来のピークと放電生成物由来のピークが重なりあっていると仮定してピークフィッティングを行ったところ、54.6eV のピークの存在が示唆された。この値は Li_2O_2 の文献値[3]と一致していることから、全固体型リチウムー酸素電池の放電では Li_2O_2 の生成が起きていると考えられる。また、充電後の空気極ではピーク強度の低下と高エネルギー側へのシフトが観測され、放電前の状態に戻ることが確認できた。さらに、IR により放電後の空気極の解析を行ったところ、こちらの測定においても Li_2O_2 の生成と分解を示唆する結果が得られた。以上の結果から、全固体型リチウムー酸素電池の充放電では Li_2O_2 の生成と分解が主反応となっていると考えられる。

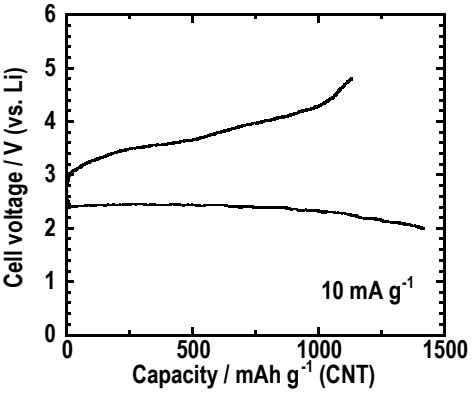


Fig. 1 First discharge-charge curves of the all-solid-state Li-O_2 battery.

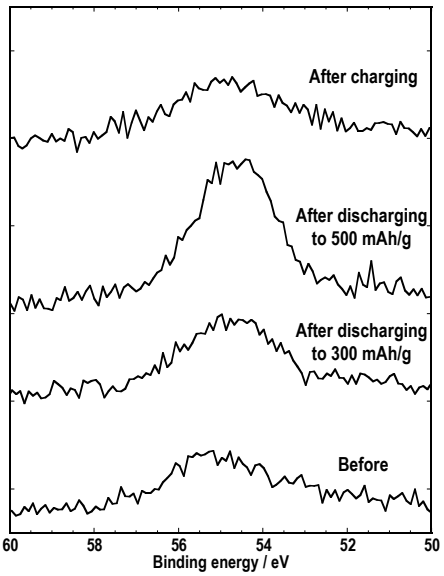


Fig. 2 XPS spectra of the air electrode for the all-solid-state Li-O_2 battery before and after discharge-charge measurements.

参考文献

(1) 北浦ら、第 54 回電池討論会講演要旨集、2E06 (2013).
(2) P. Hartmann *et al*., *J. Phys. Chem. C* **117**, 21064 (2013).
(3) Y.-C. Lu *et al*., *Scientific Reports* **2**, #715 (2012).

3K25

水溶液系リチウム/空気二次電池の空気極触媒としての $Ln_2NiO_{4+\delta}$(Ln=La,Pr,Nd)

○二川　貴之，張　鵬，松田　泰明，武田　保雄，山本　治，今西　誠之（三重大学）

$Ln_2NiO_{4+\delta}$(Ln=La,Pr,Nd) as catalysts for the air electrode of aqueous lithium/air secondary batteries

T.Nikawa, P.Zhang, Y.Matsuda, Y.Takeda,O.Yamamoto, N.Imanishi (Mie Univ.)

１．目的

水溶液を電解質とするリチウム/空気二次電池では、空気極での酸素発生反応(充電反応)は電解液中の OH^-イオンの電極上での酸化反応であり、非水系での固体の Li_2O_2 の反応に比べ、格段に容易である。しかし、それでもなお過電圧が大きく電流密度が上げられないのが現状で、高性能な電極触媒の開発が望まれる。

本研究では水溶液系リチウム空気二次電池の空気極の充放電における過電圧の低減を目的とし、固体酸化物型燃料電池(SOFC)の空気極触媒として優れた活性を示すと報告されている層状ペロブスカイト型酸化物 $Ln_2NiO_{4+\delta}$(Ln=La,Pr,Nd)[1]に着目した。この材料はアルカリ水溶液中で電気化学的に酸素が容易に出入りし、酸素の拡散も大きいことが知られている [2]。そのため、水溶液系リチウム/空気二次電池の空気極触媒として高い活性が期待できる。そこで、優れた活性を示すと報告されている$(Pr_{0.5}Ba_{0.5})CoO_{3-\delta}$[3]、$LaSr_3Fe_3O_{10}$[4]を比較材料として $Ln_2NiO_{4+\delta}$(Ln=La,Pr,Nd)の特性評価を行った。

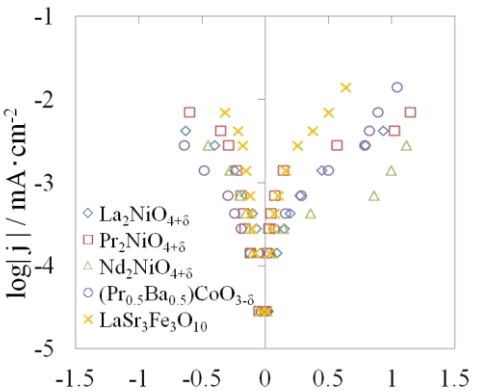


Fig.1 分極曲線

２．実験

試料の合成は全て固相法にて行った。酸化物、炭酸塩の原料を混合し、加圧成型後仮焼し、粉砕後再び加圧成型し所定の温度で本焼を行った。焼結体での 4 端子導電率の測定、粉末での XRD 測定、粒度、表面積測定も行った。

電気化学測定には、触媒材料粉末を導電材アセチレンブラック(AB)と結着剤 Kynar2821(フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー)をアセトンに溶解させ、回転電極表面にスピンコートした試料を用いた。参照電極として Hg/HgO 電極、カウンター電極として白金ワイヤー電極、電解液には空気電池で使用している 10 M LiCl を含む飽和 LiOH 水溶液（pH=10 程度）を用い、室温下、セルの液相に酸素を流しながら測定した。このほか、添加剤の影響を除去するため、焼結体電極での過電圧測定を行った。

３．結果および考察

本焼後の焼結体を粉砕し、その粉末を用い XRD 測定により相同定を行ったところ、全ての試料で単一相のピークが確認することができた。室温の導電率は、$Ln_2NiO_{4+\delta}$ が 1.1x10 から 1.4x10 Scm^{-1} の値を示したのに対し、$(Pr_{0.5}Ba_{0.5})CoO_{3-\delta}$ は 5.2x10^2 Scm^{-1}、$LaSr_3Fe_3O_{10}$ は 7.6 Scm^{-1} であった。

Fig.1 に粉末試料の分極測定から得られた分極曲線を示す。電流密度が上昇するにつれて過電圧も同様に上昇した。この分極曲線から触媒 $Ln_2NiO_{4+\delta}$(Ln=La,Pr,Nd)の電極表面積当り(約 0.07 cm^2)の交換電流密度を算出した結果、還元側では 10^{-5}~10^{-4} mA/cm^2 程度、酸化側で 10^{-5} mA/cm^2 程度であり比較材料との関係は $LaSr_3Fe_3O_{10}$ ＞ $Ln_2NiO_{4+\delta}$(Ln=La,Pr,Nd) ＞ $(Pr_{0.5}Ba_{0.5})CoO_{3-\delta}$ となった。焼結体試料でも同様な傾向を示した。$Ln_2NiO_{4+\delta}$(Ln=La,Pr,Nd)は、水溶液系リチウム/空気二次電池の空気極触媒として優れた活性を示すと報告されている$(Pr_{0.5}Ba_{0.5})CoO_{3-\delta}$や、$LaSr_3Fe_3O_{10}$ と同程度の活性を持っていると思われる。酸素が容易に出入り出来る性質が、酸素還元・発生反応をそれぞれ促進させていると考えられる。講演では、空気電池での測定結果も報告する。

1) E.Boehm et al, *Solid State Sci.*, **5**, 973(2003), 2) J-C.Grenier et al, *Physica C*, **202**, 209(1992), 3)A. Grimaud et al, *Nature com.*, **4**, 2439(2013), 4) T.Takeguchi et al, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11125 (2013).

L　会　場

第　1　日

1L05-特1L31

1L05

交流電場を用いた電気泳動堆積法による垂直配向グラフェン電極の創製

○田中　諒，綾戸勇輔，望月　大，雷　中偉，杉本　渉（信州大）

Synthesis of vertically oriented graphene electrode using alternating current electrophoretic deposition
Ryo Tanaka, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, Zhongwei Lei, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

１．目的

ナノシートはナノオーダーの厚みとマイクロオーダーの幅を持つ構造から、高い比表面積を有し、電極材料として期待されている。一般にナノシートは基板上に平行堆積するので、物質拡散の点で有利なナノシートを垂直に配向させる製膜法の開発が望まれている。本研究では垂直配向を達成させるために、ナノシートコロイドの液晶性に注目した[1]。ナノシートコロイドへの交流電場の印加による液中ナノシートの垂直配向と直流電場による電気泳動を組み合わせることで、基板へ垂直配向したナノシートの堆積を目指した。また、液中でのナノシートの構造を維持した電極の乾燥を行うために凍結乾燥を行い、垂直配向ナノシート電極の作製を目指した。

２．実験

Hummers 法に従い合成した酸化グラファイトを超純水中で超音波処理し、酸化グラファイトナノシート分散液を得た。この分散液に一対の金基板を挿入して、オフセット電位を持った交流電場による電気泳動堆積を行った。その後、凍結乾燥を行い金基板上に堆積膜を得た。水素フローにて 200°C で 2 時間還元を行い、還元した酸化グラファイトナノシート(rGOns)の垂直配向膜を作製した。この垂直配向膜について 3 電極式セルにて 0.5 M H_2SO_4 電解液中で電気化学測定を行った。

３．結果および考察

作製した堆積膜の SEM 像を Fig. 1 に示す。Figure 1-(a)から堆積膜は径が約 20 μm のマクロ細孔を持ち、Fig. 1-(b)から rGOns は基板に対して垂直に立っていることがわかる。予備凍結時の凍結速度を変更すると、凍結速度が速いほど細孔径が小さくなる傾向が確認できた。一般に、水の凍結の際、凍結速度が速くなると氷晶が小さくなるため、この細孔は予備凍結時の氷晶が発生する過程で、氷晶がナノシートを押しのけて発生したと考える。また、垂直方向に配向性を持つ細孔が金基板の付近にまで存在する。そのため、電気泳動したナノシートは金基板の近傍でも垂直配向を維持していることが予想される。以上より、交流電場を用いた電気泳動堆積法と凍結乾燥を組み合わせることで、垂直配向 rGOns 堆積膜の作製に成功したと判断した。この堆積膜について 0.5 M H_2SO_4(25°C)中でサイクリックボルタンメトリーを行った(Fig. 2)。この堆積膜は ν = 500 mV s^{-1} での比静電容量の保持率が 63 %であった。面積当たりの比静電容量が近い活性炭電極は同条件で保持率が 61 %であり、今回作製した電極は同等の値を示した。膜厚が数百 μm ありながら活性炭と同等の保持率を示すのは、堆積膜中で rGOns が横方向につながり合い、金基板部分まで直線的に細孔が存在する構造を取ることで、多くの電子伝導パスを確保し、堆積膜中のイオンの拡散が直線的で単純になり電極中の抵抗が小さくなったためと考える。

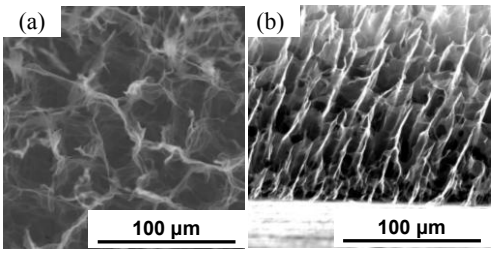


Fig. 1 堆積膜の SEM 像
(a)平面図　(b)断面図

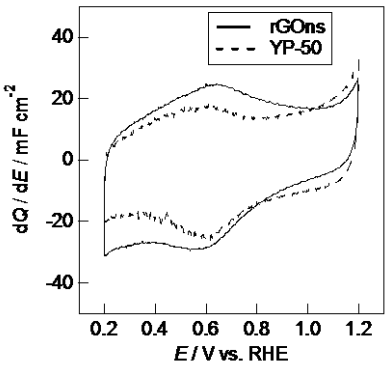


Fig. 2 堆積膜と活性炭(YP-50)のサイクリックボルタモグラム
0.5 M H_2SO_4, 25°C, ν = 2 mV s^{-1}

(1) T. Nakato, K. Nakamura, Y. Shimada, Y. Shido, T. Houryu, Y. Iimura, and H. Miyata, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 8934 (2011).

1L06

中空状活性炭素繊維の電気二重層キャパシタ特性

○匂坂憲人[1], 東原秀和[1], 藤本宏之[2], 飯山拓[1], 木村睦[1], 服部義之[1] (信州大院理工[1], 大阪ガス[2])

Electrochemical properties of hollow activated carbon fibers as electrochemical capacitor electrode

Kento Sagisaka[1], Hidekazu Tohara[1], Hiroyuki Fujimoto[2], Taku Iiyama[1], Mutsumi Kimura[1], Yoshiyuki Hattori[1] (Shinshu University[1], OSAKA GAS[2])

１．目的

我々はコットンを出発材料として、直径 10 μm 、内径 5 μm 程度の中空を有し、繊維壁は厚さ 80 nm 程度のシートからなる中空状活性炭素繊維を作製する手法を開発した[1]。この中空状活性炭素繊維は、繊維壁のシート中にミクロ~メソ孔及びシート間にメソ~マクロ孔を有しており、階層的な細孔構造を形成している。本研究では、この細孔構造が電気二重層キャパシタ(EDLC)特性に与える影響を考察した。

２．実験

コットンを濃度 1.0 mol/L の硝酸亜鉛水溶液に浸漬、乾燥した後、不活性ガス雰囲気下 1000 ℃で焼成することで、中空状活性炭素繊維(1.0Zn-cotton-1000)を作製した。得られた試料に関して、77 K における窒素吸着等温線を測定し、細孔構造を解析した。1.0Zn-cotton-1000 を PTFE およびカーボンブラックと 90 : 5 : 5 の重量比で混合し、シート状に形成した後、Pt メッシュに圧着することで電極とした。電解液に 1 mol/L Et_4NBF_4 / PC 溶液を、参照極に Ag / Ag^+を用いて三極式セルを組み電気化学測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に 1.0Zn-cotton-1000 の SEM 像を示した。1.0Zn-cotton-1000 は、明瞭な中空構造と厚さ 80 nm 程度のシート状カーボンから形成されていた。また窒素吸着等温線測定より求めた BET 比表面積は 1391 m^2/g となり、ミクロ孔の平均細孔径を αs 解析により算出したところ、0.76 nm となった。さらに DR 解析の結果、ミクロ孔容積の割合が 63 % と見積もられたことから、1.0Zn-cotton-1000 はミクロ孔主体な構造であると言える。

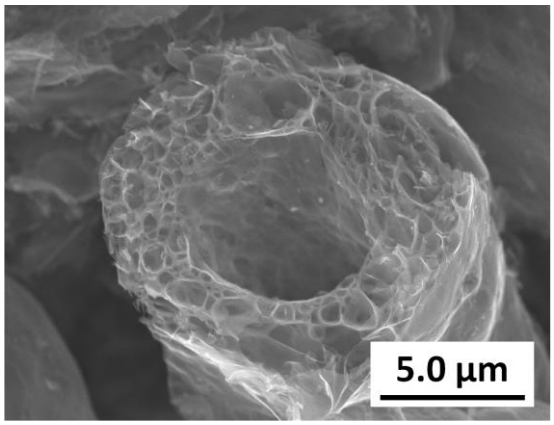


Fig. 1 SEM image of 1.0Zn-cotton-1000.

Fig. 2 に走査速度 1 mV/s で行った 1.0Zn-cotton-1000 の CV 測定の 6 サイクル目の結果を示した。得られたボルタモグラムは矩形ではなく、カチオン吸脱着量がアニオン吸脱着量よりも小さいことを示している。本実験で用いた電解質のカチオン及びアニオンのイオン半径は、それぞれ 0.686 及び 0.458 nm である[2]。窒素吸脱着等温線解析から算出した平均細孔径は 0.76 nm であることから、平均細孔径に近いイオン半径を有するカチオンが、イオン篩効果を受けたと考えられる。また電流密度 50 mA/g における、アニオン及びカチオン容量はそれぞれ 126 F/g, 87 F/g であった。講演では、出力特性に関しても報告する予定である。

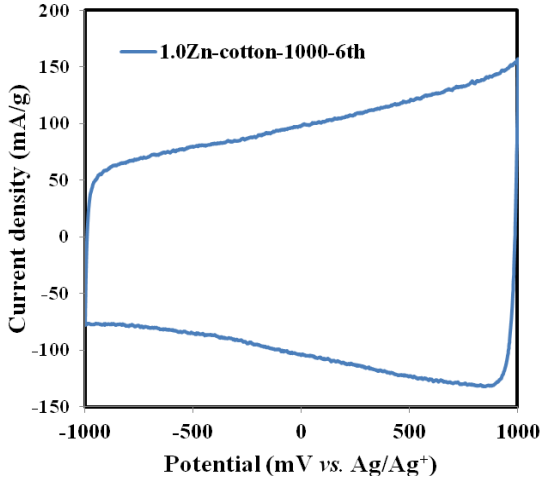


Fig. 2 Cyclic voltammogram of 1.0Zn-cotton-1000.

[1] 匂坂ら, 第 41 回炭素材料学会年会, p. 95, 2014.
[2] M. Inagaki *et al.*, *J. Power Sources*, **195**, 7880 (2010).

1L07

高密度 MgO 鋳型炭素電極の調製とそのキャパシタ特性

○加登裕也，井元清明，曽根田靖，吉澤徳子（産総研）

Fabrication of the densified MgO-templated carbon electrodes for EDLC applications

Yuya Kado, Kiyoaki Imoto, Yasushi Soneda and Noriko Yoshizawa (AIST)

１．目的

これまでに，MgO 鋳型を用いた不融化および賦活過程を経ない多孔質炭素の作製法が開発されている[(1)]．MgO 鋳型炭素は，高比表面積を有するとともにメソ孔に富む多孔質材料であるため，キャパシタ用電極材料として有望であり，優れたレート特性および低温特性を示すことが判明している[(2),(3)]．しかし，メソ孔が存在することから，電極密度が小さくなり体積比容量の低下することが問題視される．一方で，多孔質炭素電極の密度と細孔構造との関連性が詳細に評価された例はこれまでにない．そこで，本研究では，主にクエン酸マグネシウムを原料とした MgO 鋳型炭素を作製し，細孔構造と電極密度との関連性およびキャパシタ用電極としての性能について検討を行った．

２．実験

二クエン酸三マグネシウム九水和物（$Mg_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 9H_2O$）を窒素気流中，1，10，20 または 40℃ min^{-1} の昇温速度で 1000℃まで昇温し，1 時間保持した後，希塩酸で MgO を溶解させ，ろ過・乾燥を経て，MgO 鋳型炭素を作製した．細孔構造の評価は，77 K における窒素ガスの吸着等温線測定により行った．電気化学測定は 2 電極式セルを用いて行い，電解液は 1 mol L^{-1} の $TEABF_4$/PC を使用した．炭素電極は，活物質（MgO 鋳型炭素）と導電材（デンカブラック），バインダー（PTFE 7A-J）を 80：10：10 の重量比で混練した後，圧延ローラーによって厚さ約 100 μm のシート状に成形し，直径 10mm の円盤状に打錠したものを使用した．

３．結果および考察

異なる昇温速度で作製された MgO 鋳型炭素の電極密度と表面積の関係を図 1 に示す．S_{total} および S_{ext} はそれぞれ αs 解析から計算された全表面積および外表面積である．S_{total} はいずれの昇温速度においても同等の値が得られたが，主にメソ孔に由来する S_{ext} は，昇温が速いほど大きくなることがわかった．また，電極密度は、昇温が遅いほど大きくなった．

次に電気化学測定を行った．図 2 に重量比容量と体積比容量の関係を示す．丸印は 0.1 A g^{-1} の場合，三角印は 10 A g^{-1} の場合の結果である．比較のため，市販の活性炭（クラレケミカル YP-17）の結果を白抜き印で示す．0.1 A g^{-1} では，昇温の遅い焼成法でのみ活性炭に匹敵する体積比容量を示した．一方で，10 A g^{-1} の場合には，重量比容量，体積比容量ともに活性炭を大きく上回る結果が得られた．MgO 鋳型炭素の電極密度は，ミクロ孔性活性炭（0.67 g cc^{-1}）に及ばない。しかし，高レートでは体積比容量で比べてもメソ孔の存在が有利に働くことが確認できた．

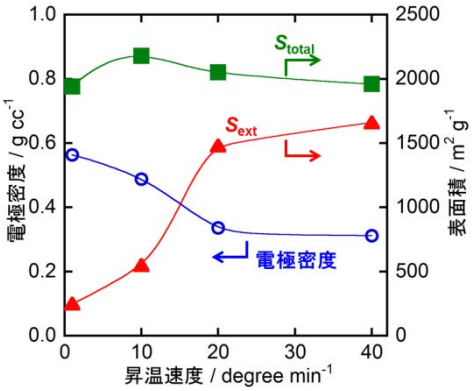


図 1　異なる昇温速度で作製された MgO 鋳型炭素の電極密度と表面積（αs 解析）

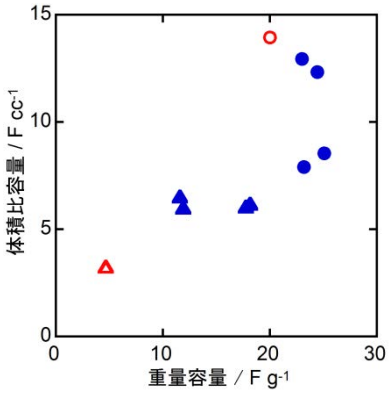


図 2　重量比容量と体積比容量（丸印：0.1 A g^{-1}，三角印：10 A g^{-1}，白抜きは活性炭）

参考文献

(1) T. Morishita, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Przepiórski, A. W. Morawski, H. Konno and M. Inagaki, *Carbon*, **48** 2690 (2010).
(2) Y. Kado, K. Imoto, Y. Soneda, and N. Yoshizawa, *J. Power Sources*, **271**, 377 (2014).
(3) Y. Kado, Y. Soneda, and N. Yoshizawa, *J. Power Sources*, **276**, 176 (2015).

1L08

SiC 由来の多孔質炭素を用いたキャパシタの蓄電特性

○斎藤崇広，石川真二，桑原一也（住友電工）

Electric double layer capacitor using SiC derived porous carbon.

Takahiro Saito, Shinji Ishikawa and Kazuya Kuwahara (Sumitomo Electric Industries, LTD.)

１．目的

SiC を塩素含有雰囲気で熱処理すると，$SiC+2Cl_2 \rightarrow C+SiCl_4$ の反応により炭素以外の成分が脱離し，サブナノサイズの細孔を有する多孔質の炭素材料が形成される [1,2]．本材料は SiC 由来炭素と呼ばれており，キャパシタ電極材料などへの応用が期待されている [3]．キャパシタ電極用の炭素材料は，水蒸気等を含有する雰囲気で酸化処理し，細孔構造を調整する賦活処理を行うことが一般的だが，SiC 由来炭素に関しては水蒸気賦活による細孔構造の変化とキャパシタ特性の関係について充分な検討がされていなかった．そこで，水蒸気賦活を実施した SiC 由来炭素の細孔構造，および EDLC 電極としての特性を評価した．

２．実験

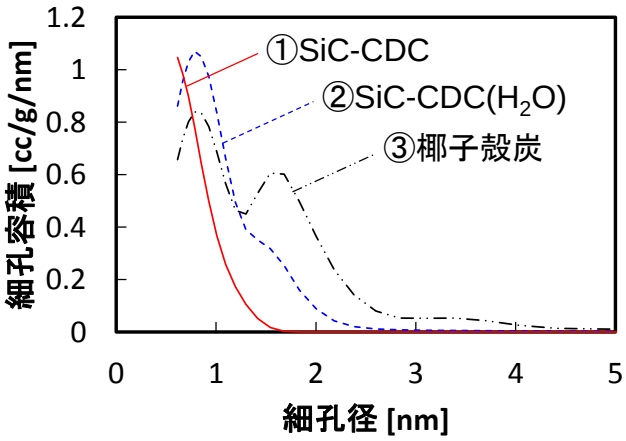
SiC 粉末を温度 1100℃，塩素濃度約 10%の塩素－窒素混合雰囲気にて 3 時間熱処理し，SiC 由来炭素（①SiC-CDC）を作製した．その後，①を温度 900℃の水蒸気－窒素混合雰囲気で 4 時間の賦活処理を施した（②SiC-CDC/H_2O）．比較として③市販の椰子殻活性炭を用いた．細孔構造は 77K での窒素ガス吸着等温線から求めた．EDLC 特性は，活物質，導電助剤，バインダーを適正比率で配合した，厚み約 70 μm のシート電極により評価した．電解液は 1.0M の $TEMABF_4$/PC を用い，セル電圧 2.5V で定電流充放電試験を実施して静電容量を測定した．

３．結果および考察

SiC 由来炭素および椰子殻炭の細孔分布を図に，比表面積，細孔容積，静電容量評価結果を表に示す．賦活により SiC 由来炭素の比表面積は 1360→1910 m^2/g まで増加することを確認した．SiC-CDC のピーク細孔径は 0.6 nm 以下の領域にあり，1.5 nm 以上の細孔はほとんど存在しない．これに対し，SiC-CDC/H_2O はピーク細孔径が 0.8 nm にシフトすると共に，1.5 nm 付近の細孔容積が増加した．SiC 由来炭素は椰子殻炭と異なり，賦活後でも 2 nm 以上のメソ孔はほとんど生成しておらず，微小な細孔を維持したまま比表面積を拡大することが可能と判明した．塩素処理で形成されたミクロ細孔が導入孔となり，水蒸気を細孔深部まで供給できたためと推察される．

SiC 由来炭素の重量比容量は 27 F/g から水蒸気賦活により 32 F/g まで増加した．賦活により平均細孔径が増加したことで，イオンの吸着サイトが増えたためと考えられる．

椰子殻炭と比較し SiC-CDC/H_2O は高い重量比容量，体積比容量を有しており，水蒸気賦活を実施した SiC 由来炭素が，高い EDLC 容量特性を示す多孔質炭素材料になり得ることを確認した．当日は詳細な蓄電特性についても報告する予定である．



図．SiC 由来炭素の細孔分布

表．SiC 由来炭素の細孔特性，静電容量

サンプル	比表面積 [m^2/g]	細孔容積 [cc/g]		静電容量	
		ミクロ孔	メソ孔	[F/g]	[F/cc]
①SiC-CDC	1360	0.50	0.00	27	18
②SiC-CDC/H_2O	1910	0.81	0.04	32	17
③椰子殻炭	2350	0.90	0.22	30	12

参考文献

1) 斎藤ら，第 75 回応用物理学会秋季学術講演会，19p-B1-5 (2014).
2) 石川ら，第 41 回炭素材料学会年会，PI02 (2014).
3) J. A. Fernández et al., *Electrochimica Acta* **53**, pp.7111-7116 (2008).

特 1L09

炭素内窒素の電解液イオンとの相互作用

杉澤智亮，石田誠顕，町田　匡，村松寛之，〇林　卓哉（信州大）

Interaction of nitrogen in carbon materials with electrolyte

Tomoaki Sugisawa, Nobuaki Ishida, Tadashi Machida, Hiroyuki Muramatsu, and Takuya Hayashi (Shinshu Univ.)

１．目的

電気二重層キャパシタの電極となる炭素材料に窒素をドープし、静電容量を向上させエネルギー密度を改善する方法がある。窒素が炭素内にドープされることでイオン吸着量が増加し、静電容量が向上するとされており、この作用は窒素の炭素内の配置によって異なると考えられている。しかし、窒素の炭素内の配置とキャパシタ容量向上の関連性は明確になっておらず、現状では効率的な窒素ドーピングは行われていない。そこで本研究は、電気二重層キャパシタの高容量化への足がかりを得ることを目的として、密度汎関数法により窒素配置形態が持つイオン吸着能の解析を行った。

２．実験

グラフェンシート内の窒素原子の配置を変化させ(Fig. 1)、有機系電解液イオンを窒素原子近傍に配置して構造最適化計算を行ってイオンの吸着状態を再現し、電荷密度および結合エネルギーの解析を行った。

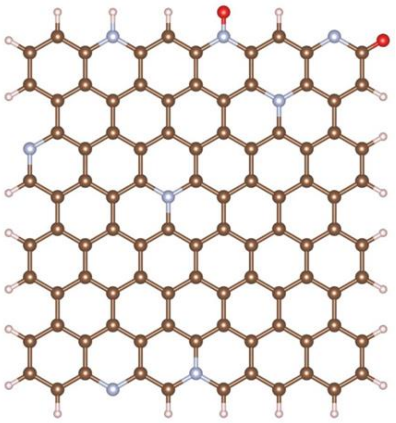


Fig.1 Graphene sheet with nitrogen atoms doped in various locations.

３．結果および考察

陰イオン、陽イオンの両方の吸着能を向上させる窒素配置形態はなく、イオンの極性によって吸着を促進させる窒素配置形態が異なることが示唆された。また、エッジ面におけるグラファイト置換型窒素が高いイオン吸着能を有することが分かった。この計算結果の整合性を検討するために、エッジ面におけるグラファイト置換型窒素がキャパシタ特性に与える影響を実験的に検討した。その結果、グラファイト置換型窒素が電気二重層キャパシタのレート特性を改善する作用を持つことが確認され、実験からもイオン吸着能の向上が示唆された。そのため、計算と実験との整合性を確認できた。本研究の計算結果をもとに、さらに高容量を示す炭素材料系に対しても検討を進めていく。

特 1L19

Quantitative analysis of electrolyte ion in carbon micropores of EDLC electrode by solid-state NMR

Keiko Ideta[1], Koji Saito[2], Choong Kyun Rhee[3], Jin Miyawaki[1], Isao Mochida[4], ○**Seong-Ho Yoon**[1] (Kyushu Univ[1]., Nippon steel Co[2].,CNU Korea[3], Kyushu Environ. Eval. Ass.[4])

1. OBJECTIVE

In this presentation, we firstly tried to demonstrate a quantitative analysis of BF^{4-} ions infiltrated into the pores of activated carbons (ACs) by ex situ ^{19}F solid-state NMR method using F-contained binder as an internal standard. In addition, we newly defined the factor of "effective charge" from a relationship of the ion concentration in pores of ACs and the capacitive charges.

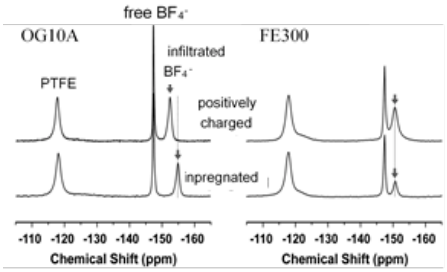


Fig. 1. ^{19}F solid-state NMR spectra of OG10A and FE300 before (upper) and after (lower) charging.

Table 1. Capacitance and amount of infiltrated BF_4^- and electron

	Corrected Capacitance [a] [F/g]	[electron] [b] (mol/$g_{electrode}$)	$\Delta[BF_4^-]$ [c] (mol/$g_{electrode}$)	Effective charge, β [b]
OG10A	34.0	9.5×10^{-4}	3.9×10^{-4}	2.4
FE300	19.3	5.4×10^{-4}	6.5×10^{-4}	0.8

[a] Corrected capacitance = $C_{FE300}-C_{FE100}$ or $C_{OG10A}-C_{OG5A}$.
[b] [electron] = $\beta\Delta[BF_4^-]$, where β is the effective charge of the infiltrated ions.
[c] $\Delta[BF_4^-] = [BF_4^-]_{charged} - [BF_4^-]_{impregnated}$.

2. EXPERIMENTAL

^{19}F solid-state NMR spectra were measured on the positively charged electrode. The electrode just after impregnation of the electrolyte solution was also served for the NMR measurement. For the solid-state NMR measurements, peak areas of BF^{4-} were normalized based on that of PTFE contained in the electrode to ensure the quantitative analysis.

3. RESULTS AND DISCUSSION

OG5A and FE100 having narrow micropores less than 0.7 nm showed negligible capacitance values, indicating BF4- did not infiltrate the narrow micropores (data not shown). On the other hand, OG10A and FE300 having wider pores showed certain capacitance values.

Fig. 1 shows ^{19}F solid-state NMR spectra of electrodes made of OG10A or FE300 before and after the charging. Three peaks were assigned to PTFE (-118 ppm), free BF4- (-151 ppm), and infiltrated BF4- (-151~-155 ppm), respectively. The degree of the upfield shift was different depending on carbon electrode materials. After the charging, the NMR peak of infiltrated ion of OG10A was downfield shifted, suggesting a decrease of the electron density by interaction with the positively-charged electrode. In contrast, no such a change was observed in the case of FE300.

The concentrations of the infiltrated BF^{4-} ions for OG10A and FE300 electrodes were estimated using the ^{19}F spectra shown in Fig. 1. Then, concentration increases of BF^{4-} ions during charging ($\Delta[BF^{4-}]$) were estimated from a difference of the concentrations between charged and just impregnated states (Table 1).

The specific capacitance of a coin cell (F $g_{electode}^{-1}$) was converted to the stored electron concentration ([electron], mol $g_{electode}^{-1}$). Note that the specific capacitance to be compared should be corrected with a background capacitance originating from sources other than the infiltration of BF^{4-} ions. Here, the background capacitances of OG10A and FE300 are the same as those of OG5A and FE100, respectively, because there was no infiltration of BF^{4-} ions into the pores of the last two. The corrected capacitances and their corresponding electron concentrations are also listed in Table 1.

The stored electron concentration during charging is simply assumed to be proportional to the increase in the concentrations of the infiltrated BF^{4-} ions as [electron] =$\beta\Delta[BF^{4-}]$, where β is the effective charge of the infiltrated ion. When positively charged, in the simplest model, a certain number of anions additionally infiltrate into the pores of the electrode with cations of the same number diffusing out. Thus, the β value will be 2, because one incoming anion leads to two increments of charge.

The calculated β values for OG10A and FE300 were 2.4 and 0.8, respectively (Table 1). Considering the assumed experimental errors (<20%), the β value for OG10A was fairly close to the simplest model value. Thus, the charging process of OG10A would be the simplest model or very similar. On the other hand, the β value for FE300 was much lower than that of the simplest model electrode. The only difference between the OG10A and FE300 electrodes is the nitrogen content. Therefore, a presence of nitrogen-containing functional groups was considered to lower the capacitive charge of the effectiveness of the infiltrated ions.

1L22

リチウム塩を含むイオン液体電解液の耐還元性に対する電解液組成の影響

○杉山侑弥，堀川大介，山縣雅紀，石川正司（関西大化学生命工）

Electrolyte composition of ionic liquid electrolytes containing lithium salts and their cathodic stabilities

Y. Sugiyama, D. Horikawa, M.Yamagata, and M. Ishikawa (Kansai University)

１．目的

リチウム二次電池 (LIB)や電気二重層キャパシタ(EDLC)などの蓄電デバイスへの適用が期待される次世代電解液の一つであるイオン液体は、種々の電気化学的特性に加え、非常に低い蒸気圧を持ち、不揮発性かつ難燃性であるため、安全性の高いデバイス構築が実現可能である。当研究室では、特に bis(fluorosulfonyl)imide (FSI) をアニオンとするイオン液体に注目し、それに Li 塩を溶解させた電解液の LIB や EDLC 特性を評価してきた。[1] Li 塩を含む FSI 系イオン液体は、他のイオン液体系と比べて、明らかに特異的な挙動を示し、LIB や EDLC における界面抵抗の低減効果や高安定作動などを見出した。このような特異的挙動は負極上に形成される電気二重層構造と、それに伴う耐還元性の変化に起因していると考えている。[1] 本研究では、タングステン電極 (W) 上での Li 塩を含むイオン液体電解液の耐還元性およびリチウム塩濃度の影響を評価し、電極／電解液界面構造の視点から考察を行った。

２．実験

電気化学測定は 3 電極式セルで行い、作用極に W、対極に Pt、参照極に 0.1 mol dm^{-3} $AgCF_3SO_3$/EMImTFSI ($TFSI^-$ = bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)中に Ag 線を浸したものを使用した。電解液は EMImFSI ($EMIm^+$ = 1-ethyl-3-methylimidazolium)、EMImTFSI、0.1, 1.0, 1.5 mol dm^{-3} となるように調製した LiTFSI/EMImFSI および LiTFSI/EMImTFSI とした。電気化学測定はリニアスイープボルタンメトリー (LSV) を行った。

３．結果および考察

Fig. 1a は、EMImFSI と LiTFSI/EMImFSI、Fig. 1b には EMImTFSI と LiTFSI/EMImTFSI 中における W 電極上での LSV の結果である。EMImFSI および、EMImTFSI 中では −3.0 V vs. Ag/Ag(I)、LiTFSI/EMIFSI と LiTFSI/EMImTFSI では −3.5 V vs. Ag/Ag(I) 付近で還元電流を観測した。これらの還元電流は $EMIm^+$ の還元に起因すると考えられる。Li 塩の存在により還元分解電位が卑にシフトしたのは Li^+ が電極上に優先的に配列し、$EMIm^+$ の分解を抑制したためと考えられる。[2]

つづいて、この還元分解電位の Li 塩濃度依存性を評価した。Fig. 1a で示す通り、FSI 系では Li 塩濃度による還元電流の立ち上がりの変化は観測できなかった。FSI 系では Li 塩濃度によらず電極界面に Li^+ が特異的に配列すると考えられる。しかし、Fig. 1b で示す通り、TFSI 系では Li 塩が低濃度の場合、還元分解電流の立ち上がりが正電位にシフトした。TFSI 系では Li^+ 塩を低濃度にすると、Li^+キャリア数が少なくなるため、電極／電解液界面に Li^+ と $EMIm^+$ が共に配列し、その $EMIm^+$ が還元分解すると考えられる。さらに、還元分解挙動は走査速度によって変化することも明らかにした。

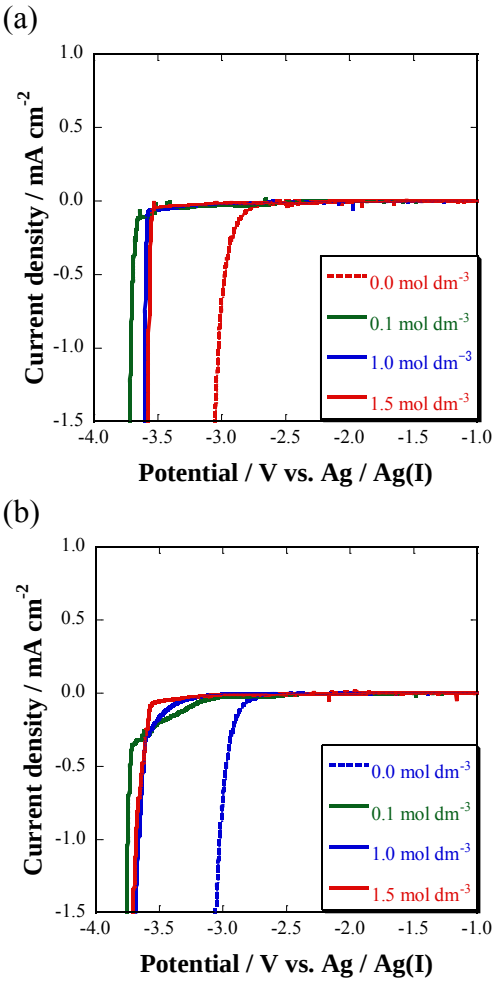


Fig. 1 Linear sweep voltamograms of a tungsten electrode (a) in EMImFSI-based electrolytes and (b) in EMImTFSI-based electrolytes at scan rate of 5 mV s^{-1}. The LiTFSI concentration for both electrolytes: 0.1, 1.0 and 1.5 mol dm^{-3}.

参考文献

(1) M. Ishikawa *et. al., J. Power Sources.* 162, 658 (2006); T.Sugimoto et al., *J. Power Sources.* 195, 6153 (2010); Y. Matsui *et al.,* Electrochemistry, 80, 808 (2012); *J. Power Sources*, 279, 766 (2015).
(2) M. Yamagata *et. al. Electrochim. Acta.* 110, 181 (2013); *Electrochemistry*, 81, 857 (2013).

1L23

モンテカルロ法による二成分電解質の電気二重層の構造とキャパシタンスの研究

◯清原 健司[1], 山縣 雅紀[2], 石川 正司[2]（産総研[1], 関西大学[2]）

A Monte Carlo Study of Electrical Double Layer Structure for Two Component Electrolytes and Capacitance

Kenji Kiyohara,[1] Masaki Yamagata,[2] and Masashi Ishikawa[2] (AIST,[1] Kansai Univ.[2])

１．目的

リチウムイオン電池や電気化学キャパシタなどの電気化学デバイス用電解質として、イオン液体が注目されている。イオン液体は電位窓が大きく、不揮発性であり、熱安定性が高いなどの特長を持つことから、高安全性のデバイス構築が期待できる。イオン液体はカチオンとアニオンの幾通りもの組み合わせが可能であるが、中でも bis(fluorosulfoyl)imide (FSI^-)をアニオンとするイオン液体に Li 塩が溶解した系は、その他の系と比べて特異的な電気化学的挙動を示すことが明らかとなっている[1-3]。つまり、還元安定性の向上[2]や負極電極／電解液界面抵抗の低減[1,2]、負極容量の増加[3]などである。これらの現象は、電極／電解液界面に形成される電気二重層構造[2]に由来すると考えているが、そのメカニズムについてはまだよくわかっていない。そのメカニズムを解明するために、我々は多成分の電解質の電極表面における分子構造を、モンテカルロ法を用いて解析した。

２．計算機実験

イオン液体の分子間ポテンシャルとしてはレナードジョーンズ粒子の中心に点電荷を埋め込んだものを用い、電極としては電荷が一様に分布する平板を用いた。モンテカルロ法におけるサンプリングには、一定電圧のグランドカノニカル・アンサンブル[4]を用いた。この方法を用いることにより、電圧を変数としてキャパシタンスを計算することができる。

イオン液体としては、アニオンの径は同じでカチオンの径が違う二成分のものを用いた。電解質においてカチオンが大きい方のイオンの濃度は一定にして、カチオンが小さい方のイオンの濃度を変化させながら、電極表面における分子構造とキャパシタンスの電圧依存性について解析した。カチオンが大きい方のイオンはイオン液体に、カチオンが小さい方のイオンは実験において溶解する Li 塩にそれぞれ対応させることができる。

３．結果および考察

電圧を印加した際に電極表面においては電気二重層が形成されるが、電解質に二種類のカチオンがあるため、負極においてはそれぞれのカチオンが印加電圧の大きさに応じた構造をとる。小さいカチオンは大きいカチオンよりも電極表面に近いところで密度分布のピークを示す。

電極表面近傍におけるそれぞれのカチオンの密度分布の電圧依存性を解析したところ、カチオンが小さい方のイオンの濃度が十分大きい場合には、電気二重層を形成するカウンターイオンの成分比において小さいカチオンの割合が電圧の上昇に伴って大きくなった。このことは、大きいカチオンが相対的に電極表面から離れることを意味するため、大きいカチオンと電極表面との化学反応が起こりにくくなることにつながると考えられる。また、これに伴ってキャパシタンスも大きくなる。小さいカチオンの方が大きいカチオンよりも電極に近づけるためである。

これらの解析結果は、イオン液体に Li 塩が溶解した系において見出された特異的な電気化学的挙動[2,3]とよく対応する。このことから、Li 塩の溶解によるイオン液体の還元安定性の向上と負極容量の増加のメカニズムについては、二成分電解質の電極表面近傍の分子構造の特徴によって説明できることがわかる。

1) M. Ishikawa *et al.*, *J. Power Sources*, 162, 658 (2006); T. Sugimoto *et al., J. Power Sources*, 195, 6153 (2010); M. Yamagata *et al.*, *J. Power Sources*, 227, 60 (2013).
2) M. Yamagata, N. Nishigaki, S. Nishshita, Y. Matsui, T. Sugimoto, M. Kikuta, T. Higashizaki, M. Kono, and M. Ishikawa, *Electrochim. Acta,* 110, 181 (2013).
3) M. Yamagata, M. Hirayama, S. Nishishita, D. Horikawa, and M. Ishikawa, *Electrochemistry*, 81, 857 (2013).
4) K. Kiyohara and K. Asaka, *J. Chem. Phys.*, 126, 214704 (2007).

1L24

生体由来物質を利用した非水系電気二重層キャパシタの作製

○梅本 清貴[1]，津田 哲哉[1]，山縣 雅紀[2]，石川 正司[2]，桑畑 進[1]
（大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻[1]，関西大学 化学生命工学部[2]）
Preparation of non-aqueous electric double layer capacitors with bio-inspired materials
S. Umemoto[1], T. Tsuda[1], M. Yamagata[2], M. Ishikawa[2], and S. Kuwabata[1] (Osaka Univ.[1], Kansai Univ.[2])

１．目的

イオン液体はカチオンやアニオンの構造を変えることでその物性を制御できるため、多岐にわたる分野への応用が期待されており、電気二重層キャパシタ(EDLC)用電解質への展開についても研究例が多い。当研究グループでは、これまでにアルギン酸(Alg)/イオン液体複合ゲル電解質や、アルギン酸ナトリウム(NaAlg)をバインダーとした活性炭電極を用いた EDLC が優れた出力特性を示すことを報告している[1,2]。本研究では、生体物質として知られているコリンカチオンとカルボン酸アニオンから構成される生分解性イオン液体に注目した[3]。コリン系イオン液体と NaAlg を組み合わせた複合材料を適用することで、電極と電解質が生体由来材料である非水系 EDLC を作製し、その充放電特性を評価した。

２．実験

80 wt%重炭酸コリン水溶液と種々のカルボン酸を等モル比で反応させ、4 種類のコリン系イオン液体（プロピオン酸コリン([Ch][Pr])、L-乳酸コリン([Ch][L-Lac])、レブリン酸コリン([Ch][Lev])、ピルビン酸コリン([Ch][Pyr])）を得た。これらのイオン液体と NaAlg を混合した水溶液を 80 °C で乾燥した後、真空乾燥することで NaAlg/コリン系イオン液体複合ゲル電解質を作製した。また、対照実験用の[C_2mim][BF_4]を含む Alg ゲル電解質は既報に従って作製した[1]。NaAlg をバインダーに用いて調製した電解質を活性炭シート電極に固定し、EDLC セルを構築した。電極のバインダーに PTFE、セパレータにガラス繊維(GB-100R)を用いた EDLC も比較のために作製した。

３．結果および考察

Fig. 1 に[Ch][Pr]を含む NaAlg ゲル電解質と NaAlg バインダー電極を用いた EDLC の放電容量の電流密度依存性の結果を示す。ガラス繊維セパレータと PTFE バインダーを用いた電極で構成した EDLC の結果も示した。NaAlg を用いた電極は高い放電容量を示し、生体由来材料を用いない後者を超える性能を示した。1.0 A·g^{-1} の高電流密度でもこの傾向は維持されており、他のコリン系イオン液体でも同様の傾向が確認された。この放電容量の向上は、NaAlg 材料を用いた電極と電解質を組み合わせることで電極部の抵抗だけでなく、電極・電解質界面の抵抗も低減したことによる相乗効果と考えられる。

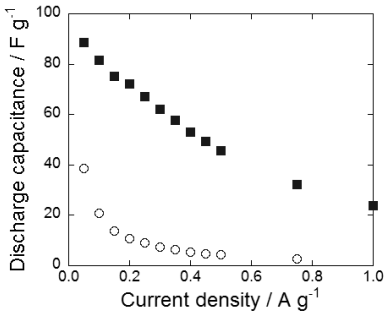


Fig. 1 Rate capability of EDLC cells with NaAlg/[Ch][Pr] gel – NaAlg binder (■) and liquid [Ch][Pr] – PTFE binder (○).

Fig. 2 に[Ch][Pr]と[C_2mim][BF_4]を用いて作製したゲル電解質と NaAlg バインダー電極を用いて EDLC を構成し、電圧範囲 0 – 1.0 V、電流密度 0.025 A·g^{-1} で測定した充放電試験の結果を示す。放電曲線から算出した単極放電容量は[Ch][Pr]は 93.1 F·g^{-1}、[C_2mim][BF_4]は 88.8 F·g^{-1} となり、[Ch][Pr]を用いた電極は[C_2mim][BF_4]に匹敵する性能を示すことが確認された。[Ch][Pr]の粘度は 1250 mPa·s (298 K)で、[C_2mim][BF_4]の 25.7 mPa·s (298 K)と比較して非常に高く、セル抵抗もそれぞれ 56.9 Ω、24.5 Ωと[Ch][Pr]の方が高いことを考慮すると、予想外の結果と言える。その詳細については検討の余地が残っているが、 [Ch][Pr]と活性炭表面との親和性が[C_2mim][BF_4]よりも良いため、セル抵抗の値から予想される放電容量よりも高い値が得られた可能性が高い。

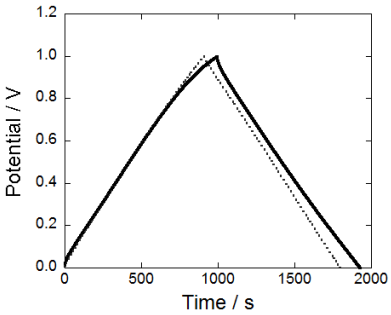


Fig. 2 Charge-discharge curves of EDLC cells composed of NaAlg/[Ch][Pr] (—) and Alg/[C_2mim][BF_4] (···) at a current density of 0.025 A·g^{-1}.

[1] M. Yamagata, *et al.*, *Elecrochem. Solid-State Lett.*, **14**, A165 (2011).
[2] M. Yamagata, *et al.*, *RSC Adv.*, **3**, 1037 (2013).
[3] M. Petkovic, *et al.*, *Green Chem.*, **12**, 643 (2010); T. Tsuda, *et al.*, *ChemBioChem*, **12**, 2547 (2011).

1L25

イオン液体とシクロデキストリンを含有するゲル電解質の開発

〇西井健太郎，八田勝志，増田伸治，久保信二，山本修太郎（株式会社ネオス）

Development of the gel electrolyte including ionic liquid and cyclodextrin

Kentaro Nishii, Katsushi Hatta, Nobuharu Masuda, Shinji Kubo, and Syutaro Yamamoto (Neos Co., Ltd)

１．目的

イオン液体は常温で液体状態の塩であり、高い熱安定性、難揮発性、難燃性、高イオン伝導性といった特徴を持っている。イオン液体は、これらの特徴からリチウムイオン電池や電気二重層キャパシタ（EDLC）などの電解質として検討されている材料である。一方、液体の電解質には漏洩の危険性があり、液漏れによる災害、環境汚染等が起こりうる。そのため、液体の電解質をゲル化し液漏れの危険を回避する技術が提案されているが、ゲル化することで電解質の電気特性が低下するといった問題がある。本研究ではゲル化剤にシクロデキストリン（CD）誘導体を用いてイオン液体を含有するゲル電解質を作製し、EDLC の電解質としての応用を検討した。

２．実験

ゲル電解質は以下の手順で作製した。１－エチル－３－メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（EMI-BF_4）に部分アセチル化 CD を溶解させた後、２－アクリロイルオキシエチルイソシアネートを加え、反応が終了するまで加熱撹拌した。反応終了後、ポリエチレンオキサイドを含有するアクリレートと光重合開始剤を加えて撹拌し、塗工液を得た。本塗工液をガラス板上に薄膜状に成形し、紫外光を照射することで薄膜ゲル電解質を得た。本ゲル電解質を２枚の活性炭繊維布で挟み、さらにアルミ箔で挟み込んだ後、フッ素樹脂製フレームで固定し、電気二重層キャパシタ評価用の２極式コインセルを作製し、充放電試験および出力特性の測定を行った。比較対象としてイオン液体単体（セルロース系セパレーターにイオン液体を含浸させたもの）も同様の測定を行った。

３．結果および考察

充放電試験及び出力特性の結果を Fig 1, 2 に示す。充放電試験から、ゲル電解質はイオン液体単体と同様のプロットを描いており、内部抵抗は同等からそれ以下の値が得られた。出力特性では、ゲル電解質はイオン液体単体以上の容量保持率を示しており、イオン液体を高分子化合物でゲル化させているにも関わらず、電気的特性がイオン液体より優れている結果が得られた。これはゲル電解質が電極と電解液の界面の抵抗を低減させたためであると考えられる。以上より、イオン液体と CD を含有するゲル電解質は種々の電気デバイス用の電解質として有用な材料であると考えている。

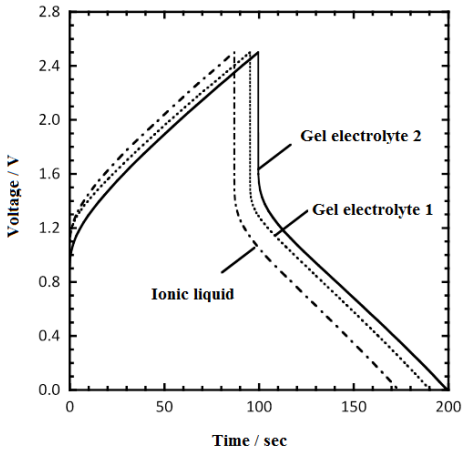


Fig. 1. Charge-discharge curves

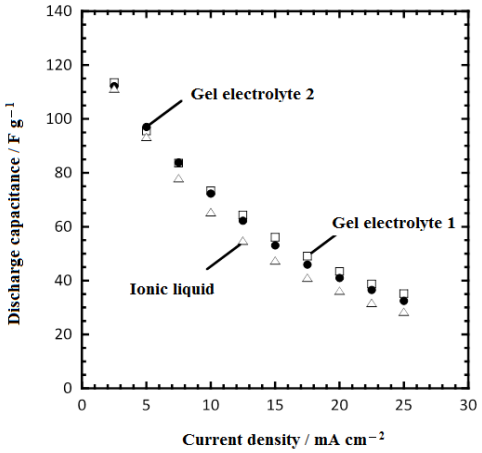


Fig. 2. Output characteristic

参考文献

(1) 特開 2011-187320
(2) 特開 2012-99722
(3) 特開 2014-185329

1L26

有機レドックスキャパシタの劣化挙動の追跡

小松 大輝，○笘居 高明，本間 格（東北大多元研）

Degradation analysis of redox-capacitor using organic compounds

D. Komatsu, T. Tomai, I. Honma (Tohoku Univ.)

１．目的

キノン系・ヒドロキノン系有機材料は、水系電解質中で 2 電子を伴う高速のプロトン脱挿入反応により充放電可能であるため、安価、且つ、低環境負荷な大容量活物質として期待されている。我々は、水系電解質中でのこれら有機材料のプロトン脱挿入反応を利用した有機レドックスキャパシタを提案してきた。[1] 現在まで、伝導性の課題へのアプローチによる有機材料の高比率担持及び高利用率の両立により、水系蓄電デバイスとして高エネルギー密度の両電極重量当たり 30 Wh kg^{-1} を示している。[2] しかし、有機材料の課題であるサイクル劣化は克服しておらず、1000 サイクルで容量維持率が 4 割程度と低い値となっている。本研究では本キャパシタの溶出や変質等の劣化挙動解析を元に、これら有機材料の劣化課題克服への指針を提示する。

２．実験

Anthraquinone (AQ; 理論容量 257 mAh g^{-1})及び Tetrachlorohydroquinone (TCHQ; 理論容量 216 mAh g^{-1})と活性炭 Maxsorb® (MSC-30, 関西熱化学)を質量比 有機材料:活性炭=7:3 で混合し、アセトン中で吸着担持させた。その後アセトンを蒸発させ、有機材料/活性炭複合体を得た。この複合体と導電性カーボン AB (デンカブラック FX-35, 電気化学工業)、Polytetrafluoroethylene (PTFE)を質量比 8:1:1 で混練し、電極を作製した。AQ 電極及び TCHQ 電極を作用極、カーボン電極(質量比 活性炭:AB:PTFE=8:1:1)を対極、0.5 M H_2SO_4 水溶液を電解液としてハーフセルを作製し、5C による定電流充放電試験を行った。充放電による AQ の結晶構造変化を追うために、50, 及び 1000 サイクル後の AQ 電極を取り出し XRD 測定を行った。また、TCHQ 電極の 100,200,500,1000 サイクル後の電解液に存在する Cl を ICP-AES 分析で定量することで電解液中の TCHQ 存在量を測定した。TCHQ の充放電前後での分子構造の変化があるか測定するために、充放電後の電極から TCHQ を回収し IR 測定及びラマン分光測定を行った。

３．結果および考察

状態の異なる AQ 電極、①初期の AQ 電極、②50th の充電(還元)状態の電極、③50th の放電(酸化)状態の電極、④1000th の充電状態の電極、⑤1000th の放電状態の電極、について XRD 測定結果を Fig.1 に示す。利用率が 7 割程度と高い②では、酸化状態で見られた 11.5° のピークが消失し、新たに 10.5° にピークが出現した。さらに③まで放電反応を進行させると、①のピーク位置に戻ることから、酸化還元を伴う AQ の可逆的な結晶構造変化が示された。

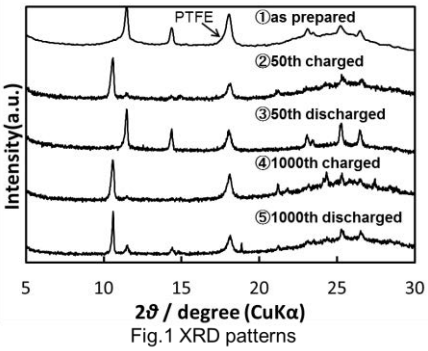


Fig.1 XRD patterns

一方、利用率が 5 割程度まで劣化してしまった④においては、②と同様のピークパターンを示したが、⑤では酸化体と還元体由来のピーク両方が確認できた。②と⑤で見られた 10.5° のピークの半値幅を比較したところ、②よりも⑤の半値幅が半分程度まで低下したことから、②よりも粒径の大きい還元体が⑤に存在していると考えられる。このことから、AQ の還元体が充放電サイクルを通じ結晶成長することで、肥大化した結晶内部の酸化反応が充分に進行出来ず利用率が低下したと考えられる。

また、TCHQ 電極を用いた充放電試験後の電解液の ICP-AES 分析より、電解液中の TCHQ の存在率は担持した TCHQ の 25%以上であった。利用率が 8 割以上に到達した後に劣化していたため、溶出は利用率が 100% まで達しないことと劣化の両方に寄与していると考えられる。IR 測定及びラマン分光測定結果より、充放電後の IR 及びラマンスペクトルにおいて酸化体及び還元体両方のピークが観測された。これは、AQ と同様の結晶成長により充分に反応が進行出来なくなったのではないかと考えている。また、酸化体及び還元体由来のピーク以外が観測されないことから、重合等変質による劣化はないと示された。これらのことから、有機電極の劣化は活物質の溶出と結晶成長による利用率の低下が複合的に作用した結果ではないかと考えられる。

参考文献

(1) T. Tomai, S. Mitani, D. Komatsu, Y. Kawaguchi, I. Honma, *Sci. Rep.* 4 (2014) 3591.
(2) D. Komatsu, T. Tomai, I. Honma, *J. Power Sources* 274 (2015) 412-416.

1L27

カーボンナノチューブ上への酸化鉄ナノ粒子の担持とキャパシタ特性

森田昌行，○秋澤瑞樹，吉本信子，藤井健太（山口大院理工）

Preparation of Iron-oxide Nano-particle Loaded on Carbon Nanotube and Its Capacitor Performances

Masayuki Morita, Mizuki Akizawa, Nobuko Yoshimoto and Kenta Fujii (Yamaguchi Univ.)

１．目的

レドックスキャパシタの電極として，ルテニウム酸化物は高い比容量とサイクル安定性を有する材料であるが，資源や価格の点で民生用デバイスには利用し難い。マンガン等の非貴金属の酸化物についても検討されているが，実用上十分な特性を示す安価な材料は見出されていない。本研究では，安価で資源的に問題のない鉄酸化物をキャパシタ材料として利用することを試みた。鉄酸化物は一般に電子伝導性が低いために，ナノサイズの粒子をカーボンナノチューブに担持した。鉄酸化物の調製にはゾル-ゲル法を採用したが，その際，微量のチタンが共存すると酸化物が微粒子化すると報告されている[1]。そこで，本研究では酸化物調製時のチタン共存の効果も併せて検討した。

２．実験

カーボンナノチューブ (CNT) を分散した $FeCl_3$ 水溶液にアルカリを滴下することで CNT 上に鉄水酸化物のゲルを調製し，これを Ar 気流下で焼成することにより，鉄酸化物を担持した複合物（FeOx/CNT）を得た。チタンの添加は $FeCl_3$ 溶液に所定濃度の $TiCl_3$ (Ti/Fe = 0 ~ 0.12) を混合することで行った。なお，酸化物の担持量は 30 wt%と固定した。複合物の組成と構造は元素分析，XRD および TEM にて評価した。複合物の電気化学的挙動は 3 極式セルを用いたサイクリックボルタンメトリーにて評価した。FeOx/CNT と結着剤を乾式で混練してシート状とし，ステンレス鋼網に圧着して試験極を作製した。電解液には 0.5 M Na_2SO_4 水溶液を用い，対極には大面積の Pt 板，参照極には塩橋を介した Ag/AgCl を用いた。

３．結果および考察

複合物の XRD 結果から，酸化物の組成はチタン共存の有無にかかわらず，β-Fe_2O_3 と Fe_3O_4 が主成分であることがわかった。回折ピークの半値幅から，微量の Ti を含む系の方が結晶子サイズは小さくなる傾向にあることがわかった。チタンを含まない複合物（FeOx/CNT (Ti/Fe=0)）および Ti/Fe = 0.03 の複合物（FeOx/CNT (Ti/Fe=0.03)）の TEM 像を Fig. 1 に示す。後者の方がより微細な酸化物が CNT 上に分散していることがわかる。

Fig. 2 には，酸化物を担持していない CNT，30 wt%の鉄酸化物を担持した複合物（FeOx/CNT (Ti/Fe=0) および FeOx/CNT (Ti/Fe= 0.03)）の 0.5 M Na_2SO_4 水溶液中でのボルタモグラムを比較して示す（電位掃引速度：2 mV s^{-1}）。鉄酸化物を担持した FeOx/CNT では 0V 以下の負電位側でより大きな容量性の電流が観測された。これは主として鉄酸化物の表面酸化還元による擬似容量を含むためと考えられる。また，酸化物調製時にチタンを共存した複合物を用いた方がより大きな電流を与える傾向にあることがわかった。

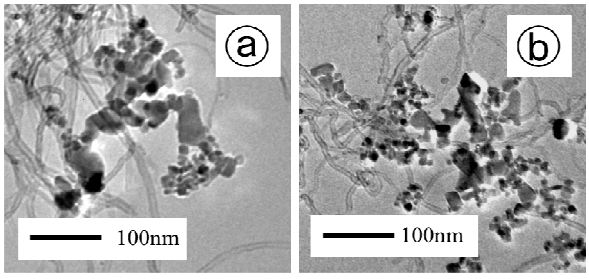


Fig. 1 TEM images of FeOx/CNT (a: Ti/Fe=0, b: Ti/Fe=0.03).

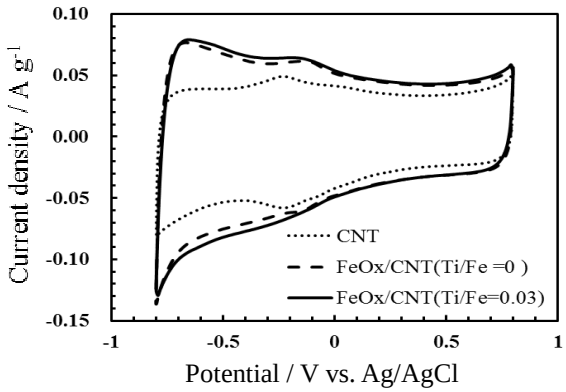


Fig. 2 CV curves for FeOx/CNT in aqueous solution of 0.5 M Na_2SO_4.

文献

(1) 六車美耶，田中秀和，石川達雄，中山武典， 2014 年腐食防食学会中国・四国支部「材料と環境研究発表会」講演集，p.13 (2014).

1L28

二酸化マンガン・カーボンナノファイバ複合電極の作製と電気化学キャパシタへの応用

○齋藤慶考，増田祥平，芦沢実，松本英俊（東工大）

Manganese Dioxide Nanowire/Carbon Nanofiber Composite Electrodes for Electrochemical Capacitors

Yoshitaka Saito, Shohei Masuda, Mirotu Ashizawa, and Hidetoshi Matsumoto (Tokyo Inst. of Tech.)

１．目的

電気化学キャパシタの出力密度と蓄電容量を向上させるために、優れた電気伝導性と大きな比表面積を持つ不織布状のカーボンナノファイバー（CNF）の表面にファラデー過程に基づく大きな静電容量を持つ二酸化マンガンナノワイヤ（MnO_2NW）をハイブリッド化した MnO_2NW/CNF 複合電極を作製した。本研究では実際のデバイス作製を考慮し、電極の単位重量当たりの静電容量に加えて、単位面積当たり、単位体積当たりの静電容量を評価し、複合電極の基材である CNFF の繊維径と MnO_2NW 担持量が各静電容量にどのような影響を与えるかを調べた。

２．実験

エレクトロスピニングを用いて、ポリアクリロニトリルからナノファイバー不織布を作製した後、安定化処理および炭化処理を行い、繊維径が 250 nm と 650 nm の 2 種類の CNF 不織布を作製した。さらに 3 極セルを用いた電解析出により CNF 表面に MnO_2NW を担持させた。電解析出は定電圧法で行い、電荷量を制御することで各繊維径の CNF について、MnO_2NW 担持量の異なる複合電極を作製した。作製した複合電極の電気化学特性は 3 極セルを用いて、サイクリックボルタンメトリー測定、定電流測定、交流インピーダンス測定を行うことによって評価した。また、作製された複合電極を正極、活性炭電極を負極とするハイブリッドキャパシタを作製してその性能を評価した。

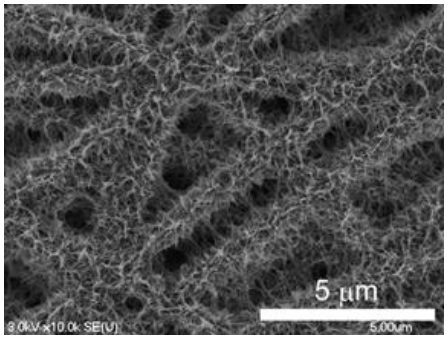


Fig. 1. SEM image of manganese dioxide nanowire/carbon nanofiber composite electrode

３．結果および考察

作製した複合電極の構造解析により、CNF の表面にはγ型 MnO_2 の結晶構造を有するナノワイヤが形成されることを確認した(Fig. 1)。

作製した複合電極に対する電気化学特性評価を行い、単位面積当たり同じ MnO_2 担持量を持つ複合電極において、基材である CNFF の直径が細い方が、単位重量、単位面積、単位体積当たりのすべての静電容量が向上した(Fig. 2)。繊維径が細い場合、複合電極の内部抵抗は減少しており、ここでは MnO_2NW - CNFF 間の電荷移動距離が短くなることによって MnO_2 の利用効率が改善されたためと考えられる。

作製したハイブリッドキャパシタは蓄電容量が 9 Wh/kg、出力密度が 5 kW/kg と非常に優れた値を示し、2000 サイクルの充放電後も 80%の容量を維持する優れた耐久性を示した。

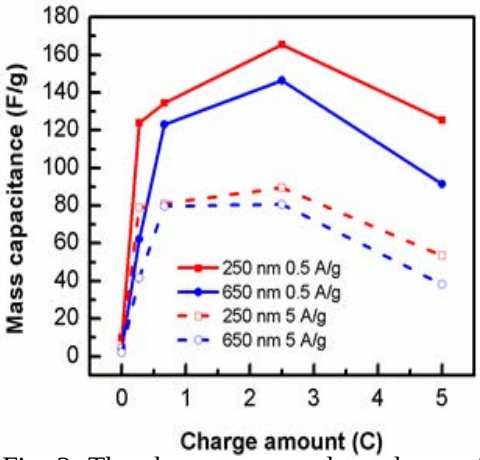


Fig. 2. The charge-amount dependence of mass capacitance for two kinds of the composite electrodes with different CNF diameters (charge amount, x-axis, correspond to the amount of MnO_2.)

1L29

Electrochemical Performance of Composite Materials for Hybrid Capacitor

○Soo-Gil Park[1], Geun Heo[1], Jun-Hong Lee[1], Han-Joo Kim[2], Hiroki Habazaki[3]（Chungbuk Nat`l Univ.[1], Pureechem[2], Hokkaido Univ.[3]）

Electrochemical Performance of Composite Materials for Hybrid Capacitor

Soo-Gil Park,[1] Geun Heo,[1] Jun-Hong Lee,[1] Han-Joo Kim,[2] and Hiroki Habazaki[3] (Chungbuk Nat`l Univ.,[1] Pureechem,[2] Hokkaido Univ.[3])

1. Introduction

Electrochemical capacitors (ECs), also called super-capacitors or ultra-capacitors, are charge storage device with capacities intermediate between those of electrolytic capacitors and rechargeable batteries. ECs store charge at the electrode/electrolyte interface either through conventional non-Faradic means, by forming an electric double layer or by a limited Faradic reaction.[1-4] The development of high performance capacitors requires improvements in all components such as activate material, electrolyte, binder and cell configuration. Recently, researchers have begun to explore the combination of both Faradic and non-Faradic processes in the same hybrid device to overcome the limits of conventional EDLCs. In this work, we investigated electrochemical performance of hybrid capacitor based nano-carbon composite material in organic or Li^+ dissolved electrolytes.

2. Experimental

First, we prepared carbon nano fibers (CNFs) by anodizing method on anodized alumina oxide (AAO) templates that were anodized in oxalic acid at 40V or phosphoric acid at 195V.[5] These two types anodizing conditions determine the pore size of AAO and diameter of CNF. Mixture of anodic porous templates and PEA was carbonized in nitrogen at various temperatures. The CNFs were heated up to increase the crystalline. Second, we synthesized the LTO by emulsion-gel process. The preparation of materials using emulsion-gel method is easy to form a spherical surface tension. The electrochemical analyses were studied by charge-discharge measurements and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

3. Result & Discussion

We have shown that a high-temperature heat treatment affects the structure and surface characteristics of the CNFs as well as assisting lithium pre-doping and the intercalation/deintercalation of Li^+ ions during charging and discharging. We were able to fabricate a CNFs with a relatively low charge transfer resistance. As increasing of activation temperature and quantity of K_2CO_3, capacitance was increased & resistance was decreased. This phenomenon came from large specific surface area as activated carbon. Therefore, it may be good activated carbon to be able to improve the capacitance (Fig 1).

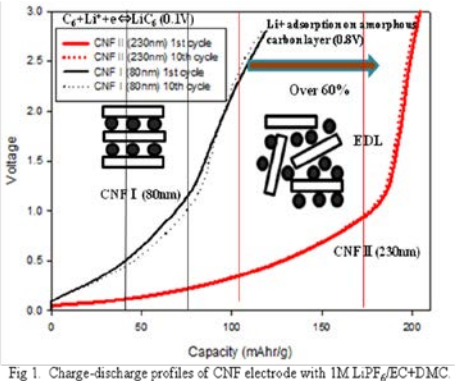


Fig 1. Charge-discharge profiles of CNF electrode with 1M $LiPF_6$/EC+DMC

Theoretical capacity of LTO is 175mAh/g, but C-LTO was confirmed about 140mAh/g capacity. Also, LTO-C was shown stable charge-discharge behavior at 10C-rate. The synthesized carbon coated lithium titanium oxide composite electrode shows a promising candidate for electrode materials used in high power hybrid capacitors.

(1) B. E. Conway, *Kluwer Academic, New York*, (1999)
(2) R. Kötz, M. Carlen, *Electrochim. Acta* **45**, 2483 (2000).
(3) E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* **39**, 937 (2001).
(4) A.B. Fuertes, G. Lota, T.A. Centeno, E. Frackowiak, *Electrochim. Acta* **50**, 2799 (2005).
(5) A. Baron-Wieche, M.G. Burke, T. Hashimoto, H. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, J.-J. Ganem, I.C. Vickridge, *Electrochim. Acta* **113**, 302 (2013)

1L30

グラフェン/二酸化マンガン交互積層薄膜の電気化学形成と疑似キャパシタ特性

○藤井悠介，佐藤愛，井口創平，中山雅晴（山口大院理工）

Electrochemical Formation and Pseudocapacitive Properties of Graphene/Manganese Dioxide Alternately Laminated Thin Film

Yusuke Fujii, Megumi Sato, Sohei Iguchi, Masaharu Nakayama (Yamaguchi Univ.)

１．目的　MnO_2 は高い理論容量(～1370 F/g)を有するが，導電性が低いため，バルク MnO_2 の擬似キャパシタンスは理論容量の 10~20%程度に留まる。MnO_2 の低い導電性を克服する手段として，良導電体であるナノカーボン(CNT, グラフェン(GP), etc.)と複合化する方法があるが, 従来報告されてきた GP 粉末に微小な MnO_2 を担持する方法では，比キャパシタンスは見かけ上増大するものの体積増加によるロスは否めない。無用な体積増加を伴わずに両者のシナジーを引き出すためには GP シートと MnO_2 シートをナノレベルで交互積層する必要がある。本研究では，我々が開発した自己組織化電気化学法[1]により GP/MnO_2 交互積層薄膜の作製を試みた。すなわち，正に帯電した GP コロイドが分散した Mn(II)水溶液をアノード電解することで GP/MnO_2 薄膜を析出させ，その構造と電気化学特性を調べた。

２．実験　Hummers 法により単層グラフェン酸化物(GO)を作製した。GO をカチオン性ポリマー(ポリジアリルジメチルアンモニウム，PDDA)水溶液に分散後，水素化ホウ素ナトリウムを加え，100°C で 24h 還流することにより PDDA で表面修飾した GP コロイド(PDDA-GP)を得た[2]。他のイオン種が完全に無くなるまで遠心分離→水洗を繰り返した後，PDDA-GP コロイド存在下で Mn^{2+} を FTO 電極上で定電流電解した。電解後，通常の MnO_2 膜(茶褐色)よりも黒味を帯びた均一な薄膜(PDDA-GP/MnO_2)が析出した。この薄膜被覆 FTO 板をポリスチレンスルホン酸ナトリウム(NaPSS)水溶液に 24h 浸漬することで GP 表面の $PDDA^+$ を抽出し，液相の Na^+ によって層間での電荷のバランスを図った。

３．結果および考察　グラファイト(a)，GO(b)，PDDA-GP(c)粉末，および電析した PDDA-GP/MnO_2(d)薄膜の XRD パターンを Fig. 1 に示す。a では，26.6° (d=0.33 nm), 54.7°にグラファイト特有のピークが現れた。b では, 9.46°と 18.8°に面間隔 0.93 nm に対応する再凝集 GO の回折ピークが観察された。c では，5.86°に回折ピークが観察された。b よりも半値幅が大きく，GP 表面の正電荷の反発により面間隔が広がったことによる。d では，9.06°とその約 2 倍の位置(18.3°)に小さな回折が観察された。従来のバーネサイト膜と同様に，面間隔 0.96 nm の層構造と帰属した。

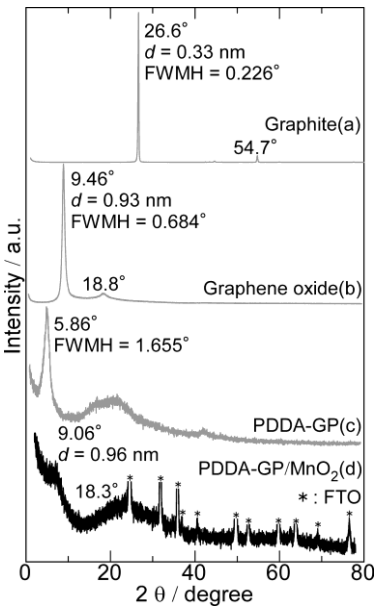


Fig. 1 XRD patterns of (a) graphite, (b) graphene oxide, (c) PDDA-GP, and (d) PDDA-GP/MnO_2.

上記の PDDA-GP/MnO_2 薄膜を NaPSS 水溶液に浸漬し，その前後で XPS 測定を行った(Fig. 2)。析出直後の薄膜では，C1s 領域において 284.6(sp^2 C=C), 285.6(C–N and sp^3 C–C), 286.7(C–O–C), 287.9(COOH) eV のピークが観察された。NaPSS に浸漬後，PDDA 由来の C–N 成分が著しく減少した。このとき, 浸漬前の膜では観察されなかった Na1s ピークが現れた。以上より，π–π 相互作用によって GP 表面に固定された $PDDA^+$ にベンゼン環をもつ NaPSS が作用することで $PDDA^+$ が抽出され，電荷補償のために液相の Na^+ イオンが GP と MnO_2 シート間にインターカレートしたと推察される。このようにして得られた GP/MnO_2 薄膜は良好な疑似キャパシタ挙動を示した。

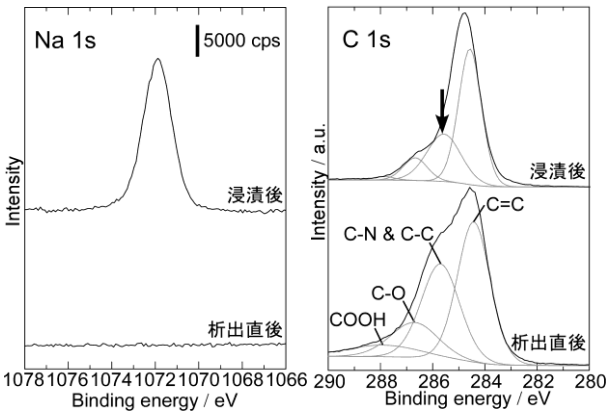


Fig. 2 XPS spectra of a PDDA-GP/MnO_2 thin film before and after immersion in NaPSS solution.

[1] M. Nakayama, H Tagashira, S. Konishi, K. Ogura, *Inorg. Chem.* **43**, 8215 (2004).
[2] S. Wang, D. Yu, L. Dai, D.–W. Chang, J.–B. Beak, *ACS nano* **5**, 6202 (2011).

特 1L31

酸化グラフェンの特徴とスーパーキャパシタへの応用

○松本泰道[1,2]（熊本大院自然[1]，JST, CREST[2]）

Features of Graphene Oxide and Application to Supercapacitor

Yasumichi Matsumoto[1,2] (Kumamoto Univ.,[1] JST, CREST[2])

１．目的

酸化グラフェン(GO)は、安価な天然グラファイトから多量に作製可能であり、多くの機能性を有しているために、実用化に最も近いスーパーマテリアルと言える。例えば、燃料電池の酸素極、プロトン伝導性、リチウム電池の陰極、発光体、触媒、透明伝導体など多様な機能性を示す。これらの機能性は全て、GO が有する、多様な酸素官能基と欠陥に基づいている。すなわち、GO は一枚のシート上にグラフェン由来のドメインと酸素官能基の部分とがあり、前者は疎水性であり、後者は親水性である。また、還元処理を行うと酸素官能基の部分が減少し、電子伝導度が飛躍的に増加するのに対して疎水性が強くなってくる特徴がある。還元体(rGO)は、電子伝導度が高いために、様々な電極としての応用が可能である。ここでは、GO や rGO の様々な物理化学的特徴を示しながら、最近特に注目されてきたスーパーキャパシタに関して我々の研究以外の結果も含めて発表する。

２．実験

GO はグラファイトから一般にハマー法により作製する。その他、作製方法に関して色々な報告が有り、今後より安価な合成法が開発されるであろう。我々のスーパーキャパシタ測定においては、電気化学手法により作製した GO と rGO を用いた。グラファイトを電解酸化するとハマー法で作製した GO に類似したものが得られる。還元手法も代表的にはヒドラジン還元や熱処理があるが、本キャパシタに利用した rGO は電気化学還元による。還元方法によって生成物が異なることも発表する。

３．結果および考察

GO の様々な機能性に関しては、存在する官能基に依存するために、それらを定量的に分析する方法を確立する方法が必要である。我々は、XPS によりある程度成功した。GO の官能基は、主成分としてエポキシ基であり、これを電気化学還元すると CH 欠陥が生成する。さらにこれを酸化すると C=C になるが、抵抗は増大する。これらの現象は、理論的にも説明できている。キャパシタ特性としては、伝導性の高い rGO は、高い比表面積のために大きな容量を持つが、我々の電解 rGO は異常に高い重量比容量を示し、存在する CH に基づくと考えられた。その他、最新の固体一体型でオールカーボンスパーキャパシタについても紹介する。

L　会　場

第　2　日

2L03-特2L10

2L03

LiFSI 含有有機電解液を適用したリチウムイオンキャパシタの低温作動特性

○若田裕介[1]，西埜智洋[1]，内田悟史[1]，田口真[2]，山縣雅紀[1]，安東信雄[2]，石川正司[1]
（関西大化学生命工[1]，JM エナジー（株）[2]）

Low-temperature performance of lithium ion capacitor using LiFSI-based organic electrolyte
Y.Wakata[1], T.Nishino[1], S.Uchida[1], M.Taguchi[2], M.Yamagata[1], N.Ando[2], and M.Ishikawa[1]
([1]Kansai Univ., [2]JM Energy Co. Ltd.)

１．目的

リチウムイオンキャパシタ (LIC) は電気二重層キャパシタ (EDLC) の高出力特性とリチウムイオン電池 (LIB) の高エネルギー密度特性を兼ね備えた次世代型の蓄電デバイスである。一般に、LIC の電解液には LIB と同様の有機電解液が用いられる。従来用いられてきた電解液としては、例えば、$LiPF_6$ を ethylene carbonate (EC) と dimethyl carbonate (DMC) もしくは diethyl carbonate (DEC) の混合溶媒に溶解させたものがあげられるが、 Li^+ と PF_6^- を十分に解離させ、イオン伝導性を確保するためには 30 - 50 vol.% の EC を必要とする。このような組成では凝固点の高い EC を多量に含むために、低温環境下においては電解液が凝固し、低温特性は著しく低下する。従って、低温特性の向上のためには電解液の抜本的な改良が必要となる。我々は以前に、解離性に優れる lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) をリチウム塩に用いた低 EC 組成有機電解液を LIB に適用すると、優れた低温特性を示すことを報告した[1]。本発表では、LIC の低温作動特性の向上を目的に LiFSI 含有有機電解液を適用し、低温特性を調査したので、その結果を報告する。

２．実験

評価用セルとして、正極に活性炭、負極に Pitch-coated graphite (PCG)、プレドープ用対極および参照極に Li 金属を用いた 4 極式アルミラミネートセルを作製した。電解液は、i) 1.2 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC : propylene carbonate (PC) : DEC = 3 : 1 : 4 (v/v/v), ii) 1.2 mol dm^{-3} LiFSI / EC : PC : DEC = 3 : 1 : 4 (v/v/v), iii) 1.2 mol dm^{-3} LiFSI / EC : DEC = 1 : 9 (v/v) を作製し、それぞれをセルに用いた。負極への Li^+ のプレドープは、60°C の環境下で、負極に対する 0.2 C (1 C = 530 mA g^{-1}) の定電流条件で電圧 5 mV (負極–対極) まで行った。低温特性の評価は、-30 – 25°C の温度範囲で、負極に対する 0.5 – 5.0 C の電流値による、電圧範囲 2.2 – 3.8 V の定電流充放電試験を行うことで行った。

３．結果および考察

Fig. 1(a) に各電解液を用いたセルの放電容量 (PCG 基準) の温度依存性を示す。なお図中の実線および破線はそれぞれ、1 C および、5 C レートでの測定結果を示している。-20°C 以下の低温環境下において、EC 比率を 10 vol.% に減少させた iii) の電解液は i), ii) の電解液に比べて優れた放電容量を示した。また Fig. 1(b) に各電解液を用いたセルの -30°C, 1 C レートでの充放電曲線を示す。i), ii) の電解液では非常に大きな分極を示したが、低 EC 組成電解液である iii) では充放電時の分極が減少していることが分かる。また、-20°C 以下では i), ii) の電解液は一部が凝固していたが、iii) の電解液では -30°C においても液体状態を保っていた。このことから、iii) の電解液では EC の比率を減少させたことで凝固点が下がり、低温環境下においても電解液中のイオンの移動度が維持され、低温特性が向上したと考えられる。

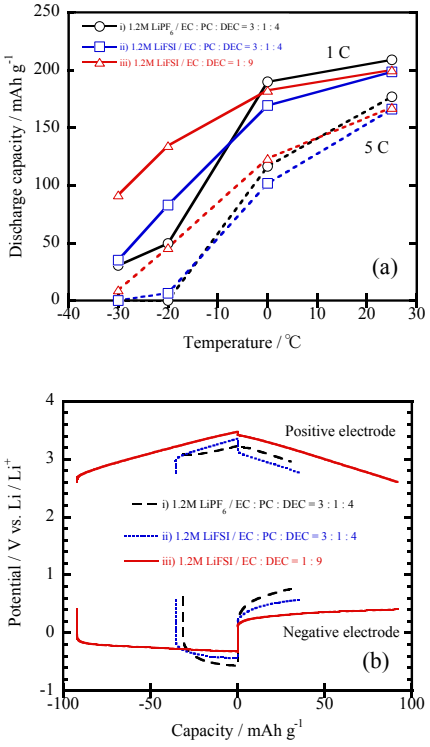


Fig. 1 Temperature dependency of discharge capacities at 1 C and 5 C-rate **(a)** and charge and discharge curves at -30°C for 1 C-rate **(b)** of LICs containing various electrolytes.

参考文献

[1] 内田悟史 他, 電気化学会第 81 回大会要旨集, 3Q28, p360 (2014).

2L04

多孔質集電体を用いたリチウムイオンキャパシタにおける長期サイクル特性の評価

○辻林太朗，山縣雅紀，石川正司（関西大化学生命工）

Evaluation of long-term performance for lithium ion capacitor using porous current collector

Taro Tsujibayashi, Masaki Yamagata, and Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

１．目的

リチウムイオンキャパシタ(LIC)は出力密度、耐久性に優れた電気二重層キャパシタ (EDLC) 用電極と、エネルギー密度に優れたリチウムイオン二次電池 (LIB) 用電極を組み合わせた蓄電デバイスである。

本研究では LIC の更なる高エネルギー密度化を目指し、単極あたりの活物質量を増加し、積層時にセパレータ枚数を削減可能な多孔質集電体を LIC 集電体に採択した。しかしながら、電極の厚みや密度増加に従い正極活性炭内の水分除去はより厳しいものとなる事が予想され、長期サイクル特性に懸念が生じる。そこで、本発表では正極内に残留した水分が LIC 特性に与える影響について調査し、その改善についても議論する。

２．実験

正極には集電体としてアルミニウム製多孔質集電体を用い、活性炭 ： 導電助剤 ：PVdF = 87 : 3 : 10 の組成比の電極を用いた。負極には集電体として銅製多孔質集電体を用い、ハードカーボン ： 導電助剤 ： PVdF = 87 : 8 : 5 の組成比の電極を用いた。正極は減圧下 120ºC で 12 h 乾燥し、負極は減圧下 80ºC で 12 h の乾燥を行った。プレドープ極および参照極に Li 金属箔、電解液に 1.0 M $LiPF_6$ / EC : DMC (1 : 1 v/v)を用いた。所定の条件でプレドープを行った後、負極理論容量に対して 1 C の電流値で定電流充放電試験を行い、1000 サイクル間のサイクル特性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 は各条件でのサイクル試験における作動電位の推移を示す。(a) は正極活性炭の目付量が 6.6 mg cm^{-2} 、活物質量 60 mg の正極を用い、(b) 、(c) は活性炭の目付量が 13.2 mg cm^{-2} 、活物質量 120 mg の正極を用いている。(a) はサイクルのごく初期(50 サイクル程度)に電極電位が卑の方向へシフトしていることが確認でき、また(b) はサイクル試験中、電極電位のシフトが一貫して確認できる。種々の試験の結果からこの現象は正極活性炭内の残留水分に起因するものと考えられ、 また(a) , (b)では正極活物質量が異なっていることから、セル内の水分量の差によって電位シフトの度合いに変化が生じたと考えている。

(c) はプレドープ完了後、サイクル試験を行う前に、室温で 100 h 、正負極間 3.8 V の電圧保持を行った系のサイクル試験結果を示す。電極電位は 1000 サイクル間安定しており、これはサイクル試験前に電圧保持によってセル内の水分を除去出来たためであると考えている。以上より、LIC 高エネルギー密度化へ向けた高目付量を用いた安定作動を達成できた。

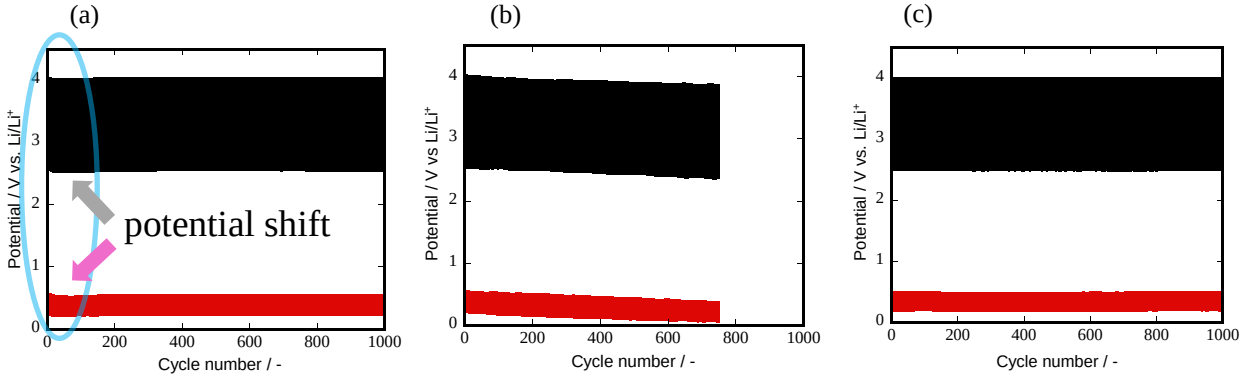


Fig. 1 Relationship between cycle number and positive and negative electrode potential shift of LIC cells with positive electrode active material weight of about (a) 60 mg (b) 120 mg , and (c) 120 mg after aging.

2L05

ポリアクリロニトリル微粒子を原料としたキャパシタ電極用多孔質炭素微粒子の高機能化

○天明 裕[1]，朝野泰介[1]，曺 永祐[1]，津田哲哉[1]，丸山 純[2]，宇山 浩[1]，桑畑 進[1]
（阪大院工[1]，大阪市工研[2]）

Upgrade of capacitor properties of porous carbon beads derived from polyacrylonitrile

H. Tenmyo,[1] T. Asano,[1] J. Yungwoo,[1] T. Tsuda,[1] J. Maruyama,[2] H. Uyama,[1] S. Kuwabata[1]
(Osaka Univ.,[1] Osaka Municipal Technical Research Inst.[2])

１．目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)は、非ファラデー反応を利用するため、二次電池と比較して高出力、高速充放電に優れ、長寿命が期待できる蓄電デバイスである。一般的な EDLC 電極材料には活性炭が使用されるが、更なる高性能化のために、新規炭素材料の創製は重要な研究課題である。これまでに、ポリアクリロニトリル(PAN)ビーズの炭化とガス賦活により得られる多孔質炭素(PAN-C)ビーズが、導電助剤を添加しなくとも良好な EDLC 特性を示すことを明らかにした[1,2]。本研究では、PAN-C ビーズの構造が EDLC の特性に与える影響について調査し、得られた知見をもとに高性能化を試みた。

２．実験

PAN ビーズは、ジメチルホルムアミド(DMF)とメタノール(MeOH)の混合溶媒にアクリロニトリル、分散剤のポリビニルピロリドン、重合開始剤の 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を溶解し、65 °C で 8 時間撹拌して分散重合により合成した。PAN ビーズの粒径は DMF と MeOH の混合比を変えることで制御した。PAN-C ビーズは PAN ビーズを空気雰囲気下で 200 °C 以上で予備焼成した後、1,000 °C で所定時間、Ar と CO_2 の混合ガス雰囲気下で炭化と賦活処理を同時に行うことで作製した。EDLC 用電極は PAN-C ビーズとバインダーのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を 95:5 (wt%)で混錬して成型した後、ステンレスメッシュに圧着することで作製した。電気化学測定は、作製した電極、Pt メッシュ対極、Ag/AgCl 参照電極、電解液に 1.0 M H_2SO_4 を用いた三電極式セルにより行った。比容量はサイクリックボルタモグラムから算出し、電極内の抵抗成分は交流インピーダンス測定により測定した。

３．結果および考察

重合時の DMF と MeOH の混合比を 75:25、30:70、10:90 (wt%)とし、平均粒径がそれぞれ約 600、430、290 nm の単分散な PAN ビーズを作製した。これらの PAN ビーズを炭化－賦活処理することで、平均粒径約 340、275、200 nm の PAN-C ビーズを作製した。FE-SEM 観察より、PAN-C ビーズは粒子同士が連結した構造を有することを確認した。以後、PAN-C ビーズは、PAN-C(粒径(nm))と表記する。

Fig. 1 に、PAN-C(340)電極と PAN-C(200)電極のサイクリックボルタモグラムをそれぞれ示す。どちらの電極でも、20～50 mV s^{-1} の掃引速度では、キャパシタ特有の長方形のボルタモグラムが得られた。200 mV s^{-1} の高速掃引では、PAN-C(340)電極では、ボルタモグラムに大きな歪みが認められたのに対し、PAN-C(200)電極では長方形を維持したことから、粒径の減少とともに電極抵抗が低減することが示唆された。

この要因を交流インピーダンス測定により解析した結果、PAN-C(200)電極の粒界抵抗値は約 1.0 Ω であり、PAN-C(340)電極の 4.5 Ω よりも低い値であるゆえ、高速充放電特性に優れていることがわかった。

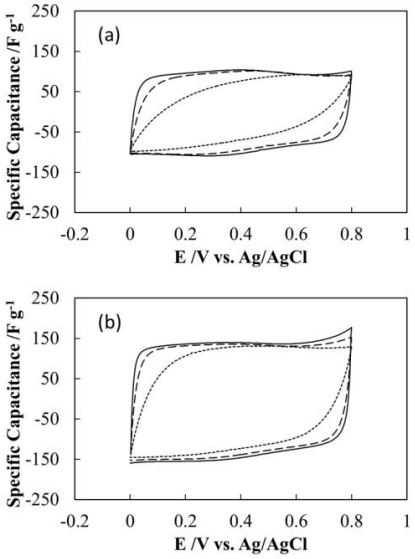


Fig. 1 Cyclic voltammograms recorded at (a) PAN-C(340) and (b) PAN-C(200) electrode in 1.0 M H_2SO_4 solution at 298 K. The sweep rates were (—) 20 mVs^{-1}, (---) 50 mV s^{-1}, and (····) 200 mV s^{-1}.

(1) 朝野泰介他、第 55 回電池討論会講演要旨集, p193, 1C03(2014).
(2) Tenmyo et al., *Electrochemistry*, in press.

2L06

メラミン樹脂－ポリアクリルニトリル複合繊維の二酸化炭素賦活物のキャパシタ特性

○武藤明徳[1]，和田翔平[1]，大和佳丘[2]（阪府大[1]，日本エクスラン工業[2]）

Capacitive performance of CO_2 activated carbon from a melamine resin - PAN (poly acrylonitrile) fiber composite.
Akinori Muto[1], Shohei Wada[1], and Yoshiki Yamato[2] (Osaka Pref. Univ.[1], Japan Exlan[2])

１．目的

窒素原子を含む多孔性炭素材料はキャパシタ電極として、大きな静電容量を示すことでよく知られている[1]。 また、活性炭素繊維は炭素材料中の物質の拡散距離が短く吸着剤や電極として期待されている。本研究はメラミン樹脂とポリアクリロニトリル(PAN)から成る複合繊維を調製し、炭化及び二酸化炭素賦活を行いキャパシタ用電極への適用を試みた。

２．実験

所定量(5, 10, 15wt%)のメラミン樹脂を含む PAN 繊維を湿式紡糸し、約 0.01 mm の直径の複合繊維を調製した。これらを約 7 cm に切り石英ボートに乗せ、熱処理を行った。空気中で 300℃において 30 分間保持し不融化処理後、引き続き気流を窒素に切り替えて 900℃まで昇温させ、速やかに二酸化炭素に変えて所定時間(1, 2, 3 時間)、賦活処理した。得られた賦活物の細孔構造は窒素吸着等温線に基づく常法により解析した。窒素元素の含有量は燃焼法により求めた。

このようにして得た炭素多孔繊維を乳鉢ですり潰し、ふるい分けにより 75μm 以下の炭素粉体を使用した。既知量の炭素粉体に、30wt%硫酸を加えスラリーを調製した。このスラリーを電極として 2 極式セルを組み、定電流において充放電試験およびサイクリックボルタモメトリーなどの電気化学測定を行った。

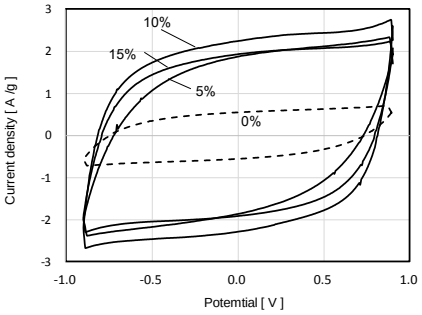


Fig. 1 Cyclic voltammometry. Scan rate; 50 mv/s. Temp.; 30 ℃

３．結果および考察

炭素多孔質繊維の細孔はミクロ孔が主体で比表面積は 390-1490 m^2/g, 窒素含有量は、賦活時間が長くなるほど低下し 7-11%であった。原料のメラミン含有量の影響はほとんど受けなかった。

900℃、1 時間の賦活物のサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す。メラミン樹脂を添加することによって静電容量が 5, 15, 10%の順に増加することがわかった。15%の静電容量が 10%のそれより大きくならないのは細孔界面に現れない窒素原子が多くなるためと思われる。どのサイクリックボルタモグラムにも目立ったピークは見られなかった。

定電流放電では、時間－電位曲線はほぼ直線であった。静電容量はその傾きから算出した。900℃、2 時間の賦活物の単位重量あたり、および単位面積あたりの静電容量の電流密度に対する依存性を Fig. 2 に示す。この場合も単位重量あたりの静電容量は、5, 15, 10%の順に大きくなった。電流密度が大きくなるにつれ静電容量は低下した。この傾向はメラミン樹脂含有量によらずほぼ同じであった。単位面積あたりの静電容量も同様の傾向であったが、メラミン含有量が 5, 15%でほぼ同じであった。これらの結果より、窒素原子の炭素質含有による静電容量の増加は、電解液の浸透が促進されたことにより電気二重層の形成する電荷量が大きくなったためと思われる。

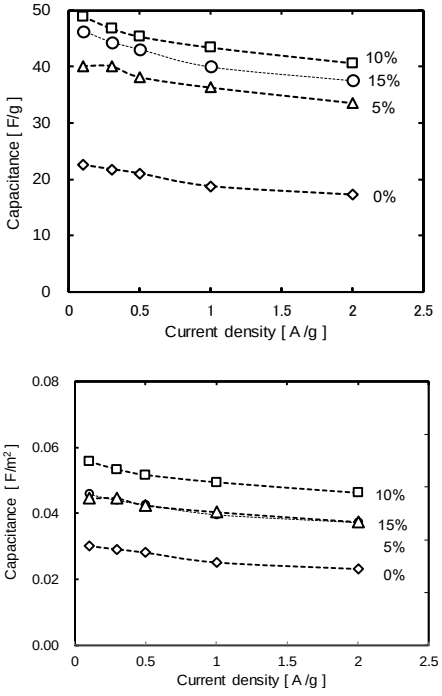


Fig. 2 Effect of current density on specific capacitance. Temp.; 30 ℃.

参考文献

(1) M. Kodama, *TANSO*, **258**, 171(2013)

2L07

産業廃棄木綿タオルを焼成した炭素の EDLC 電極など 電極材としての可能性評価とその表面改質

○鈴木純二[1]，石田直之[1]，本山千里[1]，川島奨[1]，木村隆二[1]，中原生恵[1]，右田涼[1]，福間眞澄[1]（松江高専[1]）

Capability of the Activated Carbon which Made from Used-Cotton-Towel as an EDLC Electrode Material and the Surface Modifications

Junji Suzuki[1], Naoyuki Ishida[1], Chisato Motoyama[1], Syo Kawashima[1], Ryuji Kimura[1], Ikue Nakahara[1], Ryo Migita[1], and Masumi Fukuma[1] (NIT Matsue College[1])

１．目的

低炭素・循環型社会を目指してバイオマス資源の積極的活用が推進されている．この一環として島根県で産業廃棄されたタオルを焼成した炭素材が製造された．この炭素材が EDLC 電極として活用できれば，安価で低環境負荷な蓄電素子を作ることができ，地場産業の活性化にもつながる．そこで，この炭素材の EDLC 電極材としての可能性を電極補助材料（導電助剤，結着材）の混合条件について検討し，電極材になりうることを報告した[1]．本研究では，炭素材の性能向上を目指し，LIB 負極炭素材に対して効果的な表面改質法[2,3]を廃タオル焼成炭素材にいくつか適用し，その有効性を評価した．

２．実験

試料は廃タオル焼成炭素材（佐藤工務所製，850℃焼成，CO_2 賦活，比表面積 1350 m^2/g）を用いた（Fig. 1）．炭素材を乳鉢で粉砕し導電助剤（KB）と結着材（PTFE）を用いて圧延電極を作成した．表面改質の検討では, 炭素材のみの特性評価に焦点を絞るため, 表面処理を施したフェルト状の試料を 1.0 cm 方形に切り出し，Ni エキスパンデットシート（(株）サンクスメタル製）に挟み込み，周りを溶接して試験極とした．対極・参照極には金属 Li 箔，電解液は 1 mol / L の $LiClO_4$ を含む PC（ｷｼﾀﾞ化学（株））を用いて 3 電極式ガラスセルを組み立てた．電位走査法（CV）にて 2.5 V～1.5 V（vs. Li / Li^+）の範囲で電気二重層容量を測定した．

３．結果および考察

炭素材を，磁性るつぼ内で KB にうずめ，電気炉で加熱すると，炭素材は低酸素濃度で加熱され，穏やかに酸化される（Mild Oxidation Treatment: MOT）．炭素材に 400℃－5 分間の MOT を行い，適切な配合比で圧延電極を作成した．この電極を CV にて評価すると走査速度 1 mV/sec では，電気二重層容量が約 1.3 倍に増大した（Fig. 2）．廃タオルを焼成した炭素材は表面改質による性能向上が可能であることが示された．

そこで炭素材の表面改質に焦点を絞り，電極作成法による電極性能変化の影響を排除するため，フェルト状の炭素繊維を Ni エキスパンデッドシートに挟み込んで電極を作成し，測定を行った．その一例として，炭素材に Ag を厚さ 400 Å 蒸着し，その後，減圧下（約 0.5 気圧）で 350℃－1.0 hr.の加熱処理を施すと（Combined Surface Modification: CSM），0.1 mV/sec の CV において，電気二重層容量が未処理に比べ約 7 倍に増大した．表面改質により電極性能が向上することが明らかとなった．廃タオル焼成炭素材は電極材として魅力的な材料であると期待できる．

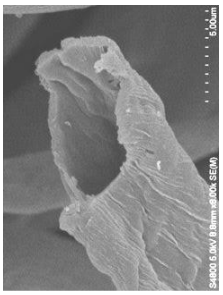


Fig. 1　SEM image of a carbonized used-cotton-towel (x 8000).

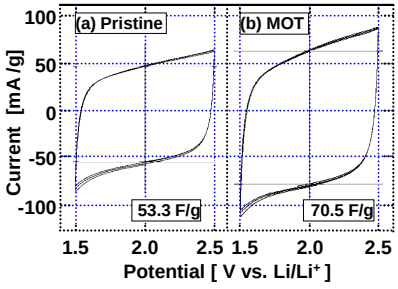


Fig. 2　CVs of carbonized cotton-towel electrodes. (a) Pristine, (b) MOT.

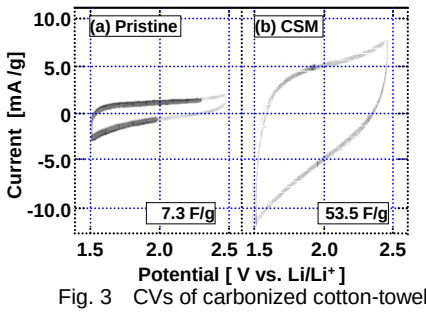


Fig. 3　CVs of carbonized cotton-towel electrodes. (a) Pristine, (b) CSM.

(1)　J. Suzuki, N. Ishida, M. Fukuma, Y. Uchida, *Electrochemistry*, **80**, 883-885, (2012).
(2)　O. Omae, J. Suzuki, et al, *Solid State Ionics*, **152-153**, 105-110, (2002).
(3)　T. Takamura, S. Eguchi, J. Suzuki, O. Omae, K. Sekine, *Journal of Power Sources*, **146**, 129-133, (2005).

2L08

複数回の MOT による活性炭素繊維の電気二重層容量の増加と その廃タオル炭化炭素材への応用

○本山千里[1]，右田涼[1]，川島奨[1]，福間眞澄[1]，鈴木純二[1]（松江高専[1]）

The Increase of Electric Double Layer Capacity of Activated Carbon Fiber by Multiple Times of MOT and the Application to the Carbonized Used-Cotton-Towel

Chisato Motoyama[1], Ryo Migita[1], Sho Kawashima[1], Masumi Fukuma[1], and Junji Suzuki[1] (NIT Matsue College[1])

１．目的

我々は廃タオルから焼成された炭素材が EDLC 電極材として魅力的な材料であることを見出し[1]，性能向上を目指して，炭素材の表面改質について検討を行ってきた．その基礎研究として人造活性炭素繊維に LIB 用負極黒鉛材に有用であった幾つかの表面改質法[2]を EDLC 電極用活性炭に応用すると効果的であることを報告した．特に，穏やかな酸化処理（Mild Oxidation Treatment : MOT）を 2 回施すと高い電気二重層容量が得られた．今回，複数回の MOT について更に検討し，この手法を廃タオル炭化炭素材へ適用した．

２．実験

試料には，フェルト状人造活性炭素繊維 FE400（東邦レーヨン社製，比表面積 1100 m^2/g）及び廃タオル炭化炭素材（株式会社佐藤工務所製，比表面積 1350 m^2/g）を使用した．減圧下（約 0.5 気圧）の電気炉で加熱温度 550℃，加熱時間 5 min で MOT を行った．MOT を施すごとに試験管内を室温となるまで冷却した後，試料を大気に曝した．更に同じ手順で 1 回以上の MOT を施した．電気化学的測定は 3 電極式ガラスセルを用いた．試料を 1.0 cm 方形に切り出し，Ni エキスパンデットシートと Ni 箔で挟み込んだものを試験極とし，対極・参照極には金属 Li 箔，電解液は 1 mol / L の $LiClO_4$ を含む PC を用いた．作製したセルを 2.5 V～1.5 V（vs. Li / Li^+）の範囲にて CV 測定し電気二重層容量を求めた．

３．結果および考察

結果の一例として走査速度 0.1 mV/sec における未処理（MOT－0 回），MOT－1 回，MOT―2 回及び，MOT－3 回の CV 図を Fig. 1 に示す．0.1 mV/sec では MOT－2 回が最も高い電気二重層容量が得られた．種々の走査速度における加熱回数と電気二重層容量の関係を Fig. 2 に示す．すべての走査速度で MOT－2 回の容量が最大であることがわかる．また，MOT－2 回では走査速度が遅くなるほど表面改質の効果が表れている．しかし，10 mV/sec のような速い走査速度では MOT－1 回と MOT－2 回では容量に大きな差はない．これらのことより MOT－2 回では，無作為に表面を焼き払うわけではなく，主に MOT－1 回だけでは拡大が不十分であった細孔を焼き払う効果があったと推察される．しかし，MOT－3 回では，MOT－2 回より容量が減少した．MOT－3 回の活性炭表面は MOT－1 回や MOT－2 回のものに比べ有効表面積が減少したと考えられる．

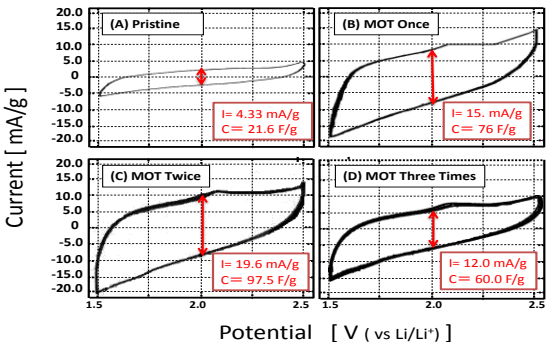


Fig. 1 CVs of various surface modification. (A) Pristine, (B) MOT Once, (C) MOT Twice, (D) MOT Three times.

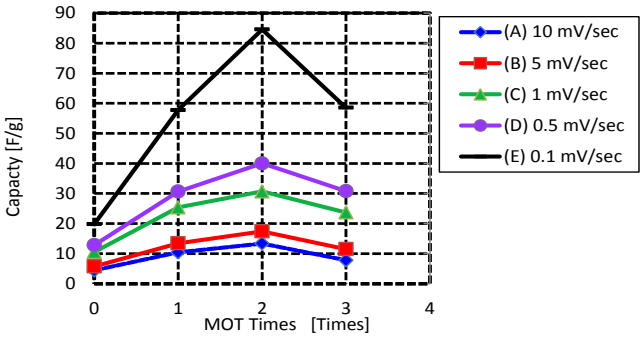


Fig. 2 MOT times dependency of capacity in various scan rates. (A) 10 mV/sec, (B) 5 mV/sec, (C) 1 mV/sec, (D) 0.5 mV/sec, (E) 0.1 mV/sec.

(1) J. Suzuki, N. Ishida, et al, *Electrochemistry*, **80**, 883-885, (2012).
(2) T. Takamura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **75**, 21-44 (2002).

2L09

多孔質樹脂ブロックからの新規シームレス活性炭電極の開発と電気二重層キャパシタ特性(V)

○白石壮志[1]，神谷研[1]，遠藤有希子[1]，塚田豪彦[2]（群馬大院理工[1]，アイオン[2]）
Electric Double Layer Capacitor Using Seamless Activated Carbon Prepared by Macroporous Polymer Block (V)
Soshi Shiraishi,[1] Ken Kamiya,[1] Yukiko Endo[1] and Hidehiko Tsukada[2] (Gunma Univ.,[1] AION[2])

１．目的

現在、EDLC 用電極ならびに LIC 用正極には主材の活性炭粉末に導電補助材とバインダーを加えて成型したコンポジット電極が用いられている。しかし、このようなコンポジットはレート特性ならび寿命に必ずしも有利な構造体ではない。多孔質フェノール樹脂から調製された粒子間のつなぎ目のない「シームレス」な活性炭電極は EDLC 用電極として高電圧充電に対する耐久性が優れている[1]。多孔質フェノール樹脂は加工性が良く、さらには従来の賦活技術により活性炭化できるので、複雑な形状をした 10 cm 角のシームレス活性炭電極でも大学の実験室にて作製できる。昨年度において、シームレス活性炭の欠点である電極かさ密度をプレスにより改善した結果、高い体積比容量と優れた耐久性を併せ持つ EDLC が実現することを明らかにした[2]。本発表では、高密度シームレス活性炭を LIC の正極に用いた結果について報告する。

２．実験

平均孔径 9 μm の連続マクロ孔を持つフェノール樹脂（ミクロライト、気孔率：75%、アイオン製）をプレスすることで高密度化（気孔率 : 40%）し、出発物質とした。高密度化ミクロライトをディスク状（直径 21 mm, 厚さ 0.4 mm）に切り出し、炭素化・二酸化炭素賦活を行うことで、LIC 正極用の高密度化シームレス活性炭（MLhCCO2）電極を調製した。比較として、ヤシ殻系活性炭（YP-50F）のコンポジット電極ならびに従来の（プレスなし）シームレス活性炭（MLCCO2）電極も作製した。LIC の負極には Li^+プレドープ済みの黒鉛銅箔（パイオトレック製）を用いた。電解液は 1.0M の濃度の 1M $LiPF_6$ を含むエチレンカーボネート・エチルメチルカーボネート混合溶液を用いた。容量測定は二極式密閉セルを用いて評価電圧 3~4V、定電流法（80mAg-1（正極あたり））により行った。高電圧耐久性についてはセルを 40℃において 4.5V で 100h 保持するフロート試験を行い、その前後の容量（3~4V, 80 mAg^{-1}）を比較することで評価した。

３．結果および考察

Fig.1 の走査型電子顕微鏡（SEM）像から、MLhCCO2 は粒子のつなぎ目のないシームレスな構造であることが確認された。**Table 1** に各試料の細孔構造と各試料を正極に用いた LIC の容量測定の結果を示した。比表面積（S_{BET}）ならびに平均ミクロ孔幅（w_{micro}）から MLhCCO2 は十分に細孔が発達していることが分かる。また、MLhCCO2 は YP-50F 電極ならびに MLCCO2 よりも高い体積比容量を示し、さらには MLCCO2 と同様、高電圧充電に対する優れた耐久性を示した。このように高密度化シームレス活性炭電極は、EDLC だけでなく、LIC 用の電極としても有望であることが明らかになった。

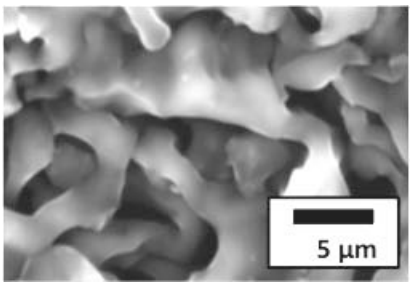


Fig.1 SEM images of MLhCCO2

(1) S. Shiraishi, *Boletín del Grupo Español del Carbón*, **28**, 18-24 (2013).
(2) 遠藤，白石，恩田，塚田, 2013 年電気化学会秋季大会 要旨集, 1N28 (2013).

Table 1 Pore structure and capacitance performance as LIC

Sample	S_{BET} [m^2g^{-1}]	V_{micro} [cm^3g^{-1}]	w_{micro} [nm]	C_o [Fcm^{-3}]	C_d/C_o [%]
MLhCCO2	1530	0.61	0.85	41	93
MLCCO2	2280	0.93	1.08	19	93
YP-50F	1590	0.58	0.89	38	80

S_{BET} : BET specific surface area, w_{micro} : mean micropore width, C_o : Initial capacitance at 80mAg^{-1}, C_d : Capacitance at 80mAg^{-1} after the durability test (4.5V, 100h, 40℃)

特 2L10

Soft-Templating Synthesis and Characterization of Nanostructured Oxides for Advanced Supercapacitors

Chi-Chang Hu*, Chun-Tsun Hsu, Ying-Feng Li, and I-Li Chen
(Department of Chemical Engineering, National Tsing Hua University, Hsin-Chu 30013, TAIWAN)
(E-mail: cchu@che.nthu.edu.tw)

1. Introduction

The self-assembly of block copolymers, surfactants, colloidal suspensions, and proteins provides the soft-templating approach to design compounds with desirable nanostructures for the applications in energy storage and conversion systems. Several block copolymers and surfactants were used to facilitate the self-assembly process in forming various nanostructures and morphologies of oxides. Recently, a 3-D mesoporous, well crystalline RuO_2 film was prepared via the evaporation-induced self-assembled method, successfully demonstrating the extremely high power performances (e.g., excellent capacitive behavior at 10,000 mV s^{-1} and ultrahigh-frequency capacitive responses) [1]. Carbonization of the self-assembled polymer was also found to inhibit grain growth and aggregation of TiO_2 crystals [2]. The self-assembly method is a powerful route in synthesizing nanomaterials for the energy storage and conversion systems.

2. Results and Discussion

Mesoporous Mn_3O_4 with tunable microstructures were synthesized from $Mn(AcO)_2{\cdot}4H_2O$ with Pluronic F127 as the template. Varying the amount of copolymer in the precursor solution changes and tunes the specific surface area and porosity of Mn_3O_4, respectively. The textural and electrochemical properties of mesoporous Mn_3O_4 were systematically characterized by means of the N_2 adsorption- desorption isotherms, scanning electron microscopic (SEM), transmission electron microscopic (TEM), X-ray diffraction (XRD), and voltammetric analyses. The interactions between Mn precursor and triblock copolymer were employed to control microstructures of Mn oxides. Mn_3O_4 particles with tunable porosity and high surface area showed high-power characteristics and impressive capacitance retention for the supercapacitor applications. The specific surface area indicating the electrochemically active sites for charge storage/delivery and the pore structure indexed by the BJH pore volume, which affected the ion transportation and electrolyte permeation, were verified to be the key factors determining the capacitive performances of Mn_3O_4 in the low-rate and high-rate processes, respectively [3].

A simple method was developed to synthesize $NiCo_2O_4$ crystallites by thermal decomposition. The dispersion of hexadecyltrimethylammonium bromide ($(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$) into the precursor solutions significantly enhances the homogeneity and porosity of spinel $NiCo_2O_4$. The porosity and high specific surface area of $NiCo_2O_4$ preserves the excellent pseudocapacitive performances because of providing smooth paths for electrolyte penetration and ion diffusion into inner active sites. The surface morphologies and microstructures of $NiCo_2O_4$ were examined via transmission electron microscopic (TEM) and X-ray diffraction analyses. Thermo-gravimetric analysis is used to evaluate the thermal properties of precursor solutions. The electrochemical performances of $NiCo_2O_4$ are systematically characterized by cyclic voltammetry and charge-discharge tests. An asymmetric supercapacitor was assembled with these desirable binary oxides as the cathode and active carbon as the anode. The mesoporous $NiCo_2O_4$ exhibits superior capacitive performances, i.e., high specific capacitance (764 F g^{-1} at 2 mV s^{-1}) and long cycle life [4].

Mesoporous $RuO_2{\cdot}xH_2O$ with excellent rate-retention capability was prepared by an oxidative precipitation method combined with the template of cetyltrimethylammonium bromide, CTAB. The mass-based specific capacitance and rate-retention of $RuO_2{\cdot}xH_2O$ have been considerably enhanced using the CTAB soft template with annealing in air at 200°C because of extremely localized crystallization and pore opening of slightly sintered $RuO_2{\cdot}xH_2O$ particulates modified with CTAB. This interesting structure, examined by the X-ray absorption spectroscopic, Raman spectroscopic, and transmission electron microscopic analyses, favors the utilization of $RuO_2{\cdot}xH_2O$ crystallites and promotes the electrolyte accessibility in comparing with $RuO_2{\cdot}xH_2O$ without the soft-template. The preferential orientation growth along the {101} facet of RuO_2 crystallites in some local regions is acquired via the CTAB template and annealing in air at temperatures ≥ 350°C. The preferential orientation growth of RuO_2 nanocrystals is attributable to the oxidation of template molecules during annealing, which adsorb on the high surface energy facets of RuO_2 [5].

[1] K.-M. Lin et al./Electrochim. Acta 54 (2009) 4574.
[2,3] Y.-F. Lee et al./J. Mater. Chem. 20 (2010) 5682; J. Power Sources 206 (2012) 469.
[4,5] C.-T. Hsu, C.-C. Hu/J. Power Sources 242 (2013) 662; I.-L. Chen et al./ibid. 268 (2014) 430.

M　会　場

第　1　日

1M01-1M32

1M01

マイクロドロップレットを反応場とした１分子 DNA 増幅法の応用

○細川正人[1]，西川洋平[1]，川井聡子[1]，横田(恒次)恭子[2,3]，竹山春子[1]
（早稲田大学[1]，東京工科大学[2]，国立感染症研究所[3]）

Application of droplet microfluidics for DNA amplification at single molecule level

Masahito Hosokawa,[1] Yohei Nishikawa,[1] Satoko Kawai,[1] Kyoko Tsunetsugu-Yokota,[2,3] and Haruko Takeyama[1]
(Waseda Univ.,[1] Tokyo Univ. of Technol.,[2] Natl. Inst. Infect. Disease.[3])

１．目的

1 細胞、1 分子を対象とした研究が進む中、それらに合わせた反応スケールを提供できる新しい分析手法が求められている。これまでに、我々はマイクロ流体デバイスを用いてピコリットル容量の微小液滴（マイクロドロップレット）を連続形成する技術を開発した。この液滴内に単一の微生物を網羅的に封入することで、微小空間の中で、微生物の増殖や酵素産生などの生理活性を評価できることを報告している[1]。本研究では、閉鎖的かつ多平行な反応を実現できるマイクロドロップレットの特性を利用し、1 分子 DNA 増幅法への応用を検討した。第一に、微小液滴内に封入した DNA に対し PCR を行うことで、サンプル中の特異的遺伝子数をデジタルカウントする手法について検討した。第二に、大腸菌などの微生物を対象として、1 細胞ゲノムの全体を均一に増幅する手法について検討した。

２．実験

ドロップレット形成のための十字型のジャンクション構造を配した PDMS 製のマイクロ流体デバイスを作製した。分散質としてテンプレート DNA を含んだ各増幅反応液を調製し、分散媒にはフッ素系不活性オイルを用いた。それぞれの溶液をシリンジに充填し、デバイス内に送液することでマイクロドロップレットを形成した。

ドロップレット PCR の検討には、2 種のプラスミド DNA をテンプレートとして用いた。プラスミド上の遺伝子を標的とした Taqman プローブを設計し、熱サイクル後に蛍光を示すドロップレットの個数を蛍光顕微鏡によりカウントした。計測結果より、鋳型量と蛍光陽性ドロップレット数の相関性を評価した。

ドロップレットを用いた全ゲノム増幅には Multiple Displacement Amplification（MDA）法を使用した。モデル微生物として *Escherichia coli*（*E. coli*）K12 株を使用し、溶菌液を反応に用いた。MDA 反応後のドロップレットから反応液の成分を回収し、増幅産物の DNA 量を定量した。また、*E. coli* のゲノム上に 1 コピー存在する複数の遺伝子をターゲットとした qPCR を行うことにより、増幅のバイアスについて評価を行った。

３．結果および考察

マイクロ流体デバイスに導入する分散質と分散媒の流量比を制御することにより、直径 30−100 μm の均一なドロップレットを形成可能であった。また液滴の形成率は、直径 50 μm の場合で毎秒約 700 個となった。

プラスミド DNA を対象とした PCR の検討の結果、蛍光を有するドロップレットを確認することができた。また、鋳型濃度と蛍光ドロップレット数には相関があることが示された。これより、ドロップレットのデジタルカウントにより DNA の定量が可能であることが示唆された。さらに、反応液に 2 種のプローブを混合させることにより、複数遺伝子のマルチプレックス定量が可能であった。

ドロップレットを用いて、単一細菌のゲノム DNA を鋳型として MDA 反応を行った結果、通常のチューブスケールでの反応と比べて、非特異的な増幅が抑制されていることが明らかとなった。また qPCR の結果、ドロップレット内で増幅した産物は増幅の偏りが通常よりも低減されていることが示唆された。

このような本手法の特徴を利用することで、微量なウイルス DNA の絶対定量や単一微生物からの全ゲノムシーケンス解析に応用可能であると考えられる。

(1) M. Hosokawa, et al., *Biosens. Bioelectron.* Available online, doi: 10.1016/j.bios.2014.08.059 (2014).

1M02

マウス胚様体血管新生モデルにおける局所遺伝子解析

○伊藤秀矩[1], 梨本裕司[1], 高橋康史[2], 伊野浩介[1], 珠玖　仁[1], 末永智一[1,2]（東北大院環境[1], 東北大WPI-AIMR[2]）

Local gene analysis in mouse embryoid bodies during the angiogenesis

Hidenori Ito[1], Yuji Nashimoto[1], Yasufumi Takahashi[2], Kosuke Ino[1], Hitoshi Shiku[1], Tomokazu Matsue[1,2] (Tohoku Univ. Environmental studies[1], Tohoku Univ.WPI-AIMR[2])

１．目的

血管新生は生体内で既存の血管から新しい血管が形成される生理的現象であり，癌等の疾病と深く関与することからその機序解明が期待されている．近年の研究の発展により，新生血管の先端部で伸長方向を制御する Tip cell，その後方で増殖・管形成を行う Stalk cell と呼ばれる細胞の存在が明らかとなってきた．しかし個々の細胞機能分担は未解明な部分が多く生体予見性の高い血管モデルにおいて数細胞レベルでの局所的な細胞評価が必要である．本研究ではマウス胚性幹細胞（mES）を用いて，立体血管構造を構築し，我々のグループで開発した局所細胞回収プローブ（DBCP）を用いて血管新生時に起こる局所的な遺伝子発現の定量評価を試みた．

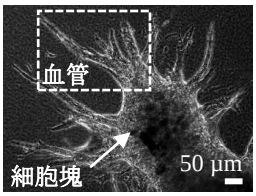


Fig. 1 マウス胚様体血管新生モデル

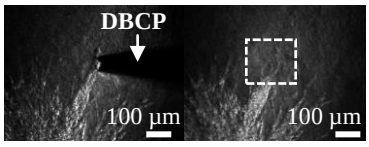


Fig. 2 血管先端部回収時写真: 回収前（左）,回収後（右）

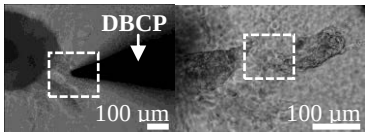


Fig. 3 血管中間部回収時写真: 回収前（左）,回収後（右）

２．実験

血管モデルの構築では,ハンギングドロップ法（150 cells/drop）を用いて mES 細胞を 4 日間培養し胚様体を作製した．コラーゲンコートした dish に胚様体を包埋した直後, dish を逆さにして 20 min 静置し（Hanging gel drop），コラーゲン表面層付近に胚様体を固化させた状態で 6 日間培養することで，ES 細胞から血管系細胞へと分化誘導を行った．なお，培養は全て 5 % CO_2, 5 % O_2, 37 ℃の低酸素環境下で行い，培地中には $VEGF_{A\text{-}165}$（30 ng/ml）を添加した．また, DBCP はプローブ内の二つの電極間に一定の電気パルスをかけることで，ターゲットとなる細胞をシングルセルレベルで電場破砕させ回収できる機能を有する[1]．局所的な遺伝子発現量を比較するため，DBCP を用いて細胞塊と新生血管の中間部，先端部の細胞をそれぞれ局所的に電場破砕し回収，cDNA 化した後，real-time PCR によって，ハウスキーピング遺伝子（*Gapdh*, *Actb*），血管内皮細胞マーカー（*Pecam1*）, Tip cell マーカー（*Dll4*）, Stalk cell マーカー（*Robo4*），血管周皮細胞マーカー（*Acta2*）の発現量を相対定量した．なお,各遺伝子の発現量は *Gapdh* で規格化した．

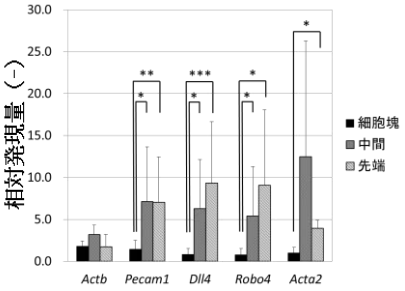


Fig. 4 局所遺伝子解析

３．結果および考察

中心の細胞塊から，管状の血管が派生する三次元モデルを構築することに成功した（Fig. 1）．DBCP を用いてモデルからの局所的な細胞回収に成功した（Fig. 2,3）．局所遺伝子解析から, *Actb* の発現量が全ての部位でほとんど変化がない一方, *Pecam1*, *Dll4*, *Robo4*, *Acta2* は細胞塊よりも新生血管部の方が高発現していることが分かった（Fig. 4）. *Pecam1* は血管内皮細胞間の接着蛋白質であり，血管内部の結合を強め安定化させるため新生血管中間部，先端部に含まれる Stalk cell で高発現していると考えられる．また，新生血管内部では発現量に相違はなく, Tip cell の *Pecam1* への発現量に与える影響は少ないことが示唆された．同様に, *Dll4*, *Robo4* に関しても細胞塊よりも新生血管部の方が発現量が大きく, Stalk cell で高発現していることが示唆された．また，新生血管内部では先端部の方が中間部よりも発現量が高い傾向にあり，既往の研究結果に一致する[2]．さらに, *Robo4* は先端近くに含まれる Stalk cell の方が発現量が大きく, *Acta2* は中間部に含まれる Stalk cell の方が発現量が大きいことから，中間部の血管では既に安定化が進行していることが考えられる．以上のように，DBCP を用いることで，局所的な細胞回収が可能であり，組織内における複数の部位特異的な遺伝子を評価することに成功した．

[1]Y. Nashimoto, et.al., *Anal. Bioanal. Chem.*, **406**, 275-282 (2014).
[2]M. Hellstrom, et.al., *Nature*, **445**, 776-780 (2007).

1M03

DNA-架橋化核酸キメラナノ構造体を用いたマイクロ RNA 検出

○舟橋久景，中司圭亮，黒田章夫（広島大）

MicroRNA detection by a DNA - bridged nucleic acid chimera nano-structure

Hisakage Funabashi, Keisuke Nakatsuka, and Akio Kuroda (Hiroshima Univ.)

１．目的

マイクロ RNA（miRNA）は 16~25 塩基程度の短い RNA であり、細胞内だけでなく、細胞間の遺伝子発現制御機構に係っていることが明らかになってきている。血液や尿、唾液中などから低侵襲、非侵襲に採取される種々の miRNA の発現パターンと様々な疾病との相関関係も次々と明らかになってきており、Point Of Care Testing（POCT）と呼ばれるその場での検査に適用可能な新しい疾患診断用バイオマーカーとして注目を集めている。しかしながら、現在主に用いられている miRNA 検出法は測定に時間がかかるうえ、専門機器や高度な技術が必要であり、POCT として利用するには不向きである。そこで本研究では、POCT に資する新しい miRNA 検出用プローブの開発を目的とした。

２．実験

当研究室ではこれまで mRNA の発現挙動イメージング解析用 DNA ナノピンセット構造体の開発を行ってきている。この構造体は、二つの標的認識部位が標的 mRNA 上の連続した標的配列とハイブリダイズすることによって、ピンセット構造が開いた状態から閉じた状態へと変化する。その構造変化に伴う 2 点間の距離変化を Fluorescence Resonance Energy Transfer（FRET）シグナルとして測定することにより標的を検出する [1]。本研究ではこの構造変化を分割核酸酵素の活性制御に利用し、miRNA を認識すると酵素活性が上昇する新しい核酸ナノ構造体を開発した(Fig. 1)。分割核酸酵素には、ヘミン存在下でペルオキシダーゼ活性を示す G-quadruplex を 2 分割した DNA 配列を用い、それぞれをピンセット構造の両端に配置した。また、miRNA は短鎖 RNA であることから、核酸ナノ構造体の標的認識部位に架橋化核酸を導入した DNA-架橋化核酸キメラナノ構造体を作製し、標的 miRNA との特異的かつ安定したハイブリダイゼーション形成を狙った。

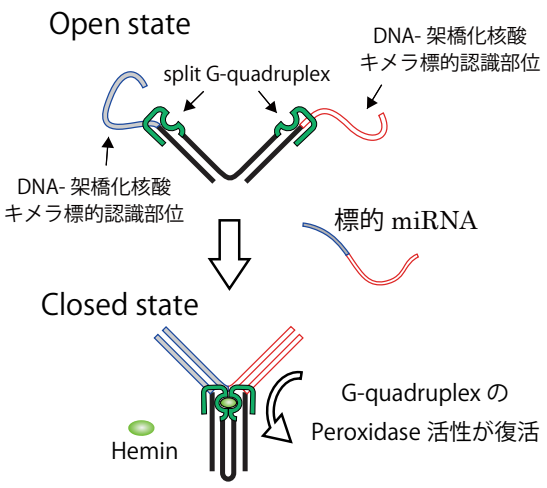


Fig. 1. DNA-架橋化核酸キメラナノ構造体による miRNA 検出の原理図

３．結果および考察

DNA-架橋化核酸キメラナノ構造体と標的 miRNA をヘミン存在下混合し、ペルオキシダーゼの発色基質である 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) （ABTS）と過酸化水素を加え 420 nm の吸光度を測定した。標的 miRNA を加えた場合のみ、時間経過とともに、また標的濃度依存的に吸光度が上昇した。このことは、標的 miRNA とのハイブリダイゼーションに伴ってピンセット構造が閉じた結果、split G-quadruplex が近接して G-quadruplex を形成し、ペルオキシダーゼ活性を示したものと考察した。このことから、miRNA を検出するとペルオキシダーゼ活性シグナルを生じる、miRNA 検出用 DNA-架橋化核酸キメラナノ構造体プローブの開発に成功したと結論した。本 miRNA 検出用プローブを用いると、反応に必要な試薬を添加するだけで標的 miRNA を特異的に検出可能であったことから、今後、洗浄操作の必要がない POCT 開発に向けた利用が期待される。

参考文献

(1) H. Funabashi, K. Nakatsuka, H. Shigeto, and Akio Kuroda, *Analyst*, **140**, 999 (2015)

1M04

歯周病菌遺伝子の電気化学測定による定量検出

○山中啓一郎[1]，川端亮介[1]，関根伸一[2]，和田誠大[2]，斉藤真人[1]，民谷栄一[1]（阪大院工[1]，阪大歯[2]）

Quantitative Detection for *Porphyromonas gingivalis* by Electrochemical DNA sensor Linked with PCR

Keiichiro Yamanaka,[1] Ryosuke Kawabata,[1] Shinichi Sekine,[2] Masahiro Wada,[2] Masato Saito,[1]and Eiichi Tamiya[1]
(Graduate School of Engineering, Osaka Univ.,[1] Graduate School of Density, Osaka Univ.[2])

１．目的

現在、歯周病診断は歯周ポケットや炎症などの観察によって行われているが、歯周病の原因となる菌の検出が簡便になれば歯科診断にとって有益な情報となる。歯周病菌検出は通常、培養法が用いられるが嫌気培養が必要であり且つ増殖に時間がかかる。そこで、本研究では小型で迅速かつ定量的に菌の検出を可能とするシステムの構築をめざし、電気化学測定を利用した歯周病菌遺伝子の PCR 増幅の定量的測定を行った。電気化学測定は手のひらサイズのポータブルポテンショスタット[1]及び小型印刷電極(Fig. 1)を使用した。また検出対象として歯周病原因菌の内で主要なものの一つと言われている *Porphyromonas gingivalis* (*Pg*)とし、リアルタイム PCR との定量性の比較及び、実際の唾液サンプルから直接 PCR 及び電気化学測定を行い定量評価を行った。

２．実験

PCR 後に 0.2 M HEPES buffer で希釈した 50 μM bisbenzimidazole trihydrochloride (H33258) 10 μL と PCR 溶液 5 μL を混合した。この混合液を 10 μL 電極上にドロップし LSV (scan rate, 50 mV/s; potential, 0-700 mV) で測定した。H33258 は dsDNA と高い親和性を持つインターカレーターで且つ良好な電気化学活性を有する。DNA と H33258 が結合すると電極表面上での拡散速度が遅くなるため酸化電流値が減少する。この電流値の減少をモニタリングすることで PCR 増幅の検出が可能となる[2]。また、電流値減少量は PCR によって増えた DNA 量に依存するため、初期 Template DNA 量の定量評価もエンドポイント測定ながら可能となる。まずこの電気化学測定法による *Pg* 菌の定量性を、一般的なリアルタイム PCR 法と比較した。次に年代別に採取した実際の唾液サンプルから PCR 及び電気化学測定を行い、その定量された菌数と被験者の年代との相関について評価した。

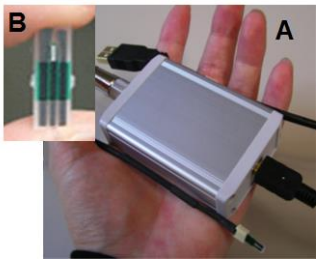


Fig. 1. (A) Photograph of the USB powered portable potentiostat and (B) screen-printed electrode

３．結果および考察

電気化学測定とリアルタイム PCR との定量性比較の結果、リアルタイム PCR では初期 template 濃度が 10^0 から 10^6 cells/μL (R^2=0.9993)、本方法では 10^0 から 10^4cells/μL(R^2=0.9817) の範囲で検量線を得ることができた（Fig. 2）。上限の定量可能範囲はリアルタイム PCR よりも低いが、これは本方法がエンドポイント測定であるためで、10^5 Cells/μL では 40cycle の時点で PCR がプラトーになっているためであると考えられる。このように定量範囲はリアルタイム PCR よりも小さいものの、10^0 から 10^4cells/μL の範囲で明確な電流値変化が測定可能であり、本法での *Pg* 菌の定量評価が可能であることを示している。また、唾液サンプル測定に関して Fig. 2 の検量線を使用して定量した結果、若年(20 代)、中年(3,40 代)グループと比較して高齢者グループ(70 代)で定量された *Pg* 菌数が明確に多かった。歯周病は年齢に依存し増加する傾向にあるという歯科的知見と一致するものであった。以上の結果から本電気化学測定方法により PCR を利用した歯周病菌の簡易的な定量的評価が可能であることが示唆された。

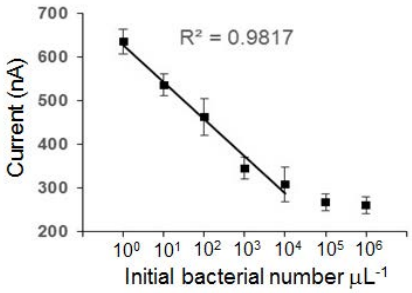


Fig. 2. Calibration curve generated by electrochemical measurement.

(1) N. Nagatani, K. Yamanaka, M. Saito, R. Koketsu, T. Sasaki, K. Ikuta, T. Miyahara and E. Tamiya, *Analyst* **136**, 5143 (2011).
(2) K. Yamanaka, T. Ikeuchi, M. Saito, N. Nagatani and E. Tamiya, *Electrochim. Acta*. **82,** 132 (2012).7

特 1M05

マイクロ・ナノ技術を用いた細胞操作と医工領域への展開

○梶　弘和[1]（東北大院工[1]）

Cell Manipulation Based on Micro/Nanotechnologies and Biomedical Applications

Hirokazu Kaji[1] (Tohoku Univ.[1])

【はじめに】

我々は，バイオリソグラフィーやマイクロ流路デバイスを基盤とした *in vitro* 細胞組織工学に取り組む一方で，マイクロ・ナノ技術の医療分野への応用を目指して，特に眼科領域での医工連携を推進している．本講演では，主に以下のテーマに関して最近の取り組みを報告する．

【電気化学的なバイオリソグラフィーと単一細胞のインピーダンス計測】

電気化学バイオリソグラフィーは，アルブミンやヘパリン薄膜の抗血栓性が微小電極で生成した次亜臭素酸によって瞬時に消失する現象を利用したリソグラフィーであり，細胞存在下でも行なえるマイルドな手法である[1]．他にも装置構成が簡便（電極と乾電池程度の電源）などの特徴を有しており、これまでにマイクロ流路デバイスへの集積によるバイオ材料のオンデマンド固定や，AFM への搭載によるパターンサイズの微細化などに取り組んできている[2]．最近、本手法を用いて単一細胞サイズの電極上に細胞を接着させ、有糸分裂過程のインピーダンス変化をモニタリングしたところ，細胞が球状になる（電極との接着面が小さくなる）分裂直前にインピーダンスの上昇が観測された（Fig.1）[3]．この反直観的なインピーダンス変化には，細胞膜を介したイオンの流入出が影響している可能性があるが，現時点では詳細は不明であり，細胞種による差異の有無や計測の並列化によるデータ取得の効率化に取り組んでいる．

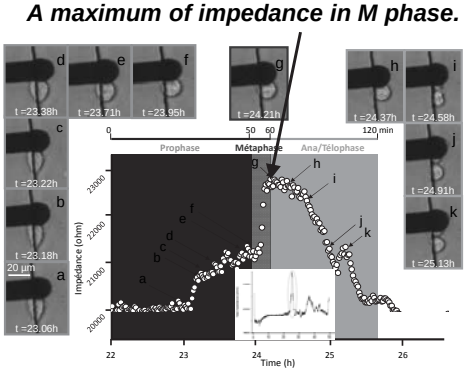


Fig. 1. Electrical “fingerprint” at mitosis.

【マイクロ流路デバイスを用いた細胞培養環境の制御】

マイクロ流路デバイスを用いた細胞培養系では，細胞の微小環境を比較的容易に制御することができ，我々もこれまでに多層流による細胞マイクロパターンへの局所薬剤投与や，パターン化共培養系における可溶性シグナル因子の伝搬方向制御などに取り組んできている[4]．最近では，このような流路内培養系をさらに発展させた Organ-on-a-Chip の開発が盛んに検討されており，肺、肝、腸などの機能の一部をデバイス内で再現することが可能になってきている[5]．我々は，眼底組織に着目し，3 次元化したマイクロ流路デバイス内で眼底構造を模して網膜色素上皮（RPE）細胞などの神経支持細胞を培養し，細胞周囲環境の変化に対する組織レベルでの応答解析を目指している（Fig.2）．これまでに流路デバイス内で培養した RPE 細胞や血管内皮細胞のキャラクタリゼーションを行ってきており，現在，共培養化や病態モデル化を検討している．

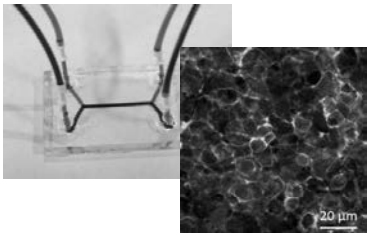


Fig. 2. An example of a microfluidic cell culture model mimicking the retina structure.

【網膜疾患治療のための細胞送達システム】

iPS 由来 RPE シートを用いた臨床試験が始まるなど再生医療への期待が高まっているが，低侵襲かつ効果的な細胞移植法の開発も重要な検討課題である．我々は，生分解性の高分子ナノ薄膜を用いた細胞送達システムを検討しており，これまでに，微小な医療用シリンジ針にて RPE 細胞担持ナノ薄膜を細胞組織の形態や生存率に大きな影響を与えることなく射出できることを確認している（Fig.3）[6]．ナノ薄膜を脆弱な細胞シートの補強材として利用することで，細胞シートの構造を安定に保ち、かつ、注射針挿入時の小さな切開のみで細胞移植が可能になると期待される．

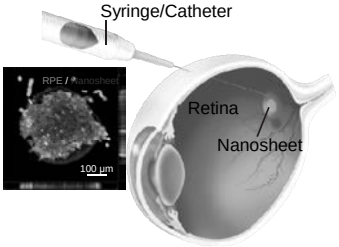


Fig. 3. Cell delivery to the subretinal space using polymeric nanosheets.

(1) *表面技術* 59, 371-376 (2008). (2) *Biosens. Bioelectron.* 24, 2892-2897 (2009); *Electrochem. Commun.* 11, 1781-1784 (2009). (3) *Lab Chip* 10, 2546-2550 (2010). (4) *Lab Chip* 3, 208-211 (2003); *Lab Chip* 10, 2374-2379 (2010). (5) *Drug Discov. Today* 17, 173-181 (2012). (6) *Nano Lett.* 13, 3185-3192 (2013); *Adv. Mater.* 26, 1699-1705 (2014).

特 1M07

電気化学を用いた細胞操作

福田淳二（横国大）

Cell manipulation using electrochemistry
Junji Fukuda (Yokohama Nat. Univ.)

１．目的

近年、再生医療は一躍脚光を浴びており、近未来の治療法として一般にも広く認知されつつある。今後、再生医療が種々の臓器や組織の治療へと本格的に実用化されるためには、iPS 細胞などから臓器細胞を得るとともに、生体外で立体的な組織・臓器を構築し、これを移植する技術が必要であろう。肝臓や膵臓のように、厚みがありかつ細胞密度の高い組織・臓器を生体外で構築するには、酸素や栄養素を供給可能な血管構造を作製する技術が必要である。我々は、この血管構造の作製に要する時間に着目し研究を進めている。すなわち、血管構造の作製に長時間を要するようでは、培養開始時点において、すでに実質細胞に深刻な低酸素障害および送液開始後の活性酸素種による傷害が生じることとなり、立体的な臓器・組織の作製にはつながらないと考えている。細胞の酸素消費速度をもとに単純な物質収支を計算すると、生体組織の 100 分の 1 の細胞密度であっても、外部から酸素の供給がなければ 20 分程度で溶存酸素は完全に消費されてしまう。すなわち、cm オーダーの厚みのある組織の構築には、血管構造を素早く構築し、培養液の送液を開始できる作製プロセスが必要である。

２．実験および結果

我々は、電気化学的な細胞脱離技術(Fig. 1)と素早くゲル化可能な光架橋性ゼラチンハイドロゲルを用いて、血管様構造を高速モールディングする方法をこれまで提案してきた[1]。電気化学的な細胞脱離は我々が考案した独自技術であり、金電極表面に形成した密なペプチド分子層を介して細胞を接着させておくと、このペプチド層を電気化学的に還元脱離させることで細胞も脱離できるという原理に基づいている[2,3]。一方、ゼラチンハイドロゲルはメタクリレート基を導入することで光架橋性とした。これら電気化学細胞脱離と光架橋性ハイドロゲルの２つの技術を組み合わせることで、モールディングにより内表面が血管内皮細胞に覆われた血管様構造を素早く作製する技術を確立した。すなわち、金をコートしたステンレス製マルチニードル（φ500 μm）にペプチド層を介して血管内皮細胞を接着させ、その周囲をハイドロゲルで覆った後、血管内皮細胞を電気化学的にハイドロゲルへ転写した。そして、ニードルを引き抜くことで血管様構造を作製した(Fig. 2 上)。この手法では、10 分程度で培養液の送液を開始可能である。特に、ハイドロゲル内にヒト iPS 細胞由来の肝細胞、ヒト血管内皮細胞、ヒト間葉系幹細胞を導入しておき、血管様構造へ送液培養すると、血管様構造から微小な血管ネットワークが伸長してくる様子が観察された(Fig. 2 下)。本手法は、送液可能な血管構造を有する厚みのある組織・臓器を生体外で構築するのに有用であると考えられる。最初のターゲットとして、肝組織構築に向け研究に取り組んでいる。

Fig. 1 電気化学的細胞脱離の原理

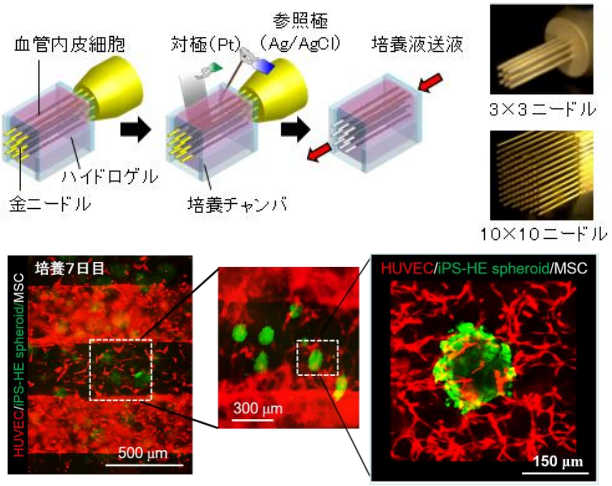


Fig. 2 電気化学細胞脱離を利用した血管構造の構築
（赤：血管内皮細胞、緑：iPS 細胞）

(1) N. Sadr, et al., *Biomaterials*, 32, 7479-7490 (2011).
(2) T. Kakegawa et al., *Tissue Eng.*, **19**, 1-2, 290-298 (2013).
(3) T. Kageyama et al., *Biofabrication*, **6**, 2, 025006 (2014).

特 **1M09**

細胞工学における表面処理技術

○高井まどか，平口侑香里，久代京一郎（東大院工）

Surface Modification for Tissue Engineering
Madoka Takai, Yukari Hiraguchi, and Keiichiro Kushiro (The University of Tokyo, Department of Bioengineering)

１．目的

再生医療・組織工学において用いられる材料には生体適合性が必須である．生体適合性のひとつのパラメータとして材料表面への細胞の接着性が挙げられるため，材料表面への細胞接着挙動の解析が必要である．細胞は材料表面に吸着したタンパク質を足場として接着するため，細胞接着を理解するためには吸着タンパク質を含めた議論が重要である．Spatz らによって Au 粒子上に固定化した RGD ペプチドの距離によって細胞の接着性が異なるという報告がされている[1]．この先行研究で示されたようにナノスケールでの吸着タンパク質の分布状態が細胞接着に影響を与えるが，ナノスケールで吸着タンパク質を制御することや吸着したタンパク質の解析が困難であるため，未だ十分な議論に至っていない．そこで本研究では吸着タンパク質を制御した表面の作製を目的とし，その表面上の細胞接着を観察した．

２．実験

タンパク質吸着を抑制することで知られる poly (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) (PMPC)を親水性部位とし, 疎水性の poly(3-(methacryloyloxy)propyltris(trimethylsilyloxy)silane) (PMPTSSi)からなる両親媒性ブロックコポリマーを合成し，ナノ相分離構造表面を作製した．相分離構造の観察は TEM を用いて行った．各ポリマーをコーティングした基板を PBS に一晩浸漬し、その構造を AFM によりタッピングモードで形状観察を行った．表面に吸着したフィブロネクチンの量を測定した後、serum free media でマウス繊維芽細胞を播種し接着性の評価を行った．

３．結果および考察

作製した相分離構造の TEM 像を Fig. 1 に示す．疎水性部位がマトリックスを形成している構造と疎水性がドット状ドメインを形成している構造が作製できた．以下，前者の構造を M-b-M-1, 後者を M-b-M-2 とする．両方の表面で 25 nm 程度の微細なドット状ドメインが形成されていることがわかる．タンパク質は疎水性部位に吸着しやすいことから, M-*b*-M-1, M-*b*-M-2 の表面でのフィブロネクチン吸着量を QCM-D により測定した． フィブロネクチンの吸着量・密度はほぼ同等の値を示した。

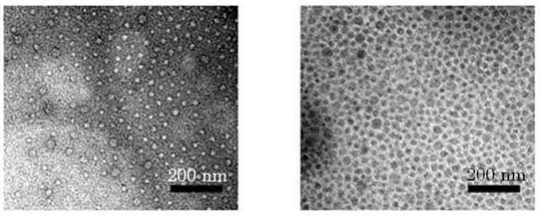


Fig. 1 TEM 明視野像．白が親水性部位、黒が疎水性部位を表している．

2 種類の表面に L929 を播種した結果を Fig. 2 に示す．M-b-M-1 ではよく接着・伸展したが，M-b-M-2 では接着・伸展ともにあまり見られなかった． M-b-M-2 は M-b-M-1 と吸着タンパク質の総量・密度共にほぼ同じであったが，細胞接着に違いが見られた. これは吸着タンパク質が M-b-M-1 では連続的，M-b-M-2 では点在して存在していることが原因であると思われる．さらに M-b-M-2 ではフィブロネクチンは PMPC が近接していることから RGD ペプチドの露出が抑えられたと考えられる．一方，M-b-M-1 のようにフィブロネクチン分子が連続的に吸着していると，PMPC の影響が小さくなり M-b-M-2 の表面と比較して構造変化が起こりやすいと考えられる. 以上のことから M-b-M-1 ではフィブロネクチンの構造が変化しやすい表面になっており，RGD ペプチドが表面に多く露出したため細胞が多く接着したと考えられる．

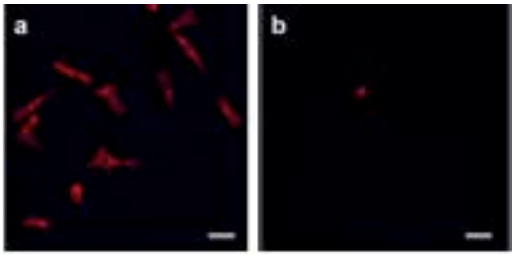


Fig. 2 各表面上へ接着した L929 の観察結果．青色は核，赤色はアクチンフィラメントを示している．(a)M-*b*-M-1, (b)M-*b*-M-2, (Scale bar = 20 μm).

[1] VC. Hirschfeld-Warneken, T. Lohmüller, P. Heil, J. Blümmel, EA. Cavalcanti-Adam, M. López-García, P. Walther, H. Kessler, B. Geiger and JP. Spatz, *Nano Lett*, **8**, 2063–2069. 2008

1M11

デジタルバイオデバイス –網羅的１分子・１細胞解析に向けて–

○民谷栄一（阪大工）

Development of digital biodevices for high-throughput single molecule and single cell analyses

Eiichi Tamiya (Osaka Univ. Graduate School of Eng.)

演者らは、1980 年代から半導体産業により構築されたシリコン微細加工技術に着目し、これを用いてバイオセンサーのマイクロ化、集積化などを行ってきた。たとえば、ISFET、微小集積化電極などを用いた微小集積化バイオセンサーやシリコンマイクロ流路型酵素センサー、マイクロアレイチャンバーアレイを用いた 1 分子 PCR やシングル細胞の網羅解析などを開発してきた。こうした微細加工技術により、1μm–100μm の加工精度で数 cm の範囲の加工を可能とする。このことは、1 マイクロチャンバーあたり 1fL – 1nL の極微小容量で、10^3 – 10^9 の集積度を実現できる。生体では、特定の１分子の結合や反応がトリガーとなり、情報伝達のために分子信号の爆発的増幅が誘起される。たとえば、酵素による触媒的分子増幅反応や細胞膜チャネルの開放によるイオン種の流入などにみられる分子種の増幅は、細胞内の限定された局所空間で１分子レベルから起こるもので、微小空間流体デバイスを用いて１分子のデジタル測定へと展開されている。

一方、ヒトゲノム解析が 2003 年に終了し、発現遺伝子や機能タンパクの全容が明らかとなり、発現情報のすべてを網羅的に解析することの可能性が示された。たとえば、ヒト発現タンパク 2.2×10^4 種類、1 細胞中の mRNA 分子数 10^6 個（10^4 種類） ヒト抗体 10^9 種類、ヒトリンパ細胞数 10^{10} 個であり、微小集積化デバイスは、これらを網羅的に探索することのポテンシャルを有している。こうした微小集積化技術を用いて１分子、１細胞レベルで解析を可能とするデバイスに関して紹介するが、こうしたデジタル分析デバイスは、すでにデジタル PCR、デジタル ELISA、１細胞アレイなどとしてすでに多くの研究報告がなされ、一部は実用化もされている。講演では、演者らの研究成果を中心にデジタルバイオデバイスの有用性と今後の発展性について示す。

デジタルバイオデバイスでは、構成要素として「極微量流体デバイス」、「センシングデバイス」、「分子認識増幅素子」が重要と考えられ、これらの統合により 1 分子、１細胞計測を基礎としたデジタル解析を可能となる。fL–nL の極微量チャンバーでは、1 分子存在するとチャンバー内の試料濃度 1nM–1fM となる。この 1 分子センシングを実現するには、測定対象１分子に対して信号増幅を行う分子素子との連携が不可欠である。たとえば、酸化酵素の中には 1 分子で 1000 万分子/sec ターンオーバー数を有する。また PCR に用いられる DNA 増幅酵素は 100 万倍の分子増幅を実現する。すなわち、こうした分子増幅反応系を極微小チャンバー内で誘起すれば、1 分子といえどもきわめて大きな分子信号へと増幅ができ容易に捉えられる。このようなチャンバーの 1 分子の有無が分子認識増幅信号の有無となり、チャンバーアレイの数に対応したデジタル数値として表現される。これがデジタルバイオデバイスである。極微量チャンバーの集合体とこれら全体の容積を有する一つのリアクターと比較した場合チャンバーの数だけの濃縮効果をもたらすため、超高感度測定が可能となる。さらにポアソン分布に基づき、より精密で超広範囲なダイナミックレンジの測定が可能となる。極微小領域で分子認識および分子増幅反応とを連動させ、これを同一の空間内に配置されたセンシングデバイスにより、超高感度（aM）かつ超広範囲なダイナミックレンジ（10nM–1aM）を有するバイオセンシングが可能となる。このような超集積化された極微小領域に測定対象分子の分布状況をデジタルデーターとして捉える『デジタルバイオデバイス』は、医療診断、創薬ツールなど各種バイオセンシング現場での画期的な研究成果が予想され、当該関連分野へ与える波及効果は計りしれない。

参考文献

(1) Anal. Chem.,73, 1043(2001)　(2)Biosens. Bioelectron., 16, 1015(2001)
(3) Arch. Histol. Cytol., 65, 481-488 (2002)　(4) Anal. Chem., 76, 6434(2004)
(5) Biosens. Bioelectron., 20, 1482(2005)　(6) Sensor and Actuators178, 678(2013)
(7) J. Biochem. 136,149-54 (2004)　(8) Anal. Chem., 77, 8050(2005)　(9) Cytometry Part A, 71A: 1003-1010 (2007)
(10) Nat. Med. 15, 1088-92 (2009)　(11) Proceedings of Micro Total Analysis System (μTAS) 2004, Vol.1, 61 (2004)
(12) Proceedings of Micro Total Analysis System (μTAS) 2006, Vol.1, 957-959 (2006)
(13) Analyst,135, 1624-1630(2010)　(14) PLoS One, 7(3) e32370 (2012)　(15) PLoS ONE, 6(8) e22801 (2011)
(16) Sensors and Actuators B: Chemical 207, 43-50 (2015)

1M17

Development of Urea Electrochemiluminescence Biosensor Using Isoluminol-Functionalized Gold Nanoparticles-Graphene Oxide Nanoribbons Hybrid

Nur Syakimah Ismail, Akiko Araki, Hiroyuki Yoshikawa, Masato Saito and Eiichi Tamiya (Osaka Univ.)

1. Purpose

Gold nanoparticles coated with isoluminol can be synthesized through reduction of hydrogen tetrachloroaurate ($HAuCl_4$) by *N*-(aminobutyl) -*N*-(ethylisoluminol) or known as ABEI (ABEI-AuNP). Previously, we have demonstrated the ECL intensity enhancement of ABEI-AuNP with graphene oxide nanoribbon (GONR) as functional supporting matrix on disposable screen printed electrode (DEP). Herein, we utilized ABEI-AuNP-GONR/SPE in development of urea sensor by using urease enzyme. The result shows good correlation between ECL intensity with pH change in the solution. The simple fabricated ABEI-AuNPs-GONR modified on SPE electrode has great potential for implementation in portable and rapid biosensing devices

2. Experiment

GONRs were synthesized through the longitudinal unzipping of MWCNTs method.[1] ABEI-AuNPs were synthesized through a seed growth method.[2] The DEP was used for all electrochemical measurements that contained a three-electrode system; working electrode, counter electrodes, and the Ag/AgCl reference electrode. The working electrode area was 2.64 mm^2. First, GONRs (1 mg) were sonicated and dispersed in 1 mL DI water. Then, the mixture of as-prepared ABEI-AuNP and GONR was sonicated for 30 min. Finally, the mixture of ABEI-AuNP-GONR (2 µL) was casted on SPE working electrode and dried at room temperature overnight (Fig. 1). All electrochemical measurements were performed with a USB-powered handheld potentiostat (BDTminiSTAT100; Biodevice Technology Co. Ltd., Japan). ECL intensities were recorded by Hamamtsu Photon Detection Unit (C9692).

3. Results and Discussion

ECL of ABEI-AuNP-GONR/SPE is very sensitive of pH change in buffer solution, which demonstrates high ECL intensity at high pH value. In that regard, we develop urea sensor by utilizing urease enzyme reaction with urea to form ammonia that capable to change neutral to alkaline pH. CVs show ABEI oxidation potential shift negatively at higher concentration of urea and gradually increase ECL intensity. Fig. 2 displays good correlation between increases in ECL intensity with pH change by increment in urea concentration.

$$NH_2CONH_2 + H_2O \xrightarrow{\text{urease}} 2NH_3 + CO_2$$

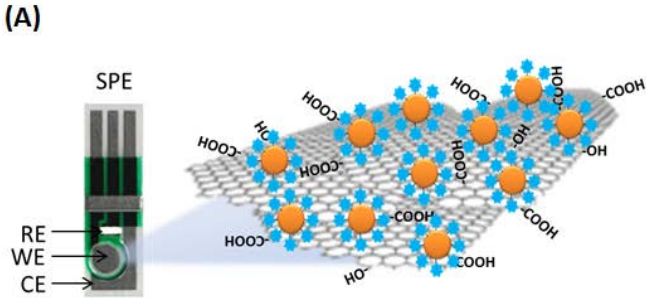


Fig. 1: ABEI-AuNP-GONR modified on SPE

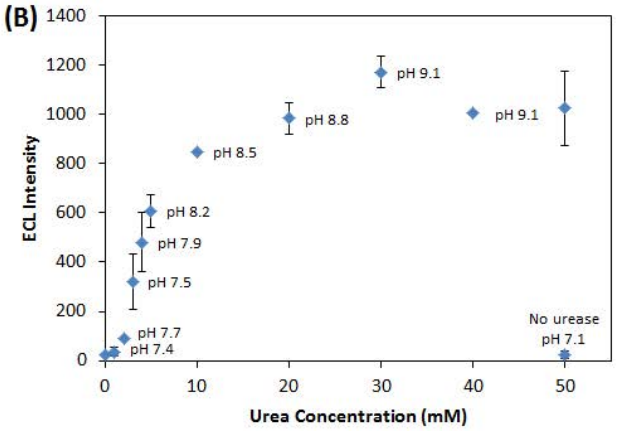


Fig. 2: Correlation between ECL intensity with pH change on ABEI-AuNP-GPNR by changing urea concentrations. Urease enzyme was 5 U in PBS (pH 7.0).

(1) N.S. Ismail, Q.H. Le, H. Yoshikawa, M. Saito, and E. Tamiya, *Electrochimica Acta* **146**, 98 (2014).
(2) D. Tian, H. Zhang, Y. Chai, and H. Cui, *Chem. Commun.* **47**, 4959 (2011)

1M18

電気化学測定による抗酸化力測定(ラジカル消去能)

○永谷尚紀[1]，服部　玄[2]，丹羽真清[2]，民谷栄一[3]，宮原敏郎[1]
（岡山理科大[1]，デザイナーフーズ（株）[2]，大阪大[3]）

Electrochemical measurement of antioxidant capacity (radical scavenging capacity)
Naoki Nagatani,[1] Gen Hattori,[2] Masumi Niwa[2] Eiichi Tamiya[2] and Toshiro Miyahara[1]
(Okayama Univ. of Sci.,[1] Designer foods (C).,[2] Osaka Univ.[3])

１．目的

普段食べている食料の機能性を高めることで、医療費増大や健康寿命の減少、生活習慣病などの問題を解決できる可能性があり、機能性食品に関する関心が高まっている。特に食品の持つ抗酸化力が注目されている。抗酸化活性の評価は、吸光・蛍光法、ESR スピントラッピング法などがあるが、食品生産／加工、流通の現場や消費者が簡便に抗酸化活性を評価するには至っていない。そこで、USB 接続によってノートパソコンから電源供給が可能な小型のポテンショスタットを用いて電気化学測定によって食品中の抗酸化力（ラジカル消去能）を電気化学測定によって行なった。

２．実験

抗酸化力の異なる４種類のトマト（サンプル No.124, 139, 156, 161）の重量を測定し、等重量のミリ Q 水を加えてジューサーミキサーによって破砕を行ない、沪過してサンプルを調製した。調製したサンプルに当量の 37℃で加温した 100 mM AAPH (2,2'-azobis(2-amidinopropane)dihydrochloride) 溶液を加え、混合液を 37℃に保温し、経時的に小型ポテンションスタット（MiniSTAT:（有）バイオデバイステクノロジー）を用いて印刷電極（カーボン）にて電気化学測定（SWV: Square Wave Voltammetry）を行った。各種果物、野菜（ピオーネ（ぶどう）、トマト、りんご）の実の部分と皮の部分に分けて電気化学測定で得られた結果と抗酸化力測定法として広く利用されている ORAC（Oxygen Radical Absorbance Capacity）法との比較を行なった。

３．結果および考察

4 種類の抗酸化力の異なるトマトの電気化学測定を行ったところ、いずれも測定開始時に 0.2V 付近に大きなピークが見られた。ピークは時間と共に小さくなり、最初のピーク高さからの変化率でプロットしたところ、抗酸化力の（ORAC 値）の高いサンプルほどピーク高さの変化が抑えられることが分かった（Fig.1、Table.1）。これは、0.2V 付近のピークはサンプル中に含まれる酸化されやすい成分由来のピークであるが、ラジカル消去能（ORAC 値）が高い場合、ラジカルによる酸化が抑えられるため変化しにくくなっていると示唆される。各種果物、野菜での結果は、抗酸化力の高いピオーネの皮の部分では、ピークの変化は認められず、それ以外のサンプルではトマト同様に ORAC 値に応じてピーク高さの変化が見られた。

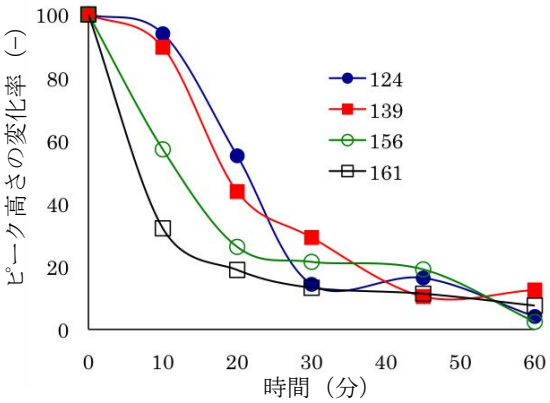


Fig.1 ピーク高さの経時変化率

Table.1 各種抗酸化力測定値

品目	O_2^-消去能	HO・消去能	$^1O_2$消去能	ORAC	DPPH	糖度	ビタミンC	硝酸イオン
	(units/g)	(μmol/g)	(μmol/g)	(μmol/100g)	(mg/100g)	(%)	(mg/100g)	(mg/kg)
トマト124	3	264	81	464	19	6.6	28.5	11.4
トマト139	15	694	189	463	33	6.3	31.3	14.0
トマト156	5	304	135	200	24	5.2	20.1	14.6
トマト161	2	230	121	165	12	3.7	14.6	69.4

1M19

印刷型電極を利用した化学剤捕集検知システムの開発

◯斉藤真人[1], 村橋瑞穂[1], 永谷尚紀[2], 民谷栄一[1]（阪大院工[1], 岡山理大[2]）

Development of the air sampling and biosensing device for environment contamination agent

M. Saito[1], M. Murahashi[1], N. Nagatani, E. Tamiya[1], (Osaka Univ.[1], Okayama University of Science[2])

１．目的

近年、生物・化学毒物を含む環境汚染やテロなどの脅威が懸念されている。そのような事案発生時に、現場で迅速に当該物を検出し、ファーストレスポンダーの適確な判断をサポートするためのデバイスシステムの開発が強く求められている。とくに毒物種によって対処が全く異なることから、複数種の毒物検知が行えることが重要である。そこで我々は、大気吸引によりサンプルを捕集し、バイオセンサーチップと連動して複数種の剤検知を可能とし、また可搬性を備えたシステムの開発に取り組んでいる。これまですでに、PCR ベースの迅速遺伝子増幅検知マイクロ流路チップ[1-3]、LSPR 計測による生物毒素検知用 LSPR チップ[4]、化学剤検知用に印刷型電極[3]をそれぞれ要素技術として開発している。現在、開発に取り組んでいる本システムは、エアーサンプリング部、バイオセンサ部、および駆動制御部から構成される。動作概略は、まずエアーサンプリング部において、ミストと大気中サンプルを混合させ、気液混合物を捕集容器内にモーター吸引し、容器内で気液分離が行われる。捕集動作後、捕集サンプル液が各剤検知バイオセンサへと分配され、上述の各センサチップを用いて、種々の反応・計測検知が行われる仕様となっている。今回、化学剤検知を目的として、コリンエステラーゼ阻害剤を用いた印刷型電極バイオセンサ部とエアーサンプリング部を連動させた試作システムを開発し、5 分以内に化学擬剤の検知を実現したことを報告する。

２．実験

エアーサンプリング部の概略は次のとおりである。無数の微小液滴（捕集用ミスト）を大気中に噴霧して、大気中目的物と接触させ、気液混合する。混合物を捕集容器内に吸引し、容器内にて遠心分離する。大気は容器外に排出され、目的物が溶け込んだ溶液が容器内に残る。また、酵素活性阻害を利用した電気化学測定法による化学剤、糖鎖固定化 LSPR チップを利用した分光測定法による生物毒素剤、PCR 遺伝子増幅による生物菌剤と、それぞれ異なる溶液条件で検知するため、各剤別に捕集を行う必要がある。そのため、ユニット内に上述の容器を 4 つ備える仕様とした。また、加工性、ディスポーザブルを考慮し、PMMA（アクリル）樹脂とした。捕集容器内寸法は直径 25㎜×深さ 40㎜ の円柱形である。捕集容器底部に吸引モーターを接続して、モーターから吸引されることで駆動する。一方、化学剤検知について、コリンエステラーゼ活性阻害を利用した DPV 計測を行った。化学剤検知チップとして、エアーサンプリング部組込み型印刷電極を設計・作製した。またエアーサンプリング部に基質液を自動注入する機能を設け、捕集と連動して阻害反応を行う仕様とした。化学剤モデルとして有機リン系農薬であるダイアジノンオキソン（DZO）を用いた。本システムは、バッテリー駆動仕様として設計・構築した。

３．結果および考察

アセチルコリンエステラーゼおよびアセチルチオコリン、および印刷型電極を用いて、DZO の阻害活性測定を行い、図 1 に示す検量特性を得た。一方、エアーサンプリング部の大気捕集容量は 338L/min に達した。エアーサンプラーとしてよく知られている BioCapture650 の容量 150 L/min を上回る結果となっている。捕集用ミストの調整を行い、安定して 237.5μL の捕集液量を確保できるようになった。大気中に噴霧した DZO に対し、本システムを用いて捕集・検知を試みた。その結果、1.2μg DZO を検知できることを確かめた。サリン検知に要求される感度に対し 1／100 程度であり、本システムが十分な感度を有することを確かめられた。

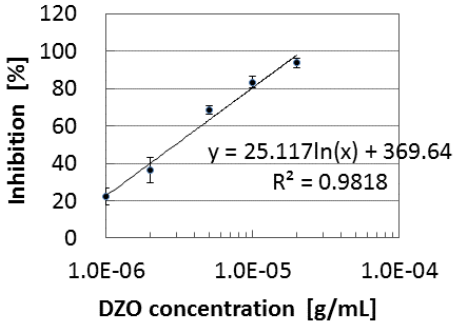


Fig.1. Standard curve of DZO concentration

[1] *Biosensors and Bioelectronics* **27**, 88 (2011), [2] *Analyst* **137**, 3422 (2012), [3] *Analyst* **136**, 2064 (2011), [4] *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 4173 (2013).

1M20

ボルタンメトリーを利用したシトクロム c_3 の高電位ヘムの特定と機能の解明

○大野　渚，Sim Sanghoon，朝倉　則行（東工大）

Identification of a high redox potential heme and investigation of its role in cytochrome c_3 by voltammetry

Nagisa Ohno, Sanghoon Sim, and Noriyuki Asakura (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

シトクロム c_3 は分子内に 4 つのヘムを有する酸化還元タンパク質である。それぞれのヘムは第 5 配位子、第 6 配位子に共に His が配位した bis-His 型となっている。これまでの研究の結果から、これらのヘムの 1 つは、酸化還元の際に軸配位子が脱離し、シトクロム c_3 の電子移動の機構に関与することが示唆されている [1]。軸配位子の His が脱離したヘムは、His-loss 型ヘムと呼ばれる。また、シトクロム c_3 の酸化還元において、高酸化還元電位のヘムが存在していることが確認されており、これが His-loss 型ヘムであると考えられる。

そこで、本研究では、シトクロム c_3 の 4 つのヘムの中から高電位ヘムを特定し、電子移動反応における His-loss 型と bis-His 型との変換の役割を明らかにすることを目的とした。

２．実験

シトクロム c_3 は、野生型シトクロム c_3 及びヘム I～IV の第 6 配位子をそれぞれ Ala に置換した 4 種類の Ala 変異体 (ヘム I～IV 変異体)を用いた。これらのシトクロム c_3 をプロテインフィルム法により PGE (Pyrolytic graphite edge)電極に固定化した。洗浄した PGE 電極の表面に、シトクロム c_3 と吸着剤であるポリミキシン B の混合溶液を 5 分間接触させることにより、シトクロム c_3 固定化電極を調製した。この電極を用いて、電気化学測定を行なった。

３．結果および考察

野生型シトクロム c_3 固定化電極のサイクリックボルタンメトリーの結果を Fig. 1 に示す。内側はバックグラウンドを差し引いたサイクリックボルタモグラムである。測定は、25℃、掃引速度 500 mVs^{-1} で行なった。Fig. 1 の E_{low} で示す低電位の酸化還元に加えて、高電位 (E_{high})の酸化還元が見られ、すでに知られている高電位ヘムの存在を確認できた。E_{low} と E_{high} のピーク面積比は、約 3 : 1 であった。このことから、4 つのヘムのうち 3 つのヘムの酸化還元電位が E_{low}、1 つのヘムの酸化還元電位が E_{high} であることがわかった。したがって、高電位ヘムは、ある 1 つのヘムが bis-His 型から His-loss 型へ変換していると予想される。同様に、ヘム I～IV 変異体の E_{low} と E_{high} のピーク面積比を調べた。Ala はヘムに配位しないので、His-loss 型と同様の高電位を示す。ヘム III 変異体では、E_{low} と E_{high} のピーク面積比は約 3 : 1 であり、野生型と同様であった。すなわち、Ala 置換されたヘム III が E_{high} を示し、残りのヘムが E_{low} を示していることがわかった。ヘム I、ヘム II、ヘム IV 変異体ではピーク面積比は約 1 : 1 であった。これらの場合、Ala 置換されたヘム以外に高電位ヘムが存在し、これが His-loss 型のヘム III であることがわかった。以上の結果から、高電位ヘムは His-loss 型のヘム III であることが明らかとなった。

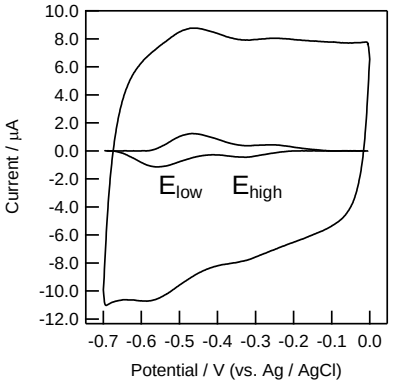


Fig.1 Cyclic voltammogram of WT cytochrome c_3 immobilized electrode in 30 mM mixed buffer (pH7.0) at 25℃.

(1) S. Sim and N. Asakura, *Electrochem. commun.* **34**, 161-164 (2013).

1M21

酵素ヒドロゲナーゼ内の遠位[4Fe-4S]クラスターと[Ni-Fe]クラスター間の電子移動速度測定法の開発

○土屋正隆[1]，西澤翔[1]，朝倉則行[1]（東工大[1]）

Development of Measurement System of Electron Transfer Rate
between the Distal [4Fe-4S] Cluster and the [Ni-Fe] Cluster in [Ni-Fe]-Hydrogenase

Masataka Tsuchiya,[1] Shaw Nishizawa,[1] and Noriyuki Asakura[1] (Tokyo Institute of Technology[1])

１．目的

ヒドロゲナーゼは、分子内に 3 つの[Fe-S]クラスターと活性点の[Ni-Fe]クラスターを有する酵素である。これまでの研究から、遠位[4Fe-4S]クラスターで電子を授受すると考えられている。本研究では、ヒドロゲナーゼの遠位[4Fe-4S]クラスターと[Ni-Fe]クラスター間の電子移動速度を測定することを目的とした。そこで、酸化還元によって色が変化する分子をインジケーターに用いて、電子移動速度測定法の開発を行なった。ITO 電極上でインジケーターをヒドロゲナーゼの遠位[4Fe-4S]クラスターと[Ni-Fe]クラスターに結合させ、色の変化速度から分子内電子移動速度を測定した。

２．実験

インジケーターにはマンガンポルフィリン(MnP)とビオローゲンを用いた。MnP とビオローゲンは吸収スペクトルが異なるため、分光学的に区別が容易である。MnP はヒドロゲナーゼの遠位[4Fe-4S]クラスターに結合させ、ビオローゲンは[Ni-Fe]クラスターに結合させた。Fig.1 に示す 2 種類のヒドロゲナーゼ固定化電極を調製した。Fig.1 (a)と(b)は、酸化還元中心の並びは同じだが、ヒドロゲナーゼの向きが 180 度異なる電極である。

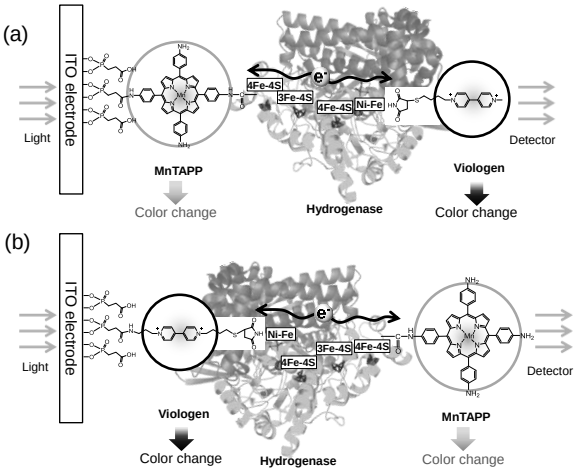


Fig.1 Schematic illustration of
(a) Viologen-Hydrogenase-MnP-ITO electrode and
(b) MnP-Hydrogenase-Viologen-ITO electrode.

３．結果および考察

調製した電極は、サイクリックボルタンメトリーを行ない、MnP、ヒドロゲナーゼ、ビオローゲンが単分子層で連結して固定化されていることを確かめた。電極電位を変化させると同時に吸収スペクトル変化を測定した結果、450 nm に $Mn^{II/III}P$、600 nm にビオローゲン（$V^{2+/+\cdot}$）の酸化還元による特徴的な吸光度変化がみられた。このことから、450 nm と 600 nm の吸光度変化から電子移動速度を測定できることがわかった。

調製した Viologen-Hydrogenase-MnP-ITO 電極を利用して遠位[4Fe-4S]クラスターと[Ni-Fe]クラスター間の電子移動速度の測定を行なった。電極の電位を 0.1 V から-0.8 V にステップさせ、ITO 電極から MnP、ヒドロゲナーゼ、ビオローゲンの順に電子移動を進行させた。時間分解吸収スペクトルを同時測定し、MnP とビオローゲンの還元に伴なうスペクトル変化の速度を解析した。これにより、遠位[4Fe-4S]クラスターから[Ni-Fe]クラスターへの電子移動速度を算出した。解析した結果、遠位[4Fe-4S]クラスターから[Ni-Fe]クラスターへの分子内電子移動速度は 13 s^{-1} だった。また、電極の電位を-0.8V から 0.1V にステップさせ、ビオローゲンからヒドロゲナーゼ、MnP、ITO 電極の順に電子移動を進行させた結果、[Ni-Fe]クラスターから遠位[4Fe-4S]クラスターへの分子内電子移動速度は 10 ~ 13 s^{-1} だった。

MnP-Hydrogenase-Viologen-ITO 電極においても同様に電子移動速度の測定を行なった。解析した結果、[Ni-Fe]クラスターから遠位[4Fe-4S]クラスターへの分子内電子移動速度は 13 s^{-1}、遠位[4Fe-4S]クラスターから[Ni-Fe]クラスターへの分子内電子移動速度は 8 ~ 9 s^{-1} だった。

電子移動の方向が同じ場合、測定結果が等しいことから、本測定法は、酸化還元中心間の電子移動の反応ギブズエネルギーに依存した電子移動速度を正確に測定できることがわかった。以上のことから、ヒドロゲナーゼの分子内電子移動速度が明らかになった。

1M22

アミノ酸度センサを目指した余剰酸の電気化学測定

○小谷　明，楠　文代，袴田秀樹（東京薬大薬）

Electrochemical Measurement for an Aminoacidity Sensor Based on the Determination of Surplus Acid

Akira Kotani, Fumiyo Kusu, and Hideki Hakamata (Tokyo Univ. Pharm. Life Sci.)

１．目的

日本酒中に含まれる糖，有機酸，アミノ酸は，日本酒の風味や味わいに大きく影響する。アミノ酸の場合，その総濃度（アミノ酸度）が高いとコクのある味わいとなるが，高すぎると雑味や苦味が強くなる。アミノ酸度の測定には，中和滴定によるホルモール法が汎用されているが，醸造の現場では，分析操作が煩雑なホルモール法に替えて迅速にアミノ酸度を計測できるセンサの開発が望まれている。我々は，キノン化合物である 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone（DBBQ）のボルタンメトリーを酸物質の存在下で行うと，DBBQ の還元波より正電位側に新たな還元波（還元前置波）が現れ，この波高（i_{pre}）は酸物質の濃度に比例すること見出した。これを酸物質の定量法として確立し，日本酒や焼酎の酸度（総酸濃度）測定用センサを開発した。この方法をアミノ酸の測定に応用したところ，グルタミン酸のような酸性アミノ酸は検出されたが，中性あるいは塩基性アミノ酸については検出できなかった。そこで，アミノ酸度の定量法として，DBBQ の還元前置波による酸測定法に中和逆滴定を組み合わせる方法を構想した。すなわち，過量の強酸とアミノ酸の中和反応による余剰酸を DBBQ の還元前置波測定により定量し，これをアミノ酸度へ換算する。

本研究では，アミノ酸に過量の塩酸を加えて中和反応を行い，余剰の塩酸由来の DBBQ の還元前置波とアミノ酸の濃度依存性を明らかにし，この検出様式がアミノ酸度センサとして確立可能か検討した。

２．実験

1）試料溶液の調製：　アミノ酸の標準溶液（0.8 mL）と 10 mM 塩酸（0.8 mL）を混和した液に，8 mM DBBQ（2.4 mL）のエタノール溶液と 0.25 M NaCl（0.8 mL）を加えて調製した。

2）ボルタンメトリー：　作用電極に Plastic Formed Carbon，参照電極に Ag/AgCl 電極，対極に白金線からなる 3 電極式の電解セルを用いてリニアスイープボルタンメトリーを行った。電位の走査範囲は+0.4 V～–0.4 V *vs.* Ag/AgCl，走査速度は 10 mV/sec とした。

3）電気化学検出-フローインジェクション分析（FIA-ECD）：　キャリアー溶液は 4 mM DBBQ と 50 mM NaCl を含むエタノール：水（1:1, v/v）混液，流速は 50 μL/min，フロー型電解セルの作用電極は Glassy Carbon，印加電位は 0 V *vs.* Ag/AgCl，試料注入量は 5.0 μL とした。

３．結果および考察

塩酸の存在下で DBBQ のボルタンメトリーを行ったところ，–0.3 V *vs.* Ag/AgCl に DBBQ の還元波，+0.08 V *vs.* Ag/AgCl に余剰の塩酸に由来する DBBQ の還元前置波が観察された。中性アミノ酸であるグルタミンの存在下では DBBQ の還元前置波の波高は，グルタミンの濃度依存的に減少し，ピーク電流の減少値（Δi_{pre}）は 0.1～2.0 mM の範囲において良好な直線性を示した（r = 0.997）。塩基性アミノ酸であるアルギニンおよび酸性アミノ酸であるグルタミン酸も同様に，それぞれのΔi_{pre} はアミノ酸濃度依存性を示した。また，アルギニンの検量線の傾きは，グルタミンおよびグルタミン酸に比べて約 2 倍であり，アルギニンは二酸塩基として検出されていることがわかった。アミノ酸混合溶液（7.5 mM グルタミン，1.5 mM アルギニン，1.0 mM グルタミン酸）について，本法，過塩素酸による非水滴定，ホルモール法による定量結果を対比した。本法の結果は，非水滴定と良い一致を示した。一方，ホルモール法の結果に比べ 10%程高値であった。これより本法は，アミノ酸を塩基として検出し，その当量濃度を測る方法であること，ホルムアルデヒドでアミノ基を塞いでカルボキシ基を量るホルモール法との特徴の違いが明らかとなった。

アミノ酸度の FIA-ECD を構築し，L-グルタミン顆粒中のグルタミンの定量へ応用した。フローシグナルの高さは，グルタミン濃度 0.01～0.2 mM の範囲で良好な直線性を示した（r = 0.999）。FIA-ECD と電位差滴定法を用いた非水滴定による定量結果は，それぞれ 99.4%，99.3%であり，両者はよく一致した。

以上のように，余剰酸由来の DBBQ の還元前置波測定により，アミノ酸度の定量が可能であることを明らかにし，アミノ酸度センサ開発の基本を示すことができた。

1M23

使い捨て型電極を用いるコエンザイム Q の電気化学的計測

○児玉　ひかり[1]，津川　若子[2]，早出　広司[2]（東京農工大・工・生命工[1]，東京農工大・院・工・生命工[2]）

Electrochemical measurement of CoQ using disposable electrodes

Hikari Kodama,[1] Wakako Tsugawa,[2] and Koji Sode[2] (Department of Biotechnology and Life Science, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan[1], Department of Biotechnology and Life Science, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan[2])

１．目的

コエンザイム Q は真核生物のミトコンドリアや細菌の膜に存在する抗酸化物質であり、その構造中のイソプレン側鎖は生物種によって異なっている (酵母；n=6、大腸菌；n=8、マウス；n=9、ヒト；n=10)。またコエンザイム Q には酸化型と還元型が存在し、哺乳類の生体内においてコエンザイム Q 総量に対する還元型コエンザイム Q の比率は疾病やストレスなどにより低下することから、コエンザイム Q の測定は酸化ストレス度のマーカーとして非常に有用であると報告されている [1]。現在コエンザイム Q の測定は主に電気化学的検出器と組み合わせた HPLC によって行われているが [1]、HPLC は装置が複雑で大掛かりであるという難点がある。そのため本研究では、より簡便であり大掛かりな装置を必要としない、使い捨て型電極を用いたコエンザイム Q の測定法の開発を試みたので報告する。

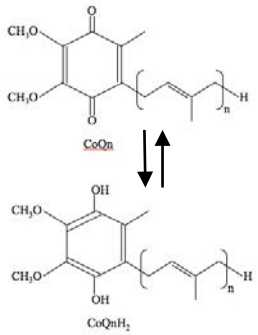
２．実験

コエンザイム Q のモデルとしてコエンザイム Q2 を用い、使い捨て型電極としてスクリーン印刷カーボン電極（参照電極 : Ag/AgCl、作用電極 : カーボン、対電極 : カーボン）を用いた。酸化型コエンザイム Q2 を、リン酸緩衝生理食塩水（PBS）に溶解し種々の濃度の酸化型コエンザイム Q2 溶液を調製した。調製したコエンザイム Q2 を電極上に滴下しサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定及びクロノアンペロメトリー (CA) 測定を行った。

３．結果および考察

スクリーン印刷カーボン電極を用いた CV 測定の結果、酸化ピークが 0 V vs. Ag/AgCl 付近、還元ピークが -0.3 V vs.Ag/AgCl 付近に見られた。このことから、中点電位 E_0 は約-0.15V vs. Ag/AgCl と算出された。またピーク電流値はコエンザイム Q2 に対して濃度依存的な増加が観察された。CV の結果をもとに、還元電位として-0.35 V vs. Ag/AgCl を印加し CA 測定を行ったところ、電位印加後スパイク状に還元電流が流れたのち、電流値が緩やかに減衰することが観測された。また、60 秒後における電流値をコエンザイム Q2 濃度に対してプロットしたところ良好な直線関係が観察された。

これらの結果から､使い捨て型電極を用いた酸化型コエンザイム Q の電気化学的定量の可能性が示された。この方法を応用することで、コエンザイム Q の簡便な計測系の開発が期待できる。



Oxidized

Reduced

Fig. The structure of Coenzyme Q

(1) J Lagendijk, JB Ubbink, WJ Vermaak, *Journal of Lipid Research*, 37:67-75. (1996)

1M24

櫛型電極を用いた電気化学的なトロンビン活性の検出法の開発

阿部 公一[1]，○山岸 恭子[2]，高林 応吉[1]，李 鎭熙[1]，成田 美穂[1]，津川 若子[1]，早出 広司[1]，池袋 一典[1]
（東京農工大学・院・工・生命工[1]、東京農工大学・工・生命工[2]）

Development of detection system of thrombin using interdigitated array electrodes

Koichi Abe[1], Yasuko Yamagishi[2], Ohki Takabayashi[1], Jinhee Lee[1], Miho Narita[1], Wakako Tsugawa[1], Koji Sode[1], and Kazunori Ikebukuro[1] (Department of Biotechnology and Life science, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture & Technology, Japan[1], Department of Biotechnology and Life science, Tokyo University of Agriculture & Technology, Japan[2])

１．目的

当研究室ではこれまでに、標的分子に対するアプタマーとトロンビン阻害アプタマーを組み合わせたバイオマーカー検出系 (AES; Aptameric Enzyme Subunit) を開発し、実際にアデノシン、IgE、インシュリンの検出に成功している[1, 2, 3]。AES では標的分子に対するアプタマーとトロンビン阻害アプタマーを連結し、標的分子の結合によってトロンビン阻害アプタマーの阻害能が変化するように設計する。標的分子が存在することで、トロンビンの活性が回復し、トロンビンの活性を測定することで、標的分子を検出できる。AES では Bound/Free 分離なしで標的分子を検出することができ、さらに様々な標的分子に対するアプタマーをトロンビンアプタマーと連結させることによってあらゆる標的分子を迅速かつ簡便に検出できると考えられる。既存の AES では、フィブリノーゲンにトロンビンを添加し、生成するフィブリンが凝固する時間を測定することでトロンビンの酵素活性を評価していた。本研究では、より高感度かつ小型可能な電気化学測定に基づく AES の構築を目指し、トロンビンの酵素活性を電気化学的に測定することを試みた。トロンビンによってレドックスサイクル可能な電気化学活性種を発生させ、シグナル増幅によるトロンビンの高感度検出が可能か検討した。

２．実験

超純水を用いて終濃度 0 ~ 100 μM に希釈した合成ペプチド Tos-Gly-Pro-Arg-*p*-aminophenol•AcOH に TBS buffer を用いて終濃度 2.0 nM に希釈したトロンビンを添加し、1 分間インキュベートした。インキュベート後の反応溶液 10 μL を 4 極の櫛型電極 (Au, くし幅・くし間隔: 30 μm) に滴下し、シングルモード及びデュアルモードでのクロノアンペロメトリー測定を行った。シングルモードでは作用極、対極、参照極の 3 極系として+ 0.3 V vs. Reference の電位を印加して応答電流値を測定した。デュアルモードでは作用極 2 極、対極、参照極の 4 極系として 2 極の作用極に+ 0.3 V (vs. Reference)、- 0.2 V (vs. Reference) をそれぞれ印加して応答電流値を測定した。

３．結果および考察

デュアルモードのクロノアンペロメトリー測定において、電位を印加して 60 秒後の応答電流値を測定し、検量線を作成した (Fig.) 。シングルモード及びデュアルモードどちらにおいても基質濃度依存的な応答電流値の上昇が観察された。従って、トロンビン活性を櫛型電極を用いて電気化学的に評価できることが示された。

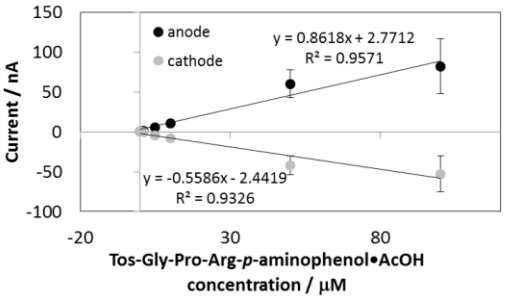


Fig. Calibration curve of Tos-Gly-Pro-Arg-*p*-aminophenol•AcOH.

(1) W. Yoshida, K. Sode, and K. Ikebukuro, *Anal. Chem.* **78**, 3296 (2006).
(2) W. Yoshida, K. Sode, and K. Ikebukuro, *Biotechnol. Lett.* **30**, 421 (2008).
(3) W. Yoshida, E. Mochizuki, M. Takase, H. Hasegawa, Y. Morita, H. Yamazaki, K. Sode, and K. Ikebukuro. *Biosens. Bioelectron.* **24**, 1116 (2009).

受 1M25

バイオ分析に向けた電気化学計測システム・デバイスの開発に関する研究

伊野浩介（東北大）

Integrated Electrochemical Device/System for Bioanalysis

Kosuke Ino (Tohoku Univ.)

１．はじめに

本研究では、バイオ分析に向けた新しい電気化学計測システム・デバイスを開発した。これらはマイクロ・ナノ化学に起因した新規計測システムである。本研究では、チップ型やプローブ型、集積化回路型デバイスを開発して、バイオ分析への応用を行った。以下に詳細の研究を述べる。

２．チップ型デバイスを用いたバイオ分析[1]

微小電極や微小ウェルを配置したチップ型デバイスを開発し、微小空間での特有の化学反応を用いることで、高感な電気化学測定を実現した。特にレドックスサイクルと呼ばれる電気化学測定法により、少ない電極で多くのセンサを組み込んだデバイスを開発し、細胞スクリーニングの応用を実現した。

３．プローブ型デバイスを用いたバイオ分析[2]

前述したようなチップ型デバイス以外にも、プローブ型デバイスの開発に成功した。このデバイスでは、微小空間内で培養した細胞の分泌タンパク質を 1 細胞レベルで検出することに成功した。また、参照極と作用極を配置したプローブ型デバイスを開発し、微小液滴内の細胞分泌物の計測に成功した。

４．集積化回路型デバイスを用いたバイオ分析[3]

多数のセンサを組み込むために、集積化回路をベースにした電気化学デバイスを開発した。このデバイスには 400 個のセンサ（センサ間隔：250 μm）が組み込まれており、リアルタイムの電気化学イメージングを実現した。このデバイスを用いて、胚性幹細胞の分化評価やリアルタイムな細胞活性評価に成功した。

５．その他

細胞などの微粒子操作が可能な誘電泳動デバイスを開発した。これにより、細胞ペアリング、細胞チップ作製を達成した[4]。また、ハイドロゲルの電解析出による組織工学への応用を提案した[5]。これらの研究は細胞機能解析への展開が期待できるため、バイオ分析における有用なシステムになりえると考えられる。

６．おわりに

開発した測定システムは、バイオサンプルの網羅的な測定やスクリーニングが可能であり、医療分野から食品、環境測定の分野まで幅広い応用が期待できる。これらはバイオ分析における新しい電気化学アプローチであり、今後の電気化学バイオ分析への貢献が期待できる。

謝辞

本研究は東北大学末永智一教授主宰の研究室で行われました。末永教授をはじめ、共同研究者の皆様に深く感謝申し上げます。また、共同研究者として名前を連ねてくれた学生の皆様に深く感謝申し上げます。

参考文献

(1) (a) *Anal. Chem.* **86**, 4016 (2014); (b) *Lab Chip* **14**, 787 (2014); (c) *Electrochemistry*. **81**, 682 (2013); (d) *Anal. Chem.* **84**, 7593 (2012); (e) *Lab Chip* **12**, 4328 (2012); (f) *Chem. Commun.* **48**, 8505 (2012); (g) *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6648 (2012); (h) *Lab Chip* **11**, 385 (2011); (i) *Sens. Actuator B-Chem.* **160**, 923 (2011)
(2) (a) *Anal. Chem.* **85**, 9647 (2013); (b) *Anal. Chem.* **85**, 3832 (2013); (c) .*Biotechnol. Bioeng.* **109**, 2163 (2012)
(3) (a) *J. Electroanal. Chem.* Accepted (10.1016/j.jelechem.2015.01.020); (b) *Anal. Methods*. **6**, 6337 (2014); (c) *Biosens. Bioelectron.* **48**, 12 (2013)
(4) (a) *Lab Chip* **13**, 3650 (2013); (b) *Biotechnol. Bioeng.* **104**, 709 (2009)
(5) (a) *Lab Chip* **13**, 3128 (2013); (b) *J. Biosci. Bioeng.* **115**, 459 (2013)

1M27

グルコースデヒドロゲナーゼ吸着カーボンフェルト電極上への高分子累積膜形成

○矢吹聡一，平田芳樹（産業技術総合研究所）

Polymer Accumulation on a Glucose Dehydrogenase-Adsorbed Carbon Felt Electrode

Soichi Yabuki and Yoshiki Hirata (Nat'l Inst. of Adv. Indust. Sci. & Technol. (AIST))

１．目的

酵素等生体分子を簡便に吸着固定化する方法として，カーボンフェルト（CF）の利用が有効な手段として提案されている. CF は炭素繊維の不織布構造からなっており, 電気伝導性を有し, 表面積が大きい特色から，酵素やメディエーターの吸着固定化がたやすく起こりやすく，酵素電極を簡便に作製可能である．この性質を利用して我々は，グルコースオキシダーゼやグルコースデヒドロゲナーゼ（GlDH）とメディエーターとしてフェロセンを吸着固定化し，ブドウ糖に応答する電極を作製できることを明らかにしている.

この酵素吸着固定 CF は，同時に種々の電気化学活性種と反応することは明らかで，これに由来する妨害電流を抑制させる必要がある．これまで我々は，電極上にポリイオン複合体（ポリアニオンとポリカチオンの混合物からなる高分子膜）を形成すると，物質の透過が抑制されることを明らかにした．本報告では，吸着電極上へポリアニオンとポリカチオンの累積薄層を形成し，電気化学活性種の妨害電流抑制を試みた.

２．実験

酵素メディエーター吸着 CF の作製　CF（日本カーボン製 GF-20;厚さ 2 mm）をアセトン，蒸留水で洗浄し，乾燥させた後，10 × 5 mm に切断した．それをフェロセン溶液（1 mM　溶媒アセトン）に 1 時間浸漬し，蒸留水で 10 分間浸漬洗浄後，GlDH（900 U/mg）溶液（10 mg/ml）に 1 時間浸漬，洗浄して，実験に供した.

酵素吸着 CF 上への高分子累積膜形成　上記の方法で作製した酵素吸着 CF を，ポリスチレンスルホン酸溶液（モノマー単位で 10 mM），蒸留水，ポリ-L-リジン溶液（モノマー単位で 10 mM），蒸留水の順に 5 分ずつ浸漬する方法で累積膜を形成した．この累積膜形成を 4 回繰り返した後，乾燥させた.

酵素吸着 CF 上へのナフィオン膜形成　上記の酵素，メディエーター吸着 CF を，ナフィオン溶液（アルドリッチ社製ナフィオン液（5 wt.%）を 5 倍希釈したもの）中に 5 分間浸漬し，乾燥させた後使用した.

３．結果および考察

ブドウ糖に対する電流応答測定は，基板に+0.3 V vs. Ag/AgCl の電位を印加して計測した．その結果，Fig. 1（○）に示すような校正曲線が得られた．すなわち，20 μM まで応答がブドウ糖濃度と比例することが分かった．この酵素吸着 CF 上に高分子累積膜，あるいはナフィオン膜を形成し，ブドウ糖に対する電流応答を計測した．高分子累積膜（Fig. 1（■））, ナフィオン膜（Fig. 1（▲））を形成した際の校正曲線を示す．両者ともに，電流は被覆前の 2/3 程度に減少しているが，その形状は大きな変化はなかった.

これらの電極を用いて，アスコルビン酸とアセトアミノフェンの酸化電流を測定した. 結果を Table 1 に示す. アスコルビン酸は，累積膜（LBL），ナフィオン膜ともに裸の時の 1/9 程度に抑制されたが，アセトアミノフェンについては，累積膜では 1/8，ナフィオン膜では 33 %の大きさであった．これは，累積膜の場合, 電気化学妨害物質が電極表面に近づくのを抑制しているのに対し，ナフィオン膜では，陰イオンは透過抑制するが, アセトアミノフェンの透過はあまり抑制されないためであると結論づけた．以上より，高分子累積薄膜を形成することで, 電気化学妨害物質の電流抑制に効果があることが明らかになった.

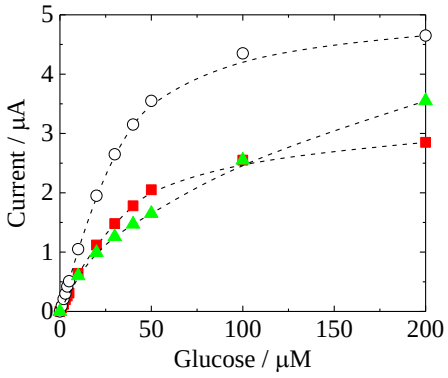


Fig. 1 Calibration curves of glucose on the three electrodes.

Table 1 Oxidation current by ascorbate and acetaminophen.

	Current (μA)		
	Bare	LBL	Nafion
10 μM Ascorbate	9.6	1.2	0.9
100 μM Acetaminophen	0.8	0.1	0.27

1M28

アスペルギルス属糸状菌新規 FAD グルコース脱水素酵素遺伝子の探索

佐々木典子、小澤一道、木下菜央、岩佐尚徳、平塚淳典、横山憲二（産総研ナノシステム）

Characterization of novel FAD-dependent glucose dehydrogenase derived from *Aspergillus* species.

Noriko Sasaki, Kazumichi Ozawa, Nao Kinoshita, Hisanori Iwasa, Atsunori Hiratsuka, Kenji Yokoyama (NRI, AIST)

１．目的

フラビンアデニンジヌクレオチド依存型グルコース脱水素酵素（FADGDH, EC 1.1.99.10）は、FAD を補欠分子族として D-グルコースから D-グルコノ-1,5-ラクトンへの酸化反応を触媒する酵素であり、おもに *Aspergillus oryzae* や *Aspergillus terreus* 等の常温性糸状菌から発見されている．本酵素は溶存酸素を電子受容体とせず、更に基質特異性に優れていることから、電気化学的手法を用いた血糖自己測定機器で、近年最も用いられている酵素である．本研究では、従来酵素よりも機能的に優れた酵素を得ることを目的として、*Aspergillus* 属糸状菌をスクリーニング対象種とし、網羅的に FADGDH 遺伝子のスクリーニングとクローニングを行なった．

２．実験

（独）製品評価技術基盤機構バイオテクノロジーセンター（NBRC）から、81 種の *Aspergillus* 属糸状菌を購入し、スクリーニング対象種とした．既報の FADGDH の一次構造に基づいて設計した縮重プライマーを用いてゲノム DNA を鋳型とする縮重 PCR を行い、複数の株に対して既報の FADGDH 遺伝子と高い相同性を有する遺伝子断片の増幅を確認した．この遺伝子断片をプローブとして FADGDH 全領域を包括するゲノム DNA をクローニングした．クローニングした FADGDH 遺伝子がコードするタンパク質を大腸菌、酵母 *Pichia pastoris* で発現、精製し、その特性を調べた．

３．結果および考察

ゲノム DNA を鋳型とする縮重 PCR の結果、複数の PCR 断片から FADGDH と推測されるゲノム配列を得た．その中で既知の FADGDH と 90%以下の相同性を示す新規の配列が 35 種得られた．それぞれに対し、遺伝子のクローニングを試み、7 種について全長を得ることに成功した．Table 1 にアミノ酸配列の相同性を示す．大腸菌と酵母で組換えタンパク質の発現を試みたが、大腸菌ではそのほとんどで発現させることができず、酵母で発現、精製することができた．得られたタンパク質について FADGDH としての特性を調べたところ、酵母で作製した *Aspergillus oryzae* 由来 FADGDH[1] と比較して、同程度の高い比活性を示す酵素が 2 種（*Aspergillus terreus var. aureus*、*Aspergillus phoenics* 由来）得られた．一方、*Aspergillus bisporus* 由来 FADGDH は、当研究室において好熱性糸状菌 *Talaromyces emersonii*[2]、*Thermascus crustaceus* から得た FADGDH[2,3] を超える極めて高い耐熱性を示した（Fig. 1）．SDS PAGE の結果、同酵素の分子量が他に比較して特に大きくはなく、大量に糖鎖付加することによる耐熱性付与ではないと推測される．さらに同酵素は血糖値センサー用途としての基質特異性に優れていることが分かった．

Table 1. Amino Acid Homology of each FADGDH

	Asp. bisporus	*Asp. brunneo-uniseriatus*	*Asp. carneus*	*Asp. malignus*	*Asp. phoenics*	*Asp. terreus var. aureus*	*Asp.ustus*	*Asp.oryzae*	*Ta. emersonii*	*Th. crustaceus*
Asp.bisporus		-	-	-	-	-	-	-	-	-
Asp.brunneo-uniseriatus	56		-	-	-	-	-	-	-	-
Asp.carneus	55	74		-	-	-	-	-	-	-
Asp.malignus	55	80	80		-	-	-	-	-	-
Asp.phoenics	62	54	55	53		-	-	-	-	-
Asp.terreus var. aureus	64	54	55	56	66		-	-	-	-
Asp.ustus	60	54	54	56	63	62		-	-	-
Asp.oryzae	58	54	55	54	64	63	68		-	-
Ta.emersonii	62	57	60	60	64	63	64	63		-
Th.crustaceus	55	70	69	75	55	57	55	56	62	

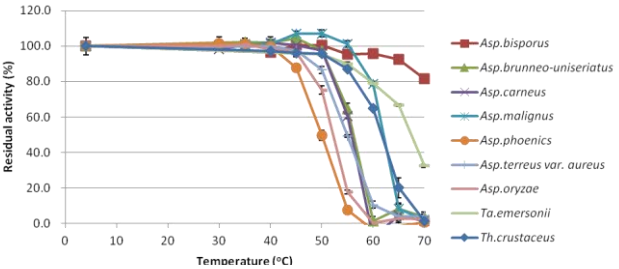


Fig.1.　Thermal stability of yeast-expressed FADGDH
各 FADGDH を各温度で 15 分間処理し、4℃で処理したものの活性を 100%として残活性率を測定した。

参考文献

(1)特許第 4179384 号
(2) PCT/JP2013/074199
(3) 電気化学会第 81 回大会 3N26(2014)

1M29

NAD 依存性及び FAD 依存性酵素をレドックスポリマーで固定したマルチ酵素電極の作製

○作田陸[1]，武田康太[1]，五十嵐圭日子[2]，鮫島正浩[2]，中村暢文[1]，大野弘幸[1]
（東京農工大院工[1]，東大院農[2]）

A Multi-enzyme electrode composed of NAD- and FAD-dependent enzymes entrapped by a redox polymer

Riku Sakuta,[1] Kouta Takeda,[1] and Kiyohiko Igarashi[2], Samejima Masahiro[2], Nobuhumi Nakamura[1], Hiroyuki Ohno[1]
(Tokyo Univ. of Agri. and Technol.,[1] The Univ. of Tokyo[2])

１．目的

複数の燃料の同時酸化や燃料の多段階酸化を行うバイオ燃料電池を構築するために、酵素をいくつか組み合わせてアノード触媒とするマルチ酵素電極の研究が進められている。マルチ酵素アノード上の各酵素反応から電気エネルギーを得るためには、それぞれの酵素から電極への電子移動を効率的に行う必要がある。酵素のペプチド鎖は絶縁体として働き、電子移動を阻害する場合が多いものの、電子移動を媒介するメディエーターを用いることで、酵素の反応中心から電極への電子移動が可能となる。酵素をレドックスポリマーによって電極上に包括固定し、その酸化還元部位を複数の酵素のメディエーターとして用いることができれば、マルチ酵素電極をアノードとするバイオ燃料電池の構造をより単純にすることができる。

我々はこれまでに高分子 Ru 錯体(PAHA-Ru)を合成し、その配位子のフェナントロリンキノン(PQ)が NADH の電極酸化を触媒可能であることを報告している[1]。一般的にキノン類は FAD 依存性酵素の電子受容体として用いられており、PAHA-Ru もそのメディエーターとして期待できる。そこで PAHA-Ru によって NAD 依存性アルコール脱水素酵素(NAD-ADH)と FAD 依存性グルコース脱水素酵素(FAD-GDH)を包括固定した電極を作製し、PQ を単一のメディエーターとして NAD 依存性及び FAD 依存性酵素の電気化学的触媒反応が進行するマルチ酵素電極の作製を試みた。

２．実験

FAD-GDH と PAHA-Ru、poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA)を含む溶液をグラッシーカーボン(GC)電極へ滴下、風乾することで FAD-GDH 電極を作製した。同様に FAD-GDH と NAD-ADH、PAHA-Ru、PDDA を混合し、GC 電極上へ滴下、風乾することで FAD-GDH/NAD-ADH 電極を作製した。FAD-GDH のサイクリックボルタンメトリー(CV)測定はグルコース溶液中で行った。FAD-GDH/NAD-ADH 電極の CV 測定は NAD^+を含むグルコース、エタノール、またはそれらの混合溶液中で行った。CV 測定では対極に白金線、参照極に Ag/AgCl (3M NaCl)電極を用い、掃引速度は 10 mV/s とした。

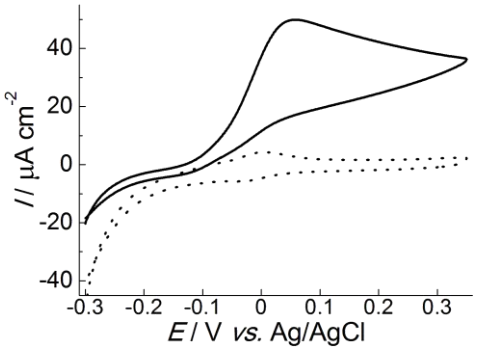


Fig. 1 Cyclic voltammograms of the FAD-GDH electrode in 100 mM phosphate buffer (dotted line) and with 100 mM glucose (solid line).

３．結果および考察

FAD-GDH 電極の CV 測定をグルコース溶液中で行ったところ、PAHA-Ru の酸化還元ピーク付近から触媒電流の立ち上がりを観測することができた (Fig. 1)。PAHA-Ru が FAD-GDH の電子メディエーターとなることがわかったので、FAD-GDH/NAD-ADH 電極を作製し、エタノールとグルコースをそれぞれ含む溶液中で CV 測定を行った。0.35 V における触媒電流密度はエタノール存在下では 10.4 ± 2.1 μA cm^{-2}、グルコース存在下では 23.1 ± 5.7 μA cm^{-2} となった。エタノールとグルコースの混合溶液中で測定したところ、39 ± 9.0 μA cm^{-2} の触媒電流を観測した(Fig. 2)。2 種類の基質を共に含む溶液中で得られた触媒電流密度は個別の基質溶液中でそれぞれ得られた値よりも大きく、混合溶液中のマルチ酵素電極でそれぞれの酵素電極反応が進行することが示された。

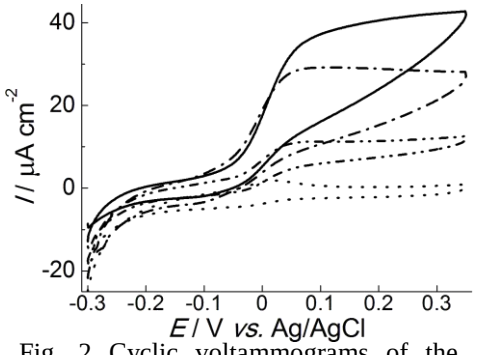


Fig. 2 Cyclic voltammograms of the FAD-GDH/NAD-ADH electrode in 10 mM NAD^+ / 100 mM phosphate buffer (dotted line), with 100 mM ethanol (two-dot chain line), 100 mM glucose (chain line), and 100 mM glucose and 100 mM ethanol (solid line).

(1) Y. Motoyama, N. Nakamura, and H. Ohno, *Electroanalysis*, **20**, 923 (2008).

1M30

単アミノ酸置換によるグルコース酸化酵素の酸素を電子受容体とする活性の抑制

○前田　千尋[1]，洞口　陽平[1]，斉藤　匠子[1]，森　一茂[2]，小島　勝博[2]，Stefano FERRI[1]，早出　広司[1,2]
（東京農工大学・院・工・生命工[1]，(有)アルティザイム・インターナショナル[2]）

Controlling oxidase activity of glucose oxidase by single amino acid substitution

Chihiro Maeda[1], Yohei Horaguchi[1], Shoko Saito[1], Kazushige Mori[2], Katsuhiro Kojima[2], Stefano Ferri[1] and Koji Sode[1,2]
(Department of Biotechnology and Life Science, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan[1], Ultizyme International Ltd., Japan[2])

１．目的

グルコース酸化酵素(Glucose oxidase: GOx)は、血糖自己測定器に用いられている代表的な酵素である。GOx を利用した血糖自己測定器において、人工電子受容体を用いた電気化学的手法が主流である。しかし GOx は、本来酸素を電子受容体とするため、グルコースの電気化学的測定において酸素と人工電子受容体とが競合し、測定値が血中の溶存酸素の影響を受けるという課題を有する。これまでに当研究グループでは、酸化酵素に対し変異導入を行うことで、酸化酵素の脱水素酵素化を試みてきた[1-5]。既に GOx においてもコレステロール酸化酵素(Cholesterol oxidase; ChOx)の酸素との結合部位を右図に参考に示すような酸素との相互作用を示す領域について変異を導入することで、GOx の脱水素酵素化を進めてきた[4,5]。本研究では GOx に対して、これまで詳細な検討を行っていなかった残基に対しても単アミノ酸置換を導入することで、GOx の酸素を電子受容体とする酵素活性の抑制を試みた。

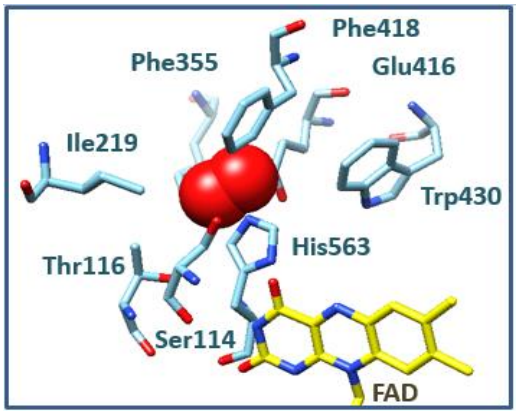


Fig. Predicted oxygen-binding site of GOx

２．実験

現在報告されている GOx の結晶構造中(1gpe; *P.amagasakiense* GOx,1cf3; *A.niger* GOx)には酸素分子が含まれていないため、GOx と同様にグルコース・メタノール・コリン酸化還元酵素スーパーファミリーに属する ChOx の結晶構造(1mxt)と GOx との結晶構造を重ね合わせることで、GOx における酸素分子の位置を予測し、周辺の残基に変異を導入した(Fig.)。野生型 GOx 及び構築した変異型 GOx は、大腸菌を宿主とし組み換え生産した。生産された組み換え GOx はいずれも不溶性の封入体(Inclusion body: IB)を形成したので、IB をリフォールディングすることで活性を有する水溶性 GOx 酵素試料を調製した。このようにして調製した GOx は酸素及び人工電子受容体をそれぞれ電子受容体として用いた際の酵素活性を測定した。

３．結果および考察

これまでに当研究室において、図中において酸素と相互作用すると予測された残基について変異を導入することで、酸素を電子受容体とした酵素活性(酸化酵素活性 oxidase activity; Ox)と人工電子受容体を電子受容体とした酵素活性(脱水素酵素活性 dehydrogenase activity; Dh)の割合(Dh/Ox(%))が、野生型 GOx と比較して大幅に上昇した変異型 GOx が見出されている[4,5]。本研究において、これまでに詳細な評価を行っていなかった残基を対象として新たに変異酵素を構築して、評価したところ、脱水素酵素活性を保持したまま、酸化酵素活性が大幅に抑制された変異体が獲得できた。本変異導入の結果に関し、詳細に報告する。

(1) S.Kim, E.Nibe, S.Ferri, W.Tsugawa, K.Sode, *Biotechnol. Lett*. **32**, 1123-1129 (2010).
(2) S.Kim, E.Nibe, W.Tsugawa, K.Kojima, S.Ferri, K.Sode, *Biotechnol. Lett.* **34**, 491-497 (2012).
(3) K.Kojima, T.Kobayashi, W.Tsugawa, S.Ferri K.Sode, *J. Mol. Catal. B Enzym.* **88**, 41-46 (2013).
(4) Y.Horaguchi, S.Saito, K.Kojima, W.Tsugawa, S.Ferri, K.Sode, *Int. J. Mol. Sci.* **13**, 14149-14157 (2012).
(5) Y.Horaguchi, S.Saito, K.Kojima, W.Tsugawa, S.Ferri, K.Sode, *Electrochimica. Acta* **126**, 158-161 (2013).

1M31

プリンタブル電極一体型毛管チップを用いた POCT バイオセンサーの開発

○井上裕毅[1]，荒木晃子[1]，斎藤真人[1]，民谷栄一[1]（阪大[1]）

Development of capillary force based chip integrated with printable electrode

Yuki Inoue,[1] Akiko Araki,[1] Masato Saito, [1] and Eiichi Tamiya[1] (Osaka Univ.,[1])

１．目的

Point-of-care therapy has collected much attention recently for its ability to provide health related services at the personal level. This includes measuring bacteria, infectants, and toxic chemicals in surrounding environments such as air, food, and water. Many methods of detections have been studied for such purposes. Particularly, pesticide detection is important for keeping the safety of the people living near the diffusion sites. It may be contained in soil, water source, and food. Studies in electrochemical biosensors long sought for fast, inexpensive, and maneuverable solution. Downsizing instrument may be one approach to the solution, and another is sample handling procedure from sample preparation to electrode surface. This study integrated the screen printed electrode into a small device adopting capillary force phenomena to drive liquid towards the electrode surface.

２．実験

Device integrated with screen printed electrode (SPE) was fabricated. The fabrication involved cutting of adhesive tape covered acrylic board with laser printer. Device consists of four layers, where the top layer was the cover with holes for inlet and outlet, second was the channel and liquid reservoir, third was the electrode spacer, and fourth was the base as shown in figure 1. The device was pretreated prior to assembly with 0.01% (w/v) polyethylene glycol for 60 min and dried at room temperature.

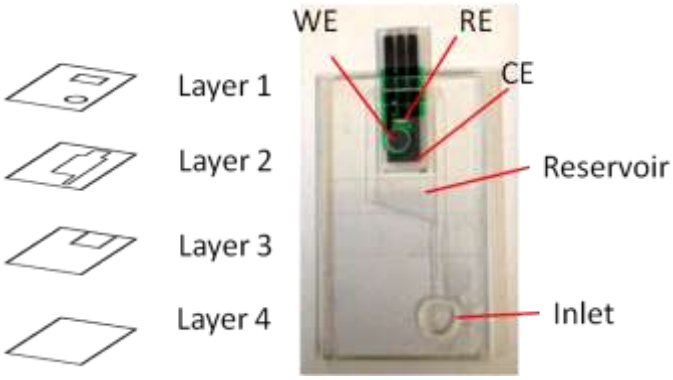


Figure 1: Diagram of four layers of acrylic pieces and assembled device integrated with screen printed electrode.

The fabricated device was assessed for capillary force using new coccine solution. The thickness of the second layer was varied between 0.2 to 0.5 mm, and effect of channel thickness was characterized using ferri-ferro cyanide. The device was then tested for use in enzyme based electrochemical measurement.

For electrochemical measurement, acetylcholinesterase (AChE) activity was measured. Sample solution contained 5 U AChE and 10 mM acetylthiocholinesterase was added as substrate. The reaction was compared between 5 min incubation inside the integrated device and bare electrode. The electrochemical method used was differential pulse voltammetry (DPV).

３．結果および考察

Screen printed electrode integrated device with capillary force was successfully fabricated. Thickness of the channel affected the DP voltammogram. Thickness of 0.2 mm interfered with the DP voltammogram making the peak current broad in shape. Thickness of 0.3 and 0.5 mm showed much less distort in the voltammogram. Integrated device with second layer thickness of 0.5 mm was used for AChE activity measurement. The peak DPV current of bare electrode was higher by 9% than integrated device. Current-incubation time response graph was constructed. The integrated device can be used to measure enzyme reaction incubated within the liquid reservoir. This study demonstrated positive results for improving handling procedures of electrochemical measurements.

1M32

スクリーン印刷電極を用いる糖化アルブミン計測用酵素センサの開発

○畑田実香[1]，津川若子[2]，早出広司[2]（東京農工大・工・生命工[1]，東京農工大・院・工・生命工[2]）

Development of enzyme sensor for glycated albumin measurement using screen-printed electrode

Mika Hatada,[1] Wakako Tsugawa,[2] and Koji Sode[2]
(Department of Biotechnology and Life Science, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan[1], Department of Biotechnology and Life Science, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan[2])

１．目的

糖化ヘモグロビン(HbA1c)や糖化アルブミン(GA)などの糖化タンパク質は糖尿病患者における血糖コントロール指標として用いられている。GA は、HbA1c と比較してより直近の血糖コントロール状態を反映し、治療による血糖変動を反映しやすいため治療効果の確認に向いていると報告されている。現在 GA 測定は、中央検査室等に設置されるような大型の自動分析機器を用いて行われており、このような機器を対象とした液状酵素試薬が市販されている。しかしながら、診療所等で患者の近くで測定し結果をすぐに診療に反映することのできる測定、いわゆるポイント・オブ・ケア・テスティング(Point of care testing ; POCT)の観点から、より簡便かつ迅速な GA の測定法が必要とされている。そこで本研究では、糖化アミノ酸を基質とするフルクトシルアミノ酸酸化酵素(fructosyl amino acid oxidase ; FAOx)を用いた、スクリーン印刷電極による簡便な GA 計測用センサの開発を目的とした。

２．実験

本研究における GA 計測は以下の原理に基づいている。まず血中に含まれる GA をプロテアーゼにより消化し、フルクトシルリジン(ε-FK)を遊離させる。遊離したε-FK を FAOx により酸化し、その酵素反応の電子受容体として人工電子受容体（メディエーター）を用いる。酵素反応により酸化型メディエーターが還元され、生成した還元型メディエーターを、電極に定電位を印加することにより再酸化する際に得られる応答電流値より測定する。遊離のε-FK 濃度依存的に生成する還元型メディエーターは増加し、応答電流値が大きくなるためε-FK の定量が可能となる。

本研究ではε-FK の合成基質としてベンジルオキシカルボニル-フルクトシルリジン(Z-FK)を用いた。まず FAOx、各種メディエーター、Z-FK の混合溶液をスクリーン印刷カーボン電極を用いてクロノアンペロメトリー法により測定し、FAOx 及びメディエーター濃度の最適化を行った。最適化した条件を用い、濃度既知の GA のプロテアーゼ消化物サンプルに含まれるε-FK の測定を行った。また、FAOx 及びメディエーターを電極上に乾燥させたドライセンサチップを作製し、同様に Z-FK 及び GA のプロテアーゼ消化物中のε-FK の測定を行った。さらにドライセンサチップに関して、各温度条件下(25℃、37℃、50℃)において長期間保存した際のセンサの安定性についても評価した。

３．結果および考察

FAOx、メディエーター、種々の濃度の Z-FK を混合した溶液を測定した結果、Z-FK 濃度依存的な応答電流値が得られ、Z-FK 濃度と応答電流値間に直線関係が観察された。このことから本測定系を用いてε-FK が計測できると考えられた。そこで濃度既知の GA のプロテアーゼ消化物サンプル、FAOx およびメディエーターが混合された溶液を同様に測定したところ GA 濃度に応じた応答電流値が得られ、GA のプロテアーゼ消化産物を定量できることが示された。より実用に近い計測系としてドライセンサを用い、Z-FK を計測した場合においても Z-FK 濃度と応答電流値間の直線性が得られ、また GA のプロテアーゼ消化物についても GA 濃度に応じた応答電流値が得られた。さらにドライチップを各温度条件下(25℃、37℃、50℃)にて保存し、一定期間ごとに Z-FK の測定を行い、得られた応答電流値を比較した。その結果、全ての温度条件において２ヶ月間保存した後にも、作製した直後の 90%以上の応答電流値が得られ、保存安定性にも優れているセンサであることが示された。

以上の結果より、本手法は GA の簡便かつ迅速な測定に応用可能であると考えられる。

M　会　場

第　2　日

2M01-受2M11

2M01

種々の水系バインダーを用いたガス拡散型バイオカソードの電気化学特性の向上

○安枝 賢吾，山際 清史，池田 優太郎，半田 裕，駒場 慎一（東京理科大 理）

Improved Electrochemical Performance of Gas-Diffusion Biocathodes with Various Water-Soluble Binders

Kengo Yasueda, Kiyofumi Yamagiwa, Yutaro Ikeda, Yutaka Handa, and Shinichi Komaba (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

酵素型バイオ燃料電池(BFC)は，酵素の酸化還元反応を利用し，燃料(糖類やアルコール)と酸素から発電を行うデバイスであり，その温和な作動条件や，酵素の基質特異性によりセパレータが不要といった利点から，将来的にはポータブルデバイスや体内埋め込み型の小型医療機器の電源としての利用が期待されている．当研究室ではカソードにおいて酸素を還元，アノードでグルコースなどの糖類を酸化することによって発電する BFC を作製し，一連の研究を行ってきた[1]．なかでもバイオカソードでは空気中の酸素を効率よく用いることが可能なガス拡散型電極の作製により特性向上を見出している．ガス拡散型電極においてさらなる向上を図るためには，電極上で形成される空気(酸素)／電極／電解液の三相界面の最適化が重要である．従来まで，電極作製時に電極材料を非水溶媒に分散させる非水系バインダーが適用されてきたが，我々のグループは，電極材料を水中に分散させる水系バインダーであるスチレンブタジエンラバー(SBR)ラテックスとカルボキシメチルセルロース(CMC)の混合バインダーを新たに適用することで，電気化学特性が向上することを報告している[2]．しかし，他の水系バインダーとの比較はされていなかった．本研究では種々の水系バインダーを用いてバイオカソードを作製し，電気化学特性の違いとその原因について調査した．

２．実験

電極材料としてケッチェンブラック(KB)，電子伝達を媒介するメディエータとして 2,2'-アジノビス(3-エチルベンゾチアゾリン-6-スルホン酸)ジアンモニウム塩(ABTS)を用いた．各種水系バインダーとして，CMC，ポリグルタミン酸ナトリウム(PGluNa)，ポリアクリル酸ナトリウム(PAANa)，アルギン酸ナトリウム(AlgNa)を，SBR ラテックスと混合して用いた．これらの電極材料を水中に分散させたスラリーを調製した後，オゾンによる親水化処理を施したカーボンペーパー(CP)に塗布し，乾燥後に酵素(ビリルビンオキシターゼ)水溶液を滴下することでガス拡散型バイオカソードを作製した．電気化学測定は作用極にガス拡散型バイオカソード，参照極に Ag/AgCl 電極，対極に Pt 線を用い，リン酸緩衝液(PBS，1.5 M，pH 5.0)中において室温(25±2° C)，窒素又は酸素雰囲気下で行った．

３．結果および考察

CP に親水化処理を施すことで，水を含むスラリーの濡れ性及び電極材料の分散性が改善され，電極の機械的強度が大幅に向上した．また，SBR を用いることで CP に対する電極材料の定着性が改善された．Fig. 1 には各種水系バインダーを用いた電極の酸素雰囲気下におけるサイクリックボルタモグラムを示す．PGluNa を用いた電極において最も大きい酸素還元電流密度 (−30 mA cm^{-2})を示した．バインダーによって電気化学特性が異なる理由の一つにその粘性の違いが挙げられる．例えば粘性の大きい PAANa によるスラリーは，電極作製時に CP 内部への浸入が制限され，電気化学的に活性な表面積が小さくなると推測される．一方，PGluNa によるスラリーは適度な粘性を有し，CP 内部まで電極材料を修飾できるため，酵素の電子移動がより高効率になったと考えられる．当日は電極表面の詳細なキャラクタリゼーションや，酵素反応の速度論的な考察を踏まえて議論する．

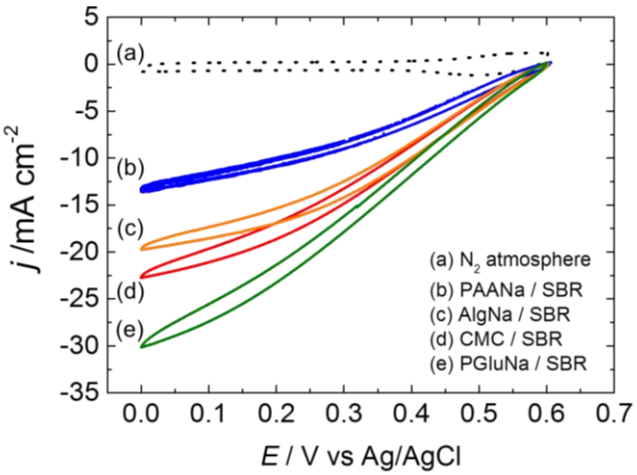


Fig. 1. Cyclic voltammograms of the gas diffusion biocathodes with different water-soluble binders in PBS (1.5 M, pH 5.0) under (a) N_2 and (b-e) O_2 flow.

(1) S. Komaba et al., Electrochemistry, **78**, 8 (2008).
(2) 池田ら，2013 年 電気化学秋季大会 (2013).

2M02

人工細胞膜システムを用いた DNA/RNA 論理演算回路の構築

○大原正行[1]，瀧ノ上正浩[2]，川野竜司[1]（農工大[1]，東工大[2]）

Construction of a DNA/RNA Logic Gate using a Biological Nanopore in a Droplet System

Masayuki Ohara,[1] Masahiro Takinoue,[2] and Ryuji Kawano[1] (Tokyo Univ. of Agr. and Tech.,[1] Tokyo Inst. of Tech.[2])

１．目的

近年、DNA の熱力学的性質や DNA 合成、RNA 転写反応等を利用した DNA コンピューティングが注目されている[1]．このコンピュータの実現にあたり、演算処理を行うロジックゲートの研究が行われているが、これまでの研究では一般的に、蛍光観測により演算結果の検出を行っている．蛍光観測による検出は、蛍光ラベルや PCR による DNA の増幅が必要なため検出までに時間がかかる．そこで我々は DNA とナノポアを用い、電気計測による論理演算回路の構築を試みている[2]．チャネル膜タンパク質であるナノポアは、液滴接触法[3]により形成した脂質二分子膜中に再構成することができる．DNA とナノポアを用いた演算では多段階の計算を行う場合、出力された DNA の濃度が低下してしまう問題があった．今回我々は DNA と RNA 合成酵素を用い低濃度の DNA を入力とし、酵素反応により、出力となる RNA を検出可能な濃度まで増幅できるシステムの構築を目的とする．さらに、このシステムを用い AND ゲートの構築を試みた．

Input A	Input B	Output
0	0	0
0	1	0
1	0	0
1	1	1

Table 1. A truth table in an AND gate.

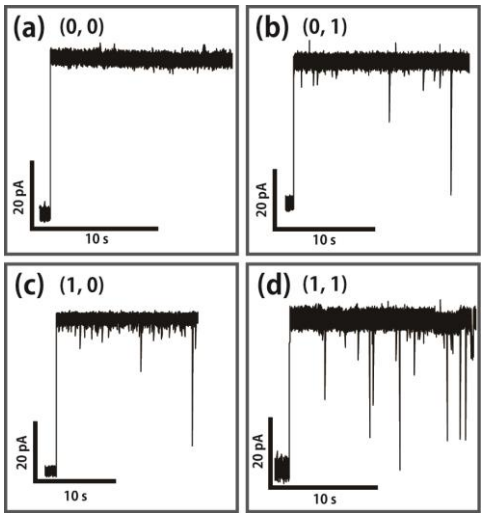


Fig. 1. The result of current recording. The current blocking signals of (1, 1) from the RNA translocation are clearly observed.

２．実験

液滴接触法は脂質二分子膜を形成する最も簡便な方法であり、本研究ではこの人工膜中に直径約 1.4 nm のナノポアをもつα-hemolysin を再構成した．脂質膜を界面に持つ二つの液滴中に Ag/AgCl 電極を配置することで、ポアを流れるイオン電流を計測することができる．液滴内に 1 本鎖の DNA や RNA が含まれていると、電位勾配に従ってこのポアを通過する．この時通過する分子がイオンの流れを阻害し、1 分子の阻害電流として観測される．本研究では各入力 DNA が Input 液滴に存在する時を入力 1、存在しない時を入力 0 とし、ナノポアを分子が通過し Output 液滴に移動すると出力 1、通過をしないと出力 0 とした．AND ゲートの真理値表を Table 1 に示す．二つの入力 DNA が同時に存在する時のみ DNA が任意の配列構造を取り RNA 合成酵素が DNA を認識し、酵素反応によりブロッキング電流が検出可能な濃度まで RNA を合成・増幅させる．これらの条件を満たすよう DNA を設計し RNA 合成酵素と組み合わせた．

３．結果および考察

Table 1 に示される 4 種類の入力についてイオン電流を計測した結果を Fig. 1 に示す．はじめにナノポアの再構成によるチャネルオープン電流が観測され、入力 DNA が同時に存在する(1, 1)の場合（Fig. 1d)、スパイク状の電流阻害が見られた．これは液滴内で合成された RNA がポアを通過することによるイオン電流の阻害である．RNA が単位時間あたりにナノポアを通過する頻度を用い、出力 0 と 1 の閾値を設定することで、適切な出力を得ることができた。本結果からこのシステムによる AND ゲートが実現したと考えられる．

(1) M. Takinoue, D. Kiga, K. Shohda, A. Suyama, *Phys. Rev. E*, vol.**78**, 041921 (2008).
(2) H. Yasuga, R. Kawano, M. Takinoue, Y. Tsuji, T. Osaki, K. Kamiya, N. Miki, S. Takeuch, *Proceedings of IEEE Transducers* 1221-1222 (2013).
(3) R. Kawano, Y. Tsuji, K. Sato, T. Osaki, K. Kamiya, M. Hirano, T. Ide, N. Miki, S. Takeuchi, *Scientific Reports*, **3**, 1995 (2013)

2M03

タンパク質の選択的一分子検出に適した生体ナノポアの探索

○渡辺寛和，川野竜司（東農工大）

The Exploration of Biological Nonopores for Selective Single Molecule Detection

Hirokazu Watanabe, Ryuji Kawano (TUAT)

１．目的

細胞膜にある膜タンパク質の一部は細胞膜にナノポアと呼ばれるナノメートルスケールの微小孔を形成し、匂い分子の受容や薬剤の取り込み排出を行う．ナノポアを形成する膜タンパク質を人工膜中に再構成させ、膜の両側に電圧をかけると電位勾配に従ってポアを通過するイオンを電流として検出できる．さらに、ナノポアと同程度の大きさの分子がポアを通過すると、イオンの通過が阻害されて電流が減少するため、通過した分子の大きさや通過速度を電流の変化として検出できる．この技術はナノポアセンシングと呼ばれ、一分子検出の分野での応用が期待されている．しかし、ナノポアはサイズや表面電荷によって選択的に分子を通過させる性質があり、検出したい標的分子に応じて適切なナノポアを選択しなければならない．現在、センシングに利用されているナノポアは､黄色ブドウ球菌由来の α-ヘモリシンによる直径 1.4 nm のナノポアを含む数種類のナノポアのみである [1]．そのため検出できる分子の種類も、ナノポアのサイズや電気的性質によって制限されるという問題があり、より網羅的なセンシングを行うためにはより多種類のナノポアが必要である．本研究では、網羅的なタンパク質の一分子検出に向けて、ポアを形成する抗菌性ペプチド及びチャネル膜タンパク質を利用し、ナノポアのバリエーションを拡充することを目的とした．

２．実験

Fig. 1 に示すように二つのチャンバーに KCl を含むバッファーと脂質溶液を加えた．両チャンバーでそれぞれ形成された脂質一分子膜がチャンバーの境界にある穴の開いた疎水性フィルム上で接触し、脂質二分子膜を形成する [2]．ペプチドやタンパク質をバッファー溶液に加え自発的に膜中に再構成させた．タンパク質を加えた側を *Cis* 側として、*Cis* 側には電圧を印加し、 *Trans* 側はグラウンドに接続した。種々の抗菌性ペプチド及びチャネル膜タンパク質を膜に再構成させ、電圧印加時に得られるチャネル電流からそれぞれのナノポアのコンダクタンス、ポア直径を算出した．

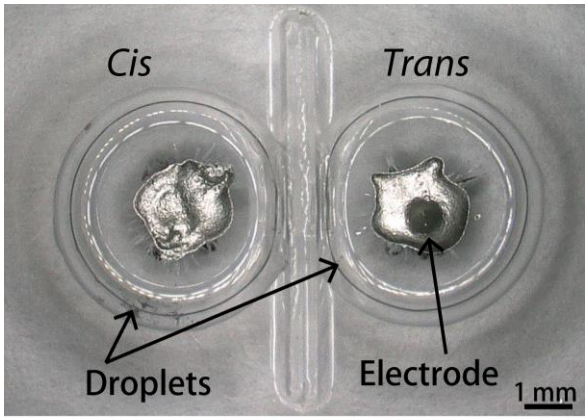


Fig. 1 A photograph of the device for preparing the bilayer lipid membranes.

３．結果および考察

膜への再構成条件検討の結果、直径 2 nm から 30 nm のポアを形成する数種類のペプチドやタンパク質を人工膜中に再構成させることに成功した．それぞれのナノポアのチャネル電流からコンダクタンス、ポア直径を算出し、ヒストグラムを作成した．その結果、同種のタンパク質でもコンダクタンスは一定ではなく、不均一な大きさのポアを形成することがわかった．これはタンパク質のモノマーが多量体化することでポアを形成するため、集合しているモノマーの数が異なることで直径の異なるポアが形成されたと考えられる．

(1) Farzin Haquea et al., *Nano Today* **8**, 56-74, (2013).
(2) Ryuji Kawano et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8474-8477 (2011).

2M04

印刷型多孔質炭素電極を用いた紙基板バイオ燃料電池の出力向上とアレイ化の検討

○四反田　功[1,2]，野原　早貴[1]，籾山　美咲[1]，加藤　誠也[1]，辻村　清也[3]，星　芳直[1,2]，板垣　昌幸[1,2]
（東理大理工[1]，東理大総研機構[2]，筑波大[3]）

Fabrication of Paper-based Biofuel Cell Arrays using Screen-printed Porous Carbon Electrode

Isao Shitanda,[1,2] Masaji Tamura,[1] Yoshinao Hoshi[1,2] and Masayuki Itagaki[1,2]
(Tokyo University of Science,[1] RIST TUS,[2])

１．目的

バイオ燃料電池は酵素を電極触媒に用いているため生体親和性が高く，安全で小型化可能であるという特徴がある．紙を基板に用いたバイオ燃料電池は軽量・柔軟・廃棄が容易であり，使い捨てのウェアラブルデバイスなどへの応用が期待されている[1]．一方出力の向上が実用化に向けての大きな課題であった．そこで，最近我々は多孔質炭素材料を電極に用いた紙基板バイオ燃料電池を作製した[2]．本研究では，多孔質炭素電極のインクの組成（バインダ，溶媒など）について検討し，バインダの電流値への影響や，多孔質炭素層の膜厚と電流値の関係について検討を行い，紙基板バイオ燃料電池のさらなる出力向上を図った．さらに，3 種類の紙基板バイオ燃料電池アレイを開発し出力を評価した．本要旨では，多孔質炭素電極についての検討結果について述べる．

２．実験

作製した印刷型多孔質炭素電極の構造を図 1 に示す．紙に集電配線（リード部）としてカーボンインクをスクリーン印刷した．カソードはリード部の上にケッチェンブラック（KB）と親水性バインダ（スチレンブタジエンゴム（SBR），ポリアクリル酸（PAA））または，撥水性バインダ（ポリテトラフルオロエチレン（PTFE），ポリフッ化ビニリデン（PVdF））をそれぞれ溶媒に分散させた多孔質炭素インクを印刷した．アノードには，KB と PVdF をイソホロンに分散させたインクを印刷した．さらに，カソードにはビリルビンオキシダーゼを滴下した．アノードにはテトラチアフルバレンおよびグルコースオキシダーゼを滴下し，減圧乾燥を行った．電極の単極評価の際には，対極に白金線，参照極に飽和 KCl/Ag/AgCl 電極を用いて，サイクリックボルタンメトリーによって評価した．また，電気化学測定は基板の先端部を電解液に浸漬させ，紙基板中に電解液を浸透させた浸透した電解液がリード部に開けておいた穴を通じて，電極反応部に供給される．

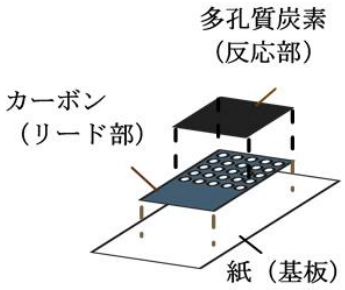


図 1　電極構造

３．結果および考察

図 2(a)に，カソードの多孔質炭素の膜厚と-0.3 V における電流値の関係を示す．膜厚が 16 μm から 66 μm の範囲では，膜厚に比例して電流値が上昇することが分かった．この理由としては膜厚が増加したことによって電極の表面積も増加し，酵素の吸着量が上昇したためであると考えられる．一方，アノード（図 2(b)）では膜厚が約 50 μm 以上では電流値(0.6 V)の上昇が見られず，膜厚が大きくなるにつれて電流値が減少した．これは多孔質炭素が一定以上の厚さになると，基質であるグルコースがバルク溶液から多孔質炭素の細孔内に十分に供給されなくなるためであると推察された．
以上の結果を踏まえて，最適な印刷条件を算出しバイオ燃料電池を作製した．
開回路電圧は 0.59 V であった．最大電流密度 0.69 mA cm^{-2} および最大出力密度は 200 μW cm^{-2} となった．これにより以前報告した紙基板バイオ燃料電池[2]の 2 倍の出力が達成された．さらに，紙基板電池のアレイ化を行うことで出力の向上を図った．詳細は当日報告する．

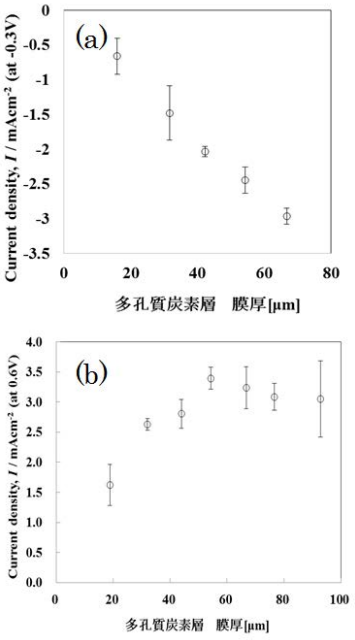


図 2　膜厚と電流値の関係
（a:カソード，b:アノード）

(1) L. Zhang et al., *Biosens. Bioelectron.* **35** (2012) 155-159.
(2) I. Shitanda et al., *Chem. Commun.* **49** (2013) 11110-11112.

謝辞
本研究は JSPS 科研費 70434024 の助成を受けて行われました．

2M05

藻類細胞と BOD を修飾したバイオカソードを用いた バイオ燃料電池による自立駆動型環境毒性評価システムの構築の試み

○四反田　功[1,2]，田村　雅司[1]，星　芳直[1,2]，板垣　昌幸[1,2]
（東理大理工[1]，東理大総研機構[2]）

Self-powered Water Toxicity Sensor based on Algal Cell-immobilized Biofuel Cell Cathode
Isao Shitanda,[1,2] Masaji Tamura,[1] Yoshinao Hoshi[1,2] and Masayuki Itagaki[1,2]
(Tokyo University of Science,[1] RIST TUS,[2])

１．目的

近年，測定対象溶液に含まれる燃料を用いて自己発電しながら，センシングを行う電源不要の自己駆動型バイオセンサが注目されている[1]. 当研究室ではこれまでに環境水中の毒性を評価するため緑藻類の一種である *Chlorella vulgaris* を用いた藻類バイオセンサについて検討してきた[2]．本研究では，藻類細胞を酸素還元触媒酵素であるビリルビンオキシダーゼ (BOD) と共に修飾したバイオカソードを用いた新たなバイオ燃料電池を開発した．作製したバイオ燃料電池を用いて，自己発電によって毒性評価可能な自立駆動型藻類バイオセンシングシステムについて検討した．

２．実験

ポリイミドを基板とし，リード部としてカーボンインクをスクリーン印刷した．リード部に MgO 鋳型炭素とスチレンブタジエンゴムを水に分散させた多孔質カーボンインクを印刷した．さらに，BOD を滴下し，減圧乾燥を行った後，藻類細胞 2.9×10^{10} cells を 4 wt%のアルギン酸ナトリウム水溶液に懸濁させて作製した藻類インクをスクリーン印刷した. 印刷した電極を 0.2 M の $Ca(CH_3COO)_2$ に浸漬させることで藻類インクをゲル化させることで，藻類/酵素修飾電極 (バイオカソード) を作製した．また，多孔質カーボン電極上にテトラチアフルバレンを滴下し，室温で乾燥させ，その上にグルコースオキシダーゼ (GOD) を滴下し，減圧乾燥を行い，GOD 修飾電極 (バイオアノード) とした．作製したバイオカソードとバイオアノードを組み合わせ，バイオ燃料電池とした．さらに，バイオ燃料電池をアレイ化することで出力を向上させることで自立駆動型藻類バイオセンシングシステムを構築した．

電気化学測定は電極反応部を電解液に浸漬させ, 作用極を作製した電極, 参照極を飽和 KCl Ag/AgCl 電極, 対極を白金線として三電極法で行った．なお，暗室内で外界からの光を遮断し，赤色 LED により光を照射しながら測定した．クロノアンペロメトリーでは，電位は参照極に対して 0.1 V に保持し，100 秒の光照射 on, 100 秒の光照射 off を繰り返した．また，藻類修飾電極，BOD 修飾電極，GOD 修飾電極のアトラジンに対する応答性を評価した．さらに，作製したバイオセンシングシステムを用いてチップ型 LED の発光試験を行った．

３．結果および考察

多孔質カーボン電極，BOD 修飾電極，藻類修飾電極のサイクリックボルタモグラムを測定したところ，BOD 修飾電極では，多孔質カーボン電極に比べて酸素還元電流が増加した．藻類修飾電極ではさらに光照射下において還元電流が増加した．これは光を照射すると，藻類の光合成による酸素発生により，電極近傍の酸素濃度が増大したためである． 藻類修飾電極では，アトラジン滴下後に電流値が低下した．これは，アトラジンによって藻類の酸素発生が阻害されるためである．なお，BOD 修飾電極，GOD 修飾電極ではアトラジン滴下による電流の低下は観察されなかった．

図 1 にアレイ化したバイオ燃料電池の出力を示す．アトラジンを添加すると最大出力密度は 58 μW から 35 μW へと低下した．また，実際にチップ型 LED を光らせた後，アトラジンを添加するとチップ型 LED が暗くなった．以上より，視覚的に毒性物質の有無を判断できるセンシングシステムを開発することができた．

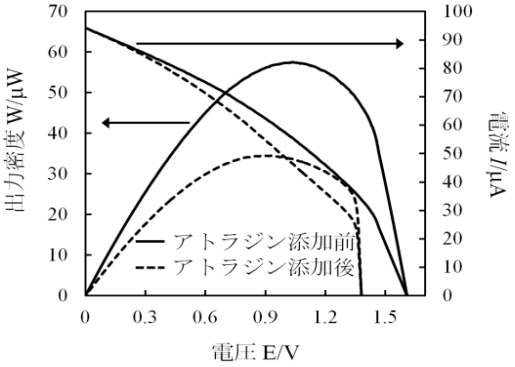


図 1 バイオ燃料電池アレイの出力密度曲線

(1) Michelle Rasmussen et al., *Anal. Methods*, **5**, 1140 (2013).
(2) I. Shitanda et al., *Electrochim. Acta*, **54**, 4933 (2009).

謝辞　本研究は JSPS 科研費 70434024 の助成を受けて行われました．

2M06

Functional nanomaterials modified anode for a novel direct fucose fuel cell

Vu Thi Huong[1], Hiroyuki Yoshikawa[1,2], Le Quynh Hoa[2], Hitoshi Toake[2] and Eiichi Tamiya[2]
(JST - CREST[1] and Osaka University[2], 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan)

1. Purpose

With the deletion of fossil fuel source, the finding of renewable energy sources is attracting many researchers. Currently, lignocellulosic biomass such as corn and sugarcane are being exploited as renewable energy and chemical resources [(1)]. The "food-versus-fuel" paradox has, however, sparked significant controversy over their future availability and applicability. Therefore, we have targeted inedible brown macroalgae since they require no fresh water, fertilizer, or arable land and do not interfere with the human food chain. The macroalgae cell walls contain both of polysaccharides, such as alginate, fucoidan, laminarin and monosaccharides like fucose, mannitol. Although macroalgae have, in principle, huge potential to become the next biofuel, their future is not yet realized as its primary sugar, alginate, fucoidan and laminarin, are not easily fermented [(2,3)]. In addition to traditional genetic engineering approaches, our direct oxidation approach based on designed catalytic systems has provided strong evidence to the capability of macroalgae as cost-effective and renewable sources of biomass. In this research, we sought to extract energy from macroalgae by direct oxidation of fucose using anodic catalytic material of gold nanoparticles (AuNPs) sintered on functionalized multi-wall carbon nanotubes (f-MWCNTs) decorated on carbon sheet (Fig. 1A).

2. Experiment

f-MWCNTs were prepared by refluxing MWCNTs (40-60 nm in diameter) in concentrated HNO_3 solution for 24 h at 140°C for surface-oxidation of MWCNTs. AuNPs were synthesized by a burst nucleation method using TBAB complex as the reducing agent. The formed AuNPs (~ 7 nm in diameter) were stored in hexane to avoid aggregation. The hybrid layer modified anode was prepared as following: the mix of f-MWCNTs in ethanol was cast onto the cleaned carbon electrode. After drying, AuNPs solution was slowly drop onto surface of the f-MWCNT-modified carbon electrode. After that, the AuNPs/f-MWCNTs/C was subjected to thermal treatment.

3. Results and discussion

The catalytic activity of nanocomposite material (AuNPs/f-MWCNTs) for oxidation of fucose was tested by cyclic voltammetry (-1.0 V - + 0.8 V) and compare with the AuNPs and f-MWCNTs deposited on carbon sheet (Fig. 1B). As can be seen on the Fig. 1B, in the case of AuNPs/f-MWCNTs/C and AuNPs/C electrodes, both we can obtain 3 peaks in forward scan in order from negative to positive potential, which correspond to the oxidation process of –CHO group, -OH groups and Au oxidation, respectively. However, in the case of AuNPs/f-MWCNTs/C electrode, the peak currents are higher than that of AuNPs/C electrode and peak position also shift to negative potential indicate that the AuNPs/f-MWCNTs has higher catalytic activity for oxidation of fucose than that of AuNPs only. There is no peak can be obtained in the case of f-MWCNTs electrode. The catalytic activity mainly is contributed by AuNPs, which have high catalytic activity for oxidation reaction in alkaline condition [(4)]. Here, the f-MWCNTs are believed to play as scaffolds for AuNPs, and the carboxylic could create the dissociative adsorption with water molecules via H-bonding, thus create -OH_{ads} to oxidize intermediates. The direct fucose fuel cell performance by using Au-NPs/f-MWCNT/C electrode as the anode resulted in much higher power density of 19.23 W m^{-2} than 6.58 W m^{-2} of Au-NPs/C and 0.276 W.m^{-2} of pristine f-MWCNT/C (Fig. 1C). The stability of catalytic materials also were tested by fuel cell performance with external loading of 1 KΩ resistance, the voltage only dropped by ~10% after 16 days. The results from this research open possible for practical application of our fuel cell for high efficiency on conversion of energy from macroalgae biomass.

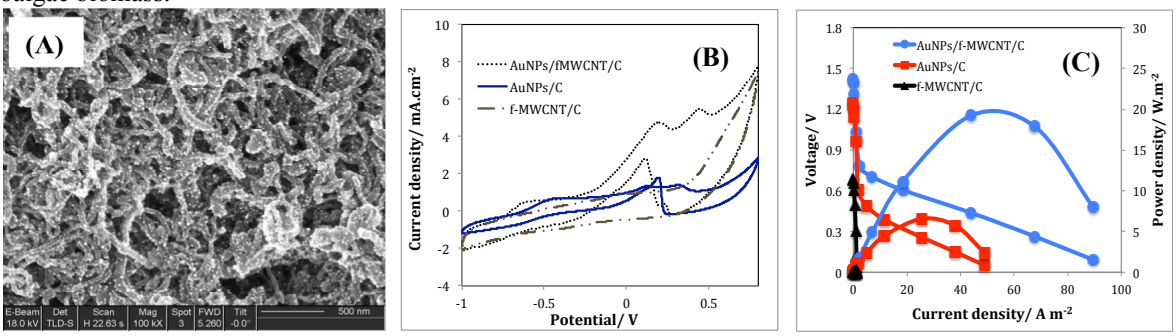


Fig. 1. (A) SEM image of sintered-AuNPs on f-MWCNTs. (B) Electrochemical characterization of fucose oxidation on AuNPs/f-MWCNTs/C; AuNPs/C and f-MWCNT/C electrodes. (C) Polarization and power density curves of direct fucose fuel cell that used AuNPs/f-MWCNTs/C as anode, compare to AuNPs/C and f-MWCNT/C electrodes.

(1) S.K. Chaudhuri, D. R. Lovley, *Nature Biotechnol.,* 21 (2003), 1229 – 1232.
(2) H. Takeda, F. Yoneyama, S. Kawai, W. Hashimoto and K. Murata, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011), 2575 – 2581.
(3) L. Q. Hoa, H. Yoshikawa, M. Saito, M. Ueda, T Shitaba, E. Tamiya, *Chemcatchem,* 6 (2014), 135 – 141.
(4) B. N. Zope, D. D. Hibbitts, M. Neurock, R. J. Davis, Science, 330 (2010), 74-77.

2M07

CCD 型 Ca^{2+}イメージセンサによる C2C12 由来培養筋細胞の筋小胞体の観察

○服部敏明[1,2]，徳永健太[2]，吉田祥子[2]，加藤　亮[3]，澤田和明[1]
（豊橋技大電気電子情報[1],豊橋技大環境生命[2]，豊橋技大研究基盤セ[3]）
Electrochemical Micro-observation for Activity of Sarcoplasmic Reticulum in Regenerative Myotube Derived from C2C12 Cells Using CCD-type Ca^{2+} Image Sensor
Department of Electrical and Electronic Information Engineering,[1] Department of Environmental and Life Sciences,[2] and Cooperative Research Facility Center,[3] Toyohashi University of Technology

１．目的

多数のセンサ素子を持つ２次元半導体アレイ型イオンイメージセンサは，ラベルフリーで試料全体に渡るイオン濃度情報を画像化することで俯瞰的な観察ができ，同時に任意の局所だけに着目した解析もできる。特に，動画計測はイオン濃度の動的変化を追跡し，観察対象となる細胞や組織の刺激による時間応答特性を評価することができる。これまでに，イオノフォアを保持した可塑化 PVC 膜 CCD 型イオンイメージセンサを用いて，刺激された肥満細胞のヒスタミン放出[1]および培養海馬組織のカリウムイオン放出[2]についての動画計測を行ってきた。本研究では，CCD 型 Ca^{2+}イメージセンサを用いて培養マウス筋芽細胞 C2C12 から分化誘導した筋細胞の Triton モデルを用いて薬物刺激に対する活性を調べた。すなわち，細胞外のイオン濃度の動画計測による活性観察ではなく，細胞内の小胞体の活性観察に対するセンサの有効性を実証する。

２．実験

CCD 型 Ca^{2+}イメージセンサは既報[3]に準じて，カルシウムイオノフォアを含む可塑化 PVC を用いて作製した。筋細胞は，筋芽細胞 C2C12 を 7 日間オプティセル中で牛血清などを含む HMEM 培地で培養し，次に牛血清を含まない分化誘導培地に換えてさらに２日間培養した。筋細胞の培養後のオプティセルから約 4mm 平方（断片）を切り出し，TritonX-100 リン酸生理食塩水緩衝溶液(Triton-PBS)で処理して細胞膜を溶解させた後，その断片を CCD 型 Ca^{2+}イメージセンサにのせて 140mM KCl を含む HEPES 緩衝溶液(pH 7.2，90 μL)を加えた。活性は，センサ上の筋小胞体モデルに 20mM カフェイン 10 μL を加えて，カルシウムイオンの動画計測で評価した。

３．結果および考察

CCD 型 Ca^{2+}イメージセンサを筋小胞体活動の観察に使用する前に，140mM KCl を含む HEPES 緩衝溶液で Ca^{2+}に対する電位応答を測定した。既報の組成で調製したイメージセンサの膜の組成では，十分な応答が得られなかったので膜組成を検討した。30.4%PVC，66.8%ニトロフェニルオクチルエーテル，2.0%K23E1（カルシウムイオノフォア V），0.8%テトラキス［3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボレイト Na 塩で調製した膜は，ネルンスト応答に近く最適であった。

Triton-PBS 溶液で細胞膜を溶解させるために TritonX-100 の濃度を種々変えて細胞を顕微鏡観察して検討したところ，0.1%が適当であった。

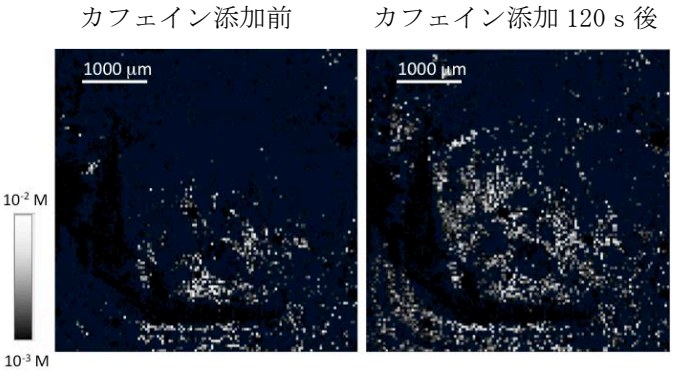


Fig. 1 筋小胞体の Ca^{2+}の放出の動画画像の一部
（白いところが Ca^{2+}濃度が高い）

Fig. 1 に筋小胞体モデルにカフェインを添加する前と添加した 120 秒後での Ca^{2+}濃度を表す動画のスナップ画像を示す。カフェイン添加後に，センサ上の各ピクセルがとらえた Ca^{2+}濃度は，2 分以上に渡って増加した。本センサは筋小胞体モデルがない場合には，添加カフェインにまったく応答しなかった。一方，筋小胞体モデルに Ca^{2+}を添加した場合には，局所濃度は添加直後一端増加するが，その濃度は拡散によって減少することが分かった。以上，筋小胞体モデルでは，カフェイン添加で Ca^{2+}の放出が誘導され，Ca^{2+}添加で Ca^{2+}の放出は誘導されなかった。

(1) T. Hattori, Y. Tamamura, K. Tokunaga, T. Sakurai, R. Kato, K. Sawada, *Anal. Chem.* **86**, 4196 (2014).
(2) A. Kono, T. Sakurai, T. Hattori, K. Okumura, I. Makoto, K. Sawada, *Sens. Actuator.* B **201**, 439 (2014).
(3) 服部敏明，櫻井孝司，加藤絢巳，加藤　亮，平田幸夫，澤田和明，*分析化学* **63**, 119 (2014).

2M08

グルコースを燃料とした薄膜型酵素バイオ燃料電池アレイにおける電解液の連続供給方法の検討と安定性評価

○籾山　美咲[1]，星　芳直[1,2]，四反田　功[1,2]，辻村　清也[3]，板垣　昌幸[1,2]
（東理大理工[1]，東理大総研機構[2]，筑波大[3]）

Study of Continuous Supply Method of Electrolyte Solution on Thin-type Glucose Biofuel Cell Array

Misaki Momiyama,[1] Yoshinao Hoshi,[1,2] Isao Shitanda,[1,2] Seiya Tsujimura,[3] Masayuki Itagaki[1,2]
(Tokyo University of Science,[1] RIST TUS,[2] University of Tsukuba[3])

１．目的

我々はこれまで，バイオ燃料電池の出力向上を目的として薄膜型酵素バイオ燃料電池アレイを作製してきた[1]．一方で，実用化に向けた課題として，出力や安定性のさらなる向上が挙げられる．そこで本研究では，長時間安定した電力を得るために，紙を用いて電解液を連続的に供給する方法について検討を行った．また，電極面積を大きくし，さらに直列・並列に 4 つずつ電極を配置したバイオ燃料電池アレイ（大型バイオ燃料電池アレイ）を作製した．本要旨では，基本構造であるシングルセルのバイオ燃料電池への電解液連続供給方法について検討した結果について述べる．

２．実験

薄膜型バイオ燃料電池アレイの作製には，通気性の良い和紙に撥水加工を施したものを基板として用いた．まず，リード部としてカーボンインクを印刷した．次に，リード部の上にレジストを印刷した．電極部にはケッチェンブラックとポリフッ化ビニリデンをイソホロンに分散させた多孔質カーボンインクを印刷した．電極に UV オゾン処理を施した後，アノードは電極上にメディエータであるテトラチアフルバレンとグルコースオキシダーゼを滴下し 1.5 h 乾燥させて作製した．一方，カソードはビリルビンオキシダーゼを滴下して 1.5 h 乾燥させることで酵素を固定化し作製した．電気化学測定は，電極上にのせた紙に電解液を滴下する方法（図 1）か，または，紙を用いて電解液をフローさせる方法（図 2）により電解液を供給して行った．

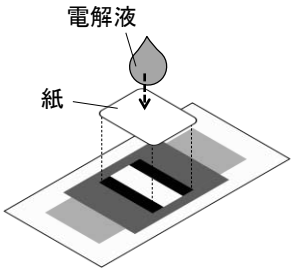


図 1 電極上に紙をのせる測定模式図

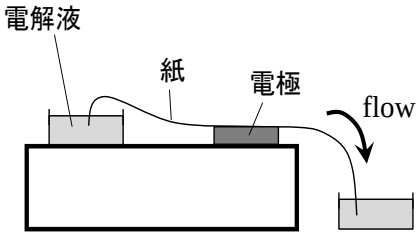


図 2 フロー供給による測定模式図

３．結果および考察

作製したバイオ燃料電池（セル数 1）に定電圧 0.4 V を印加したときの電流値の経時変化を図 3 に示す．図 1 に示した電極上にのせた紙に電解液を滴下する方法で測定した場合は 1000 s 付近で急激な電流値の減少が見られた．一方で，図 2 に示した方法で電解液をフローさせた場合は，電流値の急激な減少は見られなかった．これは電解液をフローすることで，紙内部の乾燥が抑制され，安定的に多孔質電極上に電解液が供給されたことによると推察された．

当日は，大型バイオ燃料電池アレイの出力評価についても発表する．

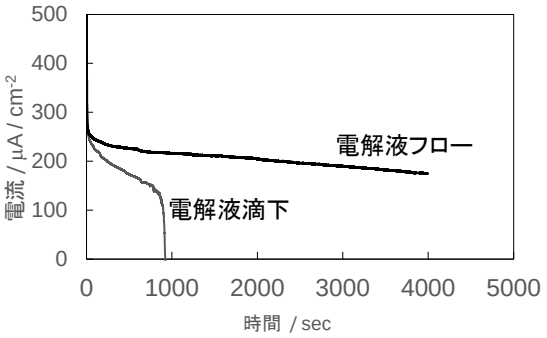


図 3 電流値の経時変化

４．参考文献

(1)籾山他，2014 年 電気化学秋季大会講演要旨集 2N09 p.218

５．謝辞

本研究は JSPS 科研費 70434024 の助成を受けたものです．

2M09

グルコースデヒドロゲナーゼおよびキノン類をポリドーパミンコーティングによって固定化したバイオアノードの作製と安定性評価

○中村　剛久[1]，星　芳直[1,2]，四反田　功[1,2]，板垣　昌幸[1,2]（東理大理工[1]，東理大総研機構[2]）

Preparation of Glucose Dehydrogenase and Quinones-immobilized Bioanode by Polydopamine Coating
Takehisa Nakamura[1], Yoshinao Hoshi[1,2], Isao Shitanda[1,2], Masayuki Itagaki[1,2]
(Tokyo University of Science[1], RIST TUS[2])

１．目的

ポリドーパミンは，様々な基板に吸着することが可能であるという性質を持ち，ドーパミン溶液に浸漬させるだけで形成できるため新しいコーティング法として注目されている[1]．これまでに，ポリドーパミンを用いたバイオセンサの報告例がある[2]．ポリドーパミンを用いることで簡易かつ酵素およびメディエータの溶出を防ぐコーティング膜が形成可能であり，バイオアノードの新たな形成法として期待できる．本研究ではグルコースデヒドロゲナーゼおよびキノン類をポリドーパミンによって固定化した新たなバイオアノードを作製し，電気化学的評価を行った．以下，本要旨ではメディエータに 1,2-ナフトキノン(1,2-NQ)をメディエータとして用いたときの方法および結果について述べる．

２．実験

ケッチェンブラックおよびポリフッ化ビニリデンを N–メチルピロリドン中に分散させた多孔質炭素インクを調製した. 調製した多孔質炭素インクをスクリーン印刷によってカーボンペーパー上に 3 回積層させた．60°C で 12 h 乾燥後，UV オゾン処理を施した．次に，100 mM の 1,2-NQ を溶解させたアセトニトリルと水を 1 : 1 で混合した溶液を 20 μL 滴下した後，減圧下で 30 min 乾燥させた. さらにグルコースデヒドロゲナーゼ(GDH)をリン酸緩衝液中に 10 U/μL になるように溶解させた溶液を 20 μL 滴下し，減圧下で 1 h 乾燥させた．GDH およびキノンを固定化した電極をドーパミン溶液に浸漬させることによってポリドーパミンの膜でコーティングすることでバイオアノードを作製した．電気化学測定には，三電極法で行った．作用極に作製した電極，対極に白金メッシュを，参照極に Ag / AgCl 電極を用いた．測定溶液にはグルコースを含むリン酸緩衝液 (pH 7.0)を用いた．

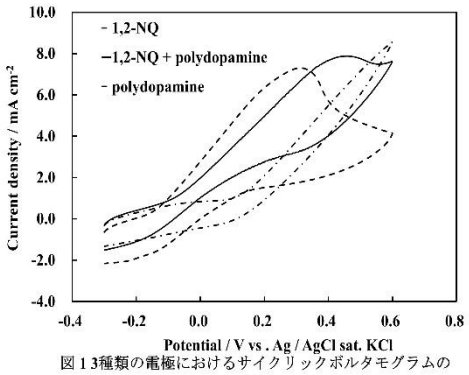


図 1 3種類の電極におけるサイクリックボルタモグラムの比較

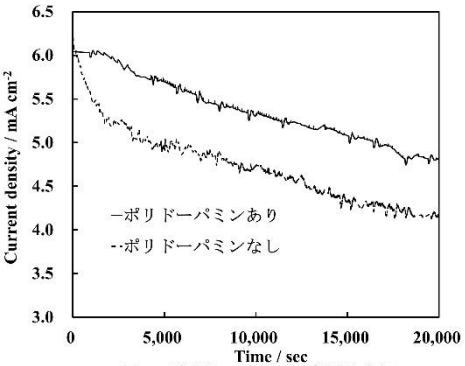


図 2 ポリドーパミンの有用性確認のクロノアンペログラム

３．結果および考察

図 1 に 100 mM のグルコースを含むリン酸緩衝液中で測定したバイオアノードのサイクリックボルタモグラムを示す. GDH と 1,2-NQ を修飾した電極（実線）では，-0.1 V より貴な電位範囲で GDH と 1,2-NQ によるグルコースの触媒酸化電流が観測された．一方で, 1,2-NQ を修飾していない電極では触媒酸化電流はより貴側で増加することがわかった．これは，ポリドーパミンがメディエータとして作用することによると考えられた．図 2 にバイオアノードの電位を 0.25 V vs. Ag/AgCl に保持したときの，クロノアンペログラムを示す．測定は 400 mM のグルコースを含むリン酸塩緩衝液をフローさせながら行った．ポリドーパミンを修飾することで安定性が向上した．測定開始後 20000 秒で 4.81 mA cm^{-2} の電流値が得られた．これは，多孔質炭素上で，ポリドーパミンと 1,2-NQ が π-π 相互作用によって安定に保持されているためであると示唆された．

4. 参考文献

1. H. Lee , S. M. Dellatore , W. M. Miller and P. B. Messersmith, *Science*, **318**, 426 (2007).
2. Y. M. Tan , W. F. Deng , Y. Y. Li , Z. Haung , Y. Meng , Q. J. Xie , M. Ma and S. Z. Yao, *Journal of Physical Chemistry B*, **114**, 5016 (2010).

5. 謝辞

本研究は JSPS 科研費 70434024 の助成を受けたものです.

2M10

人工脂質膜を用いた積層型バイオ燃料電池の開発

○庄司　観 (D2, shoji@live.mech.eng.osaka-u.ac.jp)，森島　圭祐（大阪大学）

Stacked Biofuel Cells Separated by Artificial Lipid Membranes

Kan Shoji and Keisuke Morishima (Osaka Univ.)

１．目的

生体埋込型センサや心臓ペースメーカの電源として，血液中に含まれる糖を用いたバイオ燃料電池が開発され，注目されている[1]．しかしながら，これら埋め込み型バイオ燃料電池の出力電圧は，数百 mV 程度であり，電子機器を駆動させるためには 3 V 程度に昇圧する必要がある．従来の燃料電池では，セルを積層することで出力を調節しているが，生体内で駆動するバイオ燃料電池は，同一の電解液中に埋め込むため積層することが難しい．そこでこれまで，昇圧回路を用いて電圧を上昇させる方法が多く用いられている．しかしながら，昇圧回路を駆動させるために多くの電力を損失し，さらに発電システムを小型化する際のリミットとなってしまう．そこで本研究では，人工脂質二重膜のイオン不透過性に着目し，人工脂質二重膜でバイオ燃料電池を仕切り，バイオ燃料電池の積層を試みる(Fig. 1).

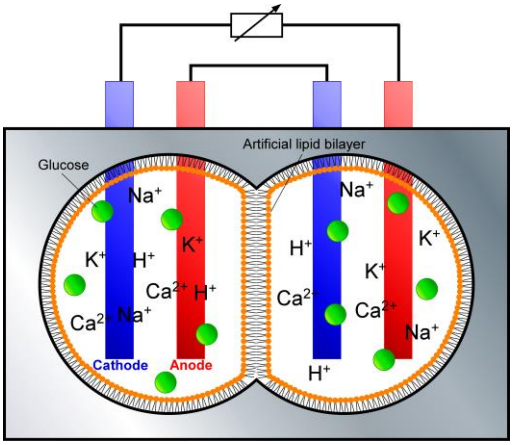


Fig. 1. Schematic illustration of the stacked BFC which separated by the artificial lipid bilayer. Ions included in wells cannot through the layer and the BFCs are connected in series.

２．実験

2.1 電極の作製

ガラス基板上にスクリーンプリントにてカーボンペーストを印刷し電極を作製した．アノードは，フェロセンと GOx を塗布し作製した．カソードは，ABTS と BOD を塗布し作製した．

2.2 積層型バイオ燃料電池の作製

人工脂質二重膜の形成には接触法を用いた[2]．まず，電極基板にウェル(直径 4 mm，深さ 2 mm，接触幅 2 mm)を接着し，脂質溶液をウェルに加えた．その後，マイクロピペットを用いてグルコース溶液をそれぞれのウェルに加え脂質二重膜を作製した(Fig. 2)．脂質二重膜形成後，BFC I と BFC II を直列に接続した状態でそれぞれの電圧をデジタルマルチメータで測定した．

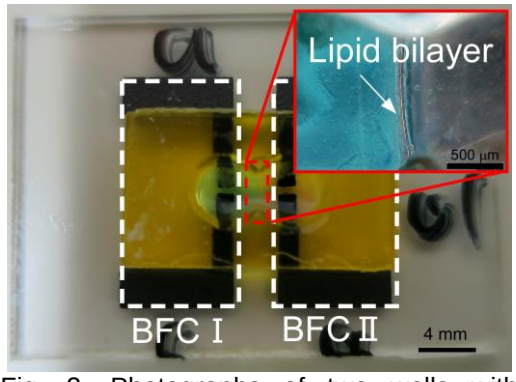


Fig. 2. Photographs of two wells with glucose BFCs and two droplets separated by the artificial lipid bilayer. The insert: Microscopic image of the artificial lipid bilayer between two droplets.

３．結果および考察

それぞれのバイオ燃料電池の出力電圧を Table 1 に示す．BFC I，BFC II ではそれぞれ 172，308 mV，積層型 BFC では 480 mV の出力電圧が得られ，人工脂質膜でバイオ燃料電池を仕切ることで電池を積層することに成功した．しかしながら，人工脂質二重膜が数分で割れてしまい電圧が低下した．通常，本手法により作製した人工脂質二重膜は 1 時間以上安定しているが，酵素電極付ウェルでは電極上に修飾した酵素やメディエータの溶解などの影響により膜が割れてしまったと考えられる．膜の安定性を向上させるために，酵素やメディエータの固定やウェル接触面積を縮小する必要がある．

Table 1 Output voltages of the single and stacked BFCs.

	BFC I	BFC II	Stacked BFC
Voltage [mV]	172	308	480

今後，バイオ燃料電池の積層数を増やし出力電圧を向上させ，さらに脂質膜にグルコーストランスポーターなどの膜タンパク質を修飾させ燃料供給機能を付加させることで体内埋め込み型電源の新たなコンセプトを提案できる．

(1) P. Cinquin, C. Gondran, F. Giroud, S. Mazabrard, A. Pellissier, F. Boucher, J.-P. Alcaraz, K. Gorgy, F. Lenouvel, S. Mathé, P. Porcu, and S. Cosnier, *PLoS ONE*, **5**, 5, (2010).
(2) K. Funakoshi, H. Suzuki, and S. Takeuchi, *Anal. Chem.*, **78**, 24, (2006).

受 2M11

新奇酸化還元酵素を応用した電気化学バイオセンシング技術に関する研究

○津川若子（東京農工大学・院・工・生命工）

Development of electrochemical biosensor based on novel oxidoreductases

Wakako Tsugawa
(Department of Biotechnology and Life Science, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan)

---

1. 緒言

酵素を測定対象の分子認識素子とし、電気化学的に計測する電気化学バイオセンシング技術は酵素が元来持つ選択性の高さ、計測の簡便化、ポータブル化が容易であることからいっそうの産業化が望まれる技術である。演者はこれまで医療用の体外診断技術開発を中心とした産学連携研究を通し、要素技術に関する研究に取り組んできた。とりわけ、自然界やゲノムデータベース上より新たに見出される酵素や、これまでに応用例が報告されていない酵素に注目し、その特性を活用した電気化学バイオセンシング技術に関する研究を進めてきた。本発表ではこれまでの研究について俯瞰し、最新の研究について報告する。

２. 海洋からの新規酵素の検索と臨床診断用センシング技術の開発

[グルコース 3-脱水素酵素(G3DH)] グルコースの C-1 位の水酸基を欠いた構造である 1,5-アンヒドログルシトール(1,5AG)は糖尿病の血糖コントロールの短期指標で近年は食後高血糖の指標としても注目されている。構造上 1,5AG は通常の、C-1 位の水酸基を酸化する糖類酸化還元酵素では計測ができない。そこで演者らはグルコースの 1 位以外の水酸基を酸化する酵素を海洋微生物から探索し、*Cytophaga marinoflava*(現 *Leeuwenhoekiella marinoflava*)よりグルコースの 3 位を脱水素化する酵素である膜結合型 G3DH を見出し、本酵素を用いてメディエータ型の 1,5AG 酵素センサを構築できることを示した。次に水溶性 G3DH を海洋細菌 *Deleya*(現 *Halomonas*) sp.α-15 株より単離し、これを用いた 1,5AG 計測系を開発した。

[フルクトシルアミノ酸酸化酵素(FAOx)] 糖化ヘモグロビンや糖化アルブミンに代表される糖化タンパク質は糖尿病の診断や治療効果を確認するためのマーカーであり、還元糖であるグルコースとタンパク質のアミノ基とが結合したメイラード反応初期反応物である。糖化タンパク質をプロテアーゼで加水分解して生じるフルクトシルアミノ酸を酸化する FAOx を用いることで酵素センサが構築できる。日本近海の海水より海洋酵母由来の FAOx を単離し、酸素を電子受容体とした反応に基づく酵素センサを構築した。現在電子メディエータを用いた使い捨て型の糖化アルブミン計測用酵素センサを現在開発中である（1M32）。

３．直接電子移動型酵素センサの開発

[FAD 結合型のグルコース脱水素酵素(FADGDH)]温泉付近の土壌より中度好熱性細菌（後に *Burkholderia cepacia* と同定された）を得、FADGDH を単離した。本 FADGDH は触媒サブユニット、電子伝達サブユニット、シャペロンである小サブユニットから構成されるヘテロオリゴマー酵素である。電子伝達サブユニットがシトクロム *c* であり電極への直接電子移動能を示すことが見いだされた。現在、バイオプロセスモニタリングを対象としたグルコース濃度の *in situ* モニタリング、動物やヒトの皮下に留置し細胞間質液中のグルコース濃度のモニタリングによる血糖値の連続計測への応用を進めている。

一方、本 FADGDH を固定化した電極をアノードとし、直接電子移動の原理に基づく無隔壁型のグルコース燃料電池が構築できる。演者らの研究グループは、酵素燃料電池をチャージポンプと組み合わせたバイオキャパシタの原理を提唱し、キャパシタの充放電頻度からグルコース濃度が計測でき、外部電源が不要なワイヤレスグルコースセンシングシステムを構築した。現在微小電極を用いたバイオキャパシタ型グルコースセンサの構築を行っている（3M23）。

４．その他の新奇酸化還元酵素を用いる電気化学バイオセンシング技術

このほか、新規酵素を用いた測定系として、亜酸化窒素還元酵素を用いて温室効果ガスを計測する直接電子移動型亜酸化窒素センサ、大腸菌由来フルクトサミン 6-キナーゼを用いたプロテアーゼ処理不要な糖化アルブミンセンサ、酵素増幅を利用した電気化学的 ATP センサ、バイオディーゼル燃料の酸化劣化を判定する使い捨て型のギ酸センサ等を構築している。

謝辞 本稿で紹介した研究は多くの方々のご指導ご支援のもとに行ってきたものです。東京農工大学大学院早出広司教授をはじめ、過去現在の同僚の皆様、民間共同研究を行ってきた企業の皆様、共同研究者として名前を連ねてくださった学生諸姉諸兄に深く感謝申し上げます。

M 会 場

第 3 日

3M01-3M27

3M01

電気化学顕微鏡を用いた拍動する C2C12 筋管細胞の酸素消費量測定

○居垣雄貴，水谷文雄，安川智之（兵庫県大院物質理）

Oxygen consumption of contractile C2C12 myotubes by scanning electrochemical microscopy
Yuki Igaki, Fumio Mizutani, and Tomoyuki Yasukawa (Univ. of Hyogo)

１．目的

マウス筋芽細胞株（C2C12）は多核の筋管細胞へ分化し，外部の電気パルスにより収縮と緩和を繰り返して拍動する．運動時のエネルギー代謝の解析において，拍動する筋管細胞の酸素消費量は極めて重要な指標となる．これまで，単一細胞レベルにおける酸素消費量測定に，酸素濃度応答性蛍光微粒子やマイクロディスク電極をプローブとした電気化学顕微鏡（SECM）が用いられてきた．SECM は局所領域における化学物質の濃度分布を電流イメージとして獲得可能な分析ツールであり，我々は単一細胞の光合成や呼吸活性イメージングに応用してきた．近年では，運動する細胞や小動物の酸素消費計測による電気化学的な活性評価が報告されている [1, 2]．本研究では，SECM のプローブである Pt マイクロ電極を筋管細胞の近傍に設置し，連続した電気パルス印加による細胞の拍動に伴う酸素還元電流の経時変化をモニタリングした．

２．実験

直径 60 mm の細胞培養ディッシュをコラーゲンコートし，1×10^5 cells/mL で C2C12 筋芽細胞を播種した．20%ウシ胎児血清を含むダルベッコ改変イーグル培地（DMEM）中，37℃, 5%CO_2 環境下で 3 日間培養することでコンフルエントまで到達させた．その後，2%ウマ血清および 1 nM インスリンを含む DMEM 培地で 4 日間培養して筋管細胞に分化させた．直径 1 mm，長さ 60 mm の Au ワイヤー2 本を 40 mm 離して筋管細胞上に設置した．28 V，1 Hz，2 ms の矩形波直流パルス電圧を 2.5 時間印加し拍動を誘発した．拍動する筋管細胞の 5 μm 上方に Pt マイクロディスク電極（直径 10 μm）を設置し，5 mM KCl, 1.8 mM $CaCl_2$, 140 mM NaCl, 14 mM NaOH および 25 mM HEPES を含む溶液中で，酸素還元電流をアンペロメトリックに計測した．印加電圧を－0.4 V vs. Ag/AgCl，時間分解能を 5‐10 points/second とした．また，電極を細胞近傍から z 軸方向に移動させた際の酸素還元電流測定を行った．

３．結果および考察

2.5 時間の拍動誘発後，筋管細胞は拍動を開始した．その拍動は 0.017 Hz（1 min^{-1}）‐5 Hz の周波数領域において印加パルス電圧と同期した．この筋管細胞近傍にマイクロ電極を設置し酸素還元電流測定を行った．図 1 に，電気パルス印加に伴う酸素還元電流の経時変化を示す．周波数 1 Hz のパルスを印加して細胞の拍動を開始させると，酸素還元電流は徐々に減少し 30 秒後にほぼ定常に達した．拍動による電流の減少量は約 60 pA であった．（図 1A）さらに，拍動を停止させると電流は初期値へと戻った．これは，拍動により筋管細胞の酸素消費速度が増加したことに起因する．また，拍動を 1‐3 分間継続した場合の酸素還元電流の減少量はほぼ同じであった．（図 1A‐C）一方，周波数 0.5 Hz の電気パルスを印加すると，電流減少量は 1 Hz 印加の場合と比較して半分の約 30 pA であった．（図 1D）これは 1 回の拍動現象により，消費する酸素量が一定である可能性を示唆している．なお，細胞非存在下では，電気パルスの印加による電流減少が観測されない．次に，酸素還元電流の細胞‐電極間距離依存性について調査した．電流は細胞‐電極間距離の増加にほぼ比例して増加した．細胞近傍における酸素還元電流の減少は拍動を誘発させていない筋管細胞近傍，筋芽細胞近傍，細胞非存在下と比較して明らかに大きく，酸素消費速度が増加している．現在，拍動時の筋管細胞近傍の z 方向酸素濃度分布について詳細に調査している．

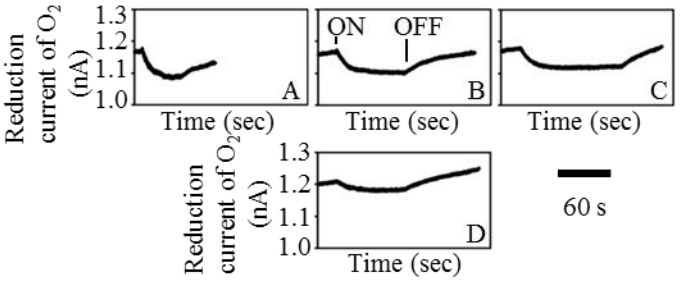


Fig.1. Current responses of oxygen upon electric pulse stimulation.A Pt microelectrode was placed approximately 5 μm away from a myotube.The potential was held at －0.40 V versus Ag/AgCl for Oxygen.The frequency of applied pulse was set at (A, B, and C) 1 Hz and (D) 0.5 Hz.

(1) Y. Hirano, M. Kodama, M. Shibuya, Y. Maki and Y. Komatsu, *Anal. Biochem.* **447**, 39 (2014).
(2) T. Yasukawa, M. Koide, N. Tatarazako, R. Abe, H. Shiku, F. Mizutani and T. Matsue, *Anal. Chem.* **86**, 304 (2014).

3M02

走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いたセネッセンス細胞の表面形状測定

○井田大貴[1], 高橋康史[1,2,3], 松前義治[1], 伊野浩介[1], 珠玖仁[1], 末永智一[1,2]
（東北大院[1], 東北大 AIMR[2], JST さきがけ[3]）

Imaging of senescence cells surface shape using scanning ion conductance microscopy

Hiroki Ida[1], Yasufumi Takahashi[1,2,3], Yoshiharu Matsumae,[1] Kosuke Ino[1], Hiroshi Shiku[1], and Tomokazu Matsue[1,2]
(Graduate school of Environmental studies, Tohoku Univ.[1], AIMR, Tohoku Univ.[2], JST-PRESTO[3])

１．目的

正常な細胞では一定回数以上の分裂や、DNA 損傷などにより、セネッセンス（細胞老化）を起こす。セネッセンスは損傷細胞の細胞周期を不可逆に停止させることで増殖能を失わせ、排除する細胞機能であるが、癌などの様々な疾病や固体老化との関連性も示唆されている。また、セネッセンス細胞では、細胞の巨大化や扁平化などの特徴的な形態変化を起こすことが知られているが、セネッセンス細胞の表面形状の動態を生きたまま、非接触かつナノスケールで測定した例はない。

走査型イオンコンダクタンス顕微鏡（scanning ion conductance microscopy, SICM）は探針に電解質溶液を充填したナノピペットを用い、イオン電流をフィードバックシグナルとして用いて、試料の形状を測定する[1-3]。非接触での測定が可能であり、ナノスケールでのイメージング可能なことから、生細胞の測定に応用されてきた。本研究では、SICM を用いて、セネッセンス細胞の表面形状を経時測定し、通常細胞との比較を行った。

２．実験

PBS または飽和 KCl 溶液を充填したナノピペット（先端内径 100 nm）と試料にそれぞれ Ag/AgCl 電極を配置し、電圧（+ 0.2 V vs. Ag/AgCl）を印加した際に流れるイオン電流を測定した。この状態でナノピペットが試料に接近すると、ピペット先端におけるイオンの移動が空間的に阻害されるため、電流値が減少する。このイオン電流の減少からピペット-試料間の距離を非接触で測定し、ピペットを走査することで試料の形状像を取得した。試料には 50 nM ドキソルビシンを含む培地中で 2 ~ 4 日間培養し、セネッセンスを誘導したヒト乳腺癌細胞（MCF-7）を用いた。セネッセンスした細胞は、老化関連 β ガラクトシダーゼの染色により判別した。

３．結果および考察

SICM を用いて、扁平化した生 MCF-7 細胞の形状像を測定した（Fig. 1b）。その結果、細胞膜表面において光学顕微鏡では観察できないスケールの微絨毛が確認できた。また、微絨毛の高さや密度が細胞膜表面の局所で違っていることも確認できた（Fig. 1c, d）。現在、微絨毛などの微小構造の動態を、タイムラプス測定により評価している。また、通常細胞とセネッセンス細胞の間で、細胞膜表面の微小構造に差異が認められるか検証している。

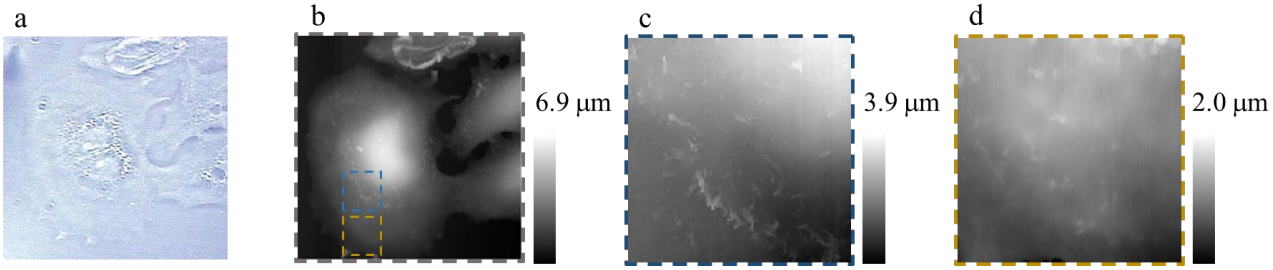


Fig. 1 a) 扁平化した生 MCF-7 細胞の光学顕微鏡像 b) 細胞の全体の SICM イメージ (100 × 100 µm, 128 pixel) c), d) 細胞の部分的な SICM イメージ (20 × 20 µm, 256 pixel)

(1) Y. Takahashi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 9638-9642. **(**2011)
(2) Y. Takahashi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 10118-10126. (2010)
(3) Y. Takahashi et al., *Electrochemistry*, **82,** 331-334, (2014)

3M03

細胞の呼吸活性評価に向けた新規多点電気化学デバイスの開発

○山田祐大[1]，伊野浩介[1]，菅野佑介[1]，珠玖仁[1]，末永智一[1,2]（東北大院環境[1]，東北大 WPI-AIMR[2]）

Novel Electrochemical Device with Multi sensors for Measurement of Cell Respiration Activity

Yuta Yamada[1], Kosuke Ino[1], Yusuke Kanno[1], Hitoshi Shiku[1], and Tomokazu Matsue[1, 2]
(Graduate School of Environmental Studies, Tohoku Univ.[1], WPI-AIMR, Tohoku Univ.[2])

１．目的

細胞組織の活性評価は移植医療や創薬研究といった分野への応用が期待できる．細胞の評価手法のひとつとして酸素濃度測定による呼吸活性評価がある．電気化学的な呼吸活性評価手法としては，SECM（走査型電気化学顕微鏡）が代表的であるが，一度に多数のサンプルを測定することができないという欠点がある．そこで，本研究では多数のセンサを集積した小型のチップデバイスによる呼吸活性測定を開発した．電位のスイッチングで検出分子の拡散を制御する新規測定システムにより多点デバイスによる溶存酸素測定を可能にし，ハイスループットな組織評価を目指した．

２．実験

デバイスはディスク微小電極の上にリング電極が配置された構造をもつセンサが配置されている．測定では，リング電極をスイッチ用電極として利用し，ディスク電極が検出用の電極となる．両方の電極の電位を酸素が還元される-0.6 V に設定すると，リング電極で酸素が反応し，ディスク電極まで酸素が拡散しないので電流がほとんど検出されない（OFF 状態）．ここでリング電極の電位を酸素が反応しない 0 V にスイッチングすると，ディスク電極まで酸素が拡散し電流が検出される（ON 状態）．OFF 状態と ON 状態の電流値の差 ΔI が溶存酸素濃度に対応する．このスイッチングを 1 列ずつ行うことで，2n 本の電極のみを用いて n^2 点の溶存酸素濃度を検出できる多点電気化学デバイスが実現できる(Fig. 1).

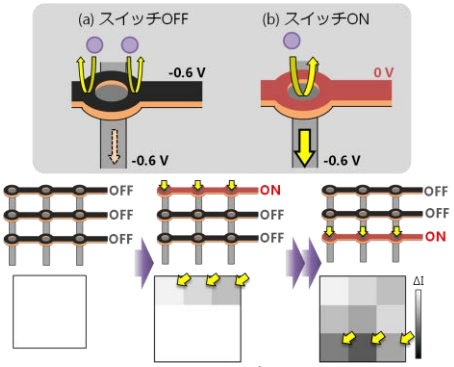


Fig. 1　測定原理

デバイス作製は微細加工技術により行った．縦 6 本の電極の上に絶縁層を介して横 6 本の電極を配置した．余分な絶縁層を等方性の反応性イオンエッチングにより除去することで，電極が上下に積み重なった構造となる．電極が交差した部分以外を絶縁層で覆うことでセンサ部を規定し，細胞捕捉用ウェルも各センサ部に作製した．

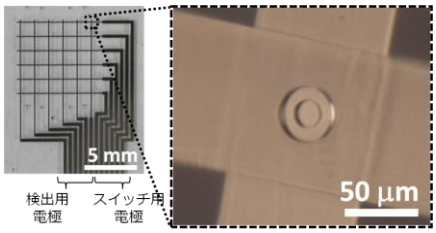


Fig. 2　作製したデバイス

溶存酸素測定は PBS を溶液として用いた．密閉できるチャンバー内で窒素を導入することで溶存酸素濃度を変化させ，溶存酸素濃度の検量線を作成した．また，MCF-7（ヒト乳癌細胞）のスフェロイドをハンギングドロップ法により作製し，呼吸活性の測定を行った．これらは，培養日数の条件を振り分けて呼吸活性の差を検証した．

３．結果および考察

微細加工技術により作製したデバイスは 36 点のセンサ部をもち，センサ部は直径 20 μm のディスク電極の上に直径 40 μm のリング電極が配置された構造となった(Fig. 2)．このデバイスを用いて溶存酸素濃度の検量線を作成したところ，線形性が得られた(Fig. 3). また，MCF-7 スフェロイドの呼吸活性測定を行ったところ，スフェロイドを置いた点で溶存酸素が減少し，細胞呼吸に起因するシグナル変化が見られた．また，培養日数によって呼吸活性に差が見られた(Fig. 4)．これらの結果から，本デバイスの分子の拡散を制御する新規測定手法が細胞組織の呼吸活性評価に有用であることがわかった．

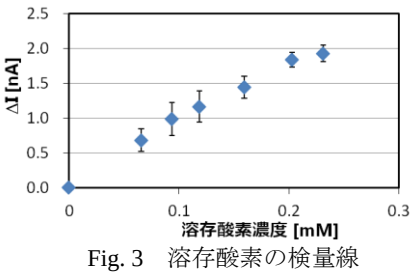


Fig. 3　溶存酸素の検量線

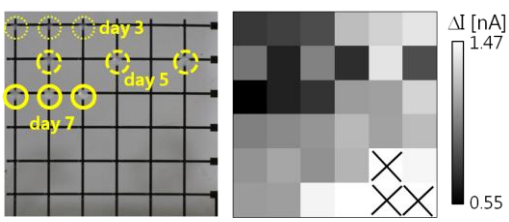


Fig. 4　MCF-7 スフェロイドの呼吸活性測定

3M04

チャネル透過を模した液膜型セル系における膜電位変化の伝播とその方向性

○高野能成，白井　理，北隅優希，加納健司（京都大）

Propagation of the change in the membrane potential by use of liquid membrane cells in imitation of channel functions

Yoshinari Takano, Osamu Shirai, Yuki Kitazumi and Kenji Kano (Kyoto Univ.)

１．目的

神経細胞軸索では，主に K^+チャネルと Na^+チャネルの働きによって膜電位の変化が伝播している．通常は，神経細胞の膜電位は K^+の細胞内外の濃度比で決定されており，静止電位と呼ばれている．外部から刺激を受けると神経伝達物質が放出され，シナプスのチャネル型受容体に結合して膜電位変化を起こす．このとき，膜電位は Na^+の細胞内外の濃度比に起因した値 (活動電位) に変化する．活動電位が軸索上に伝わると電位依存性 Na^+チャネルが開き始め，軸索上で膜電位変化が伝播していく．膜電位変化が生じた部分では，続いて遅延整流性 K^+チャネルが開くことで数ミリ秒後には静止電位に戻り，活動電位を示す部分が軸索上をシナプス末端まで伝播していくと考えられている(1)．これまで神経伝導の解析は Hodgkin-Huxley 式と細胞内外の電気的特性および膜内透過係数の変化を考慮したコード理論に基づいて行われてきた(2)．しかし，この手法では水相|膜界面における界面電位差の変化は考慮されておらず，局所的なイオンの膜透過と膜電位変化の関係は明らかにされていない．一方，演者らは，並列に接続した複数の有機液膜型セルを用いて，膜電位変化の伝播が局所的な環電流の発生とそれに誘発された各界面電位差の変化によるものであることを報告した(3)．

本研究では，Na^+および K^+のチャネル透過機能を再現した液膜型セルを複数個連結した神経モデル系を構築し，膜電位変化の発生および伝播機構について，各界面での電位差変化とイオン移動によって生じる環電流との関係に基づき神経伝導機構を検討した．

２．実験

水相 1 (W1) | 有機相 (M) | 水相 2 (W2) からなる有機液膜系を構築したポリテトラフルオロエチレン製のセルを複数個用意した．各セルにおいて W1 を細胞外液，W2 を細胞内液と見立て，隣接するランビエ絞輪間において，一方で発生した膜電位変化が他方に伝播する現象を模擬する目的で，膜電位変化の発信側と受信側に分けてセルを設置した．発信側には，静止電位を示すセル (静止電位セル) と活動電位を示すセル (活動電位セル) を配し，受信側との接続をスイッチによって切り替えられるようにした．受信側には静止電位セルを複数個並列に接続した．なお，受信側の回路には軸索上の距離を反映した液抵抗に相当する電気抵抗および膜表面での充電を考慮したコンデンサを組み込んだ．静止電位および活動電位は W1 および W2 中の K^+または Na^+の濃度を細胞内外のイオン組成に従って調製することで再現した．また，電位依存性 Na^+チャネル機能を再現するため，電位制御型リレーを用いて受信側でも活動電位セルに接続できるようにした．なお，各セルの W1 および W2 には等濃度の Cl^-を加え，銀 - 塩化銀電極を挿入することで電気的に接続した．各界面電位差は全ての相に挿入した電位測定用電極を用いて測定した．

３．結果および考察

複数の液膜型セルを接続したモデル系において，発信側を静止電位セルから活動電位セルに切り替えると，発信側では Na^+が W1 から W2 へ，受信側では K^+が W2 から W1 へ移動することで環電流が生じた．このとき，W1-W2 間ではトータルとしては電流が生じないように各界面電位差が相互補完的に変化することがわかった．受信側での膜電位変化と環電流の関係から，神経伝導と類似した膜電位変化の伝播が確認され，回路上に接続した抵抗やコンデンサによる膜電位変化の伝播の減衰や遅延を再現できた．

さらに，複数のセルを並列に接続して電位制御型のリレーを用いることで，電位依存性 Na^+チャネルの働きを模擬したモデル系の構築に成功した．チャネルの働きと同様に，受信側においてリレーで接続された活動電位セルが順次つながることで膜電位変化の伝播が一方向に進行することを実証した．

(1) I. B. Levitan, The Neuron: Cell and Molecular Biology, Oxford University Press, New York 2002.
(2) W. Rall, *Exptl Neurol.*, **1**, 491-527 (1959).
(3) N. Ueya, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **673**, 8-12 (2012).

3M05

伸縮性ハイドロゲルを用いる皮膚細胞アッセイデバイスの開発

○阿部結奈，平田卓也，岡本滉平，長峯邦明，梶　弘和，西澤松彦（東北大学）

Development of Bioassay devices for Human Keratinocytes using stretchable Hydrogel

Yuina Abe, Takuya Hirata, Kohei Okamoto, Kuniaki Nagamine, Hirokazu Kaji, and Matsuhiko Nishizawa
(Tohoku Univ.)

１．目的

近年の再生医学・組織工学分野の発展に伴い，培養細胞を用いた組織構築，及びそれを用いた in vitro アッセイの研究が活発化している．特に，生体内で組織，細胞が受ける機械刺激（引張り，圧縮など）の影響を in vitro で定量的に調べることは，筋，血管，骨，皮膚などの組織の分化制御機構，外部刺激応答特性の解明に必要不可欠である．生体内において細胞は，自身の足場などの役割を果たす柔軟かつ伸縮性の細胞外マトリクスと相互作用をしていることが知られている．そのため，生体内様の振る舞いを再現する細胞組織の構築には、細胞外マトリクスと近い機械的特性を有する基板上で細胞を培養することが必須である．足場材料として期待される材料の一つであるハイドロゲルは，細胞外マトリクス様の機械的特性，及び培地成分など水溶性分子透過性を有する．本研究では，細胞接着性を有する伸縮性ハイドロゲルを作製し，モデル細胞として皮膚細胞を用いた in vitro アッセイへの応用を目指した．

２．実験

培養基板となるハイドロゲルには，2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム（NaAMPS），及び N,N-ジメチルアクリルアミド(DMAAm)から成るダブルネットワーク（DN）ゲルを用いた．まず，NaAMPS ハイドロゲルを光重合法により作製後，DMAAm モノマを NaAMPS ゲル内部に十分浸透させた．次に，そのゲルへ UV を照射し，DMAAm を光重合することで DN ゲルを得た．DN ゲルを蒸留水に 1 晩浸漬し，未反応物（細胞毒性を有する）を除去した．最後に，DN ゲルに細胞接着性を有するポリマを修飾し，細胞培養基板とした．細胞には，ケラチノサイト細胞を用いた．

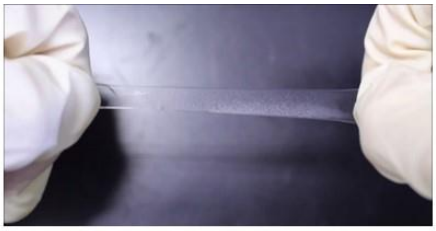


Fig. 1. Photgraph of a stretched DN gel.

３．結果および考察

DN ゲルは Fig. 1 に示すように高い伸縮性を有することが知られている. 本 DN ゲルを細胞接着性ポリマで修飾することで，DN ゲルに由来する高い伸縮性を維持し，かつ表面に細胞接着性を発現したハイドロゲルを作製することができた．Fig. 2 に，DN ゲル(a)，及び修飾 DN ゲルに播種したケラチノサイト細胞の位相差顕微鏡写真を示す．DN ゲルに播種した細胞は球形のまま，培養数日後もゲルに接着することは無かった．一方，修飾 DN ゲルでは培養 1 日後，細胞の接着，伸展を確認することができた．また，細胞の形状は一般的な培養ディッシュでの培養細胞と同様であることから，本ハイドロゲルが細胞培養基板として有効であることが示された．現在，基板の変形による機械刺激印加と細胞への影響を調査している．

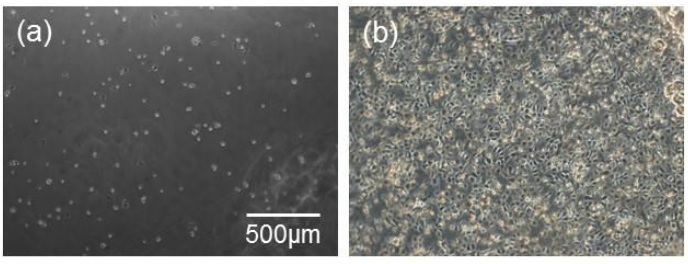


Fig. 2. Phase contrast micrographs of keratinocytes cultured on a non-adhesive (a) and a cell-adhesive DN gel.

3M06

ナノ構造物上の神経細胞成長

○　河西奈保子、Roxana Filip, Rick Lu, 後藤東一郎、樫村吉晃、田中あや、塚田信吾、住友弘二
（NTT 物性基礎研, kasai.nahoko@lab.ntt.co.jp）

Neuronal growth on nano-structured substrates

Nahoko Kasai, Roxana Filip, Rick Lu, Toichiro Goto, Yoshiaki Kashimura, Aya Tanaka, Shingo Tsukada, Koji Sumitomo
(NTT Basic Research Laboratories, NTT Corp., kasai.nahoko@lab.ntt.co.jp)

１．目的

神経細胞の In vitro における培養は、細胞間情報伝達機構の解明や神経回路の工学応用等を目的にして広く行われている。我々もまた、神経細胞間あるいは 1 個の神経細胞からのシグナルを電気的あるいは電気化学的に捉えるインターフェースとなるデバイスの構築を目指し、様々な基板上での神経細胞の培養を行っている。本研究では、神経細胞を成長させるための足場としてナノピラーアレイを用い、神経細胞の成長方向の制御あるいはインターフェースとしての可能性について基礎的な検討を行った。

２．実験

EB リソグラフィを用い石英基板上にアモルファスシリコン(a-Si)および金のナノピラーアレイを作製した。ピラーの直径と高さをいずれも 500 nm とした。Wister ラット胎児(Embryonic day 18)の大脳皮質から採取した神経細胞を、5% CO_2、飽和水蒸気下で 7 日間培養し、その後、パラホルムアルデヒド・グルタルアルデヒド・四酸化オスミウムを用いて固定し、エタノール脱水、*t*-ブタノール置換を経て凍結乾燥（Tokyo Rikakikai Co. Ltd.）を行い、走査型電子顕微鏡(S-4300SE, Hitachi High-Technologies Corp.)により観察した。

３．結果および考察

下図にナノピラーアレイ上に培養した神経細胞の SEM 像を示す。a-Si のピラーの場合(A)は、石英基板上に成長する神経細胞から神経突起がピラー上に伸びているのに対し、金のピラーの場合(B)は、石英基板上の神経突起はほとんどピラー上には伸展せず基板上を成長していた。一方、ガラスと金それぞれの基板上に培養した神経細胞を光学的に観察したところ、基板との親和性が異なることが確認され、同様の傾向を示していた。このことはピラーを成長の足場にすることで、神経細胞のパターニングが可能であることを示唆している。

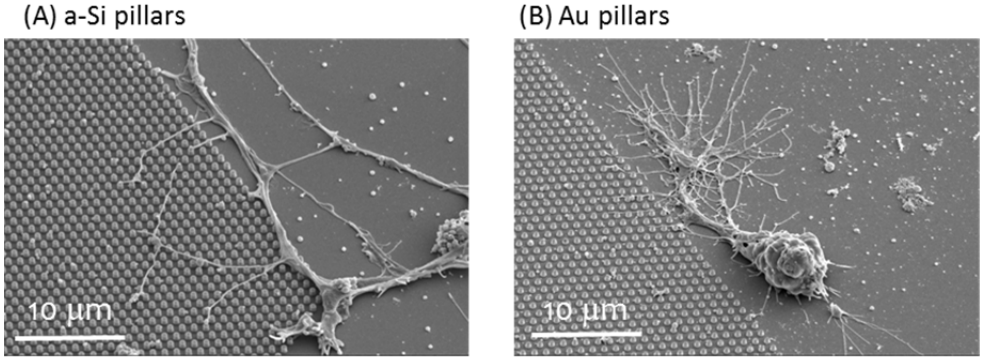


Figure　SEM images of neurons cultivated on a quartz substrate with (A) a-Si and (B) Au pillars.

3M07

イオンの脂質二分子膜透過特性に基づくセシウムの細胞内蓄積機構の解明

木村圭佑，○白井 理，北隅優希，加納健司（京都大）

Electrochemical Elucidation of Accumulation of Radioactive Cesium in Biocells Based on the Physicochemical Properties of the Membrane Transport

Keisuke Kimura, Osamu Shirai, Yuki Kitazumi, and Kenji Kano (Kyoto Univ.)

１．目的

2011 年 3 月におきた福島第一原子力発電所の爆発事故により大量の放射性物質が周囲に放出された．現在でも半減期が比較的長い ^{134}Cs や ^{137}Cs の体内取込による内部被曝の危険性が社会問題となっている．Cs^+ は生体内に取り込まれやすく、特に筋肉細胞に濃縮されることが知られている[1-3]．これは，生体内に多く存在し生命維持活動に不可欠な K^+ と Cs^+ が同族元素であり，化学的に類似した特性を有するため，生体内に取り込まれた後は K^+ と同様な挙動を示すためとされている．Cs^+ の生体膜での透過は一部のカリウムチャネルの関与が想定されているが，多くのカリウムチャネルでは Cs^+ が阻害剤として働くことも報告されており，Cs^+ の細胞膜での透過や細胞内への Cs^+ の蓄積機構の詳細は依然として解明されてはいない．

本研究では，生体膜の骨格を成す脂質二分子膜 (BLM) を用いて，対アニオンの影響を考慮しながら Cs^+ の BLM 透過特性を他のアルカリ金属イオンと比較し評価した．また，Cs^+ が細胞の膜電位に駆動されて生体内に濃縮されることを，モデル膜系を用いて確認した．

２．実験

平面 BLM 系の実験は，小孔をあけた PTFE シートで 2 室に隔てられたガラス製セルを用いた．2 室に電解質溶液を満たし，小孔部分に phosphatidylcholine 及び cholesterol を含む decane 溶液 (脂質溶液) を塗布して BLM を作製した．BLM で隔てた 2 水相間に電位差を印加し，イオンの膜透過電流を測定した．また，2 水相の電解質の種類及び濃度を変えた場合の膜電位を測定した．K^+ 濃度比で制御された膜電位による Cs^+ の蓄積実験では，細胞外液にあたる水相 (W1) を 1.0×10^{-2} M KCl および 4.5×10^{-2} M $MgCl_2$ 水溶液，細胞内液にあたる水相 (W2) を 1.0×10^{-1} M KCl 水溶液とし，飽和 KTFPB を含む脂質溶液を含浸させた厚さ 50 μm の多孔質 PTFE フィルムを 2 水相間に挟み込んだ．W2 にセシウムイオン選択性電極を浸した後，W1 に 1.0×10^{-4} M CsCl を添加し，W2 中の Cs^+ 濃度を測定した．

３．結果および考察

BLM 系において，電解質溶液として 1.0×10^{-1} M KCl を用いた場合に比べて 1.0×10^{-1} M CsCl を用いた場合では約 3 倍の膜透過電流が流れた．アニオンを Cl^- から ClO_4^- に変えた場合でもカリウム塩に比べてセシウム塩の方が約 3 倍の膜透過電流が観測された．透過係数は脂質相内の拡散係数と水相|脂質相での分配比の積に比例する．そこで，BLM の膜電位に及ぼす水相の電解質濃度依存性を調べ，カチオンの拡散係数とアニオンの拡散係数の比を評価した結果，アルカリ金属カチオンでは結晶イオン半径が大きくなるにつれて脂質相内での拡散係数が小さくなることがわかった．イオンの膜透過電流及び脂質相内での拡散係数の違いから水相|脂質相での分配比を見積もり，そこから水相|脂質相におけるイオン移動電位を評価した．その結果，Cs^+ の移動電位は K^+ のそれに比べて約 60 mV 負側であることが判明した．

Cs^+ の蓄積実験においては，W1-W2 間における 2 つの界面は K^+ の移動により復極しているため，約 –59 mV の膜電位が発生している。W1 に CsCl を添加した後，W2 の Cs^+ 濃度は時間経過とともに上昇し，添加した 1.0×10^{-4} M を超えることが確認された．このことから， K^+ の細胞内外の濃度比で制御された膜電位によって Cs^+ が細胞内へ蓄積されることが判明した．

(1) S. V. Avery, *J. Ind. Microbiol.*, 1995, **14**, 76. (2) R. W. Leggett, et al., *Sci. Total Environ.*, 2003, **317**, 235. (3) I. De Wolf and W. V. Driessche, *Pflügers Arch.*, 1988, **413**, 111.

【謝辞】 本研究は公益財団法人新技術開発財団の東日本大震災復興支援特定研究助成 2013 を受けたものである。

3M08

マウス乳がん細胞の転移におけるネスチン遺伝子破壊の効果

○三島麻里[1]，今泉美玖[1]，岡田知子[2]，中村　史　（東京農工大[1]，産業技術総合研究所[2]）

Effect of nestin knock-out of murine breast cancer cells

Mari Mishima,[1] Miku Imaizumi,[1] Tomoko Okada[2], and Chikashi Nakamura[1, 2] (TUAT.,[1] AIST.[2])

１．目的

細胞骨格タンパク質の一つである中間径フィラメントネスチンは、がん細胞の転移性に関与することが明らかになってきている。前立腺がん細胞のネスチンをノックダウンしたところ細胞の遊走・浸潤が抑制されたという報告や[1]、乳がん幹細胞のネスチンを過剰発現させたところ腫瘍サイズが大きくなり、数も増加したことが報告されている[2]。こうしたことから、ネスチンは、がん細胞の悪性度を診断するための新たなマーカーとして注目されている。我々は、高転移性マウス乳がん細胞 SC2（WT）株のネスチンノックアウト（KO）株をゲノム編集によって樹立した。この株を用いて、ネスチン遺伝子破壊が細胞に与える効果を調べた。

２．実験

SC2 のネスチン遺伝子を標的とした CRISPR/Cas9 プラスミドをリポフェクション法で導入し、単一細胞培養を行った後、抗ネスチン抗体と Rhodamine-Phalloidine を用いて免疫染色を行った。遺伝子破壊による効果を調べるために、WT 株と KO 株の接着力を比較した。細胞培養容器に播種し 4 時間後の細胞に対して矢じり型に加工した AFM 探針を垂直方向に挿入し、基板から強制剥離させ、接着力測定を行った。次に、細胞の運動性の評価を行った。各細胞をコラーゲンコートした細胞培養容器に播種し 24 時間経過した後にタイムラプス観察し、細胞重心の移動距離から運動速度を求めた。次に、細胞の浸潤性を調べた。マトリゲルをコートした孔径 8 μm のメンブレン上に細胞を播種し、16 時間培養後に下方に移動した細胞数を計測することで浸潤性を評価した。また、円柱形に加工した AFM 探針を用いて細胞への圧入操作を行い、細胞のヤング率を評価した。最後にマウス個体を用いた転移性の評価を行った。WT 株と KO 株をそれぞれ 7 匹の 7 週齢のハツカネズミ（BALB/cAJcl）に静注し、生存日数を計測した。

３．結果および考察

接着力と運動性に有意差は認められなかった。一方、KO 株では浸潤性の低下が認められた。細胞のヤング率は、WT 株と比較して、KO 株では有意に上昇しており、ネスチン遺伝子破壊により細胞体の固さが上昇することが分かった。また、WT 株に比べて KO 株を投与したマウスの生存日数の延長の有意差が認められ（Fig. 1）、ネスチン遺伝子破壊により、マウス乳がん細胞の転移性が抑制されることが示唆された。これらの結果から、乳がん細胞の転移性におけるネスチン遺伝子の役割は、細胞の運動性とは関係なく、細胞体を柔らかく変形しやすい状態にすることにより浸潤性を高める働きを有すると推察された。

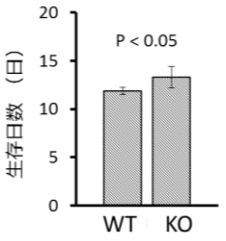


Fig. 1. マウス生存日数

(1) Kleeberger, W. et al. Cancer research 67, 9199-9206, 2007.
(2) Zhao, Z. et al. Breast cancer research 16, 408, 2014.

3M09

フェムトインジェクションによる単一 ES 細胞の細胞分裂の可逆的制御

○小山　真人、落合　恵理、斉藤　美佳子、松岡　英明（東農工大）

Reversible control of cell division of single-ES cell using femto-injection

Masato Koyama, Eri Ochiai, Mikako Saito, Hideaki Matsuoka (Tokyo Univ of A&T)

１．目的

ES 細胞は、コロニー内の隣接した細胞同士がギャップジャンクション等を介した化学物質の直接移動により未分化状態を維持していると考えられているが、コロニー内の細胞状態が均一であるとは限らず、細胞状態が異なる場合、どのような細胞間コミュニケーションを行っているのか不明である。

細胞分裂を制御する場合、培地中へ細胞分裂阻害剤を添加する方法が一般的であるが、この方法では、ディッシュ内に存在する細胞すべてに影響を及ぼすことになるため、単一細胞レベルでの細胞分裂の制御は出来ない。一方、当研究室で開発されたフェムトインジェクション法は、狙った細胞に様々な物質を直接導入することが出来る。そこで、この方法を用いて細胞分裂を制御（阻害）する物質を直接導入することで、コロニー内の標的単一細胞の細胞周期のみ制御し、コロニー内で異なる細胞状態を作り出すことが出来ると考えた。これにより、異なる細胞周期の細胞間コミュニケーションの解析に役立てることが出来ると期待される。

本研究では、フェムトインジェクション法を利用した単一細胞レベルでの細胞分裂制御法の開発を目指した。

２．方法

フェムトインジェクション用 EB3 細胞の調製

定法により継代したマウス ES 細胞（EB3）をゼラチンでコートティングした直径 3.5 cm ディッシュに 3×10^4 cells となるように播種し、37℃、5% CO_2 雰囲気下で培養した。インジェクションには、培養後 5 時間経過した細胞を用いた。

EB3 細胞への薬剤導入

培養開始から 5 時間後、ディッシュ底面に座標登録用チップを貼り、SMSR（Single cell Manipulation Support Robot）を用いてフェムトインジェクションを行った。導入試料は、終濃度 0.1% DMSO を含む Dextran texas red（70,000 M.W.）2 μg/μl + Nocodazole 200 ng/ml を使用した。インジェクションのコントロールには Nocodazole を含まない溶液を用いた。

３．結果および考察

細胞分裂阻害剤として、G2 後期/M 期において微小管の脱重合を促進することで分裂を阻害する薬剤である Nocodazole を選んだ。Nocodazole を導入した場合の結果を Fig. 1 に示す。インジェクション直後から 6 時間後（継代を行ってから 12 時間後）に至るまで形態は丸く、単一細胞のままであった。ES 細胞は活発に細胞分裂を行い、その細胞周期は 10 時間程度であることが知られている。コントロールでは 6 時間以内に分裂する様子が観察されたが、Nocodazole の導入により、培養開始から 12 時間経過後も細胞分裂が見られないことが確認されたことから、フェムトインジェクションを利用した Nocodazole の直接導入により、単一 ES 細胞での分裂を阻害出来ることが示唆された。

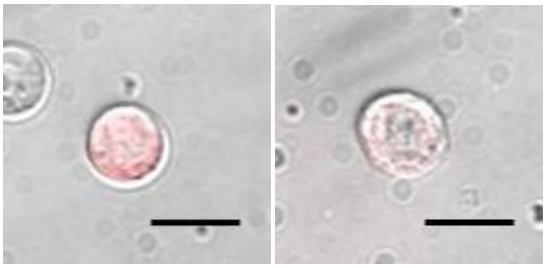


Fig. 1 Nocodazole injected cell
(left: 0 h　right: 6 h　scale bar: 20 μm)

3M10

未分化維持関連遺伝子の動的発現解析のためのレポーターES 細胞の樹立

○小川　佳英，落合　恵理，松岡　英明，斉藤　美佳子（東農工大）

Establishment of reporter ES cells for dynamic expression analysis of undifferentiated related genes

Yoshihide Ogawa, Eri Ochiai, Hideaki Matsuoka, Mikako Saito (Tokyo Univ. of A&T)

１．目的

未分化なES細胞は多分化能を有することから再生医療の材料として有望であるが､未分化能維持のメカニズムは未解明である。そこで、ES 細胞の未分化維持に関わる遺伝子の発現動態を解析することで ES 細胞の「未分化状態」を評価しようと考えた。 本研究では、ES 細胞の未分化維持関連遺伝子のプロモーター活性を測定するためのレポーターES 細胞の樹立を行なった。

２．方法

ES 細胞の未分化維持関連遺伝子である *Oct3/4*, *Sox2*, *Nanog* のプロモーターのレポーターアッセイ用プラスミドベクターの作製を行なった｡ベクターの骨格には生細胞において高い発光を示すルシフェラーゼ Emerald Luc の C 末端に分解促進シグナルを付加させた pEluc (PEST)-test ベクター (TOYOBO) を用いた。まず、ES 細胞内でのルシフェラーゼの発光を確認するために CMV promoter を挿入した pCMV-Eluc (PEST) ベクターを作製した｡作製した pCMV-Eluc (PEST) ベクターをリポフェクション法によりマウス ES 細胞である EB3 細胞へ導入して Neomycin による薬剤選択を行なった｡翌日､ベクター導入 EB3 細胞の培養培地に終濃度が 0.5 mM となるように D-luciferin を添加し、IX71 (OLYMPUS) 及び HCImage (Hamamatsu Photonics) を用いて、露光：1 分間, 倍率：10 倍の条件で発光イメージングを行なった。

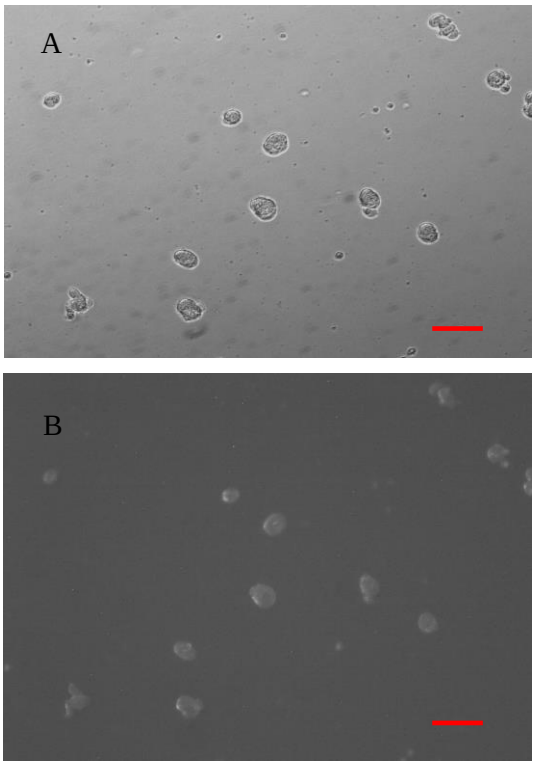


Fig. 1 pCMV-Eluc (PEST) 導入 EB3 細胞
A: 明視野像　B: 発光像　Scale bar: 20 μm

３．結果および考察

pCMV-Eluc (PEST) ベクターを導入した EB3 細胞を培養した dish に D-luciferin を添加し、発光イメージングを行なった際の細胞の画像を Fig. 1 に示す｡Dish 中の多くの細胞で Emerald Luc による D-luciferin の分解に伴う発光が観察された。このことより、EB3 細胞において Emerald Luc は正常に機能していることが分かった｡この Emerald Luc を用いて ES 細胞の未分化維持関連遺伝子プロモーターのレポーターアッセイが可能であると考えられる。EB3 細胞内での Emerald Luc の寿命が明らかになっていないため、遺伝子の動的発現解析を行なう前に発光の減衰時間を解析する必要があるが、未分化維持関連遺伝子 (*Oct3/4*, *Sox2*, *Nanog*) プロモーターの活性を測定するためのレポーターES 細胞を樹立することができる見通しを得た。

3M11

シリコーン樹脂被膜 ITO 電極を用いた高電界中での電界配向による乳酸桿菌の迅速細胞生死判定システムの開発

○須加実，羽根田ゆかり，篠原寛明（富山大学大学院理工学研究部）

A rapid cell viability assay system of Lactobacilli by electro-orientation in high electric field using ITO electrodes coated with silicone resin

Minoru Suga, Yukari Haneda, and Hiroaki Shinohara (Univ. of Toyama)

１．目的

我々は以前から，交流電界中での電界配向現象を用いた分裂酵母菌や乳酸桿菌などの細胞の生死判定システムについて報告を行ってきた．この電界配向法はコロニー計数法や染色法と比較して，無試薬で短時間に個々の細胞の生死判定を正確に測定できる．しかし，乳酸桿菌では一部の生細胞が電極表面に接着し配向できないことがあり判定精度が低下する問題や，細胞が小さいためブラウン運動で配向方向が不安定になり動画像で判定する必要があるなど煩雑な操作と時間を要した．そこで本研究では，シリコーン樹脂で被膜した透明電極と電極間の高電界形成により，迅速で高精度な生死判定が可能となったので報告する．

２．実験

乳酸桿菌は *Lactobacillus casei* IAM1045 を用いた．まず，MRS 培地で対数増殖期中期まで 37℃で静置培養し，遠心分離機(2300×g，5 min，4℃)で細胞を超純水で洗浄懸濁して調製した．また，死細胞は熱処理(80℃，15 min)で調製した．図１に示すように，これらの細胞懸濁液 0.5 µl を，厚さ 10 µm のポリ塩化ビニリデン(PVDC)フィルムをスペーサとして ITO 透明電極２枚で挟み込みこんだ．このとき上下の電極表面にはシリコーン樹脂(KR-251，信越シリコーン)を厚さ 1.7 µm に被膜したものを使用した．発振器(FGX-295，TEXIO)で交流電圧を印加しながら倒立型顕微鏡(IX-70，OLYMPUS)下で20倍対物レンズを使用し，CMOS カメラを介して撮影記録した．

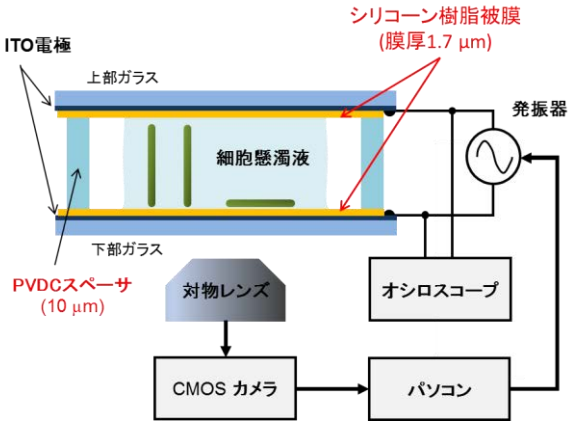


図１　実験システムの模式図

３．結果および考察

乳酸桿菌細胞の中でも短桿型はブラウン運動の影響で配向方向が不安定になり易く，方向の判定には 10 秒間追跡する必要があった．高濃度の糖アルコールなどを溶媒にすればブラウン運動を抑制できたが，逆に顕微鏡観察下でのコントラスト低下や細胞凝集などの影響で電界配向の観察自体が困難となった．そこで電極間を 10 µm に狭め交流電圧を 1V 以上印加し高電界を形成すると，電界配向のトルク増大により配向方向を安定化させることができた．特に判定周波数となる 10 MHz で死細胞は転倒状態を維持したため動画像での判定を必要としなくなった．しかし電極表面へ接着して配向できない生細胞が 10～20%程度見られたため正確な生死判別にはまだ問題があった．そこで図２に示すように，電極表面をシリコーン樹脂で被膜すると電極表面への細胞接着を抑制でき生細胞で高い直立割合が得られ，また死細胞の配向安定化のために被膜が絶縁体なこともあり 1.5 V 以上印加し高電界を確保することで，より迅速で高精度な生死判別が可能となった．

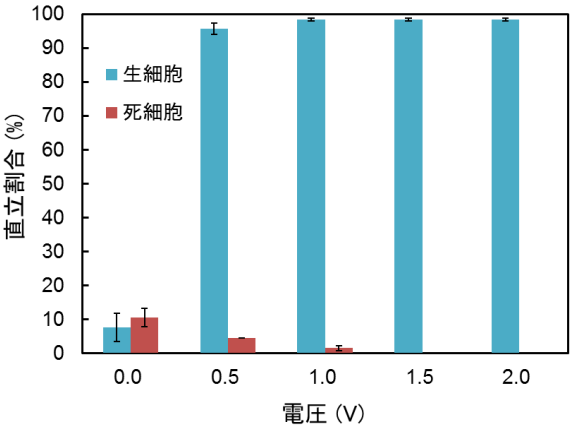


図２　シリコーン樹脂被膜電極を用いたときの判定周波数 10 MHz における印加電圧に対する細胞の直立割合

3M12

2 次元 SPR 観察法を用いたマウス胚性腫瘍細胞の細胞内反応の観察と ニューロンへの分化評価への応用

○藤井 正貴，篠原 寛明，須加 実（富山大院理工）

Observation of the intracellular reaction using two-dimensional surface plasmon resonance imager and its application to the evaluation for neuronal differentiation of mouse embryonic carcinoma cell

Masaki Fujii, Hiroaki Shinohara, and Minoru Suga (Graduate School of Sci. & Eng., Toyama Univ.)

１．目的

近年、iPS/ES 細胞を用いた再生医療に大きな期待が寄せられているが、それらの細胞を分化させて作成した移植組織の中には、目的とは異なる細胞に分化をしたものや未分化の iPS/ES 細胞が混在しないことが重要で、目的通り正しく iPS/ES 細胞が分化したかを確認する必要がある。従来は移植用細胞を一部破壊して、免疫染色法や RT-PCR 法による分化評価が行われてきていたが、これらの方法は、貴重な移植用細胞を無駄にするだけでなく、部分的にしか検査できないため安全性の確保が困難であるという問題がある。

本研究では、マウス胚性腫瘍細胞 P19 を幹細胞のモデルとして用い、未分化の P19 細胞に比べニューロンに分化した P19 細胞はα-アミノ-3-ヒドロキシ-5-メチル-4-イソオキサゾールプロピオン酸 (AMPA)型グルタミン酸受容体の発現量が大きく増える事に着目して、分化前後における P19 細胞の AMPA 刺激に対する細胞内反応を 2 次元 SPR イメージャーで観察する事で、非侵襲で、かつイメージングにより個々の細胞ごとの分化評価が行えるかどうかを検討した。

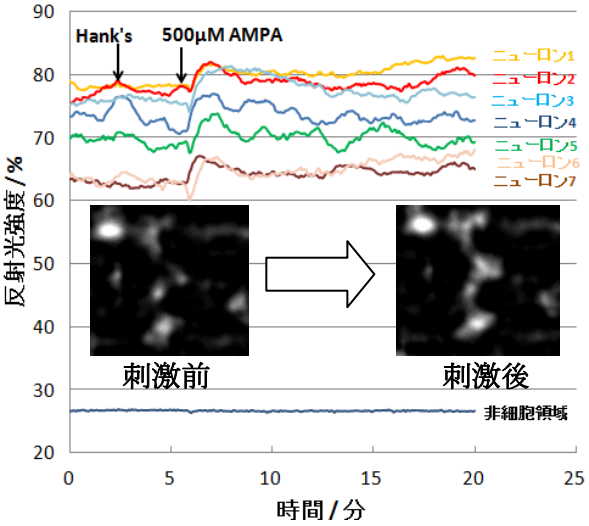


図 1. 分化処理した P19 細胞を金チップ上に接着させ AMPA 刺激した際の 2 次元 SPR 画像と細胞領域の反射光強度の経時変化

２．実験

ガラス基板上に金薄膜を蒸着した 2 次元 SPR 測定用チップ上に、レチノイン酸処理によりニューロンに分化を開始して 6 日経過した P19 細胞を播き、一晩インキュベートして、細胞を接着させた。チップを 2 次元 SPR イメージャーにセットし、角度変化測定を行い、P19 細胞への AMPA 刺激前後で最も細胞接着部の屈折率変化が大きくなる入射角度を決定した。次に、その入射角度で反射光強度の経時変化観察を行い、開始から 3 分後にコントロールとして Hank's 溶液、6 分後に AMPA を添加して、細胞接着部内部の屈折率変化を反射光強度の変化として観察した。

３．結果および考察

1.0μM のレチノイン酸を培地中に添加して 6 日間培養を続けると P19 細胞がニューロンに分化することが、ニューロンマーカーのβⅢチューブリンに対する蛍光免疫染色で確認された。

そこでこのニューロンに分化させ、AMPA 型グルタミン酸受容体を多く発現したと期待できる P19 細胞を AMPA 刺激した時の反射光強度の経時変化を調べた。その結果を図 1 に示す。AMPA 添加後、細胞領域では直ちに反射光強度の上昇が見られた。この結果は、AMPA 刺激により P19 細胞内部の PKC などの情報伝達タンパク質がすみやかに細胞膜近傍に集まる様子が細胞底部の屈折率変化として観察されたものと考えられた。一方、未分化の P19 細胞に AMPA 刺激を行った場合、反射光強度の上昇はほとんど見られず、ほぼ一定の反射光強度を維持した。

また、ニューロンに分化させた P19 細胞に Fluo4 をロードして、AMPA 刺激を行い、細胞内のカルシウム変化を測定した結果、直ちにカルシウム上昇が起こる事が観察された。この結果から、2 次元 SPR 観察におけるニューロンに分化させた P19 細胞の AMPA に対する応答は細胞内カルシウム上昇にともなう PKC などのタンパク質のトランスロケーションが関与しているものと推察された。

本研究から、2 次元 SPR 観察法による幹細胞の新しい分化評価法の可能性が示唆された。

(1) H. Denka, I. Denka, and M. Denka, *J. Electrochem. Soc.* **11**, 111 (2014).

3M17

プロトン共役する鉄還元細菌 *Shewanella* の細胞外電子移動過程

○岡本章玄，徳納吉秀，橋本和仁（東大院工）

Proton-coupled extracellular electron transport in *Shewanella oneidensis* MR-1

Akihiro Okamoto, Yoshihide Tokunou, and Kazuhito Hashimoto (Univ. of Tokyo)

１．目的

微生物呼吸鎖と細胞外部を電気的に繋げる「細胞外電子移動 (Extracellular electron transport (EET))」は、嫌気廃水処理・バイオリメディエーションなどの環境技術における鍵プロセスであり、技術革新に向けた反応機構の速度論的解明が急がれている。モデル EET 細菌 *Shewanella* は、複数のヘム鉄中心を有する外膜シトクロム蛋白質を介して EET を行うことから、これまでその電子移動機構が盛んに研究されてきた。一方で、EET を伴ったプロトンの移動や密度勾配に関しての検討は、微生物のエネルギー獲得における高い重要性にも関わらず全く行われていない。本研究では、EET と共役したプロトン移動に関しての知見を得る為に、*Shewanella oneidensis* MR-1 の電子移動速度の pH 依存性ならびにペリプラズム pH（pH_p）を検討した。*Shewanella* の好気代謝においては、酸素還元に伴って創られるプロトン駆動力(PMF)が ATP 合成酵素や鞭毛運動を駆動することが知られている。一方で、本研究で得られた結果では、EET と共役した代謝において、ATP 合成酵素を駆動するのに十分な PMF が蓄積されておらず、電子に加えてプロトンが外膜シトクロムを介して細胞外へと移動することが示唆された。このことは、PMF をあえて捨てる微生物代謝の発見を示しており、PMF による ATP 合成が呼吸系における一般的な挙動であると認知されていることを鑑みると、生命におけるエネルギー獲得戦略を拡張する意義がありそうで興味深い。

２．実験

S. oneidensis MR-1 株は、好気条件下 30℃ において乳酸（10 mM）を含む Defined Media（DM-L）を用いて 10 時間振とう培養を行ない、電気化学測定用の細胞懸濁液を得た。なお、波長 600 nm における散乱光強度（Optical Density, OD_{600}）を用い、細胞懸濁液の細胞濃度を評価した。細胞懸濁液は DM-L を用いて OD_{600} = 0.1 に希釈した後、電極電位を+0.2 V（vs Ag/AgCl KCl sat.） に固定した嫌気雰囲気の電気化学セル内に添加した。電気化学測定は、作用極として ITO ガラス、対極と参照極には Pt 線と Ag/AgCl, KCl sat.電極をそれぞれ用いた。25 時間の電極培養をした後に得られた薄膜バイオフィルム電極を用いて、パルス電圧 50 mV、パルス幅 300 ms、パルス周期 5.0 s の条件で DPV 測定を行った。

３．結果および考察

最近、我々が電極と微生物の界面を *in vivo* 追跡すると、非共有結合性のフラビン反応中心が外膜シトクロムに存在し、最終的に電子を電極へと移動させていることが明らかになった [1), 2), 3), 4), 5)]。外膜シトクロムのフラビン中心の酸化反応を異なる pH で DPV 測定したところ、pH 6 から 10 の範囲において酸化還元電位（E^0）が約−40 mV pH^{-1} の傾きでシフトした。このことは、フラビン反応中心がプロトン共役電子移動反応を媒介している事を示している。ここで、生合成されたフラビン分子のペリプラズムから細胞外への滲み出しを指標にした pH_p 分析を行うと、ペリラズム内においてプロトンが蓄積されていない事が明らかになった [6)]。*S. oneidensis* の外膜にはプロトンチャンネルが存在せず、プロトンの蓄積が起こらない為には電子とプロトンが同時に外膜を通過する必要がある。そのため、以上の結果は、外膜シトクロムにおけるフラビン中心のプロトン共役電子移動によってプロトンと電子が同時に細胞外へと排出される可能性を示唆している。当日は、ATP 合成酵素や PMF によらない ATP 合成経路の欠損株を用いた検討、ならびに EET における電子移動速度の同位体速度論効果や pH 依存性に関して詳しく議論する。

【引用文献】

(1) A. Okamoto, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10988-91.
(2) A. Okamoto, *et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 7856.
(3) A. Okamoto, *et al. Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1357.
(4) A. Okamoto, *et al. ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1808-1812.
(5) A. Okamoto, *et al. ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1840-1843.
(6) Y. Tokunou, *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, doi:10.1246/bcsj.20140407.

3M18

非共有結合性フェノチアジン誘導体反応中心による微生物細胞外電子移動の促進

○徳納吉秀，岡本章玄，橋本和仁（東大院工）

Phenothiazine derivatives accelerate microbial extracellular electron transfer working as noncovalent co-factor

○Yoshihide Tokunou, Akihiro Okamoto, and Kazuhito Hashimoto (Dept. of Applied Chemistry, Univ. of Tokyo)

１．目的

Shewanella 株に代表される鉄還元細菌は、細胞内で有機物を酸化することによって得た電子を、細胞外膜に存在するシトクロム *c* (OM *c*-Cyts)を介して細胞外の金属酸化物や電極に直接伝達させることができる。この界面電子移動過程は細胞外電子移動(Extracellular electron transfer ; EET)と呼ばれ、微生物代謝反応を電気的に駆動できることから、微生物をアノード電極触媒として用いた燃料電池[1]や、カソード触媒として用いた場合の電極物質生産の促進[2]といった応用が期待されており、EET の速度制御は大きな課題となっている。近年我々は、鉄還元細菌のモデルである *S. oneidensis* MR-1 株の、電気化学的手法を用いた *in vivo* 追跡により、自己分泌されたフラビン分子が OM *c*-Cyts に結合し、非共有結合性のフラビン反応中心が OM *c*-Cyts から電極へと最終的に電子を移動させていることを明らかにした[3]。しかしながら、生化学的な活性状態におけるフラビンの結合状態を精製タンパク質系で再現することは困難であり、OM *c*-Cyts とフラビンの分子相互作用に関しての知見は得られていなかった。その後、我々が *in vivo* 追跡を続けると、結合フラビンの電気化学的性質がモデルフラビン酵素であるフラボドキシンの反応中心とよく一致することがわかった[4]。ここで、フラボドキシンにおいては、フラビンの持つアントラセン環上 N(5)原子とフラボドキシンの結合部位であるグリシン O 原子との水素結合がフラビン中心を安定化させることが知られている(図 1)[5]。そこで、本研究では、OM *c*-Cyts においても、N(5)原子との水素結合形成によってフラビン分子が安定化されているという仮説を立て、*in vivo* で検討を行った。具体的には、フラビン同様にアントラセン環上に N(5)原子を持つ分子、持たない分子それぞれを添加した際の代謝電流値を測定した。その結果、N(5)原子を有するフェノチアジン誘導体であればフラビン分子と同様に OM *c*-Cyts に結合し非共有結合性反応中心として働き、その酸化還元特性によって電子移動速度を制御出来ることが明らかとなった。このことは、OM *c*-Cyts とフラビンの持つアントラセン環上 N(5)原子との水素結合形成がフラビン中心の安定化に必要であることを示しており、EET の速度制御という課題に対して、非共有結合性酵素反応中心の分子設計という新しいアプローチの重要性を提示するものである。

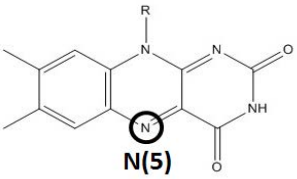


図 1.フラビンの分子構造

２．実験

S. oneidensis MR-1 株を、乳酸(10mM)を含む Defined Media(DM-L)により 30℃好気条件下で 24 時間振とう培養を行うことで、電気化学測定用の細胞液を得た。なお、波長 600nm における散乱光強度(Optical Density ; OD)を用い、細胞懸濁液の細胞濃度を評価した。細胞懸濁液は DM-L を用いて OD = 0.1 に調整し、電極電位を+0.4V(vs SHE)に固定した嫌気条件の電気化学セル内に添加した。電気化学測定は、作用極として tin-doped indium oxide(ITO)ガラス、対極と参照極には Pt 線と Ag/AgCl, KCl sat.電極を用いた。アントラセン環上 N(5)原子を有する分子として、フェノチアジン誘導体である Methylene blue (MB)、Toluidine blue O (TB)、Thionine (TN)、N(5)原子を持たない分子として Anthraquinone 1-sulfonic acid (AQS)、Rhodamine B (RB)を用いた。

３．結果および考察

フラビン同様アントラセン環状構造を有する小分子が 2μM 溶存する系に *S. oneidensis* MR-1 を添加した際の代謝電流値を図 2 に示す。N(5)原子を有するフェノチアジン誘導体である MB、TB、TN を添加した系では、それぞれ最高電流値が約 55μA、45μA 、30μA となり、代謝電流値が大幅に増加した一方で、N(5)原子を持たない AQS および RB の溶存した系では代謝電流値の増加は見られなかった。2μM という低濃度のフェノチアジン誘導体の添加により、フラビンと同等、もしくはそれ以上の代謝電流値の増加が見られたことから、フェノチアジン誘導体がフラビンと同様に OM *c*-Cyts の反応中心として働くことで EET を促進していると考えられる。当日は、反応中心の酸化還元電位や pK_a と代謝電流値の相関について考察する。

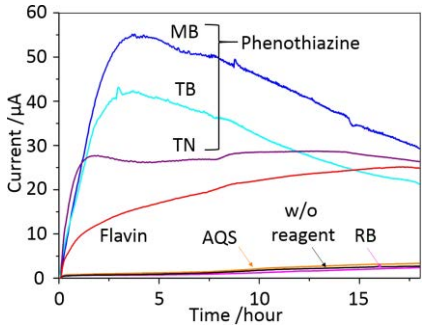


図 2.フラビン類似小分子 2μM 溶存下における *S. oneidensis* MR-1 の代謝電流値

【参考文献】(1) D.R.Lovley, *Nat. Rev.* **4**, 497 (2006). (2) K.Rabaey and R.A.Rozendal, *Nat. Rev.* **8**, 706 (2010). (3) A.Okamoto et al, *PNAS* **110**, 7856 (2010) (4)S.G.Mayhew et al, *Biochem. Soc. Trans.* **24**, 122 (1996) (5) W.Watt et al, *J. Mol. Bio,* **218**, 195 (1991)

3M19

硫化鉄の電解反応を促す微生物防蝕メカニズム

○椎橋麻里奈・岡本章玄・橋本和仁（東大院工）

Mechanism of the suppression of anaerobic microbial corrosion by promoting electrolysis of iron sulfide
Marina Shiibashi, Akihiro Okamoto, Kazuhito Hashimoto (Grad. Sch. Eng., The Univ. of Tokyo)

１．目的

現在、腐食は深刻な経済被害をもたらしており、その中でも鉄パイプライン腐食事故の 20%以上は微生物が原因であるとされている。現状の定期的な殺菌剤添加による対策は、膨大なコストや水環境の汚染が問題である。近年、我々は鉄腐食を激しく進行させる微生物群集に対して、鉄電極に−0.5V (vs. SHE)を印加すると腐食速度が 90%以上低下することを見いだした。この現象を活用すれば、より安価で環境負荷の少ない新規防蝕法に結びつくと期待出来る。しかし、多様な菌を含む系での検討では、現象が複雑で抑制メカニズムの理解が困難であった。そこで本研究では、この抑制メカニズムの解明を目的として、腐食の原因菌である硫酸還元菌(Sulfate-reducing bacteria, SRB)のモデル菌 *Desulfovibrio vulgaris* を用いて電位印加の影響を検討した。その結果、*D. vulgaris* においても−0.5 V 印加は腐食抑制に有効であり、電位印加は腐食生成物である FeS_2 を FeS へと電解し、反応に伴って生成された HS^-が微生物活性を低下させる機構が明らかになった(図 1)。

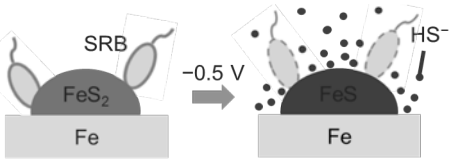


図1. −0.5 V印加による腐食抑制メカニズムのモデル図

２．実験

作用極・参照極・対極にはそれぞれ表面を研磨した鉄電極・Ag|AgCl 電極・白金線、液相には WP-LS 培地 [1] を用いて嫌気環境とし、既報 [1] に基づき培養した *D. vulgaris* を添加した。腐食速度は、分極抵抗法により測定した [2]。−0.5 V の電位印加前後のサンプルについて、微生物の遺伝子発現への影響をマイクロアレイ、鉄表面の腐食生成物は、X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)測定、硫化物イオン(H_2S, HS^-, S^{2-})の濃度をメチレンブルー法で検討した [3]。

３．結果および考察

D. vulgaris が腐食を促進する際に–0.5 V を印加した効果を検討するため、電子供与体、受容体である 20 mM 乳酸塩と 17 mM 硫酸塩をそれぞれ添加し、まず嫌気条件において腐食を進行させた (図 2)。腐食電流 I_{corr} が 50 μAcm^{-2} まで上昇する激しい腐食が確認された後、鉄電極に–0.5 V の電位を 12 時間印加したところ、無菌時と同程度の I_{corr} が観測されたことから、–0.5 V の電位印加が環境中の微生物群集への効果と同様に *D. vulgaris* においても有効であることが示された。さらに、−0.5 V 印加による *D. vulgaris* の生体への影響を調べるために、マイクロアレイを用いて遺伝子発現量の変化を測定した。電位印加を行っていない場合に較べて、印加後には成長やエネルギー代謝に関わるものを含む全体的な遺伝子発現量が低下しており、–0.5 V の電位印加によって *D. vulgaris* の生体活性全体が低下していることが明らかになった。

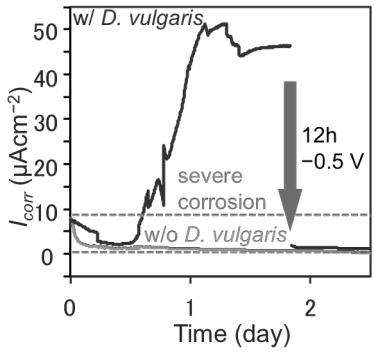


図2. *D. vulgaris.*有無における−0.5 V印加による腐食電流I_{corr}への影響

ここで、–0.5 V 印加前後の鉄電極表面を XPS で分析すると、電位印加後には FeS_2 が減少し、FeS が増加していることが確認された(図 3)。また、上澄みに溶存する硫化物イオンの濃度の増加も確認された。これらの結果は、–0.5 V 印加によって鉄表面で HS^-発生を伴う FeS_2 の電解反応が生じており、局所的に高濃度となった HS^-によって微生物活性が低下したことを示唆している (図 1)。当日は、腐食生成物の電位依存性に加え、FeS が主成分となるように制御したときの結果も合わせて議論する。

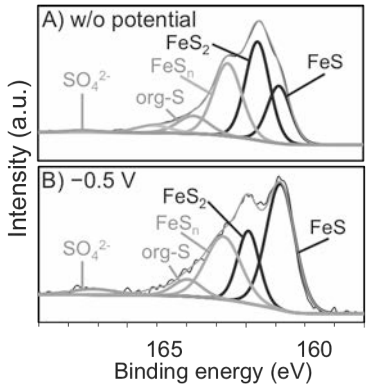


図3. 腐食された鉄表面の−0.5 V印加前後のXPS測定によるS2p軌道結合エネルギー

(1) F. Widdel *et al.*, *The prokaryotes, 2nd ed.*, **1992**, 3353. (2) M. Prazák, *Mater. Corros.*, **1974**, *25*, 104. (3) R. C. Ruwisch *et al.*, *J. Microbiol. Methods*, **1985**, *4(1)*, 33.

3M20

FAD を補酵素とする直接電子移動型グルコース脱水素酵素の酸化還元特性の解析

○廣瀬　奈々[1]，成田　美穂[1]，山下　有紀[1]，津川　若子[1]，奥田　順子[2]，小嶋　勝博[2]，早出　広司[1,2]
（東京農工大学・院・工・生命工[1]，(有)アルティザイム・インターナショナル[2]）

Electrochemical analyses of direct electron transfer type FAD dependent glucose dehydrogenase
Nana Hirose,[1] Miho Narita,[1] Yuki Yamashita,[1] Wakako Tsugawa,[1] Junko Okuda,[2] Katsuhiro Kojima,[2] and Koji Sode[1,2]
(Department of Biotechnology and Life Science, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan[1], Ultizyme International Ltd., Japan[2])

１．目的

FAD を補酵素とする細菌由来グルコース脱水素酵素(FADGDH)は FAD を補酵素とする触媒サブユニット、シトクロム *c* である電子伝達サブユニット、および TAT 分泌系に不可欠である小サブユニットから構成されている。この電子伝達サブユニットにはヘム結合モチーフが 3 つ存在し、結合している 3 つのヘムが、本酵素の特徴である電極との直接電子移動を担っている。当研究室では FADGDH のスクリーニング、単離、特性検討および大腸菌での組換え生産について報告してきた[1-5]。また本酵素が直接電子移動能を有することから、本酵素を用いた直接電子移動型グルコースセンサに関する研究も進めている[6-9]。今後、本酵素の酸化還元特性を詳細に解析することによって、直接電子移動型グルコースセンサにおける高効率な電子移動を実現する電子伝達サブユニットの改良指針を得られると期待できる。本研究では、分光電気化学法を中心として電子伝達サブユニットの 3 つのヘムの酸化還元電位を計測し、本酵素の電子移動における酸化還元特性の解析を試みた。

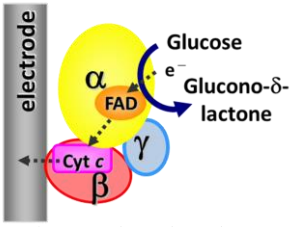


Fig. FAD-dependent glucose dehydrogenase (FADGDH)

２．実験

FADGDH を大腸菌を用いて組換え生産し、精製した酵素を試料として用いた。精製酵素、$Ru(NH_3)_6Cl_3$、$Na[Fe(edta)]$、$(NH_4)_2OsCl_6$、$K_3[Fe(CN)_6]$ を含むリン酸緩衝液 (100 mM、pH 6.5)を反応溶液として分光電気化学的な解析を行った。反応溶液中にて作用極として白金メッシュ電極、参照極として Ag/AgCl、対極として白金線とした三電極を用い、広範囲の電位を段階的に印加した際に得られる酵素試料の吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトルのヘムの酸化還元に基づく 552 nm における吸光度から電子伝達サブユニットに存在する 3 つのヘムの式量電位を算出した。

３．結果および考察

FADGDH および 4 種の酸化還元メディエーターを溶液中に含む場合のスペクトルを測定した結果、印加する電位が高くなるにつれて、波長 552 nm における吸光度が低下していく様子が観察された。したがって、本解析法によって FADGDH の電子伝達サブユニットに存在する 3 つのヘムが還元体から酸化体へ変化している様子が観察できた。吸収スペクトルの 552 nm における吸光度からヘムの還元率を求め、3 つのヘムの式量電位を算出した。本結果およびサイクリックボルタンメトリー法によって本酵素の直接電子移動の開始電位を分析した結果と合わせ、電子伝達サブユニットにおける電子移動に関して考察する。

(1) K.Sode, W.Tsugawa, T.Yamazaki, M.Watanabe, N.Ogasawara, M.Tanaka, *Enzyme.Microb.Technol.* **19**, 82 (1996).
(2) T.Yamazaki, W.Tsugawa, K.Sode, *Appl.Biochem.Biotechnol.* **77**, 325 (1999).
(3) K.Inose, M.Fujikawa, T.Yamazaki, K.Kojima, K.Sode, *Biochim.Biophys.Acta* **1645**, 133 (2003).
(4) H.Yamaoka, S.Ferri, M.Fujikawa, K.Sode, *Biotechnol.Lett.* **26**, 1757 (2004).
(5) T.Tsuya, S.Ferri, M.Fujikawa, H.Yamaoka, K.Sode, *J.Biotechnol.* **123**, 127 (2006).
(6) N.Kakehi, T.Yamazaki, W.Tsugawa, K.Sode, *Biosens.Bioelectron.* **22**, 2250 (2007).
(7) T.Yamazaki, J.Okuda-Shimazaki, C.Sakata, T.Tsuya, K.Sode, *Anal.Lett.* **41**, 2363 (2008).
(8) H.Shimizu, W.Tsugawa, *Electrochemistry* **80**, 375 (2012).
(9) Y.Yamashita, S.Ferri, M.L.Huynh, H.Shimizu, H.Yamaoka, K.Sode, *Enzyme.Microb.Technol.* **52**, 123 (2013).

3M21

電極表面電荷がフルクトースデヒドロゲナーゼの直接電子移動反応に与える影響

○杉本　悠[1]，北隅優希[1,2]，白井　理[1]，山本雅博[2,3]，加納健司[1,2]（京大[1]，JST-CREST[2]，甲南大[3]）

Effect of electrode surface charges on direct electron transfer reaction of fructose dehydrogenase

Yu Sugimoto,[1] Yuki Kitazumi,[1,2] Osamu Shirai,[1] Masahiro Yamamoto[2,3] and Kenji Kano[1,2]
(Kyoto Univ.,[1] JST-CREST,[2] Konan Univ.[3])

１．目的

直接電子移動（DET）反応は酵素と電極間で直接電子移動を行う反応であり，バイオセンサやバイオ電池への応用が期待されている．DET 反応には，酵素が触媒機能を保持し，DET に適した配向で電極に吸着することが必須であろう．以前我々は，可溶性の DET 型酵素である Cu efflux oxidase（CueO）をモデルとして用い，酵素と電極表面電荷との静電相互作用が，酵素の配向性と安定性に影響を与えることを見出した[1]．

本研究では，膜結合型酵素に対する静電相互作用の寄与を明らかにすることを目的とし，膜結合型の DET 型酵素であるフルクトースデヒドロゲナーゼ（FDH）に焦点をあてた．FDH はフルクトースの 2 電子酸化を触媒し，強い DET 活性を有する．酵素を吸着させる際の電極電位（吸着電位：E_{ad}）および開回路で酵素を吸着させた後の電極電位（保持電位：E_{ho}）を制御することで電極表面電荷を変化させ，DET 反応による触媒電流を指標として，電極表面電荷が FDH の DET 反応に与える影響について調べた．

２．実験

作用電極には金電極，対極には白金線，参照電極には銀|塩化銀を用いた．金電極はアルミナ粒子（0.05 μm）で研磨し，蒸留水中で数秒間超音波洗浄を行い実験に用いた．金電極を緩衝液に浸し，電極電位を E_{ad} に保持した状態で酵素溶液を添加し，5 分間攪拌した．その後，100 mM フルクトースを含む緩衝液中で，サイクリックボルタンメトリーにより DET 反応を評価した．

３．結果および考察

検討した全ての E_{ad} で明瞭な触媒電流が観測された．しかし，ボルタモグラムの 0.5 V における触媒電流密度（I）は E_{ad} に大きく依存した（図 1）．$E_{ad} \geq 0.6$ V における急激な I の減少は CueO の場合と類似している．一方，吸着量を水晶振動子マイクロバランス法により測定したところ，吸着量は E_{ad} に依存しなかった．このことから，ゼロ電荷点（$E_{pzc} \approx 0$ V [1]）よりも正電位側では，CueO の場合と同様に，正の電極表面電荷から生じる強力な電場により FDH が変性したものと考えられる．このことは FDH を吸着させた電極を $E_{ho} = 0.8$ V で長時間保持した場合に，パイロットイオンとしての $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ の電極応答が極端に悪くなることからも支持された．

一方，$E_{ad} \leq 0.4$ V では I の E_{ad} 依存性は小さかった．これは CueO とは全く異なる現象である．FDH のストック溶液には FDH の可溶化・安定化のために Triton® X-100（TX）と 2-mercaptoethanol（ME）が含まれているので，酵素添加時にはこれらが共存している．これらの DET 活性への影響も考慮するために，TX と ME 濃度を制御した上で E_{ho} にて保持したときの，保持時間に対する I の変化を調べた．$E_{ho} = 0$ V ($\approx E_{pzc}$) の場合，ME の有無に関わらず I はほとんど変化しなかった．一方，$E_{ho} = -0.8$ V の場合，ME が存在する場合には I がわずかに減少するだけであり，図 1 の結果を反映している．しかし ME が存在しない場合は，I は保持時間と共に急激に減少した．このように，負電位側では ME が FDH の安定性を大きく左右していることを明らかにした．なお，ここで用いた極低濃度の TX の有無は I に影響を与えなかった．これらの結果を踏まえて， FDH の電極への吸着モデルを提案する．

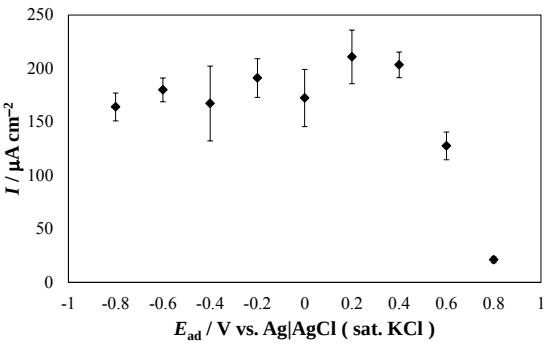


図 1．触媒電流密度の吸着電位依存性

(1) Y. Sugimoto et al., *Biosens. Bioelecton.* **63**, 138-144 (2015).

3M22

オスミウム修飾ポリマーを用いる連続計測用乳酸センサの開発

○都木　栄里[1]，鈴木　愛未[2]，辻村　清也[2]，小嶋　勝博[3]，津川　若子[1]，早出　広司[1,3]
（東京農工大学・院・工・生命工[1]，筑波大学・院・数理物質科学[2]，
(有)アルティザイム・インターナショナル[3]）

Development of an enzyme sensor for continuous lactate monitoring employing Os complex-tethered redox polymer hydrogel

Eri Takagi[1], Aimi Suzuki[2], Seiya Tsujimura[2], Katsuhiro Kojima[3], Wakako Tsugawa[1] and Koji Sode[1,3]
(Department of Biotechnology and Life Science, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan[1], Division of Materials Science, Graduate School of of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan[2], Ultizyme International Ltd., Japan[3])

１．目的

当研究グループではL-乳酸の *in vivo*、リアルタイムでの連続測定を目的とした乳酸センサの開発を目指している。血中のL-乳酸は、運動生理学研究やスポーツにおける科学的トレーニングの現場において厳密なトレーニング効果を評価するための重要な指標の 1 つである。しかし、現在市販されている乳酸センサは運動中に指先から採血して測定を行うため、間欠的にしか乳酸濃度を計測できない。スポーツ選手のパフォーマンスをより向上させるためには、トレーニング時の計測値を速やかにトレーニング内容に反映することが理想的である。そのため、乳酸濃度の簡便かつリアルタイムな連続計測が望ましいが、実用には至っていない。

一方、メディエータ型酵素電極の担体として、オスミウム錯体を配位したポリマーを用いるハイドロゲルの有用性が報告されている。すなわち、イミダゾール骨格を有するポリマーに電子伝達を担うオスミウム錯体を配位させ、架橋剤とともに各種の酸化還元酵素を架橋することで、ハイドロゲルが調製できる。これを電極上に塗布することでメディエータと酸化還元酵素が固定されたメディエータ型酵素電極が構築できる[1]。そこで本研究では乳酸酸化酵素 (Lactate oxidase: LOx) を、オスミウム錯体を修飾したポリマーを用い電極上に安定的に固定化することによって連続計測用乳酸センサの構築を試みた。

２．実験

LOx と架橋剤として Polyethylene glycol diglycidylether (PEGDGE)，オスミウム錯体を修飾した酸化還元ポリマーである Poly(1-vinylimidazole)-Os(bipyridine)$_2$Cl (PVI-Os)を混合し、ディスポーザブル型印刷電極上に混合液を滴下し乾燥後、保存することで架橋反応を進めハイドロゲルを電極上で形成し、乳酸センサを作製した。

作製した乳酸センサを 100 mM リン酸緩衝液中に浸漬し、+400 mV vs. Ag/AgCl を印加し、L-乳酸の添加に伴う応答電流値を測定した。

３．結果および考察

本センサを 100 mM リン酸緩衝液中に浸漬しL-乳酸を添加すると、速やかに応答電流値が上昇することが確認できた。このことから基質の酸化反応に伴って酵素からオスミウム錯体を介して電極へ電子伝達していることが示された。また、乳酸を逐次添加していくと、乳酸濃度の増加に伴って応答電流値が増加していくことが示された。このことからL-乳酸の濃度変化を連続的に計測するセンサの構築が可能であると考えられた。本センサを用いた乳酸の長期連続計測に関しても報告する。

(1) K. Murata, W. Akatsuka, T. Sadakane, A. Matsunaga and S. Tsujimura, *Electrochim. Acta* **136**, 537 (2014).

3M23

バイオキャパシタ型連続グルコース計測システムの開発

○李　仁榮(イ インヨン)[1]，葉梨　拓哉[2]，津川　若子[2]，早出　広司[2]
（東京農工大学・工・生命工[1]，東京農工大学・院・工・生命工[2]）
Development of a BioCapacitor based continuous glucose sensing system.
Inyoung Lee,[1] Takuya Hanashi,[2] Wakako Tsugawa,[2] and Koji Sode[2]
(Department of Biotechnology and Life Science, Tokyo University of Agriculture and Technology Japan,[1] Department of Biotechnology and Life Science, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology Japan[2])

１．目的

糖尿病患者の血糖値をコントロールするためには、血液中のグルコース濃度の連続的な計測が重要である。酵素燃料電池は生体内で発電可能なエネルギーデバイスとして期待されている。しかし、生体内に埋め込みが可能な小型の酵素燃料電池は得られる出力が小さいことから、この電力を用いてエネルギー自給型のバイオセンサーとして、計測データを無線等を介して発信することは困難であった。我々はこの課題を解決するためにバイオキャパシタを提唱した[1]。バイオキャパシタは昇圧回路とキャパシタを組み合わせることで、バイオ燃料電池によって得られた電力を種々の電子デバイスを間欠的に駆動させるために十分な電圧で供給できる。バイオキャパシタによって駆動するデバイスからの信号の頻度等を指標とする、新しいバイオセンシングの原理を提唱した。これまでに、バイオキャパシタを利用して LED[1]、無線回路[2, 3]、アクチュエータ[4]を駆動させることでグルコースのバイオセンシングや新しいバイオデバイスの原理を報告してきた。本研究では生体内に埋め込みが可能なバイオキャパシタ型の連続測定用グルコースセンサーを構築することを目的とした。すなわち、スクリーン印刷カーボン電極を用いて発信回路を装備したバイオキャパシタ型グルコース計測システムを構築しバイオキャパシタの連続運転について検討した。

２．実験

酵素として直接電子移動が可能な FAD 依存型グルコース脱水素酵素(FADGDH)複合体を用いた。導電性高分子, 架橋剤, 大腸菌を用いて組み換え生産した FADGDH 複合体、ケッチェンブラックを含む酵素インクを調製し、スクリーン印刷カーボン電極(DEPchip;バイオデバイステクノロジー社製:2.64 mm²)上に配置してアノードを作製した。次に、白金担持カーボンおよび Nafion®を混合し、白金担持カーボンインクを調製した。これをカーボンクロス(6 cm²)に均一に塗布し、PDMS およびビリルビンオキシダーゼをカーボンクロス上に滴下し乾燥させたのち、光硬化性感受性樹脂 AWP(東洋合成工業社製)溶液を滴下し UV 照射により AWP を架橋しカソードを作製した。作製したアノードおよびカソードを 20 mM グルコースを含む 100 mM リン酸カリウム緩衝液(pH 7.0)10 ml のセルにセットし、50 kΩの抵抗をかけ酵素燃料電池を運転した。次に、酵素燃料電池にチャージポンプ IC およびキャパシタを接続したバイオキャパシタを構築し、キャパシタの容量およびグルコース濃度を変え、充放電頻度の評価を行った。さらに、ハートレイ型の発振回路にバイオキャパシタを接続し、発振回路から発振される電波の周波数を調べた。

３．結果および考察

構築した酵素燃料電池の電圧は 25 ℃で 3 日間初期電圧の 90%以上の安定な値を示し、12 日経過後にも初期電圧の 50%以上の値を示した。本酵素燃料電池を含むバイオキャパシタを構築し、その特性を評価したところ、キャパシタへ電荷の充放電が確認された。バイオキャパシタの充放電頻度はグルコースの濃度が一定な場合はキャパシタの容量によって変化し、キャパシタの容量が一定な場合はグルコース濃度依存的に増加することが確認された。さらに、キャパシタの放電により稼働する発振回路を構築し酵素燃料電池をつないだ結果、キャパシタからの放電時に一定の発振周波数が観察された。このように酵素燃料電池が安定であることから、バイオキャパシタの原理に基づいた本グルコース計測システムは CGM デバイスとして応用が可能であることが示唆された。

(1) T. Hanashi, T. Yamazaki, W. Tsugawa, S. Ferri, D. Nakayama, M. Tomiyama, K. Ikebukuro and K. Sode, *Biosensors and Bioelectronics* **24**, 1837-1841 (2009)
(2) T. Hanashi, T. Yamazaki, W. Tsugawa, K. Ikebukuro and K. Sode, *Journal of Diabetes Science and Technology* **5(5)**, 1030-1035 (2011)
(3) T. Hanashi, T. Yamazaki, W. Tsugawa, K. Ikebukuro and K. Sode, *Electrochemistry* **80**, 367-370 (2012)
(4) T. Hanashi, T. Yamazaki, H. Tanaka, K. Ikebukuro, W. Tsugawa and K. Sode, *Sensors and Actuators B: Chemiecal* **196**, 429-433 (2014)

3M24

改変型 FADGDH を用いる連続グルコース計測システムの開発

坂井 元気[1]，鈴木 愛未[2]，辻村 清也[2]，小嶋 勝博[3]，津川 若子[1,4]，○早出 広司[1,3,4]
（東京農工大学・院・工・産業技術[1]，東京農工大学・院・工・生命工[2]，筑波大学・院・数理物質科学[3]，
(有)アルティザイム・インターナショナル[4]）

Development of a continuous glucose sensing system employing engineered FADGDH

Genki Sakai[1], Ami Suzuki[2], Seiya Tsujimura[2], Kastuhiro Kojima[3], Wakako Tsugawa[1,4] and Koji Sode[1,3,4]
(Department of Industrial Technology and Innovation, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan[1], Division of Materials Science, Graduate School of of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan[3], Ultizyme International Ltd., Japan[3], Department of Biotechnology and Life Science, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan[4])

１．目的

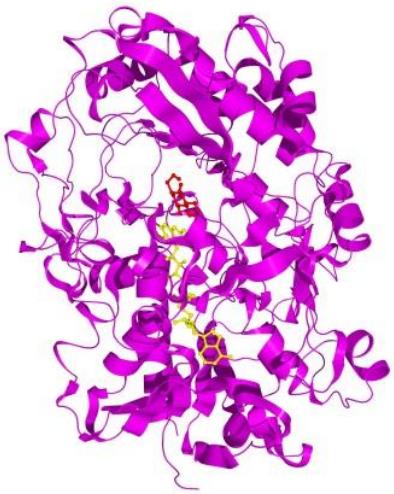
当研究グループではこれまでに真菌より FAD を補酵素とするグルコース脱水素酵素(FADGDH)を単離、それらの特性検討[1]、ならびに変異導入による改良を進めてきた。真菌由来 FADGDH は基質特異性に優れていることから血糖自己計測機器への応用が進んでいる。一方、持続血糖測定器(Continuous Glucose Monitoring;CGM)は、皮下にグルコースセンサーを埋め込んで細胞間質液中のグルコースを一定期間連続的に測定する装置である。現在市販されている CGM に用いられているグルコースセンサー(以下 CGM センサー)にはグルコース酸化酵素(GOx)が用いられている。今後、酸素を電子受容体としない真菌由来 FADGDH の応用が期待されている。そこで本研究では、FADGDH の CGM センサーへの応用を目指し、変異導入により FADGDH 安定性の改良を試み、変異体を用いる酵素センサーの構築し、連続グルコース計測システムへの応用を目指した。

２．実験

FADGDH と構造が類似すると予測される GMC 酸化還元酵素に観察される分子内ジスルフィド結合の位置を参考に本酵素内でジスルフィド結合の形成が期待できる残基を Cys に置換した種々の変異酵素を構築した。これらの酵素を大腸菌を宿主として組み換え生産し、糖鎖非修飾型の FADGDH 酵素試料を調製した。このように調製した変異酵素の中で安定性に優れていた酵素を対象として酵素センサーを構築した。オスミウム錯体を修飾した酸化還元ポリマーである Poly(1-vinylimidazole)-Os(bipyridine)$_2$Cl (PVI-Os)と架橋剤として Polyethylene glycol diglycidylether (PEGDGE), を混合し、酵素試料とともにディスポーザブル型印刷電極上に混合液を滴下し乾燥後、保存することで架橋反応を進め酵素センサーを作製した。

３．結果および考察

種々の構造をもとにデザイン・構築された変異体の活性および熱安定性を評価した。熱安定性について 45ºC における酵素活性の半減期を指標とし評価した結果、GOx の構造を参考として構築した変異体が、最も高い活性と安定性を示していた。同変異体酵素は安定性は大幅に向上しながら、基質特異性および触媒活性も野生型とほぼ同一であった。同変異体を用いて Os ポリマーを用いて作製された酵素センサーはグルコース濃度依存的な応答電流値を示した。37ºC での連続測定では、5mM グルコースに対する応答電流値は 3 日間安定であった。今後、酵素固定化方法を検討することにより、さらに安定な CGM センサーの作製が期待される。



FADGDH の構造モデル

1. K.Mori et al., *Biotechnol Lett*., 33(11), 2255(2011)

3M25

多孔質炭素細孔内での直接電子移動型酵素電極反応の細孔サイズ依存性

○船橋広人，辻村清也（筑波大）
Pore-size dependence of the direct electron transfer-type enzyme reaction in the mesopores
Hiroto Funabashi, Seiya Tsujimura (University of Tsukuba)

１．目的

直接電子移動（DET）型酵素電極反応は酵素と電極間で直接電子授受を行う反応であり，電極上への酵素の固定化および固定化量の増加が酵素電極の高電流値，耐久性の向上に向けて重要になる．固定化量を増やすのには高比表面積を持つ多孔質炭素材料を電極材料に用いるのが効果的であり，細孔サイズを調節することが可能な酸化マグネシウム鋳型炭素[1]（CNovel®，東洋炭素）が注目を集めている．しかし，酵素電極に適した細孔サイズは明らかになっていない．そこで，本研究ではフルクトースデヒドロゲナーゼ（FDH）やビリルビンオキシダーゼ(BOD)を用い，細孔サイズに依存する DET 型酵素触媒電流値を酵素修飾量や温度を変えて評価することで，細孔サイズと触媒電流値および電流値の安定性の関連を検討した．

２．実験

CNovel®と結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVDF-9305,クレハ)を 1-メチル-2-ピロリドン中で分散させ，グラッシーカーボン電極(直径 3 mm)上に塗布し，60℃，12 時間乾燥させた．本研究では直径 10, 20, 38, 100 nm の異なる細孔径を有する CNovel® を用いた．仕込み量の異なる FDH または BOD 溶液に CNovel®修飾電極を 4℃，60 分浸漬させ，電気化学測定を行うことで，触媒電流値の細孔サイズ依存性を評価した．また，酵素電極を 50℃の緩衝液溶液に浸漬し加熱処理を行い，残存電流の細孔サイズ依存性も評価した．

３．結果および考察

Fig.1 に FDH，BOD を修飾した細孔径 100 nm の CNovel®修飾電極のサイクリックボルタモグラムを示す．FDH，BOD それぞれに対して 0 V, 0.5 V の電位からフルクトース酸化，酸素還元触媒電流の立ち上がりが確認され,CNovel®修飾電極上での DET 型酵素電極反応が確認できた．そこで，細孔径 10，20，38，100 nm を有する CNovel®修飾電極で触媒電流値を比較した（Fig.2, 3）．FDH と BOD ともに，低濃度酵素溶液を用いて修飾を行った場合，触媒電流値は細孔サイズに依存しなかった．これは酵素修飾量に対して，CNovel®粒子の表面または内部に存在する細孔が十分な容積を有しているからであると考えられる．一方，高濃度修飾において，細孔径が大きくなるにつれて触媒電流値も大きくなるという傾向が得られた．これは，酵素サイズよりも細孔が十分に大きくなると CNovel®粒子内部に存在する細孔に酵素が吸着可能でき，細孔径が小さい場合， MgOC 粒子表層の細孔にのみ酵素が吸着できないため，触媒電流値が制限されたと考えられる．電極への 50℃加熱処理による残存電流の細孔サイズ依存性については当日発表する．

[1] T. Morishita, *et al.*, *Carbon*, **48**, 2690 (2010)

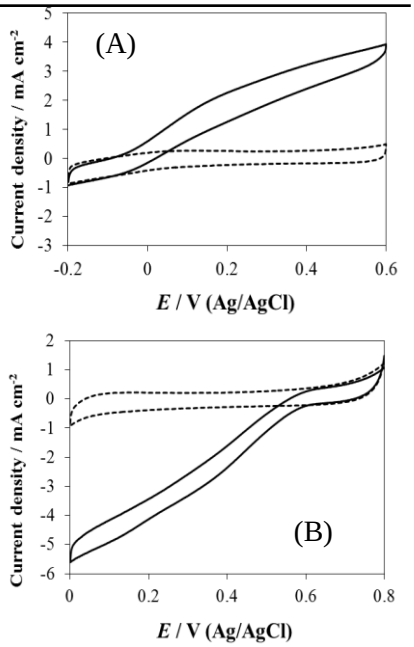


Fig.1 (A) Cyclic voltammograms for FDH modified and bare CNovel-electrodes (solid and dashed curves, respectively) in pH 5.0 citrate buffer containing 200 mM D-fructose. (B) Cyclic voltammograms for BOD modified CNovel-electrode (solid), and bare CNovel-electrode (dashed) under O_2 saturated pH 5.0 citrate buffer.

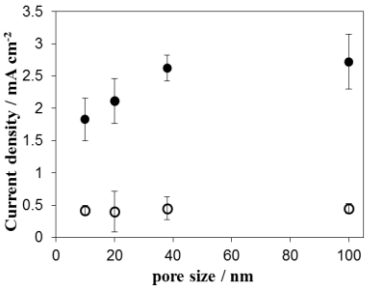


Fig.2 Pore-size dependence of the FDH- catalyzed D-fructose oxidation current density at 0.5 V. FDH was absorbed at different FDH concentrations (○:0.36 μM ●:1.8 μM).

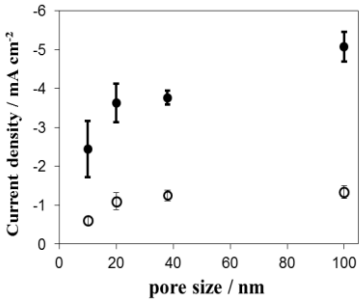


Fig.3 Pore-size dependence of the BOD- catalyzed O_2 reduction current density at 0 V. BOD was absorbed at different concentrations (○:0.4 μM ●:2.0 μM).

3M26

FAD 依存性グルコース脱水素酵素電極反応に対する添加剤の影響

○椙原　和法，村田　一樹，辻村　清也（筑波大）

Effects of Additives on Mediated Electrocatalytic Reaction of FAD-dependent Glucose Dehydrogenase.
Kazunori Sugihara, Kazuki Murata, and Seiya Tsujimura (University of Tsukuba)

１．目的

FAD 依存性グルコース脱水素酵素(FAD-GDH)は基質特異性や触媒活性に優れており、グルコース酸化電極触媒として非常に有望である[(1)]。しかし高温環境では酵素の失活することが課題である。これまで細孔構造が制御された多孔質炭素材料へ酵素の固定化による酵素電極としての安定性の向上を検討してきた[(2)]。本研究では FAD-GDH とヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムによるメディエータ型の電極反応系に対して、タンパク質の構造安定剤として知られているコスモトロープ塩やポリオールなどを添加した。こうした添加剤が酵素電極反応系、すなわち、グルコース酸化触媒電流値(反応速度)、酵素の熱安定性、メディエータなどとの副反応に及ぼす影響を調べた。

２．実験

安定性の向上が期待される添加剤として硫酸アンモニウム、トレハロース、アルギニンを，コントロールとして塩化ナトリウムなどを用いた。pH 7.0 リン酸緩衝液にグルコース(200mM)，添加剤(500 mM)，FAD-GDH(池田糖化工業，1μM)になるようを加え、FAD-GDH 溶液を調製した。加熱処理前、50℃での 20 および 40 分間加熱後の FAD-GDH 溶液に、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムを 0.1 mM となるよう加え、作用電極にグラッシーカーボン電極（直径 3mm）を用い、0.6 V(vs. Ag|AgCl(sat. KCl))における触媒電流値を測定した。それぞれの添加剤において、酵素−メディエータ間の二分子反応速度定数（k_{cat}/K_M）と残存活性の比較検討を行った。触媒定常電流値のフェリシアン濃度に対する依存性から酵素−メディエータ間の反応速度定数を求めた。

３．結果および考察

アルギニンは、メディエータが触媒となって酸化されることわかり、本電気化学反応系には添加剤としては適さないことがわかった。本実験条件では、他の添加剤は直接電気化学応答せず、またグルコースやメディエータとも反応しないことが確認された。Fig.1 に未加熱処理の酵素による 0.6Ｖでの触媒電流値の添加剤の依存性を示す。硫酸アンモニウムを添加した溶液では触媒電流値の向上が見られた。酵素－メディエータ間の静電的反発が抑えられたためと考えられるが、塩化ナトリウムでは向上が見られなかった。酵素－メディエータ間反応速度定数は特にカチオンの影響を受けることがわかった。一方で、トレハロースを添加した場合、溶液の粘度の上昇、すなわち拡散係数の低下により触媒電流値が低下した。Fig.2 に 50℃での加熱処理後の残存活性に対する添加剤の効果を示す。硫酸アンモニウムおよびトレハロースを添加することにより、酵素の安定性が向上した。また、塩化ナトリウムでは顕著な活性の低下が観察された。

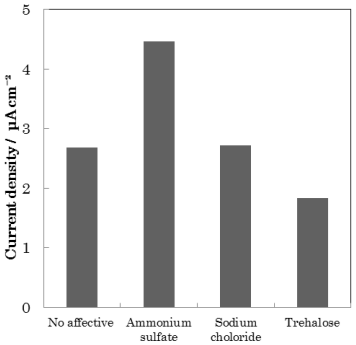


Fig.1 加熱前電流値の比較

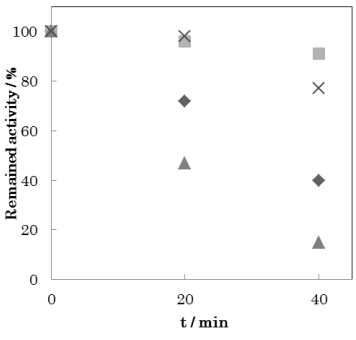


Fig.2 酵素の残存活性の比較
■硫酸アンモニウム、×トレハロース、◆添加剤なし、▲塩化ナトリウム

(1) S. Tsujimura *et al.*, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **70**, 654 (2006).
(2) S. Tsujimura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 14432 (2014).

3M27

ネスチンを標的とした神経幹細胞の機械的分離技術の開発

○宮崎みなみ[1]・清水桂太[1]・松本大亮[1]・川村隆三[2]・小林　健[2]・飯嶋益巳[3]・黒田俊一[3]・岩田　太[4]・中村　史[1,2]（東京農工大[1]，産総研[2]，名古屋大[3]，静岡大[4]）

Mechanical cell sorting of neural stem cells targeting nestin
Minami Miyazaki,[1] Keita Shimizu,[1] Daisuke Matsumoto,[1] Ryuzo Kawamura,[2] Takeshi Kobayashi,[2] Masumi Iijima,[3] Shun'ichi Kuroda,[3] Futoshi Iwata,[4] Chikashi Nakamura,[1,2] (TUAT,[1] AIST,[2] Nagoya Univ.,[3] Shizuoka Univ.,[4])

１．目的

我々はこれまでに抗体修飾した AFM カンチレバー型ナノニードルを用い、細胞内の中間径フィラメントと抗体の結合破断力を測定することにより細胞を識別する手法を開発した。しかし AFM を用いる方法では 1 つの細胞の操作に数分を要し、スループットが低いことが課題であった。本研究では、5 mm 角のシリコン基板上に直径 200 nm, 長さ 25 μm のナノニードルが約 1 万本配列したナノニードルアレイ（NNA）を用いて多数の細胞を同時に操作することにより、スループットの向上を目指した。NNA は力検知の機能を持たないので、抗体の結合力により、細胞を釣り上げ、それと同時に細胞分離する手法を開発することとした。細胞はその種類によって、その接着力は大きく異なる。この機械的細胞分離を実現するためには、全ての細胞の接着力を、標的細胞のみが釣り上がり、それ以外の細胞が釣り上がらない程度に調整する、また細胞種に依らず均一に接着力を調整しなければならない。本研究では、神経幹細胞に特異的に発現する中間径フィラメント、ネスチンを標的とし、ネスチン陽性であるマウス胚性腫瘍細胞 P19 およびネスチン陰性細胞であるマウス繊維芽細胞 NIH3T3 をモデル細胞とした。

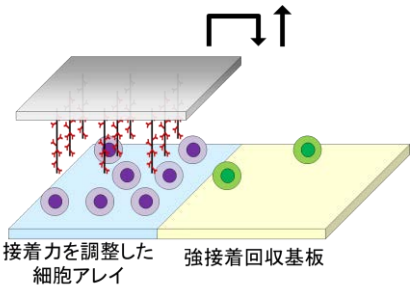


図 1. 抗体修飾 NNA を用いた細胞分離の概略図

２．実験

AFM カンチレバー型ナノニードルに抗ネスチン抗体を修飾し、P19 細胞および NIH3T3 細胞の抗体結合力を、AFM を用いて測定した。抗体修飾には、B 型肝炎ウイルス外骨格構造を有するナノ粒子 BNC を用いた。表面に protein A を提示した ZZ-BNC、protein G と protein L を提示した LG-BNC を用いた。NNA を用いて細胞分離を行うため、ナノニードルと同じ座標に細胞が配列した細胞アレイを作製した。細胞アレイは、細胞膜修飾剤 BAM を含むインク液を、マイクロピラーアレイを用いてマイクロコンタクトプリント法により BSA 被膜上に転写し、この BAM スポットに細胞を繋留させることにより作製した。作製した細胞アレイの接着力は、矢じり型に加工したナノニードルで強制剥離することにより測定した。作製した抗体修飾 NNA を用いて、GFP を発現した P19G と DsRed2 を発現した NIH3T3R の混合細胞アレイに対して分離操作を行った。NNA を細胞アレイに接近させ、5 kHz で 10 秒間加振した後、60 秒間停留させた。釣り上がった細胞を強接着回収基板に回収し、P19 および NIH3T3 の回収率（回収された P19 あるいは NIH3T3 の細胞数／細胞アレイ上の P19 あるいは NIH3T3 の細胞数）を評価した。

３．結果および考察

抗体結合力は P19 において 20.1±11.9 nN、NIH3T3 において 1.8±1.7 nN であった。細胞アレイの接着力は 10 nN 程度に調整することとした。通常の培養を行った接着力は P19 で 37±29 nN、NIH3T3 で 470±140 nN であり、10 倍以上異なるが、3 mM BAM インク液を用いて細胞アレイを作製し、接着力を測定した結果、P19 において 9.9±5.6 nN、NIH3T3 において 10.4±7.2 nN とほぼ同一のレベルに調整することが出来た。抗ネスチン抗体修飾 NNA を用いて分離操作を行った結果、P19 の回収率は 20.6±10.0%、NIH3T3 の回収率は 3.3±4.0% となった。抗 GFP 抗体修飾 NNA を用いて分離操作を行った結果、P19 回収率は 1.9%、NIH3T3 回収率は 1.5% であり、抗ネスチン抗体により特異的な細胞分離が行われていることが示された。現在、細胞回収率の向上を目指し、加振条件等の最適化を行っている。

N 会 場

第 1 日

1N04-1N29

1N04

ナノギャップ Au 対向電極を用いた水素の低温検知

平嶋佳祐[1]，村川裕一[1]，山脇陽樹[1]，三上一輝[1]，○橋新剛[1]，木田徹也[1]（熊本大[1]）

Hydrogen Detection at Low Temperature Using Au Nano-gap Electrode

Keisuke Hirashima,[1] Yuichi Murakawa,[1] Haruki Yamawaki,[1] Kazuki Mikami,[1] Takeshi Hashishin,[1] and Tetsuya Kida[1]
(Kumamoto Univ.,[1])

１．目的

電極間ギャップを 800 nm 以下に減少させた際に，ガスに対するセンサ応答が著しく増大する効果をマイクロギャップ効果（ギャップサイズ効果）[1]と呼ぶ．この効果を利用することで，酸化物半導体表面でのガスとの相互作用を考える足掛かりになる[2]．本研究では，酸化タングステンナノ結晶を 150℃以下で水素に曝した際の伝導型の反転現象について報告する．

２．実験

出発物質にタングステン酸アンモニウムパラ５水和物[$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$・$5H_2O$]を用い，空気中 700℃で 3 時間焼成する熱分解法により単斜晶 WO_3 ナノ結晶を得た．同出発物質の 8 mM 水溶液と 6 M の硝酸水溶液を 80℃で混合する硝酸分解法によって得られたタングステン酸を濾過，洗浄の後，400℃で 3 時間焼成することで斜方晶 WO_3 ナノ結晶を得た．二種類の WO_3 ナノ結晶の水懸濁液をそれぞれ暗所で 1 週間撹拌した後，紫外線露光と集束イオンビーム法により作製した 500 nm ギャップ Au 対向電極（線幅 50 μm）に滴下することでセンサ素子を得た．室温，50，100，150℃での 500 ppm 水素に対する応答回復特性はセンサ素子に直列に繋いだ基準抵抗両端の出力電圧から評価した．センサ応答(S)は 500 ppm 水素中の電気抵抗(Rg)と空気中の電気抵抗(Ra)を用い，S = [(Ra-Rg) / Ra]×100 (%)とした．

３．結果および考察

単斜晶 WO_3 ナノ結晶と斜方晶 WO_3 ナノ結晶の 500 ppm 水素に対するセンサ応答(S)の操作温度依存性を Fig.1 に示す. センサ応答(S)が正の値では抵抗減少を示し, S が負の値では抵抗増加を示す. 興味深いことに，単斜晶 WO_3（□）と斜方晶 WO_3（◆）は全ての操作温度で S が反転していた．WO_3 の欠陥には p 型の挙動を示すタングステン欠陥と n 型の挙動を示す酸素欠陥が知られている[3]．単斜晶 WO_3（□）はその表面にタングステンの欠陥が存在すると考えられる．この場合，低温（室温，50℃）での主なキャリアはホールであり，p 型の反転層が形成され，抵抗減少を示す．100, 150℃の場合，水素は WO_3 表面の吸着酸素に酸化され，吸着酸素の電子が p 型反転層のホールと結合するため，抵抗増加を示す．他方，斜方晶 WO_3（◆）は低温（室温，50℃）でその表面の吸着酸素と水素との反応により，絶縁層として水が形成されることで抵抗増加を示す．100, 150℃の場合，WO_3 表面に水は形成されず，吸着酸素による水素の酸化により，吸着酸素の電子が半導体内部に戻ることで抵抗減少を示す.

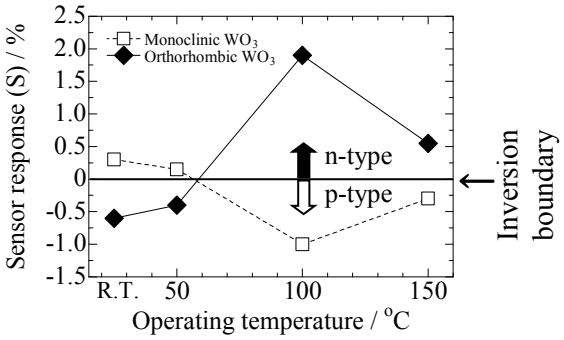


Fig. 1 Sensor response of monoclinic WO_3 and orthorhombic WO_3 to 500 ppm H_2 as a function of operating temperature.

(1) J. Tamaki, A. Miyaji, J. Makinodan, S. Ogura, and S. Konishi, *Sens. Actuators B* **108**, 202 (2005).
(2) T. Hyodo, H. Inoue, H. Motomura, K. Matsuo, T. Hashishin, J. Tamaki, Y. Shimizu, M. Egashira, *Sens. Actuators B* **151**, 265 (2005).
(3) L. Wang, J. Pfeifer, C. Balázsi, I. M. Szilágyi, P. I. Gouma, *Proc. of SPIE 2007* **6769**, 67690E-1 (2007).

1N05

Sr および Zr ドープした $SmFeO_3$ のトルエンに対する触媒活性とセンサ応答

○藤橋健太，板垣吉晃，青野宏通（愛媛大院理工）

Catalytic activity of Sr- or Zr-doped $SmFeO_3$ oxides and their sensor responses to toluene

Kenta FUJIHASHI, Yoshiteru ITAGAKI and Hiromichi AONO (Graduate School of Science and Engineering, Ehime University)

１．目的

揮発性有機化合物(VOC)は光化学オキシダントなど環境汚染の原因物質となることから、環境濃度をごく低濃度に保つことが必要である。そのため、VOC 濃度を適切に管理するためには、高感度かつ安定なセンサが必要である。当研究室では以前より p 型半導体である $SmFeO_3$ を検知材料としたセンサを報告しており、トルエンの検出においては、トルエンに対する酸化活性が大きく関与することが示された。したがって、$SmFeO_3$ では表面における酸化還元反応をいかに電気抵抗変化に反映させるかが重要である。そこで、2 価の Sr、4 価の Zr を $SmFeO_3$ の Sm サイトにドープし、正孔を増減させることで表面状態を変化させ、センサ応答への影響を調査した。

２．実験

$SmFeO_3$、および Sm サイトへ Sr、Zr がそれぞれドープされた $SmFeO_3$ は、ゾル・ゲル法(Sol-Gel)により作製した前駆体を 800ºC で 1 時間焼成することにより得た。BET 表面積測定により比表面積は 3.7~5.0m^2/g と評価された。また、逆均一共沈法(Me-RHP)を用いた作製も行い、同様に 800ºC で 1 時間焼成して得た。比表面積は 5.8~7.6m^2/g と評価された。ドープ量は 0~5at%とした。得られた $SmFeO_3$、Sr-doped $SmFeO_3$、Zr-doped $SmFeO_3$ 粉末を電気泳動堆積法による金櫛形電極上に堆積させ、800ºC で焼結することによりセンサ素子を得た。センサ特性評価は様々な温度で、30ppm トルエン下で行った。XPS 測定(MgKα)は厚膜試料を用いて行い、表面の化学組成、吸着酸素、格子酸素量を定量した。VOC 酸化活性評価は、30ppm トルエンを試料の充填された流通式反応器に通して、FIDGC を用いて評価した。評価としてトルエンの転化率が 50%となる温度(T_{50})を用いた。

３．結果および考察

XRD 測定結果は、すべての試料において $SmFeO_3$ とほぼ一致するピークが得られた。さらに、Sr-doped $SmFeO_3$ については低角度側へ、Zr-doped $SmFeO_3$ については高角度側へのシフトが見られた。したがって、Sol-Gel 法、Me-RHP 法で、共にドープ可能であると思われる。Table.1 に $SmFeO_3$、Sr-doped $SmFeO_3$、Zr-doped $SmFeO_3$ のトルエンに対するセンサ応答(動作温度 300ºC)とベース抵抗値、触媒活性(T_{50})を示す。2 価の Sr をドープすることで、正孔が増大し、ベース抵抗値が減少したと考えられる。逆に 4 価の Zr をドープすることで、正孔が減少し、ベース抵抗値が減少したと考えられる。また、表面分析結果から、この正孔の増減と吸着酸素の増減が一致しており、吸着酸素が多くなることで触媒活性は向上すると考えられる。これらのセンサ応答は、ほぼ同様の触媒活性を示している Sr-doped $SmFeO_3$ でも違いが見られた。これはベース抵抗値とセンサ素子形状の違いによると考えられる。

Table 1 Sensor Responses, sensor base resistance values and T_{50} values to 30ppm toluene.

Sample	Response($S=G_{Air}/G_{VOC}$)	Base Resistance(Ω)	Catalytic activity, T_{50}(ºC)
$SmFeO_3$(Sol-Gel)	1.533	4.34×10^4	273
5%Sr-doped $SmFeO_3$(Sol-Gel)	1.137	2.17×10^2	253
5%Zr-doped $SmFeO_3$(Sol-Gel)	1.188	4.10×10^9	340
$SmFeO_3$(Me-RHP)	1.746	4.72×10^5	289
5%Sr-doped $SmFeO_3$(Me-RHP)	1.433	1.96×10^4	254
5%Zr-doped $SmFeO_3$(Me-RHP)	1.950	7.65×10^8	284

1N06

貴金属添加酸化スズ VOC センサの高感度条件

○伊藤敏雄，後藤知代，赤松貴文，申ウソク（産総研）

High-sensitive Condition for Noble Metals Loaded Tin Oxide VOC Sensors

Toshio Itoh, Tomoyo Goto, Takafumi Akamatsu, Woosuck Shin (AIST)

１．目的

呼気には口臭，代謝，疾患が由来の多くの揮発性有機化合物(VOC)が含まれている．呼気分析は人体に非侵襲な検査であることから簡便に実施可能なだけでなく，疾患の早期発見が期待される．SnO_2 を担体とした半導体式 VOC センサは, 小型で安価なセンサシステムの構成で VOC 濃度のリアルタイム検知が可能である．SnO_2 による半導体式 VOC センサは，VOC の族別に分類すると低感度な族であっても，貴金属触媒の添加で改善が可能であることが報告されており [1]，これを元に，Pt, Pd, Au を添加した SnO_2 によって，数十 ppb レベルのノナナールの検知を達成し，更に膜厚の調整，焼成温度条件の最適化，エージングによって感度が向上することを示した [2]．本研究では，Pt, Pd, Au 添加 SnO_2 による VOC センサについて，エージングによってノナナールなど VOC ガスに対するセンサの感度が向上する点に着目して実施した．エージングの他，VOC ガス応答評価毎によっても，感度が向上する現象を確認している．そこで，計測毎に抵抗値がどのように変動するのか推移を確認すると共に，添加した貴金属の分散性について評価した．

２．実験

粒径約 100 nm の SnO_2 粉末に，粒径数 nm の Pt, Pd, Au 各貴金属コロイド分散液を貴金属がそれぞれ 1 wt%となるよう添加し，撹拌，乾燥，焼成を経て，貴金属添加酸化物セラミックス粉末(Pt,Pd,Au/SnO_2)を得た．得られた粉末を有機分散剤に分散させて混練し, ペースト化した. センサ素子基板の櫛型白金電極上に塗布し，乾燥させた後，500 °C で 2 時間焼成させ，Pt,Pd,Au/SnO_2 センサ厚膜を得た．裏面の白金ヒータによって膜表面温度を 300 °C に昇温して 3 日間のエージングを行った．その後，膜表面温度 250, 300 °C とし，純空気と所定ガス濃度の VOC ガスを常に 200 mL/min となるよう流量を調整して曝露し，それぞれの電気抵抗変化から応答評価を行った．本研究では，VOC ガスとしてイソプレンとノナナールを用いた．応答値は R_a/R_g（R_a: 純空気中での抵抗値，R_g: VOC ガス中での抵抗値）と定義した．添加した貴金属の分散性は，作製したペーストを熱酸化膜付シリコン基板に塗布して 500 °C, 2 時間焼成を経て得られた厚膜，及び，同様の手順で厚膜を作製した後に模擬的なガスセンサ評価雰囲気下に置いた厚膜を剥がして粉体化し，これら試料を透過型電子顕微鏡(TEM)観察にて評価する．

３．結果および考察

Fig. 1 に，250 °C で作動させた Pt,Pd,Au/SnO_2 センサ厚膜について，0.13～1.8 ppm のイソプレンガスに対する応答値の測定毎の推移を示す．イソプレンに対する計測は 8 サイクル実施し，1, 8 サイクル目を示した．サイクルを重ねるごとに，応答値の向上が見られた．実抵抗値に着目すると，VOC ガス中での抵抗値 R_g が大きく低下したことに由来する．このことから，添加した貴金属触媒の性能が変化したのではないかとの考えに至った．そこで，Pt,Pd,Au/SnO_2 の貴金属について，これらの分散性が 250～300 °C の長期間作動および VOC ガス暴露で変化しているのではないかと考え，TEM 観察によって，類似の雰囲気下前後での比較評価を実施する．結果の詳細は当日報告する．

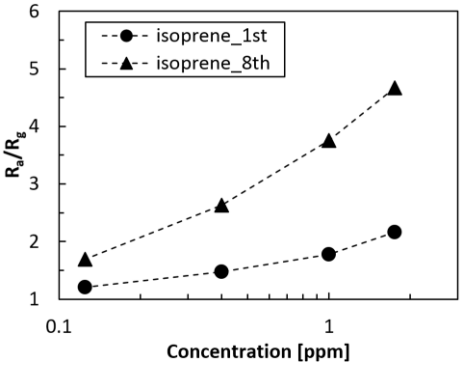


Fig. 1. Sensor responses of Pt, Pd, Au/SnO_2 thick film element as VOC sensor to isoprene.

謝辞

本研究は、愛知県知の拠点重点プロジェクト「超早期診断技術開発プロジェクト」の一環として実施した。

(1) M. Kadosaki, Y. Sakai, I. Tamura, I. Matsubara, T. Itoh, *IEEJ Trans SM*, **128**, 125 (2008)
(2) T. Itoh, T. Nakashima, T. Akamatsu, N. Izu, W. Shin, *Sens. Actuators B*, **187**, 135 (2013)

1N07

Sb ドープ SnO_2 の加湿雰囲気下における応答挙動

佐々木美幸[1]，馬 楠[1]，末松昂一[2]，○湯浅雅賀[1]，島ノ江憲剛[1]（九州大[1]，福工技セ[2]）

Gas Sensing Properties of Sb-doped SnO_2 in Humid Atmosphere
Miyuki Sasaki,[1] Nan Ma,[1] Koichi Suematsu,[2] Masayoshi Yuasa,[1] and Kengo Shimanoe [1]
(Kyushu Univ.,[1] Fukuoka Ind. Technol. Center [2])

１．目的

SnO^2 ガスセンサは、水蒸気の影響によって、ベース抵抗値およびセンサ感度が低下することがわかっている。そのため、例えば呼気測定といった高湿度雰囲気への半導体ガスセンサの応用には、水蒸気がセンサ特性におよぼす影響を抑制する必要がある。SnO_2 への Sb ドープは、SnO_2 の抵抗値を下げることの他に、水蒸気の影響を抑制する効果が報告されている [1]。しかし、Sb はベース抵抗値を極端に下げてしまうために水蒸気の影響を見えなくしているとも考えられ、抑制効果について十分な理解は得られていないのが現状である。そこで本研究では、Sb ドープ量により抵抗値を制御した Sb ドープ SnO_2 ガスセンサについて、ガス応答特性と酸素吸着種の検討から水蒸気の抑制効果の因子を検証した。

２．実験

$SnCl_4$ と $SbCl_5$ を加水分解して得られたゲルに水熱処理(200℃, 3 h, 10 MPa)を施した後、600℃で焼成して Sb-doped SnO_2 (Sb : 0, 0.1, 0.5 mol.%) 粉末を得た。得られた材料粉末はバインダーと混合してペースト状にし、金電極を塗布したアルミナ基板上にスクリーン印刷で塗布してセンサ素子とした。このようにして作製したセンサ素子水蒸気濃度 0 - 3 vol.% (96% RH at 25℃)の雰囲気において電気抵抗値のガス応答を測定した。可燃性ガスに対するセンサ感度 S は air 中の抵抗値 Ra とガス中の抵抗値 Rg の比 (Ra/Rg) と定義した。

３．結果および考察

Fig.1 に SnO_2, 0.1 mol.% Sb-doped SnO_2, 0.5 mol.% Sb-doped SnO_2 の抵抗値の水蒸気濃度依存を示す。Sb の濃度の増大により抵抗値が大きく減少していることがわかる。これは 4 価の Sn のサイトに 5 価の Sb が置換されたことで伝導電子が増加したためである。air 中の抵抗値は、どの素子についても 0.5 mol.% の水蒸気の導入により大きく減少している。H_2 中の抵抗値は SnO_2 では水蒸気の導入によって 1 桁程度減少しているが、Sb ドープ SnO_2 の抵抗値の水蒸気濃度依存は低い。Fig.2 には 200 ppm H_2 に対するセンサ感度の水蒸気濃度依存を示す。水蒸気の導入よるセンサ感度の低下は確認されたが、加湿雰囲気 (0.5 – 3 vol.% H_2O) に着目すると、SnO_2 では水蒸気濃度の上昇とともにセンサ感度が低下し続けるのに対し、Sb ドープ SnO_2 はセンサ感度がほぼ一定の値を示した。このことから、少なくとも 0.5vol.% (16% RH at 25℃) 以上の加湿雰囲気では、Sb ドープ SnO_2 は水蒸気濃度に依存せず一定の感度を保ち、Sb ドープには水蒸気の影響を抑制する効果があるといえる。

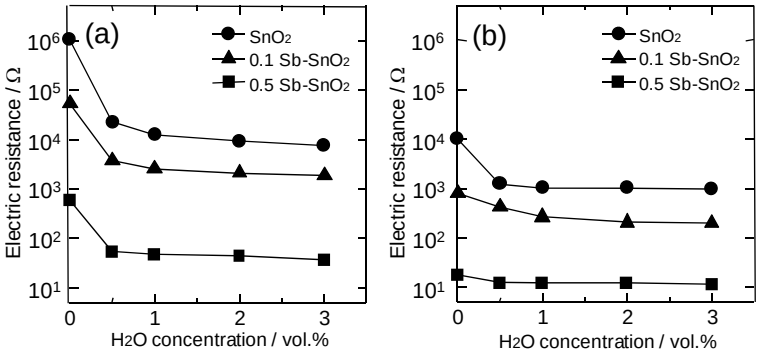


Fig. 1. Electric resistance under air (a) and 200 ppm H_2 (b) in different humidity atmosphere at 350°C.

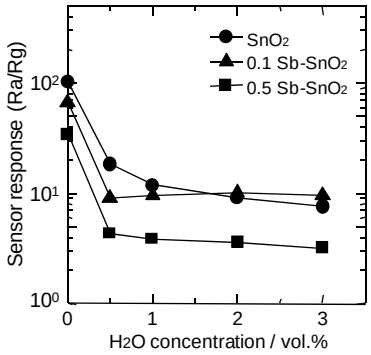


Fig. 2 Sensor response to 200 ppm H_2 in different humidity atmosphere at 350°C

(1) T. Krishnakumar *et al. , J. Sens.*, **2009**, Article ID 980965 (2009).

1N08

紫外線照射下での室温作動型 SnO_2 センサの NO_2 検知特性

○兵頭健生，浦田　薫，上田太郎，鎌田　海，清水康博（長崎大）

NO_2-sensing Properties of SnO_2-based Sensors Operated with UV-light Irradiation

Takeo Hyodo, Kaoru Urata, Taro Ueda, Kai Kamada, and Yasuhiro Shimizu (Nagasaki Univ.)

１．目的

最近，酸化物半導体ガスセンサにバンドギャップ以上のエネルギーを有する紫外線 (UV) を照射すると，室温作動が可能となるほど抵抗が低くなるうえに，被検ガスに対して加熱可動とは異なる挙動を示すことが，数多く報告されている．そこで我々も，いくつかの酸化物半導体ガスセンサに室温で紫外線照射した際の NO_2 や可燃性ガスに対する応答挙動を評価してきた．本研究では，SnO_2 への Pd 担持が NO_2 応答特性に及ぼす影響を評価することを目的とした．

２．実験

1.0 M の $SnCl_4$ 水溶液に 1.0 M の NH_4HCO_3 水溶液を適量混合したのち，得られた白色沈殿物を空気中で焼成 (600°C, 1 h) することで SnO_2 粉末を得た．その SnO_2 粉末を適量の 0.75 M の $Pd(NO_3)_2$ 水溶液に分散後，加熱して乾燥させたのち，水素還元 (200°C, 2 h) することで Pd 担持 SnO_2 粉末（*n*Pd/SnO_2, *n*: Pd 担持量 (0.03~0.10 (wt%))）を得た。それらにプリンティングオイルを適量加えて得られたペーストをくし形 Pt 電極付きアルミナ基板にスクリーン印刷したのち，空気中で焼成 (500°C, 1 h) することでセンサ素子を得た．NO_2 応答特性は，LED を用いて UV 照射（主波長: 365 nm，照射強度：35 mW cm^{-2} あるいは 134 mW cm^{-2}）しながら，30°C で測定した．応答値は，空気中の素子抵抗 (R_a) と被検ガス中の素子抵抗 (R_g) の比（R_g/R_a）と定義した．

３．結果および考察

SnO_2 センサの場合，UV を照射しないと約 3×10^5 Ω と若干高い抵抗であった．NO_2 を導入すると抵抗が増加したことから（応答値：約 35），室温でも NO_2 応答することを確認した．これは，表面に吸着した NO_2 が電子をトラップすることで，SnO_2 中のキャリア濃度が減少したためと考えられる．しかし，被検ガスから NO_2 を除去しても抵抗値は全く元に戻らなかった．UV 照射すると乾燥空気中での抵抗値が低下し，その値は照射強度を大きくするほど低くなった. これは, 価電子帯の電子が励起して導電キャリアが増加したためと考えられる．また，NO_2 を被検ガス中に導入すると，UV 未照射時と同様に抵抗は増加することや応答・回復速度がともに速くなることが確認できた．さらに，UV 照射強度が小さいと NO_2 応答値が改善するが，UV 照射強度を大きくし過ぎると逆に NO_2 応答値が低下した. 一方, *n*Pd/SnO_2 センサの場合, UV 未照射での乾燥空気中の抵抗値は SnO_2 センサより若干高くなった．UV 未照射のまま NO_2 を導入すると，SnO_2 センサより大きく応答したが，その応答速度は同様に遅く，NO_2 を除去しても抵抗値は全く回復しなかった．UV 照射すると，*n*Pd/SnO_2 センサの抵抗も大きく低下した．さらに，UV 照射したまま NO_2 を導入すると，その照射強度に関わらず SnO_2 センサより高く応答すること，Pd 担持量が多くなるほど応答値も増加する傾向を示すことがわかった．また，SnO_2 センサと同様に，UV 照射強度が小さい時（35 mW cm^{-2}）には NO_2 応答値が未照射時より大きいのに対して，UV 照射強度が大きい時（134 mW cm^{-2}）には NO_2 応答値が小さくなることがわかった．なお，*n*Pd/SnO_2 センサの UV 照射時の応答速度は，SnO_2 センサに対して優位性を確認できなかったが，その回復速度については，明らかに SnO_2 センサより速くなる傾向を示した．

さらに，湿度が SnO_2 センサと *0.05*Pd/SnO_2 センサの NO_2 応答値に及ぼす影響について調査した．SnO_2 センサの場合，UV を照射しないと湿度が大きくなるとともに応答値が劇的に低下し，80%RH ではほとんど NO_2 に対して応答しなくなった．35 mW cm^{-2} で UV 照射しても，湿度が高くなると大きく応答値が低下した．しかし，さらに UV 照射強度を高くすると (134 mW cm^{-2})，その NO_2 応答値は低いものの湿度依存性をかなり低減できることがわかった．一方，*0.05*Pd/SnO_2 センサの場合，UV を照射せずに湿潤雰囲気中で測定すると，空気中では比較的安定に抵抗値を確認することができたものの（80%RH で約 2.5×10^5 Ω），NO_2 を導入すると抵抗がかなり不安定になり測定が不可能となった．UV を照射すると，湿潤雰囲気中でも *0.05*Pd/SnO_2 センサは安定に作動し，SnO_2 センサに比べて高い NO_2 応答値を示すことを確認した．ただし，低湿度下 (20~40%RH) でさえ乾燥雰囲気中よりかなり低い応答値を示すこと，それ以上に加湿しても応答値にそれほど大きな影響を与えないことがわかった．

1N09

反応性 RF スパッタによるガスセンサ用 SnO_2 薄膜の安定性

○野中篤[1]，中島 崇[1]，大西 久男[1]，岡村 誠[2]，村田 尚義[2]，鈴木 卓弥[2]（大阪ガス(株)[1]，富士電機(株)[2]）

STABILITY OF SnO_2 THIN FILM GAS SENSOR MADE BY REACTIVE RF SPUTTERING

Atsushi Nonaka[1], Takashi Nakajima[1], Hisao Ohnishi[1], Makoto Okamura[2], Naoyoshi Murata, [2] and Takuya Suzuki[2]
(Osakagas,[1] Fuji electric[2])

１．緒言

SnO_2 系半導体ガスセンサは，焼結体を形成する湿式法（ウェットプロセス）により，Pd 触媒や SiO_2 バインダ等を加えて作製されるのが主流となっている．これまでに，スパッタリング等による乾式法（ドライプロセス）によって作製される薄膜タイプのものも検討されてきた [1]が，SnO_2 薄膜のガスセンサにて実用化に成功した例はなかった．しかしながら，焼結体型のガスセンサには，製造バラつきが大きいこと，高感度を得るために触媒担持がなされており，触媒能に感度が依存される（触媒被毒により感度が低下する）こと，などの課題があった．我々は，反応性スパッタリング法を用いた乾式法によって，触媒や SiO_2 バインダなどを含まずに，素子間のばらつきが小さく，量産性に優れた上に，高感度と耐久性を兼ね備えた SnO_2 薄膜を作製することを試みた．

２．SnO_2 薄膜の基本構造

SnO_2 薄膜は，基板上に反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により，Ar および O_2 ガス中で数 Pa の圧力にて成膜したものを用いた．SEM による断面構造観察結果を Fig.1 に，TEM 観察の結果を Fig.2 に示す．10nm 程度の結晶化した SnO_2 の一次粒子が，膜厚方向に集合し二次粒子を組織しており，アニール処理等を必要とせずに成膜直後よりルチル構造の状態で安定していることがわかった．

３．センサの長期安定性

この SnO_2 薄膜を用いて既報 [2,3] の構成で作製したセンサについて，センサ特性を評価した．

常温常湿環境にてパルス加熱駆動で長期間通電したセンサの抵抗値変動を Fig.3 に示す．5 年以上にわたって安定して高いメタン感度を示すことが確認された．また，5 年相当の熱履歴を与えたセンサについて，XRD による SnO_2 の結晶構造解析を行った．SnO_2 の結晶径を初期品と比較して Fig.4 に示す．5 年相当の熱履歴を与えた後でも結晶径の変化は確認されず，シンタリング等は起こっていないことがわかった．

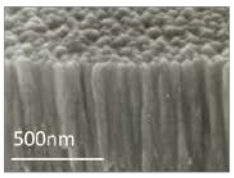


Fig.1 SEM micrograph of SnO_2 thin film.

Fig.2 TEM image of SnO_2 thin film.

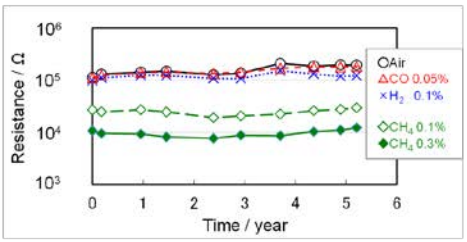


Fig. 3 Time variations of sensor resistance in a laboratory condition.

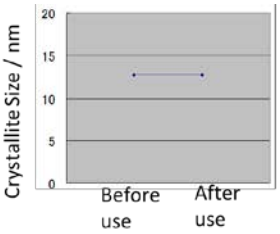


Fig.4 Variation of crystallite size of SnO_2 thin film gas sensor with 5 year's heat cycles.

(1) Y. Shimizu, S. Karino, Y. Takao, T. Hyodo, K. Baba, M. Egashira, *J. Electrochem. Soc*, **147**, 4379 (2000).
(2) A. Nonaka, T. Nakajima, H. Ohnishi, N. Murata, M. Okamura, T. Suzuki, *Proc. the 57th Chem. Sensor Sym.*, **30**, Sup. B, 13 (2014).
(3) T. Suzuki, M. Okamura, N. Murata, A. Nonaka, T. Nakajima, H. Ohnishi, *Proc. the 57th Chem. Sensor Sym.*, **30**, Sup. B, 16 (2014).

特 1N10

高性能固体電気化学式ガスセンサの開発

○三浦 則雄 （九州大学）

Development of High-performance Solid-state Electrochemical Gas Sensors

Norio MIURA (Kyushu University)

１．はじめに

酸化物イオン導電体であるイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を素子の基本構成材料とし、応答信号としては起電力、電流、インピーダンス変化を用いる固体電気化学式ガスセンサにおいては、被検ガス種と応答検出方式との適切な組み合わせや検知極材料の選択、あるいは作動条件の最適化により、センサ特性を飛躍的に改善して特異的なガス検知が達成できる可能性がある。そのため、自動車排ガスなどの過酷な条件下での監視や大気環境中の極低濃度ガスの検出、さらには省電力型の電池駆動式センサの実現といった高いポテンシャルを有しており、これらの分野への応用が期待されている。本発表では主に、特異的な検知特性を発現する高性能な固体電気化学式ガスセンサについて、我々の最近の研究成果の一端を紹介する。

２．固体電気化学式センサの分類

固体電気化学式センサは応答信号の種類によって、①ガス濃淡電池を形成する平衡電位応答型、②電極界面でのアノーデックとカソーデック両反応の同時進行に伴って発生する定常的な電位を利用する混成電位応答型、③検知極への一定電位の印加状態での電流値を利用する電流応答型、④さらには我々が以前に新たに提案した複素インピーダンス応答型とに分類することができる。これら各方式のジルコニアガスセンサについて、主に酸化物系材料を検知極として用いた場合に、高いガス感度や優れたガス選択性を達成している。

３．自動車排ガス用センサ

混成電位型センサでは検知極(SE)材料によって、検知可能なガスの種類、測定濃度範囲、作動温度などが変化する。また、同じ化学組成の SE 材料を用いた場合でも、その粒子径や多孔性などのモルフォロジあるいは SE 層の厚さなどによっても変化する。これまでに酸化物系 SE 材料として、$CdCr_2O_4$, WO_3, NiO などを用いた NOx センサ、$ZnCr_2O_4$ を用いたトータル炭化水素センサ、NiO(+Au)を用いた NH_3 センサ、$ZnCr_2O_4$ と $ZnCr_2O_4$(+Au)とを組み合わせた CO センサなどを、自動車排ガス用センサとして新たに報告している。

これに対して、平衡電位型の酸素センサやラムダセンサでは、SE に高価な白金が使われているが、我々は最近、低コストの $BaFeO_3$ ペロブスカイト型酸化物が、他ガスに全く応答せずに酸素だけに応答し、しかもラムダセンサの SE としても白金と同等に機能することを見出している。

電流応答型センサとしては、我々は最近、通常の定電位印加方式に比べて、電流応答の大幅な増大が可能なパルス電位印加法を新たに提案した。SE として ZnO(+Pt)を用い、0.05 秒という短いパルス電位を印加することにより、通常法よりも大幅に大きな電流応答を得るとともに、応答感度の安定性も大幅に改善できた。

一方、複素インピーダンス応答方式では、Nyquist プロットにおける低周波数領域の大きな半円弧が、被検ガスの導入により大きく縮小する現象をセンサ応答として利用している。この時、測定周波数を固定しておけば、複素インピーダンス値は被検ガスの濃度とともに低下し、その減少幅は濃度にほぼ比例する。例えば、SE 材料に $ZnCr_2O_4$ を用いて 700℃で作動させた場合には、トータル NOx 濃度の直接測定も可能である。

４．環境計測用センサ

数十 ppb レベルの極低濃度プロペンやトルエン検知用としては、混成電位型センサも可能性があることを最近報告している。例えば、In_2O_3 や NiO を各検知極材料として用い、450℃で作動させた場合には、10 ppb という極低濃度のプロペンやトルエンに対しても十分な起電力応答が得られた。また、Zn-Ta 系複合酸化物を SE 材料とした YSZ センサに長期間の高温エージングを施すことにより、非常に高い感度と選択性を有する水素センサを得ている。一方、酸化物系ではなくこれまでに混成電位型センサの SE として用いられたことのないカーボン材料が、感度はまだ高くはないが NO_2 検知用として 300℃程度で使えることをごく最近初めて報告した。今後、さらなる検知極材料の探索、検知極作製法や作動条件の最適化などを行うことにより、環境計測用として幅広い特性を有する混成電位型センサが得られる可能性がある。

５．おわりに

我々は約 30 年前に、プロトン導電体を用いた室温作動が可能な混成電位型 CO センサを提案しているが、このような初期の原理・技術をベースとした電池駆動式省電力タイプの CO アラームが、米国において現在、年間 1000 万台以上販売されている。これは、応答信号を自己発生できる混成電位型電気化学式ガスセンサの利点を生かした実用化例といえる。今後、環境、省エネ、安全などに関連する分野での固体電気化学式ガスセンサの実用化がさらに進むことを期待したい。

（参考文献）1) 三浦、上田、和間、藤尾、*マテリアルインテグレーション*, **21**(5), 43 (2008). 2) N. Miura, P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, T. Ueda, R. Wama, M. Utiyama, *Solid State Gas Sensing*, Springer, Chapter 5, 181 (2009). 3) N. Miura, *Novel Carbon Resource Sciences Newsletter*, **2,** 10 (2010). 4) 三浦、*電気化学便覧*, 第 6 版, 電気化学会編, 18 章, p.680 (2013). 5) N. Miura, T. Sato, S. A. Anggraini, H. Ikeda, S. Zhuiykov, *Ionics*, **20**, 901 (2014). 6) 三浦、池田、*Electrochemistry*, **83**(4) (2015)、印刷中.

1N17

金属オキソ酸塩／固体電解質デバイスのインピーダンスガス検知特性

馬場悠輔，高瀬聡子，○清水陽一（九工大）

Solid-State Gas Sensor Using Metal-Oxosalt Receptor and Solid-Electrolyte Impedance Transducer

Yusuke Baba, Satoko Takase, and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. of Tech.)

１．目的

環境汚染ガスである NO_x, CO_2 などの検知のため、種々のセンサが精力的に研究・開発されている。なかでも、金属硝酸塩、炭酸塩などの金属オキソ酸塩を補助層に用いた固体電解質センサは、安定性等の課題はあるものの、高い検知能を有する起電力検知型センサとして重要である [1]。近年、我々は、固体電解質をトランスデューサとする新しい原理と構造のガスセンサを提案し、酸化物レセプタ／固体電解質デバイスの、固体電解質部位のインピーダンス（抵抗／容量）変化を検知信号とする NOx センサを報告した [2]。本研究では、従来の起電力検知型固体電解質センサで用いられてきた金属オキソ酸塩（硝酸塩、炭酸塩）をレセプタとした固体電解質インピーダンス型センサの検知特性を検討し、その応答特性と、金属オキソ酸塩のレセプタ機能を解析することを目的とした。

２．実験

固体電解質に用いた Li^+導電体の $Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ディスク(以下 LATP)の合成は、各硝酸塩の水溶液を量論組成で混合、蒸発乾固して得られた粉末を仮焼、ボールミル処理、錠剤成形し、大気中 1000ºC で焼結した。得られた固体電解質は、TG-DTA、XRD、SEM 等で解析した。このディスク上に種々の金属 (M: Li, Na,K,Rb,Cs,Ca,Sr,Ba 等) 硝酸塩 (MNO_3)、金属炭酸塩($MxCO_3$:)を塗布、600℃で焼き付けレセプタとし、Fig. 1 に示すようなセンサ素子を作製した。センサ応答特性は交流インピーダンス法を用い、印加電圧 1.0V、作動温度主に 300℃で測定した。測定ガスは、酸素分圧 0.21atm 一定下の種々の濃度の NO,NO_2,CO_2 等を用いた。

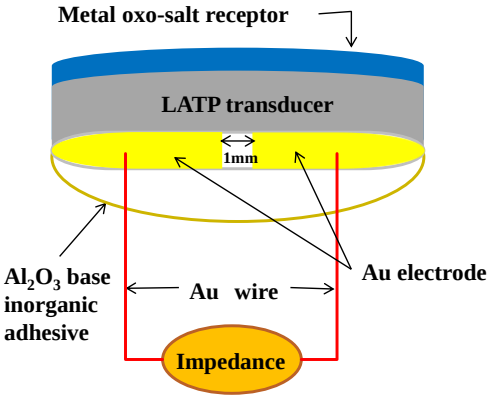


Fig.1 An impedancemetric solid-state gas sensor attached with a solid-electrolyte transducer and a metal oxo-salt receptor.

３．結果および考察

固体電解質トランスデューサとして合成した LATP の XRD 解析より、ほぼ単相の LATP ディスクが合成できた。まず、この LATP と金属硝酸塩を組み合わせた NO_x センサ素子を作製し、交流インピーダンス測定法により応答特性を測定した。種々の金属硝酸塩系で、KNO_3 系素子が最も良好な応答特性を示した。KNO_3/LATP 素子は、50Hz 付近で良好なインピーダンス応答が得られ、10-100ppm の NO,NO_2 に対し、いずれも抵抗は減少し、容量は増加することがわかった。なお、本 KNO_3 系素子はほとんど CO_2 ガスに応答を示さなかった。

一方、炭酸塩レセプタ系では、測定したすべての炭酸塩／LATP 素子は、興味深いことに CO_2 に対してほとんど応答せず、NO_X に対して良好な応答特性を示すことを見出した。Li_2CO_3／LATP 素子は、NO と NO_2 のいずれにも、濃度増加とともに、抵抗減少と容量増加の応答を示したが、Li_2CO_3+$CaCO_3$／LATP 素子の場合は、NO に対し、抵抗増加と容量減少、NO_2 に対し、抵抗減少と容量増加の全く逆の挙動が見られた。これは、起電力検知型で 2 成分系炭酸塩補助層での性能向上と関連がある様に思われる。また、本素子での NO と NO_2 の選択的検知への可能性が示唆された。なお、本センサは、レセプタ上へのガス吸着に伴う電荷(分極)変化を LATP のインピーダンス変化として検知していると考えられるが、詳細な作用機構は検討中である。

(謝辞) 本研究の一部は、JSPS 科研費(25410240)の補助による。

(1) 例えば， T. Maruyama, S. Sasaki and Y. Saito, *Solid State Ionics*, **23**, 107 (1987); N. Imanaka, T. Kawasato and G. Adachi, *Chem. Lett.*, **1990**. 497; Y. Sadaoka, Y. Sakai and T. Manabe, *J. Mater. Chem.*, **2**, 945 (1992); S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, **1990**, (12) 2033.
(2) H. C. Cho, S. Takase, J. H. Song, Y. Shimizu, *Sensors & Actuators B*, **187**, 94 (2013).

1N18

(La,Sr)(Co,Ni)$O_{3-\delta}$電極を用いたYSZ酸素センサの低温動作に及ぼす電解質薄膜化の影響

○永原和聡[1]，塩田　忠[1]，西山昭雄[1]，脇谷尚樹[2]，Cross Jeffrey Scott[1]，
櫻井　修[1]，篠崎和夫[1]（東工大[1]，静岡大[2]）

Low Temperature Operation of Oxygen Sensor with (La,Sr)(Co,Ni)$O_{3-\delta}$ Electrode and Thin Film YSZ Electrolyte
Kazuto Nagahara,[1] Tadashi Shiota,[1] Akio Nishiyama,[1] Naoki Wakiya,[2] Jeffrey Scott Cross,[1]
Osamu Sakurai,[1] and Kazuo Shinozaki[1] (Tokyo inst.,[1] Shizuoka Univ.[2])

１．目的

固体酸化物イオン導電体であるイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を用いた酸素センサは，自動車エンジンでの使用において，始動時の低温での空燃比の最適化や有害排ガスの低減のためにYSZ酸素センサの駆動温度域を低温側へ拡張することが望まれている．既往の研究[1)]により，酸化物イオン-電子混合導電体である$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.98}Ni_{0.02}O_{3-\delta}$ (LSCN)を高さ数 nm，直径数 10 nm の島状形状に作製し，その上に柱状 Pt 電極を製膜することで，センサの 200 ºC での駆動を確認した．この時，200 ºC 以下で動作しない原因として，低温域では YSZ 単結晶内部での酸化物イオン伝導のインピーダンスが高いためと予想した．本研究では，YSZ 薄膜電解質と単結晶基板の電気特性を比較することで，電解質の薄膜化が律速過程に与える影響を調査した．

２．実験

200 ºC 駆動が実現した試料(a) Pt/LSCN/YSZ(single crystal)/LSCN/Pt における，反応の律速過程を明らかにするために，温度を変化させて直流測定および交流測定を行い，電解質抵抗値と酸素交換反応抵抗値を比較した．また，YSZ 薄膜電解質の膜厚方向の抵抗値の温度依存性を測定するため，試料(b)Pt/LSCN/YSZ(thin film)/SiO_2/Si/Pt を作製した．試料作製は，パルスレーザー堆積(PLD)法を用いて YSZ 薄膜及び島状 LSCN 電極を, DC スパッタリング法を用いて柱状 Pt 電極をそれぞれ製膜した．交流測定は温度を変化させながら 1 MHz ~ 0.05 Hz の周波数域，振幅 1 V で行い．インピーダンスプロットおよびモジュラスプロットを用いて解析した[2)3)]．直流測定は 1V の電圧を印加したときの抵抗値の時間変化を測定した．

３．結果および考察

試料(a)の交流測定および直流測定の結果から，YSZ 単結晶内部の酸化物イオン伝導の抵抗値と，Pt/LSCN 電極と平滑な YSZ 単結晶間における酸素交換反応の抵抗値を分離し，それぞれの抵抗値の逆数を用いてアレニウスプロットを行った(Fig.1(i)(ii))．約 300 ºC で二つの抵抗値は交差しており，厚さ 0.5 mm の YSZ 単結晶基板と Pt/LSCN 電極を用いた場合，300 ºC 以上では酸素交換反応が，300 ºC 以下では YSZ 単結晶の酸化物イオン伝導が律速していると考えられる．

試料(b)における，Si(001)基板上に製膜された YSZ 薄膜は(001)エピタキシャル薄膜であった．交流インピーダンス測定によるモジュラスプロット解析の結果から，試料の抵抗を YSZ 電解質，SiO_2 絶縁層，Si 基板の抵抗の 3 つの成分に分けられた[3)]．測定温度の上昇に伴い，YSZ 抵抗値は減少しており，その温度依存性が得られた(Fig.1(iii))．

これらの結果から，半径 0.6 mm，厚さ 200 nm の YSZ 自立膜薄膜を作製し，その両面に Pt/LSCN 電極を製膜してセンサ構造を作製した際に予想される抵抗値の温度依存性を求めた．このとき，電極抵抗は試料(a)から求めた値を，電解質薄膜抵抗は試料(b)により求めた値を用いている．測定温度域において電解質抵抗は酸素交換反応抵抗を大きく下回っている．直線の交点は -80℃のときであり，この温度以上では常に電極電解質界面の酸素交換反応が律速すると推定される．

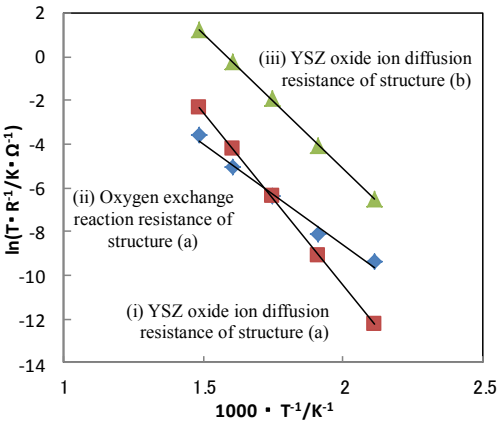


Fig. 2　Arrhenius plot of
(a) Pt/LSCN/YSZ/LSCN/Pt and
(b) Pt/LSCN/YSZ/SiO_2/Si/Pt.

(1) K. Nagahara, master's thesis, Tokyo Institute of Technology (2014)
(2) T. Okachi, Doctor's thesis, Osaka Prefecture University (2008)
(3) E. Navicks et al., Solid State Ionics, **211**, 58-64 (2012)

1N19

$BaFeO_3$ 検知極と Mn 系固体参照極を組み合わせたジルコニア酸素センサ

○飯尾歩美[1], アンガライニ スリ アユ[2], 池田 弘[2], 三浦則雄[2]（九大院総理工[1], 九大産学連携センター[2]）

Zirconia-based Oxygen Sensor attached with $BaFeO_3$ Sensing Electrode and Mn-based Solid Reference Electrode

Ayumi Iio, Sri Ayu Anggraini, Hiroshi Ikeda and Norio Miura (Kyushu Univ.)

---

1. 目 的

イットリア安定化ジルコニア（YSZ）ベースの O_2 センサでは、希少で高価な Pt 検知極（SE）が用いられている。ごく最近、我々は、Pt よりも安価な $BaFeO_3$ を検知極として用いた素子が、600°C で電位検出型（濃淡電池型）O_2 センサおよびラムダ（λ）センサとして、Pt 検知極を用いた素子と遜色のない優れた応答特性を示すことを報告した[1, 2]。ところで、実用されている O_2 センサでは、内部（大気開放）側に Pt/air 参照極が形成されている。ただし、この参照極は酸素濃度の変化による影響を受けないように、被検ガス雰囲気から分離して作動させなければならない。また、酸化物系の固体参照極を用いた場合には、外界との厳密な遮蔽が必要である。一方、当グループでは最近、YSZ 表面に安価な Mn_2O_3 を高温で付加しただけの電極が、酸素や種々の排ガス成分に対して不活性であり、安定で簡易な固体参照極として作動することを報告している[3, 4]。

本研究では、これまで報告した上記のいずれも低コストな $BaFeO_3$ 検知極と Mn_2O_3 参照極（Mn 系参照極）とを組み合わせた疑似プレナーセンサについて、O_2 センサおよび λ センサとしての特性評価を行った。

2. 実 験

Fig. 1 にはセンサ素子の模式図を示した。市販の金属酸化物粉末（Mn_2O_3）を用いて調製した酸化物ペーストを、一端封止 YSZ 管（8 mol% Y_2O_3 添加 ZrO_2）の外部表面に塗布し、1400°C で 2 時間焼成することにより、Mn 系固体参照極を形成した。その後、YSZ 管の外側表面に形成した YSZ 層上に、$BaFeO_3$ ペーストを積層した。このようにして得られた YSZ 管全体を、最終的に 1200°C で 2 時間焼成して、$BaFeO_3$ 検知極を形成した。また、比較のために、YSZ 管の内側先端表面には Pt 参照極（Pt/air-RE）も作製した。その後、Pt/air-RE を用いたチューブ型素子（V_1 測定①、V_2 測定②）、および Mn_2O_3-RE を用いた疑似プレナー素子（V_3 測定③）について、電極間の電位差（起電力, emf）を応答信号として、マルチメータにより測定した。この時、作動温度は 600°C とし、ベースガス（21 vol.% O_2 + 2.8 vol.% H_2O + N_2 バランス）、8 種類の被検ガス（100 ppm、ベースガス希釈）および種々の濃度の酸素ガス（0.2 - 21 vol.% O_2）は、100 cm^3/min で流通させた。また、λ センサとしての応答は、加湿雰囲気中で O_2 と C_3H_8 (2000 ppm) との混合比を変化させ、酸化触媒層を通過させた後の燃焼ガスに対する起電力応答を、600°C で測定した。

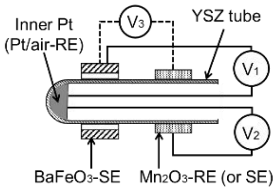


Fig. 1 Schematic illustration of the YSZ sensor. (V_1,V_2 : tubular sensor, V_3 : planar-like sensor)

3. 結果および考察

①や②のチューブ型素子、および③の疑似プレナー素子について、8 種類の雑ガスに対する 600°C での起電力応答を調べた。その結果、$BaFeO_3$ または Mn_2O_3 を検知極材料として用いたチューブ型素子①と②は、他ガスに対して全く不活性であることを確認した。さらに疑似プレナー素子③についても、いずれのガスに対しても起電力値が ±0.25 mV 以下と非常に小さく、$BaFeO_3$ を検知極に用いたチューブ型素子①と同様に、他ガスに対して不活性な特性を示した。次に、各素子について、600°C における酸素に対する応答特性の評価を行った。Mn_2O_3 を検知極材料に用いたチューブ型素子②は、酸素濃度変化に対して起電力値がほとんど変化せず、この条件では固体参照極として使用できることを確かめた。一方、疑似プレナー素子③は、酸素濃度変化に対して迅速な応答性を示し、その起電力値は測定濃度範囲において酸素濃度の対数に対して、Nernst 式に従った良好な直線性を示し、$BaFeO_3$-SE を用いたチューブ型素子①と同等の特性を示すことがわかった。また、この直線の傾きから求まる酸素 1 分子当たりの反応電子数(n)は、理論値（4.0）に近い 4.28 を示した。

さらに、λ センサとしての評価も行った。疑似プレナー素子③では、空気過剰なリーン領域と燃料過剰なリッチ領域の境界近傍（λ＝1.0）付近において、$BaFeO_3$-SE を用いたチューブ型素子①の場合と同様に、約 700 mV もの急激な起電力値の変化が観察された。

以上の結果より、$BaFeO_3$-SE と Mn_2O_3-RE（Mn 系 RE）とを用いたプレナーYSZ 素子は、O_2 センサまたは λ センサとして使用できる可能性があり、さらに素子の小型化も期待できる。

（参考文献）

(1) 飯尾歩美, 池田弘, 三浦則雄, *Chemical Sensors,* **30***,* Suppl. A, 133-135 (2014).
(2) A. Iio, H. Ikeda, S. A. Nnggraini, N. Miura, *Electrochem. Commun.*, **48**, 134-137 (2014).
(3) N. Miura, H. Jin, R. Wama, S. Nakakubo, P. Elumalai, V.V. Plashnitsa, *Sensors and Actuators B*, **152**, 261-266 (2011).
(4) H. Jin, M.Breedon, V.V.Plashnitsa, N.Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **159**(10), B801-B810 (2012).

1N20

安定化ジルコニアを利用した固体電解質型 NO_2 センサの開発 ーNiO 検知極用集電体の組成・構造最適化ー

○境　美幸，上田 太郎，鎌田　海，兵頭 健生，清水 康博（長崎大）

Development of Solid-electrolyte NO_2 Sensor using Yttria-stabilized Zirconia
- Optimization of Composition and Structure of Current Collector for NiO Sensing Electrode -
Miyuki Sakai, Taro Ueda, Kai Kamada, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu (Nagasaki Univ.)

１．目的

イットリア安定化ジルコニア（YSZ）を利用した固体電解質センサの応答には検知極/YSZ/ガスの三相界面上での電気化学反応が関与しており，Pt 集電体が YSZ と接触すると目的ガス検出の妨げになるためと考えられている [1]．そこで本研究では，NiO を検知極とした混成電位型 NO_2 センサ [2] について，集電体の YSZ への接触がセンサ応答特性に与える影響を検討した．すなわち，Pt 集電体の取りつけ位置や集電体材料を変えてガス応答特性を評価することで，NO_2 応答特性の向上に寄与する因子を明らかにすることを目的とした．

２．実験

YSZ 基板の片側に各種集電体ペースト（Pt，NiO 添加 Pt（Pt*n*NiO, *n*: NiO と Pt の重量比 (NiO/Pt)），Au，各種金属酸化物（ZnO あるいは RuO_2））をスクリーン印刷したのち，1000°C で 2 時間焼成することで，集電体膜（C-p(T), C: 集電体材料, p: 成膜方法（a: 塗布, s: スクリーン印刷）, T: 熱処理温度 (ºC)）を得た．その後，検知極ペースト（NiO と α-テルピネオールを混合）を塗布し，1400°C で 2 時間焼成することで検知極（SE-p(T)/C-p(T), SE: 検知極材料 (NiO)）を取り付けた．YSZ 基板裏側に Pt 対極を取りつけることで，SE-p(T)/C-p(T) 素子を得た．なお，検知極と集電体を逆の順番で積層した C-p(T)/SE-p(T) 素子，集電体のみを取りつけた C-p(T) 素子も作製した．素子の応答特性は，両極隔室に空気（乾燥）をベースガスとして流しながら，検知極側に空気で希釈した NO_2 を導入した際の起電力 (EMF) 変化を測定することで行った（作動温度：500~800°C）．なお，空気希釈 NO_2 中の EMF から空気中の EMF を差し引いた値（ΔEMF）を応答値と定義した．また，ポテンショスタットを用いて，交流インピーダンス特性（周波数領域：0.1 Hz~1 MHz，振幅：300 mV）を測定した．

３．結果および考察

Pt 系集電体を用いた素子の 80 ppm NO_2 に対する応答特性（温度：600°C）を評価したところ，ベースガスに NO_2 を導入すると，全素子について電位が正の方向に変化したが，その応答値が大きく異なった．まず，NiO-a(1400)/Pt-s(1000) 素子は，Pt-s(1000)/NiO-a(1400) 素子よりも大きな応答値と速い応答回復速度を示した．そこで，NiO-a(1400)/Pt-s(1000) 素子の集電体に NiO を添加したところ，NiO-a(1400)/Pt*1*NiO-s(1000) 素子では NO_2 応答は改善し 12.1 mV を示したが，NiO を添加しすぎると (NiO-a(1400)/Pt*4*NiO-s(1000) 素子)，その応答値は逆に低下した．以上の結果より，NiO-a(1400) 検知極と YSZ との間に Pt 系集電体を設置することで，良好な NO_2 応答が得られることや，Pt-s(1000) 集電体への NiO 添加には最適値が存在することがわかった．次に，NiO-a(1400)/C-s(1000) 素子および C-p(1000) 素子（C: Au, ZnO, RuO_2）の 600°C，80 ppm NO_2 に対する応答特性を評価した．その結果，C-s(1000) 素子はほとんど NO_2 に応答しなかったのに対して，NiO-a(1400) 膜（検知極）を積層することで NO_2 応答値が劇的に増加すること，それらの値は NiO-a(1400)/Pt*1*NiO-s(1000) 素子よりも大きいことを確認した．特に，NiO-a(1400)/Au-s(1000) 素子が，NO_2 に対して最も大きく応答（ΔEMF: 約 45.7 mV）し，応答値と NO_2 濃度（濃度範囲：20~80 ppm）とは直線関係のあることも確認できた．また，80 ppm NO_2 に対する応答の温度依存性を評価したところ，低温でより大きな応答を示す傾向があり，600°C 以下では比較的良好な NO_2 応答を示した．

Au を集電体材料に用いると NO_2 に大きく応答する理由を考察するために，C-s(1000) 素子（C: Au, Pt）の交流インピーダンス特性（空気中）を評価した．その結果，600°C において，Au-s(1000) 素子では酸素還元／発生反応に起因すると考えられる抵抗が高いのに対して，Pt-s(1000) 素子では低いことを確認した．また，Au-s(1000) 素子のみ 700°C で同様に評価したところ，その抵抗が 600°C に比べて小さくなった．以上の結果から，NiO-a(1400)/C-s(1000) センサの場合，集電体に酸素還元／発生反応に対して活性が低い材料を用いることで，良好な NO_2 検知特性が得られることがわかった．

(1) N. Miura et al., *Ionics*, **20**, 901-925 (2014).
(2) N. Miura et al., *J. Electrochem. Soc*, **154**, J246-J252 (2007).

1N21

Au/Ta_2O_5 積層検知極を用いたプレナー型 YSZ センサの水素検知特性

○一川莉乃[1]，アンガライニ スリ アユ[2]，池田 弘[2]，三浦則雄[2]（九大院総理工[1]，九大産学連携センター[2]）

Hydrogen Sensing Characteristics of Planar YSZ-based Sensor Using Laminated Au/Ta_2O_5 Sensing-electrode

Rino Ichikawa, Sri Ayu Anggraini, Hiroshi Ikeda and Norio Miura (Kyushu Univ.)

１．目　的

近年、有用なクリーンエネルギーの一つとして H_2 が注目されている。ただし、H_2 は爆発下限界が 4.0 vol.%の危険なガスであるため、H_2 製造工程や使用時における H_2 漏出による爆発事故が懸念されており、低濃度の H_2 を高感度、高選択的に検出可能な H_2 センサの開発が望まれている。当グループはこれまでに、貴金属を酸化物検知極に少量添加することで、特定のガスに対して感度の向上や選択性の発現が可能なことを報告している[1, 2)]。また、ごく最近、種々のガスに対して不活性な Ta_2O_5 に Au ナノ粒子を少量混合添加した Ta_2O_5(+Au)を検知極に用い、チューブ型安定化ジルコニア（YSZ）センサを作製することにより、H_2 を比較的高感度で選択的に検知可能であることを報告した[3)]。

そこで本研究では、この H_2 センサの小型化と検知特性の改善を目的として、スパッタ Au 膜上に Ta_2O_5 層を積層した検知極を用いてプレナーYSZ センサを作製し、得られたセンサ素子の H_2 に対する応答特性と検知メカニズムについて検討を加えた。

２．実　験

片面に Pt 参照極（RE）を付加した YSZ プレート（6 mol% Y_2O_3 添加 ZrO_2、10×10×0.25^t mm）の裏面に、スパッタリングによって Au 薄膜を形成した。この時、Au の成膜時間は 1.5 から 5.5 min の間で変化させた。次に、Ta_2O_5 粉末と α-テルピネオールとを混練して調製した Ta_2O_5 ペーストを、スクリーン印刷機を用いて Au 薄層上に均一に積層し、乾燥器により 100^{o}C で乾燥させた。その後、この Au/Ta_2O_5 層を付加した YSZ プレートを高温電気炉中、1100^{o}C で 2 時間焼成することにより、Au/Ta_2O_5 積層検知極（SE）を形成した。得られたプレナー素子のガス応答特性は、所定の温度において、ベースガス（21 vol.% O_2 + 2.8 vol.% H_2O）または 7 種類の被検ガス（CO、NO、NO_2、CH_4、C_3H_8、C_3H_6、H_2、各 100 ppm、ベースガス希釈）を、100 cm^3/min で流通させた際に生じる SE-RE 間の電位差（起電力, emf）を応答信号として測定した。起電力の測定にはデジタルエレクトロメータを用いた。

３．結果および考察

まず、Au/Ta_2O_5 積層検知極を作製する際の最適 Au 成膜時間を決定するために、1.5、2.5、3.5、4.5、5.5 min と成膜時間を変化させて素子を作製した。得られた各素子について、作動温度 650 ^{o}C における 100 ppm H_2 感度を測定した結果、H_2 感度は成膜時間とともに増加して 3.5 min で極大値を示した。そのため、以後は Au のスパッタ時間は常に 3.5 min とした。この Au/Ta_2O_5 積層検知極を付加した素子について、7 種類の被検ガスに対する 650^{o}C での応答曲線を測定した。本素子の H_2 に対する起電力応答はおよそ-300 mV と大きな値を示したが、H_2 以外の 6 種類のガスにはほとんど応答を示さなかった。このことから、本プレナー素子は、良好な H_2 感度に加えて非常に高い H_2 選択性を有することがわかった。次に、作動温度 650^{o}C における 20－800 ppm の範囲の種々の H_2 濃度に対する本素子の応答曲線を測定した。これより、800 ppm H_2 に対しては約 -450 mV、20 ppm H_2 に対しても約 -140 mV もの高い起電力値を示し、測定した 20－800 ppm の範囲では、いずれの濃度の H_2 に対しても迅速な応答を示すことがわかった。さらに、H_2 濃度の対数値と起電力応答値の間に良好な直線関係が得られたことから、本センサでは低濃度の H_2 に対しても定量的な検知が可能である。

ところで、本素子について、ベースガス中および 100 ppm H_2 中における 650 ^{o}C での分極曲線を測定した結果、アノーディク分極曲線とカソーディク分極曲線の交点から求まる電位（混成電位）が、素子の応答起電力の値と一致したことより、本センサは混成電位メカニズムにより作動していることを確かめた。さらに、H_2 および C_3H_6 の各ガスについて、空気希釈ガス中および N_2 希釈ガス中でのアノーディク分極曲線の測定を行った。その結果、Au/Ta_2O_5 検知極層については、他のガスと同様に H_2 の気相反応に対する触媒活性が高いが、H_2 に対するアノーディク触媒活性は他のガスよりも非常に高いと考えられる。そのために、本センサでは高い H_2 選択性が発現していると推察される。

以上の結果より、スパッタリングによって Au 層を形成する際の成膜時間を 3.5 min として作製した Au/Ta_2O_5 積層検知極を用いたプレナーYSZ 素子は、作動温度 650^{o}C において、高感度、高選択的かつ迅速に H_2 を検知できる高性能 H_2 センサとして使える可能性があることがわかった。

（参考文献）

1）Y. Fujio, V. V. Plashnitsa, M. Breedon, N. Miura, *Langmuir*, **28 (2)**, 1638-1645 (2012).
2）T. Sato, H. Ikeda, N. Miura, *ECS Electrochemistry Letters*, **3 (6)**, B13-B15 (2014).
3）一川莉乃，アンガライニ スリ アユ，池田 弘，三浦則雄, *Chemical Sensors*, **30**, Suppl. B, 37-39 (2014).

1N22

高速応答と高耐久を両立した接触燃焼式水素センサ素子の開発

香田弘史，村上伸明，桑原有里，山下沙織，○山本浩貴（エフアイエス）

DEVELOPMENT OF A CATALITIC COMBUSTION-TYPE HYDROGEN GAS SENSOR WITH FAST RESPONSE AND HIGH DURABILITY

Hiroshi Koda, Nobuaki Murakami, Yuri Kuwahara, Saori Yamashita, Hiroki Yamamoto (FIS Inc.)

１．目的

燃料電池自動車用の水素センサには，迅速な検知のための「高速起動，高速応答」と長期間安定して動作するための「高耐久性」とが求められる．従来の触媒担持型接触燃焼式センサにおいて，「高速起動，高速応答」のためには熱容量を小さくする，すなわち素子サイズを小さくする必要があるが，シロキサンなどの被毒物質に対する耐久性向上のためには触媒表面積を大きくする，すなわち素子サイズを大きくする必要があり，これらの達成手法はトレードオフの関係にあった．我々は電着によってコイル状白金線の周囲に担体を用いることなく触媒の 3 次元構造を形成する手法を見出し，熱容量が小さく，かつ高い触媒表面積を有する接触燃焼式水素センサを開発したのでここに報告する．

２．実験

コイル状白金線の周囲にパラジウム系の触媒金属を電着した検知素子(Fig.1) を用いて，起動特性，シロキサン耐久性の評価を行った．シロキサン耐久性の評価には比較として，弊社従来型検知素子を同時に評価した．

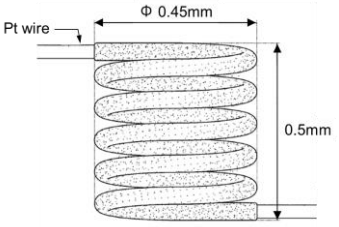


Fig.1 Structure of the electroplated sensing element.

３．結果

100nm 以下の微粒子からなる樹枝状構造が得られた(Fig.2). モデルサンプルを用いた Kr 吸着法による BET 比表面積の測定結果から，表面積は約 20,000mm^2 と推測される．Fig.3 に大気中で回路電圧を印加した時のセンサ出力(Vs) 応答パターンを示す．大気中での出力安定点 ($Vst_{(Air)}$) を基準とした 90% 起動時間 (T90) は，約 0.3 秒と非常に速い起動特性を有するという結果を得た．Fig.4 に，ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO) 10ppm 雰囲気への暴露と，水素ガス 5,000ppm の感度測定を繰り返した時の出力変化率の推移を示す．従来型検知素子は 6 時間後には－30% と大きく感度劣化し，その後も劣化傾向が継続しているのに対して，本検知素子は劣化傾向が見られず，200 時間を超えても 10% 以内の感度変化を維持している．

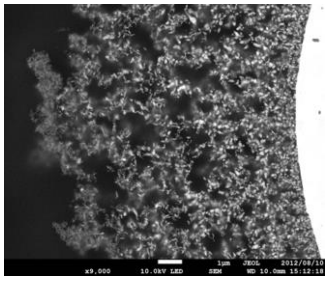


Fig.2 SEM image of the partial cross section of the electroplated sensing element.

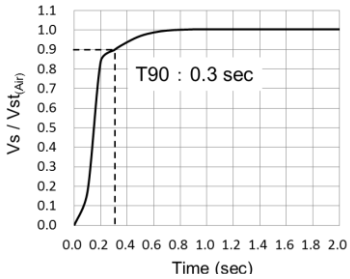


Fig.3 Start up response in air.

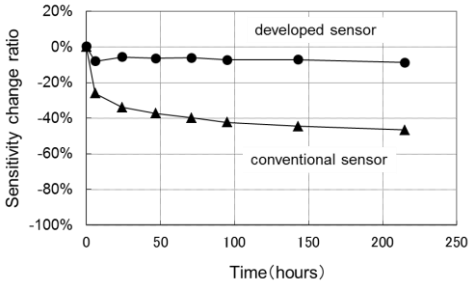


Fig.4 Trends of sensitivity change at H_2 5,000ppm when exposed to HMDSO 10ppm during measurement intervals.

４．考察

従来の触媒担持型水素センサ素子では素子の表面付近で燃焼反応が起こるため，内部までガスが拡散しにくいと考えられるが，これに比べて，本検知素子はコイル形状を利用しているためガスの拡散性に優れ，素子全体かつ白金線直近で水素ガスの燃焼が起こることで燃焼熱が素早く白金線に伝わるため，速いガス応答性を実現していると考えられる．また，コイル形状であることに加えて白金線周囲の樹枝状構造すべてが触媒となっているため，シロキサンの付着が感度劣化に寄与しにくくなっていると考えられる．

1N23

貴金属フリー酸化触媒を用いた接触燃焼式 CO ガスセンサ

○細谷　彩香、田村　真治、今中　信人（阪大院工）

Novel Catalytic Combustion-type CO Gas Sensors Employing the Precious Metal-free Catalyst

Ayaka Hosoya, Shinji Tamura, and Nobuhito Imanaka (Osaka Univ.)

１．目的

一酸化炭素(CO)は無色無臭の気体であり、きわめて有毒なガスであることから CO ガス濃度を検知できる小型のガスセンサの開発が求められている。これまでに様々な種類の CO センサが開発されているが、中でも接触燃焼式センサは低コストかつ長寿命であり、高濃度のガスに対しても直線的な応答が得られるため古くから実用化されている。しかしながら、既存の Pt/Al_2O_3 および Pd/Al_2O_3 触媒では CO の完全酸化に数百度の高温を必要とするため、低温における CO ガス検知が困難である。ところで、当研究室ではこれまでに、酸化スズ(SnO_2)を CeO_2-ZrO_2 複合酸化物に固溶させることで、その酸素貯蔵−放出能が向上することを明らかにしており[(1)]、この複合酸化物(CeO_2-ZrO_2-SnO_2)に Pt を担持させた触媒が CO を低温で完全酸化することから、接触燃焼式 CO センサの材料として有用であることを見出してきた[(2), (3)]。本研究では、近年の貴金属フリー材料の開発要求を踏まえ、CeO_2-ZrO_2-SnO_2 に Pt の代わりに $LaCoO_3$ を担持し、これを CO 酸化触媒として用いた接触燃焼式センサを作製し、そのセンサ特性を評価した。

２．実験

ゾルゲル法により調製した担体(CeO_2-ZrO_2-SnO_2)に、所定量の $La(NO_3)_3$ 水溶液および $Co(NO_3)_2$ 水溶液を加え攪拌した。さらにクエン酸水溶液および脱イオン水を加え、攪拌した後に溶媒を留去し、得られた粉末を大気中 700°C で 6 時間焼成することで 15.9wt%$La_{0.87}Co_{1.13}O_3$ / $Ce_{0.67}Zr_{0.18}Sn_{0.25}O_{2.0}$ 触媒を得た。窒化アルミニウム粉末(東洋アルミ株式会社、W15)をエチレングリコールに分散させてスラリー状にし、白金コイルに塗布した。さらに、その上からエチレングリコールに分散させた 15.9wt%$La_{0.87}Co_{1.13}O_3$ / $Ce_{0.67}Zr_{0.18}Sn_{0.25}O_{2.0}$ 触媒を塗布し、センサ素子とした。センサ素子に 110 mA の電流を通電することで約 130 °C に加熱し、CO 濃度を 0~500 ppm で変化させた際のセンサ抵抗値を測定した。

３．結果および考察

蛍光 X 線分析および粉末 X 線回折測定を行った結果、合成した試料について目的の試料が得られたことを確認した。また、合成した触媒の CO 酸化活性を測定した結果、130 °C において CO を完全酸化することがわかった。このことから、15.9wt%$La_{0.87}Co_{1.13}O_3$ / $Ce_{0.67}Zr_{0.18}Sn_{0.25}O_{2.0}$ を用いたセンサの作動温度を 130 °C とすることで CO 濃度が検知可能であると考えられる。Fig. 1 に 15.9wt%$La_{0.87}Co_{1.13}O_3$ / $Ce_{0.67}Zr_{0.18}Sn_{0.25}O_{2.0}$ を用いたセンサの 130 °C における応答曲線を示す。本センサは CO ガス濃度の増加とともに感度($(R_{gas} - R_{air}) / R_{air}$ と定義、R_{gas}：CO ガス流通下でのセンサ抵抗値、R_{air}：空気中におけるセンサ抵抗値)が増加し、逆に、濃度を元に戻すと同程度の値に戻ることから、可逆的な応答を示すことがわかった。また、感度は CO ガス濃度に対して直線的に変化したことから、本センサは CO ガス濃度を定量的に測定可能であることが明らかとなった。なお、本センサの 50%応答時間は 20~40 秒、90%応答時間は 50~100 秒であったことから、本センサは 130 °C において迅速かつ定量的に CO を検知可能であることがわかった。

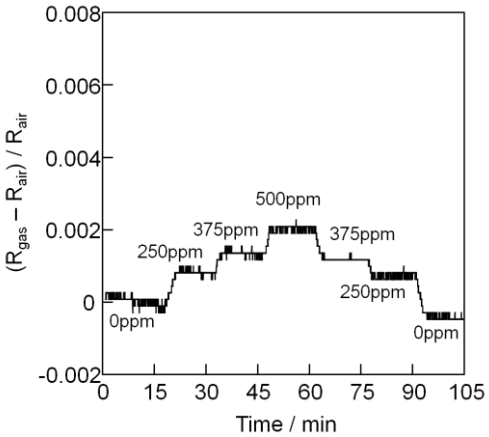


Fig. 1 Response curve for the present sensor at 130 °C.

(1) K. Yasuda, A. Yoshimura, A. Katsuma, T. Masui, and N. Imanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 522 (2012).
(2) A. Hosoya, S. Tamura, and N. Imanaka, *Chem. Lett.*, **42**, 441 (2013).
(3) A. Hosoya, S. Tamura, and N. Imanaka, *J. Sens. Sens. Syst*., **3**, 141 (2014).

1N24

多孔質ガラスと PTIO を用いた NO 検出素子の研究

○日野慎司，三浦康伸 ，丸尾容子（東北工大）

Development of Nitrogen monoxide Sensing Element using PTIO impregnated Porous Glass

Shinji Hino, Yasunobu Miura, and Yasuko Y. Maruo (Tohoku Institute of Technology.)

１．目的

医学の分野において、生体内での神経伝達、免疫、血管弛緩をはじめ、様々な疾患に関与していると考えられている情報伝達物質の一酸化窒素(NO)が注目されている [1]。そこで我々は NO を高感度、高選択に検出する方法について検討した。基板には高感度を期待し大きな表面積を有する多孔質ガラスを用い、Fig.1 に示すように NO と等量で反応する 2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-3-oxide-1-oxyl (PTIO)を検出試薬として注目した。PTIO には NO を NO_2 へと酸化させる作用があり、パッシブサンプラーを用いて捕集した NO を酸化させ、酸化された NO_2 と発色試薬との反応を用いて濃度を算出する方法がある [2]。我々は発色試薬を使用せず、多孔質ガラスに含浸した PTIO の退色により NO を検出する方法を検討した。

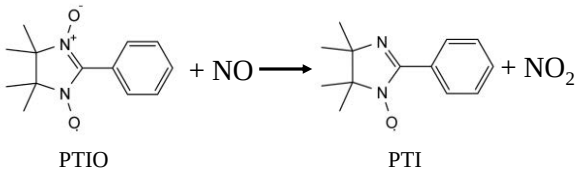


Fig.1 Reaction formula between PTIO and NO.

２．実験

PTIO をエタノールで溶解した溶液を多孔質ガラスに 24 時間含浸させた。その後、窒素(N_2)気流中で 24 時間乾燥し、PTIO 素子を作製した。基板となる多孔質ガラスの大きさは 8 mm×8 mm×1 mm の平板状である。作製した PTIO 素子を NO 雰囲気で暴露を行い評価した。評価は、あらかじめ分光光度計において PTIO 素子の吸光度を測定し、所望の時間、所望の雰囲気で暴露を行い、再び吸光度スペクトルを測定し吸光度変化量を得る方法によった。素子暴露にはテドラーバッグ®を用いた。テドラーバッグ®の容量は開閉時の誤差を小さくするため 50 L を選定した。テドラーバッグ®に空気と NO/N_2 を流入し所望の濃度の雰囲気を調整した。素子の暴露にはテドラーバッグ®に素子を吊るして行った。暴露中は光を遮蔽した容器の中で静置した。またリファレンスとして、空気のみを入れたテドラーバッグ内においても暴露を行った。

３．結果および考察

PTIO 素子は 560 nm,344 nm 及び 238 nm に吸収極大を持つ。複数ある吸収の中で変化量が最も大きいのは 344 nm の吸収であるが PTIO 素子の退色を目視で確認することができる 560 nm の吸収を評価に用いた。PTIO 素子の吸収スペクトルでは 560 nm,344 nm の吸光度は減少し、238 nm の吸光度は増加していくことが判った。PTIO 素子の 560 nm の吸光度変化量と NO の積算濃度は直線関係があり、直線近似の傾きは 3.73×10^{-2} であった。Fig.2 に他の濃度で暴露した結果も合わせた吸光度変化を示す。縦軸は一次反応を仮定して対数で示し、横軸は暴露時間と濃度の積である。NO 濃度と暴露時間の積が一定であれば吸光度の対数の変化量は一定であり、切片が異なるのは初期の PTIO 濃度が異なったためで傾きはいずれの濃度においても $-3.7\times10^{-2}\pm6.4\times10^{-3}$ であった。従って、PTIO 素子は蓄積型として働き暴露時間が判れば変化量から暴露濃度が算出できると考えられる。

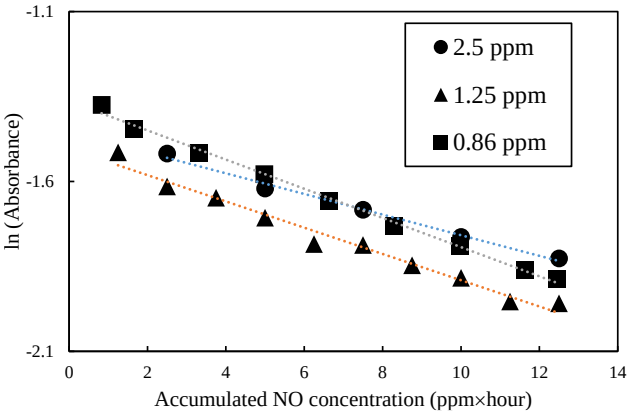


Fig.2 Absorbance changes into nitrogen monoxide.

参考文献

(1) P. Pacher, J. S. Beckman, and L. Liaudet, *Physiol Rev*. **87**, 315-424 (2007).

(2) http://www.city.yokohama.lg.jp/kankyo/mamoru/kenkyu/shiryo/pub/d0001/d0001.pdf.

1N25

蓄積型多孔質ガラスホルムアルデヒドセンサ退色方法の研究

○橘　謙太[1]，河上由行[2]，庄子健悟[1]，葛西重信[1]，丸尾容子[1]（東北工大[1]，神栄テクノロジー(株)[2]）

A color fading method of an accumulated formaldehyde sensor for extending a life-time.

Kenta Tachibana,[1] Yoshiyuki Kawakami,[2] Kengo Shoji,[1] Shigenobu Kasai,[1] and Yasuko Y. Maruo[1]
(Tohoku Institute of Technology.,[1] SHINYEI Technology Co.,LTD.[2])

１．目的

私たちはこれまでに多孔質ガラスを用いた蓄積型ホルムアルデヒドセンサ素子を開発している。この素子は多孔質ガラスに 1-フェニル-1,3-ブタンジオン及びアンモニウムイオンを担持させた素子であり、1-フェニル-1,3-ブタンジオンがホルムアルデヒドと反応し生成するルチジン誘導体の吸収(極大:415 nm)を濃度に変換する。今回、415 nm の光を照射するとルチジン誘導体が分解され吸光度が減少することが判った。そこで素子の退色を定量的に評価するため照射する LED の波長、照射強度、照射時間を変数として検討した。

２．実験

ホルムアルデヒドに暴露させたセンサ素子に対し任意の時間 415 nm の LED を照射し、照射時間毎にスペクトルを紫外可視分光光度計により測定した。照射強度による影響を評価するため LED 光は抵抗値を変化させて強度を調整した。また波長依存性を評価するため 525 nm の LED を用いて同様の実験を行った。照射強度はデジタル照度計により測定した。照射強度はそれぞれ 415 nm(100 Ω)で 130 W/m^2、415 nm(300 Ω)で 6.71 W/m^2、525 nm(100 Ω)で 20.7 W/m^2、525 nm(300 Ω)で 12.4 W/m^2 であった。

３．結果および考察

Fig.1 に 415 nm の LED 光を照射した際の照射時間と照射強度の積に対するルチジン誘導体の吸収極大 415 nm の吸光度変化を示す。分解反応は一次反応だと仮定し縦軸は対数をとった。照射強度が 130 W/m^2 の場合、分解速度は 1.83×10^{-4} m^2/(W・min)、同様に 6.71 W/m^2 の場合 2.88×10^{-4} m^2/(W・min)となり、照射強度の弱い LED 光の方が傾きが大きい結果となった。

Fig.2 に 525 nm の LED 光を照射した際の照射時間と照射強度の積に対するルチジン誘導体の吸収極大 415 nm の吸光度変化を示す。照射強度が 20.7 W/m^2 の場合、分解速度は 6.09×10^{-5} m^2/(W・min)、同様に 12.4 W/m^2 の場合 1.49×10^{-4} m^2/(W・min)となり、こちらも照射強度の弱い LED 光の方が傾きが大きい結果となった。本来このセンサ素子にほとんど吸収のない 525 nm の LED 光の照射でルチジン誘導体の分解が確認された。よって今後はより長波長側の LED 光の照射実験を行い分解反応が起こる条件を検討していく。

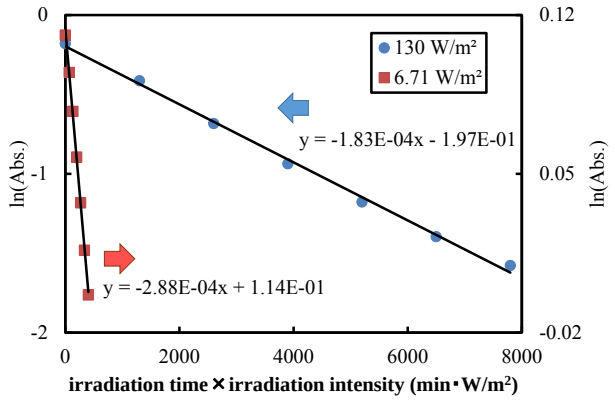


Fig.1 Change of the 415nm absorbance by irradiation of 415nm LED.

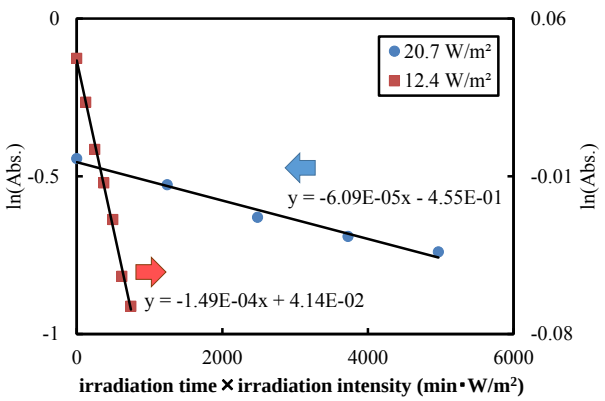


Fig.2 Change of the 415nm absorbance by irradiation of 525nm LED.

参考文献
(1)丸尾容子，中村二郎，内山政弘, *Journal of Environmental Chemistry*, **17**(3) 413-419 (2007).
(2)Y. Y. Maruo, J. Nakamura, and M. Uchiyama, *Talanta*, **74**, 1141-1147 (2008).

1N26

ポルフィリン Co 金属錯体の光吸収変化を利用した一酸化窒素ガスセンサ

○三木秀司(無職)，松原史弥[1]，中島俊一[1]，越智真也[1]，中川克彦[2]，定岡芳彦[3]
(パナソニックヘルスケア[1]，新居浜高専[2]，愛媛大[3])

Nitric Oxide Gas Sensor Using The Optical Absorption Of Porphyrin Cobalt Complex

Hideshi Miki, Fumiya Matsubara [1], Shunichi Nakashima [1], Shinya Ochi [1],
Katsuhiko Nakagawa [2] and Yoshihiko Sadaoka [3]
(Panasonic Healthcare[1], National Institute of Technology, Niihama College[2], Ehime University[3])

１．目的

喘息患者の気道の炎症レベルを呼気中の一酸化窒素(NO)濃度でモニターする呼気 NO 測定器は、電気化学センサにより小型低価格化され、市場拡大しつつある(1)。将来のホームでの使用に向けてモバイル化が言われ始めており、フタロシアニン Cu によるガス FET センサ(2)や WO_3 による化学抵抗方式の呼気 NO センサ(3)が報告されているが、応答時間が遅いため、測定器の小型化や測定の簡便性には難がある。

ポルフィリンの Co 金属錯体は、NO に感度を持ち応答時間も速いことが報告されており(4)、我々はこの材料を用いた光化学方式の呼気 NO センサを研究してきた。今回は、分解能と応答時間、再現性の確認結果を報告する。

２．実験

ポルフィリンの Co 金属錯体である Co-TPP は、400nm 帯に Soret Band と呼ばれる大きな吸収を持ち、Co への NO 分子の配位に伴い、415nm と 435nm の光量が逆相に変化する。415nm と 435nm の光量変化を差動演算することにより、感度を倍増し、光量変動等の同相ノイズを抑制した。

吸収が大きい方が、感度が高くなるが、ポルフィリン溶液濃度を上げると凝集するため、紙を光が透過する際の多重散乱による吸収増幅効果を利用して 50%程の吸収を得た。ポルフィリンが直接ガスに接触する方が応答速度が速いため、紙にポルフィリン溶液を滴下し自然乾燥させてセンサとした。

NO 濃度変化に対するスペクトル変化の可逆性は、光量に依存して変化する。測定光量は、立上り時間と立下り時間がほぼ同じになる光量を用いた。

青色のハイパワーLED を光源とし、ポルフィリンを滴下した紙を透過した像を 2 箇所に結像させて 415nm と 435nm のバンドパスフィルタで波長選択する測定光学系を試作した。フォトダイオードで光電変換し、電流電圧変換後 AD 変換したデーヌをコンピュータ処理して差動出力を得た。

３．結果および考察

Co-T(OCH_3)PP のクロロホルム溶液をろ紙 No.5A に滴下して作製したセンサに N2 希釈の 10ppb NO を暴露して得られた波形から、分解能 1ppb、応答時間 1 秒と評価された。NO 濃度を 1ppm までの範囲で変化させた場合の出力変化は、濃度に対して直線関係ではなく、低濃度領域で感度が高くなるような曲線関係であったが、5 次の多項式で相関性よく近似できた。

紙の不均一性が原因と思われる大きな感度の個体差が見られたが、吸収量と良い相関を示すため、補正することで CV 値 3%まで抑制できた。紙を透過光量で 4%以内に選択しても感度は 20%まで広がっており、滴下時のポルフィリン溶液の広がり方が異なるのでないかと思われた。

(1) Balazs Antus, *Respiratory Medicine* (2010) 104, 1377-1380
(2) Erhard Magori et al, *J. Breath Res.* **5** (2011) 027104 (8pp)
(3) Hi Gyu Moon et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **21**(2013)5, 10691−10596
(4) Hiromichi Arai et al, *Chemistry letters* (1988) 521-524

1N27

Pt 電極への Au コーティングによるダイオード型水素センサの高性能化

○坂田　亘，上田太郎，鎌田　海，兵頭健生，清水康博（長崎大）

Improvement in Sensing Properties of Diode-type Hydrogen Sensors by Au Coating on Pt Electrodes

Wataru Sakata, Taro Ueda, Kai Kamada, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu (Nagasaki Univ.)

１．目的　近年，化石燃料に代わる次世代エネルギーとして水素が注目されている．しかし，水素は爆発範囲が広い可燃性気体であり，安全を確保するためには漏洩検知用の高感度水素センサが必要である．陽極酸化膜を利用したダイオード型ガスセンサは，応答・回復が速く，良好な水素ガス検知特性を示すことが知られている．我々のグループでは，これまで，陽極酸化 TiO_2 膜に Pd や Pt のような貴金属電極を取り付けることにより，水素に対して高感度なダイオード型ガスセンサが得られることを報告してきた [1-5]．しかし，空気中での応答値が窒素中よりも非常に小さい，すなわち応答値が酸素分圧に著しく依存するという問題点があった．そこで本研究では，Pt 電極に酸素に対して不活性な Au をコーティングして水素応答値の酸素分圧依存性を低減させることで，センサ素子の水素検知特性を改善することを目的とした．

２．実験　10×5×0.5 mm^3 の大きさの Ti 板を鏡面研磨し，マッフル炉を用いて空気中で熱処理（600°C，1 h）した．この空気酸化した Ti 板の半分を電解液（0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 溶液）に浸して，温度 20°C，電流密度 50 mA cm^{-2} で 30 min 陽極酸化することにより，TiO_2 膜を作製した．なお，対極には Pt 板を用いた．その後，陽極酸化していない部分の熱酸化膜を研磨し，Ti 金属を露出させた．次に高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて，Ti および陽極酸化膜の両表面（3×3 mm^2）に Pt をチャンバー内圧力 0.7 Pa，300 W で 6 min 蒸着し，続いて同圧力で Au を 40 W で任意の時間（*n* (s)）蒸着することにより Au/Pt 積層電極を作製した．その後，両電極表面に Au ペーストで Au 線を取り付け，センサ素子（Au(*n*)/Pt/TiO_2, *n* (s) = *0, 20, 120*）を得た．

３．結果および考察　図 1 に，Au(*0*)/Pt/TiO_2 素子および Au(*20*)/Pt/TiO_2 素子の乾燥空気中と乾燥窒素中における 8000 ppm H_2 に対する応答特性を示す．空気中の応答値は Au(*0*)/Pt/TiO_2 素子で 44 μA，Au(*20*)/Pt/TiO_2 素子で 6.5 mA であった．この結果から，Au をコーティングすることにより，空気中での H_2 応答特性を大きく改善でき，窒素中の応答値に近づくことがわかった．これは，酸素に対して不活性な Au を Pt 電極上にコーティングすることにより，電極表面の吸着酸素量が少なくなり，表面での H_2 と吸着酸素との反応量が減少することで，Pt 電極への H_2 の解離吸着量および吸蔵量が増加したためと考えられる．一方，窒素中では，いずれの素子も，空気中の場合と比較して大きな応答値を示すことが確認された．これは，窒素中では吸着酸素量が極めて少なく，Pt 電極への H_2 の解離吸着量・吸蔵量が大きかったためと考えられる．

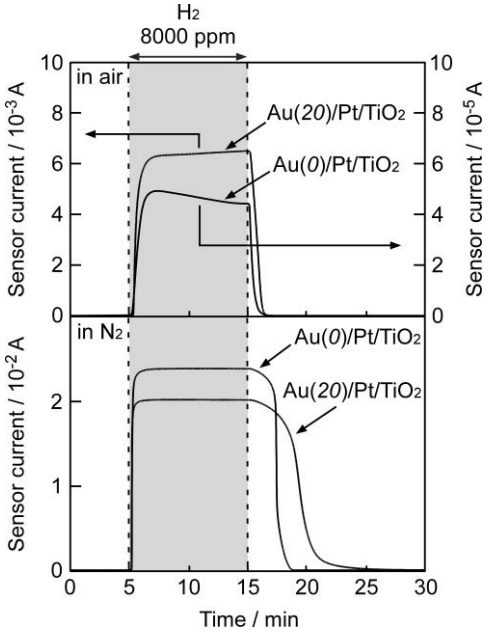


Fig. 1　Response transients of Au(*0*)/Pt/TiO_2 and Au(*20*)/Pt/TiO_2 sensors to 8000 ppm H_2 in dry air and dry N_2 at 250ºC.

したがって，適量の Au を Pt 電極にコーティングすることによって，応答値の酸素分圧依存性が大きく低減し，センサ素子の水素検知特性を改善できることがわかった．

(1) Y. Shimizu, N. Kuwano, T. Hyodo, M. Egashira, *Sens. Actuators B*, **83**, 195-201 (2002).
(2) T. Iwanaga, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira, *Sens. Actuators B*, **93**, 519-525 (2003).
(3) H. Miyazaki, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira, *Sens. Actuators B*, **108**, 467-472 (2005).
(4) Y. Shimizu, K. Sakamoto, M. Nakaoka, T. Hyodo, M. Egashira, *Adv. Mater. Res.* **47-50**, 1510-1513 (2008).
(5) T. Hyodo, M. Nakaoka, Y. Shimizu, M. Egashira, *Sens. Lett.*, **9**, 641-645 (2011).

1N28

化学センサとワイン香料の組み合わせによる匂いの客観的評価法の構築

○藤岡宏樹[1]，冨澤康子[2]，清水信夫[3]，馬目佳信[1]（東京慈恵医大[1]，東京女子医大[2]，統計数理研[3]）

Objective Smell Analysis with the Combination of Chemical Sensors and Wine Aromas

Kouki Fujioka,[1] Yasuko Tomizawa,[2] Nobuo Shimizu,[3] and Yoshinobu Manome[1]
(Jikei Univ. Sch. Med,[1] Tokyo Womens' Med. Univ.[2], Inst. Stat. Math.[3])

１．目的

匂いを標的とした化学センサは安全対策，環境分析，食品判別など様々な分野に応用されている．我々は，これら化学センサ装置の一つである FF-2A(島津製作所)を用いて，食品の判別法[1-3]，及び菌の検出法[4]などについて研究を進めてきた．

匂いの判別に FF-2A を使う利点として，類似度表現による解析がある．この解析法は， 2 つの匂いについてベクトル角度で類似性を判別するものである[5]. 例えばコーヒーA とコーヒーB が 30%似ているなど数値化する事ができる．また，この解析法を使ってデフォルトで 9 つの基準ガス（硫化水素・アンモニア・トルエンなど）との比較が可能であり，匂いを 9 つの軸で表現することができる．この 9 軸による表現法でも十分に判別可能であるが，特に食品の香りでは「ナッツのような香り」等，特有の風味表現（フレーバーホイール）があるため，デフォルト設定では，どの表現がどの軸に該当するかを考察する必要があった．

そこで本研究では，多くの香り表現を予め装置に覚えさせ，これらと比較することで香りを分かり易く表現させる方法を構築する．本発表では，ワインの香り表現を学習するためのキット「Le Nez du Vin（ワインの鼻)」の香りから 51 種類を記録し，これらとの比較によってコーヒーの香りを表現させた研究成果[1-3]について報告する．

２．実験

ワインアロマキット「Le Nez du Vin」の各溶液を 5-20 μL 採取し，窒素を充填した 2L のサンプルバッグに注入して静置した．静置後，いくつかのアロマについては更に窒素で希釈した．これらを匂い識別装置 FF-2A(島津製作所)で測定し，類似度解析ソフト ASmell2(島津製作所)で 51 種類の軸を構築した．更に，種類の異なるコーヒー（ドリップ 4 種・缶コーヒー3 種・インスタント 1 種）を 200 μL 採取し，窒素を充填した 2L のサンプリングバッグに注入，静置した．その後，FF-2A で測定し前述の 51 種類のアロマと比較した[1-3].

３．結果および考察

本測定結果から，コーヒーの香りは，今回測定した Le Nez du Vin のアロマ 51 種類のうち 9 種類のアロマ(コーヒー，キャラメル，キノコ，イチゴ，蜂蜜，ムスク，松，ミント，及びオレンジ)に類似性を示すことがわかった[1-3]．これらのうち，ドリップコーヒーは 5-7 種類，缶コーヒーは 3-4 種類のアロマに類似性を示した．インスタントコーヒーは一つの銘柄しか検討していないが，キットのコーヒーアロマ軸にのみ類似性を示した．

また，人の感覚と本法によるセンサ表現について比較した．コロンビアコーヒーを使った検討では，先行研究で示された人の感覚による表現と，本研究で得られた表現の一致率は約 38.5%（5/13 表現）であった[1]. このため，今後，人の感覚へのデータフィッティングが必要であることがわかった．

以上のように，化学センサとワインのアロマキットを組み合わせることで，香りをわかりやすく表現できる可能性が示された．今後，人の感覚に近づけるアルゴリズムの構築や，より表現に適したアロマの開発などを行う必要があるが，本法は他の化学センサ装置にも応用可能であり，化学センサと人の嗅覚との架け橋として貢献できる可能性がある．

(1) K. Fujioka, Y. Tomizawa, N. Shimizu, K. Ikeda, Y. Manome, *Sensors* **15**, 1354 (2015).
(2) K. Fujioka, Y. Tomizawa, N. Shimizu, Y. Manome, *Proc. Int. Electron. Conf. Sens. Appl.* **1**, g005 (2014).
(3) 藤岡宏樹，冨澤康子，清水信夫，鎌田美乃里，池田惠一，山岡龍平，山本健二，馬目佳信，*日本味と匂学会誌* **20**, 407(2013).
(4) K. Fujioka, E. Arakawa, J. Kita, Y. Aoyama, T. Okuda, Y. Manome, K. Yamamoto. *PLoS One* **4**, e7939 (2009).
(5) 喜多純一，青山佳弘，木下太生，赤丸久光，岡田昌之，*島津評論* **64**, 63 (2007).

1N29

$LiFe_{1-0.01x}Pt_{0.01x}PO_4$ の合成及び光と電気化学ガスセンサーへの応用

○阿布力孜·伊米提[1]，迪丽拜尔·阿合买提[1]，帕提曼·尼扎木丁[1]，伊藤公紀[2]
（新疆大学[1]，横浜国立大学[2]）

Study on optical and electric-chemical gas sensor based on $LiFe_{1-0.01x}Pt_{0.01x}PO_4$

○Abulizi Yimiti[1], Dilibaier Ahemaiti[1], Patima Nizamidin[1],Kiminori Itoh[2]
(Xinjiang University[1], Yokohama National University[2])

1．目的

$LiFePO_4$ は半導体材料として、リチウムイオン電池やイオンセンサなどの分野で注目されている。当研究室では $LiFePO_4$ 薄膜の光学特性やガスセンサへの応用について研究を行ってきた。$LiFePO_4$ 薄膜/ガラス光導波路は、ベンゼン類の揮発性有機化合物蒸気に対して高い感度を示した[1]。本研究では、①センシング素子の感度と選択性を改善すること；②光導波路ガスセンサと半導体式ガスセンサの応答特性を比較し、光導波路ガスセンサの検知機構を検討することを目的とした。

2．実験

水熱法を用いて $LiFe_{1-0.01x}Pt_{0.01x}PO_4$（x=1.0, 2.0, 3.0）粉末を合成し、スピンコーティング法を用い、錫ドープガラス光導波路（日本,MATSUNAMI 製）表面に薄膜（屈折率 n＝1.88）を作製して固定し、$LiFe_{1-0.01x}Pt_{0.01x}PO_4$ 薄膜/錫ドープガラス光導波路センサを作製し、光導波路ガスセンシングシステム（図 1）を用いて測定した。又、ディップコーティング法 Al_2O_3 基セラミック管表面に $LiFe_{1-0.01x}Pt_{0.01x}PO_4$ の厚膜を固定し、電気化学的ガスセンサ用のセンシング素子を作製し、WS-30A 型半導体式ガス検出機(中国製)を用いて伝導率（電気抵抗）の変化を測定した。

3．結果および考察

実験結果により、Pt の含有率が 2.40 wt %のサンプルの結晶粒径は純 $LiFePO_4$ より小さく、良いガスセンシング特性を示した。$LiFe_{0.98}Pt_{0.02}PO_4$ 薄膜/錫ドープガラス光導波路は、室温において、同じ濃度の揮発性有機化合物蒸気の中で、キシレン(図 2)、クロロベンゼンとスチレンなどに対して高い感度を示した。また、$LiFe_{0.98}Pt_{0.02}PO_4$ センシング素子を用いた、WS-30A 型半導体式ガス検出機でも同じく、キシレンに対して高い感度を示した。室温において、光導波路法は高い感度を示したが，高温において電気化学法が高い感度を示した。

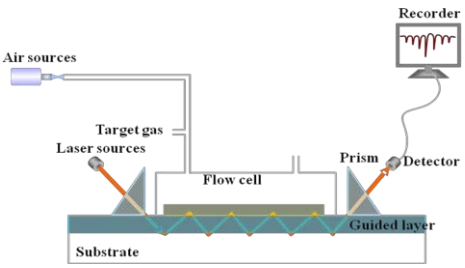


Fig1. Schematic view of optical Waveguide (OWG) gas sensor system

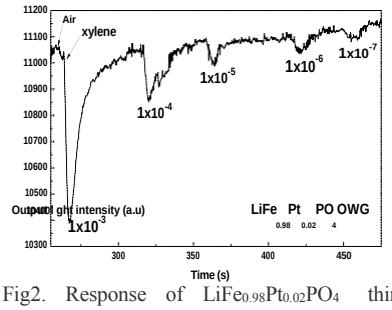


Fig2. Response of $LiFe_{0.98}Pt_{0.02}PO_4$ thin film/glass optical waveguide sensing element to Xylene with different concentration

文献

[1] P.Nizamidin, A.Yimit, W. Ji De, K. Itoh. Optical properties and sensing applications of lithium iron phosphate thin films. J.Thin Solid Films. 520(2012) 6250–6255.

N　会　場

第　2　日

2N05-2N12

2N05

電気化学イムノクロマトグラフィーによるアルブミンとクレアチニンの検出

○安川智之，木葉祐也，富永浩平，水谷文雄（兵庫県大院物質理）

Electrochemical Immunochromatography for Rapid Detection of Albumin and Creatinine
Tomoyuki Yasukawa, Yuya Kiba, Kohei Tominaga and Fumio Mizutani (Univ. of Hyogo)

１．目的

イムノクロマトグラフィーは，医療診断の初期スクリーニングキットとして確立され，インフルエンザ等の検出において実用化されている．測定対象物質を含む溶液を膜の片端に滴下すると溶液は毛管力により他端へと自発的に流動する．この際，膜の途中に準備されていたシグナル分子修飾抗体も下流へと移動し，抗体固定化領域で免疫複合体を形成して捕捉される．免疫捕捉されないシグナル分子は下流へと流され捕捉分子と自動的に分離されるため，洗浄工程を必要とせず，検出に要する時間は 10－20 分と極めて迅速である．診断精度の向上と適用範囲の拡充のため，定量性の獲得と検出濃度域の低減が必要である．近年，検出感度の向上を目指して電気化学的なシグナル増幅システムを用いた手法が研究されている．電気化学活性種を包括したリポソーム，ナノ粒子，酵素等が免疫反応のラベルとして適用されている．しかし，免疫反応後の膜の免疫複合体形成部位を切り出し，膜片を電気化学セルに移して電気化学計測するため，簡便性を大きく損なう[1]．我々は，膜中の抗体固定化領域に捕捉されたラベル酵素（グルコース酸化酵素，GOx）の酵素反応により生成され，膜中を移動するレドックス種を検出できる電気化学イムノクロマトグラフィーを開発した[2]．本研究では，この手法を応用し，アルブミンの免疫アッセイとクレアチニンの酵素アッセイを行った．

２．実験

図 1A に，デバイスの上面基板および下面基板の模式図を示す．レーザー加工機を用いて，白色領域に貫通部を作製し，明灰色部分を削り取った（深さ 350 μm）．基板には，溶液滴下口，四角ポール，電極を組み込んだ円形ポールを準備した．抗体固定化ニトロセルロース膜（図 1B）をデバイス下面に設置し，デバイス上面で挟み込んだ．図 1C に，膜を組み込んだデバイスの断面図を示す．溶液滴下口に滴下した溶液は左方向へ移動し，抗体固定化領域で免疫捕捉反応する．その後，酵素反応生成物を下流の電極で検出した．図 2 に，イムノクロマトグラフィーデバイスを用いた電気化学検出方法を示す．異なる濃度のアルブミン溶液を滴下した．アルブミンは，抗アルブミン抗体固定化領域に免疫反応で捕捉される．次に，GOx 修飾抗アルブミン抗体溶液を滴下し，抗体固定化領域に免疫複合体構造を形成する．さらに，酵素反応基質であるグルコースおよび $Fe(CN)_6^{3-}$を滴下し，抗体固定化領域に捕捉された酵素反応により，$Fe(CN)_6^{4-}$を生成させ下流の電極へと輸送する．電極電位を 0.5 V に保持し，到達した $Fe(CN)_6^{4-}$をアンペロメトリックに計測した．

３．結果および考察

異なる濃度のアルブミンを含む緩衝溶液をイムノクロマトグラフィーデバイスに滴下し，免疫捕捉されたアルブミンに基づく電流計測を行った．図 3 に，アルブミンを膜に滴下した際に得られた酸化電流応答の経時変化を示す．電位ステップした後 800 秒程度で酸化電流の増加が観測され，さらに，400 秒後にほぼ定常電流が得られた．酵素反応基質であるグルコースおよび $Fe(CN)_6^{3-}$が，抗体固定化エリアに到達すると，免疫反応により捕捉された GOx 修飾抗体の酵素反応により，グルコースの酸化とともに $Fe(CN)_6^{3-}$は還元されて $Fe(CN)_6^{4-}$を生成する．この生成した $Fe(CN)_6^{4-}$は，白金電極の配置された下流へと流れ，白金電極に到達すると $Fe(CN)_6^{4-}$の酸化反応が進行し酸化電流が観測される．得られた定常酸化電流は，滴下したアルブミン濃度の増加に伴って増加した．よって，抗体固定化領域に捕捉されるアルブミン量は，滴下する溶液に含まれるアルブミン濃度の増加によって増加する．電流応答は，37.5–150.0 g μg mL^{-1}のアルブミン濃度において検出が可能であった．デバイスの中央に溶液滴下口を配置し，左右両方向に送液可能なイムノクロマトグラフィーデバイスを作製し，アルブミンおよびクレアチニンの計測を行った．右側の膜には，クレアチニナーゼ，クレアチナーゼおよびサルコシンオキシダーゼの 3 種類の酵素を混合固定し，3 種類の酵素の連続的な酵素反応により生成する過酸化水素計測によりクレアチニン計測を達成した．

(1) K. Inoue, P. Ferrante, Y. Hirano, T. Yasukawa, H. Shiku, and T. Matsue, *Talanta*, **73**, 886 (2007).
(2) Y.Kiba, Y. Otani, T. Yasukawa, and F. Mizutani, *Electrochim. Acta*, **81**, 14 (2012).

2N06

混成電位スイッチングによる自律的マイクロフルイディック制御

〇渡辺恭拓，Biswas Gokul Chandra，久慈知明，横川雅俊，鈴木博章（筑波大）

Autonomous control of microfluidic transport by mixed potential switching

Takahiro Watanabe, Biswas Gokul Chandra, Tomoaki Kuji, Masatoshi Yokokawa, and Hiroaki Suzuki (Univ. Tsukuba)

１．目的

近年、医療現場において医師が患者の傍で直接診断および処置を行うポイントオブケアの需要は年々高まっており、オンサイトで迅速に化学分析を行うマイクロチップ技術が注目を集めている。これを実現するには、チップ自体の微小化・高機能化が肝要であるが、ここで問題となるのが送液である。操作に外部装置が必要となる流体制御素子は小型化・携帯化に適さない。本研究では、自己組織化単分子膜 (SAM) と白金電極を利用したマイクロバルブを、亜鉛の酸化反応により混成電位を変化させて開き、制御用流路への溶液導入のみで自律的に送液が行われるデバイスを開発した。

２．実験

Fig. 1 に自己組織化単分子膜と白金電極を利用したマイクロバルブの構造と原理を示す。毛細管現象により送液される電解液は、白金上に形成された疎水性の SAM で停止する(a)。ここで白金電極へ適当な電位を印加すると、SAM が還元脱離し、親水性の白金電極が露出する。これにより溶液はバルブ領域を通過する。Fig. 2 に送液制御用デバイスを示す。デバイスは白金電極をパターニングしたガラス基板と、厚膜フォトレジストを鋳型として流路構造を形成したポリジメチルシロキサン(PDMS)基板から構成される。デバイスには 4 本のメイン流路と 4 本の制御用流路があり、最も上部に位置する第 1 制御用流路以外にはマイクロバルブが設けられている。バルブ領域の白金電極上には 1-ヘキサンチオールの自己組織化単分子膜を形成し、制御用流路のスイッチング領域にはめっきにより亜鉛層を形成した。制御用流路中の亜鉛電極は、メイン流路のバルブと次の制御用流路のバルブに接続されている。これら独立した流路は 3 M KCl を含むアガロースゲルを介して電気的に接続される。

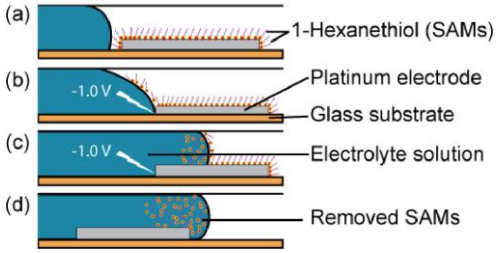


Fig. 1. Working principle of the valve

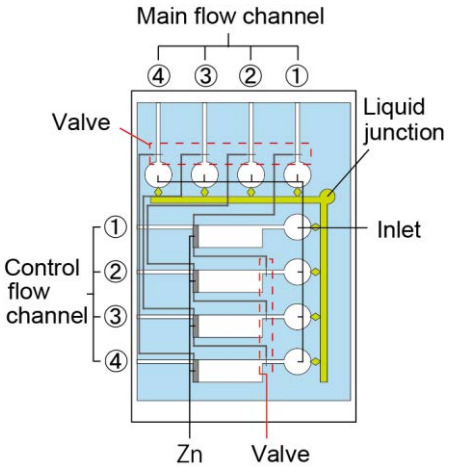


Fig. 2. Structure of the device

３．結果および考察

Fig. 3 にデバイス動作の様子を示す。バルブ電極を配置した 4 本のメイン流路、及び、２～４番の制御用流路に 3 M KCl 溶液を導入すると、溶液は毛細管現象により自発的に送液され、バルブ領域において PDMS 基板と自己組織化単分子膜の疎水性により停止した(Fig. 3(a))。次に、第 1 制御用流路へ 3 M KCl 溶液を注入し、導入した溶液がスイッチング領域の亜鉛電極に到達すると、対応するバルブが開き、溶液が排出した(Fig. 3(b), (c))。この際、混成電位は+0.4 V から−1.0 V (vs. Ag/AgCl) へと変化した。同様の機構により、制御用流路が動作するごとにバルブが順次開放され、メイン流路の溶液が一定の周期で逐次排出されることを確認した。

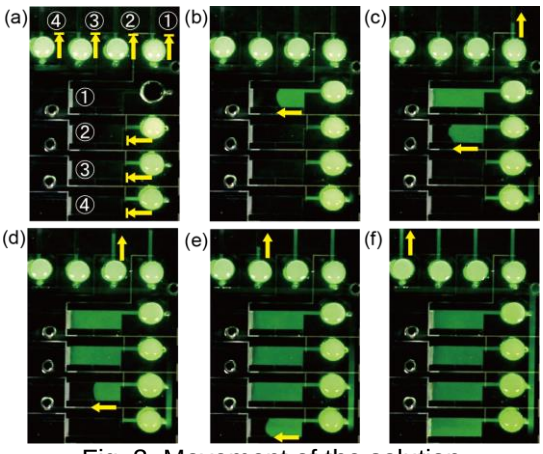


Fig. 3. Movement of the solution

2N07

レドックス基を導入した分子インプリント高分子薄膜を用いた治療薬モニタリング用リエージェントレスセンサの開発

○吉見靖男（芝浦工大）

Reagentless Sensors using Molecularly Imprinted Polymer with Redox Groups for Therapeutic Drugs Monitoring

Yasuo Yoshimi (Shibaura Institute of Technology)

１．目的

副作用の強い治療薬を有効に使用するためには、その血中濃度が有効域にあることを確認しする治療薬モニタリング（TDM）が求められている。分子インプリント高分子（MIP）は、認識対象物質（鋳型）の存在下で、それに対して親和性を持つ機能性モノマーと架橋性モノマーと共重合することで得られる分子認識素子である。簡便かつ経済的なプロセスで、任意の対象物質に対してテーラーメイド的に調製できる利点がある。著者は、表面に MIP をグラフトした電極における酸化還元電流は、鋳型の濃度に依存することを見出した。これは鋳型と MIP の特異的相互作用によって、レドックス種の基盤電極へのアクセシビリティの変化（ゲート効果）が生じるためと考えられる。この電流を測定することで鋳型を簡便かつ迅速にセンシングできる。しかし、この方法は試料にレドックス種をマーカーとして添加する必要がある。この添加を省いたリエージェントレス測定が可能になれば、操作の簡便さは格段に向上し、TDM 用センサとして広い普及が望める。今回、申請者はレドックス種が内在した MIP 固定電極を試作し、リエージェントレスセンシングの可能性を評価した。

２．実験

前報 [1]の手順で開始剤のみを固定した ITO を、レドックス性のビニルフェロセンとバンコマイシン、メタクリル酸（機能性モノマー）、アクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド（架橋性モノマー）を水–ジメチルホルムアミド混合溶媒に溶かした。この中に光重合開始剤ジメチルジチオカルバミド酸ベンジル基を導入した ITO を浸した。そこに紫外線を照射し、グラフト重合によって MIP 固定電極を得た。得られた MIP 電極を作用極として、0.1M の塩化ナトリウムと 0.05 M のリン酸緩衝塩（pH 7.4）を含むバンコマイシン水溶液中での微分パルスボルタメトリー（DPV）を行った。得られた酸化電流とバンコマイシン濃度の関係を観察した。

３．結果および考察

Fig. 1 に示すようにバンコマイシン濃度の増大に伴って、フェロセニル基の酸化電流は増加した。本結果より、レドックス種を内包した MIP 固定電極を用いて、リエージェントレス的にバンコマイシンを検出できることが示された。バンコマイシンはメチシリン耐性黄色ブドウ球菌に優れた殺菌効果を示す抗菌剤だが、腎毒性が強く、TDM が推奨される代表的な薬剤である [2]。しかし現状では操作が煩雑な免疫定量法が用いられている。このレドックス含有 MIP 固定電極は、簡便な TDM 用センシングデバイスとして期待できるものである。

1) Y. Yoshimi *et al., Analyst* **138**, 5121–5128 (2013)
2) 日本化学療法学会 TDM ガイドライン作製委員会ほか編, ”抗菌剤 TDM ガイドライン”, pp. 19-35, 日本化学療法学会, 東京, 2012

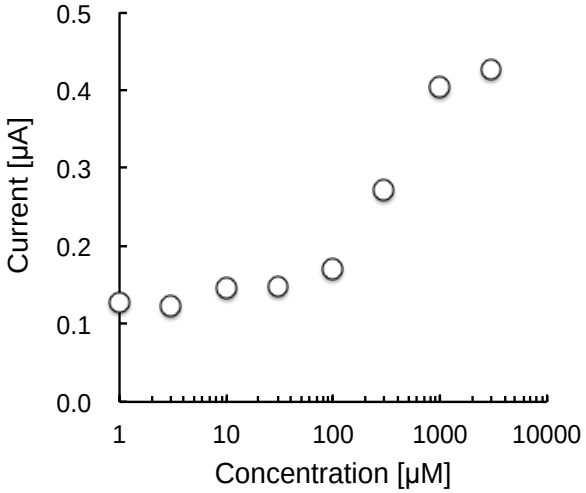


Fig. 1: Effect of the vancomycin concentration on the current intensity at the ITO electrode modified with grafted with vancomycin-imprinted polymer including vinylferrocene.

2N08

インスリン結合 DNA アプタマーを利用した電気化学的インスリンセンサ

○久保いづみ，江口大河（創価大院工）

Electrochemical Insulin Sensor utilizing Insulin binding DNA aptamer
Izumi Kubo, and Taiga Eguchi (Graduate School of Soka Univ.)

１．目的

DNA アプタマーは特異的に分子を認識し結合する能力を持つ DNA 配列であり、様々な有機分子に対して抗体と同じような機能を持つ分子として注目され、ライブラリーも作られている。これらの中に、グアニンを多く含む塩基配列があり、カリウム存在下で、グアニン同士が結合し Fig.1 に示した G カルテット構造という四重鎖構造を形成することが確認されている。さらに G カルテットのスタックの間にヘミンが結合しヘミンのペルオキシダーゼ活性を増大させるヘミン結合 DNA アプタマーとして PS2.M 配列が報告されている[(1)]。我々のこれまでの研究で、PS2.M を金電極に修飾し、ヘミンを結合させその活性を電気化学的に測定できることが報告されている。一方、インスリンとの結合能を有する DNA アプタマーとして IGA3 が報告されているが、この配列も G カルテット構造を形成することが知られている[(2)]。IGA3 もペルオキシダーゼ活性を有することが予想され、PS2.M と同様に IGA3 を修飾した電極を用いて、その活性を電気化学的に測定できる可能性がある。さらにインスリンを結合させることにより、IGA3 の電子の授受を物理的に阻害することが予想される。本研究では、このインスリンによるペルオキシダーゼ活性の阻害を利用し、IGA3 を金電極上に固定化した電極を用いて、インスリンを電気化学的に検出する実験系の構築を目的とする。

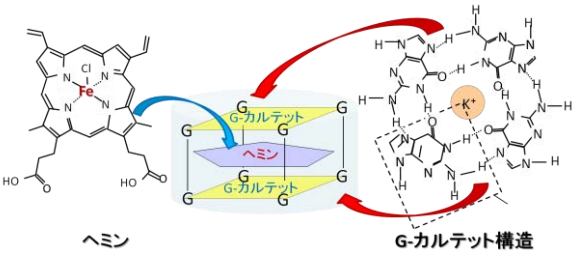


Fig. 1　Hemin binding DNA aptamer

２．実験

我々がこれまでに行ってきたヘミン結合 DNA アプタマー修飾電極を用いたペルオキシダーゼ活性測定方法を応用し、インスリン結合 DNA アプタマーを金電極に修飾しペルオキシダーゼ活性を測定した。IGA3 として、電極に固定化するために、5’側に SH 基および A を付加した 5’-SH AAAA GGTGGTGGGGGGGGTTGGTAGGGTGTCTTC- 3’を使用した。修飾電極の作製は、金電極を 2.2 μM IGA3 溶液中に浸漬して固定化し、90 ℃で 10 分変性後、電極上に G カルテットを形成させ、5 μM ヘミン溶液中で、ヘミンと結合させた。測定は三電極方式で作用極に IGA3 修飾金電極、対極に白金、参照極に銀塩化銀電極を用いてサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行い、ペルオキシダーゼ活性を測定した。また、金電極上で G カルテットを形成させた IGA3 にインスリン、ヘミンの順で各 30 分反応させ、インスリンによるペルオキシダーゼ活性の阻害の評価を行った。

３．結果および考察

IGA3 修飾金電極で過酸化水素存在下で CV 測定を行ったところ、-0.4V に還元ピーク電流が見られた。そこで、このピーク電流値を過酸化水素濃度を変えて測定した。その結果ピーク電流値は過酸化水素濃度に依存しており、ペルオキシダーゼ活性が測定できることが確認された。また、電極上で G カルテットを形成させた IGA3 修飾電極を、インスリン溶液に 30 分浸漬した後に、ヘミンと結合させ、同様に過酸化水素の還元反応を測定した際には、インスリンの結合によりピーク電流値の減少が見られた。インスリン 1～10 μM で測定を行ったところ、濃度に依存したピーク電流値の減少を確認することができ、IGA3 修飾電極をインスリンセンサとして利用できることが示唆された。

(1) P. Travascio, Y. Li and D. Sen, *Chem. Biol.* **5**, 505 (1998).
(2) W. Yoshida, E. Mochizuki, M. Takase, H. Hasegawa, Y. Morita, H. Yamazaki, K. Sode and K. Ikebukuro, *Biosens. Bioelectron.*, **24**, 1116 (2009)

2N09

DNA の 2 重らせん中に存在するミスマッチ塩基の免疫化学的な状態解析とエピゲノム計測への応用

○栗田僚二，柳澤博幸，吉岡恭子，丹羽修（産総研）

Immunochemical analysis of state of mismatched bases in a DNA duplex, and its application for epigenomics
Ryoji Kurita, Hiroyuki Yanagisawa, Kyoko Yoshioka and Osamu Niwa (AIST)

１．目的

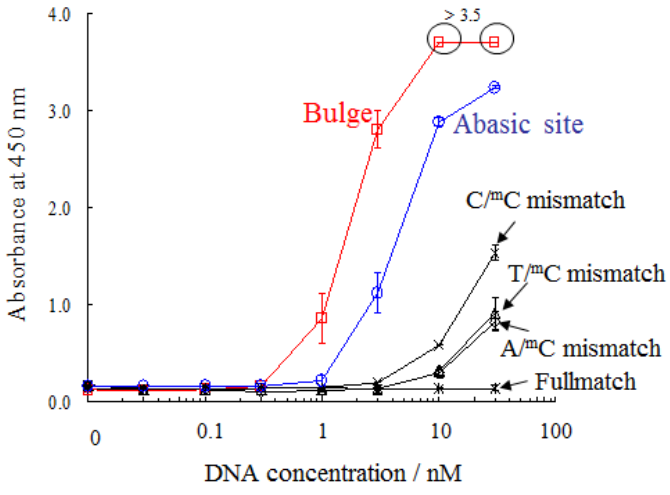
後天的なゲノム修飾（エピジェネティクス）の 1 つとして知られるシトシンのメチル化は、がんや生活習慣病等、多くの疾患に深く関わっていることが報告されている。我々は、迅速かつ簡便なメチルシトシンの検出法として、抗メチルシトシン抗体を用いたイムノアッセイによる検出を試みている。しかしながら、既存のイムノアッセイ法では、どのシトシンがメチル化されているのかが判らない問題があった。これまでの検討で、DNA2 重らせん中でグアニンと塩基対を形成しているメチルシトシンは抗メチルシトシン抗体に認識されないが、ミスマッチ塩基は抗体に認識されることを報告している。本発表では、メチルシトシンを様々なミスマッチ領域に配置し、これらと抗体との相互作用を解析することで、2 重らせん中のミスマッチ塩基状態の詳細を報告する。さらに、マッチ／ミスマッチ間での相互作用の違いを利用した、シーケンス選択的なメチルシトシンのイムノアッセイ法について述べる。

２．実験

先ず、測定対象の ssDNA と 2 本鎖を形成し、かつ、測定対象のメチルシトシンが一塩基ミスマッチとなるように設計されたビオチン化 ssDNA とハイブリダイゼーションさせる。測定対象となるメチルシトシンが、アデニン、チミン、シトシン、脱塩基部位、バルジ内に配置されるように設計されている。その後、アビジンを固定化したマイクロタイタープレート、および、表面プラズモン共鳴センサ上に 2 本鎖 DNA を回収し、この 2 本鎖 DNA への抗体の結合量や結合速度を測定した。

３．結果および考察

右図にメチルシトシンのミスマッチを有する各種濃度の 2 本鎖 DNA への抗体結合量を調べた結果を示す。メチルシトシンがグアニンとペアを形成している場合（Fullmatch）では、メチルシトシンは 2 本鎖の内側を向いており嵩高い抗体には全く認識されない。しかしながら、ミスマッチの場合には、抗体が結合していることがわかる。ミスマッチのメチルシトシンはグアニンと水素結合をしていないため、2 本鎖 DNA の外を向いている時間を有しているためと考えている。さらに、その結合量はミスマッチの状態により大きく異なり、バルジ内に配置させた場合に、最も抗体の結合量が多かった。これは、各種ミスマッチの中でも、バルジ内に配置することによりメチルシトシンの隣接塩基同士でのπスタッキング効果により、メチルシトシンが 2 本鎖 DNA の外に飛び出すためと考えられる。このようなメチルシトシンの飛び出し構造は、表面プラズモン共鳴センサによるカイネティクス解析結果や融解温度曲線からも示唆された。このメチルシトシンの飛び出し構造を利用したシーケンス選択的なイムノアッセイ法についても報告する。



(1) R. Kurita et al, Analytical Chemistry, 84 (2012) 1799-1803.
(2) R. Kurita et al, Analytical Chemistry, 84 (2012) 7533-7538.

2N10

亜鉛錯体プローブを用いたエンドトキシンの電気化学検出

○加藤大[1]，鈴木祥夫[1]，小田侑[1]，吉岡恭子[1]，鎌田智之[1]，佐々木修治[2]，戸所正美[2]，丹羽修[1]
（産総研[1]，JNC[2]）

Electrochemical Endotoxin Detection using Zinc Complex-based Probes

Dai Kato,[1] Yoshio Suzuki,[1] Atsumu Oda,[1] Kyoko Yoshioka,[1] Tomoyuki Kamata,[1] Shuji Sasaki,[2] Masami Todokoro,[2] and Osamu Niwa[1] (AIST,[1] JNC Co.[2])

１．目的

大腸菌などグラム陰性菌の外膜構成成分であるエンドトキシン（ET）は、極微量（ng/ml）でも血液中に混入すると発熱作用やショック死を引き起こすため、注射製剤など非経口医薬品中の ET 含有量は法的に規定されている。これらの製剤は主に発酵・遺伝子組換え技術により製造されており、宿主細胞壁成分からの混入が懸念される。したがってこれら医薬品の安全性を確保する上で ET 含有量を簡便かつ高感度に測定することは重要である。我々はこれまでに、従来の ET 計測に必須の高価な生体試薬（リムルス試薬）が不要な ET 計測法の開発を行ってきた。例えば、ET 認識能の高いポリミキシン B などを付加させたフェロセンプローブを用いた ET の電気化学検出法では、簡便な ET 計測が可能とした。しかしながら、検出下限が 2~50 ng/mL 程度である課題が見られた [1-3]。そこで本発表ではさらなる低濃度の ET 計測の達成を目的として、亜鉛錯体と ET 認識分子からなるプローブを開発し、これとノイズ電流の低いスパッタナノカーボン薄膜電極を用いた電気化学 ET 検出法の構築を検討した結果について報告する。

２．実験

ピコリルアミンを骨格とする亜鉛錯体 [4] と ET 認識分子であるセチルピリジニウムからなる ET 認識プローブを合成した。本研究における ET 測定の概念図を Fig. 1 に示す。まず、ET 認識微粒子（ET クリーン s、JNC）に ET を吸着させた後、ここへ ET 認識プローブを添加した。さらにここへ 0.1M 硫酸を添加することで亜鉛イオンを溶出した。亜鉛イオン抽出溶液を測定試料とし、スパッタナノカーボン薄膜電極 [5]用いてアノーディックストリッピングボルタンメトリー（ASV）測定を行い、亜鉛イオンに由来する応答電流と ET 濃度との相関性を検討した。

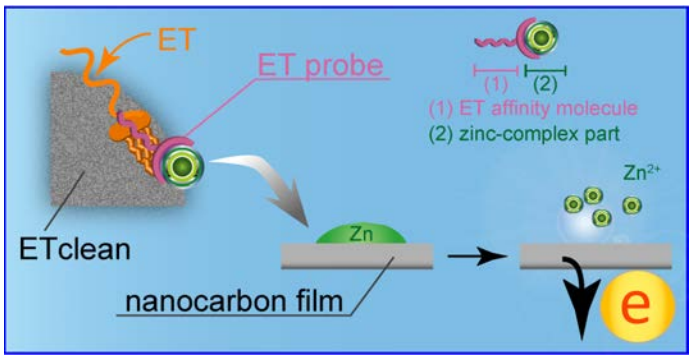


Fig. 2 Schematic illustration of the ET measurement using a combination of ET-affinity microparticles, a zinc complex-based ET probe, and an ultraflat nanocarbon film electrode.

３．結果および考察

亜鉛標準溶液を用いて ASV 測定を行ったところ、スパッタナノカーボン薄膜電極では 5 ng/mL（76 nM）程度の Zn^{2+}まで定量性良く検出できた。比較として、GC 電極を用いて同様の検討を行った結果、その検出限界は 10 数 ng/mL 程度であり、スパッタナノカーボン薄膜電極においてより低濃度域の Zn^{2+}まで検出できることが明らかとなった。これは、スパッタナノカーボン薄膜電極がその表面平坦性に由来する低ノイズ電流を示したことに起因すると考えられる [6]。Fig. 1 に示した方法で ET の検出能を検討したところ、最終的に得られる Zn^{2+}の応答電流と ET 濃度には相関性があり、本法での ET の検出下限濃度は 0.2 ng/mL であった。

(1) D. Kato et al., *Biosens. Bioelectron.*, **22**, 1527 (2007).
(2) S. Iijima et al., *Biosens. Bioelectron.*, **26**, 2080 (2011).
(3) D. Kato et al., *Electroanalysis*, **26**, 618 (2014)
(4) Y. Suzuki et al., Electrophoresis, **34**, 2464 (2013).
(5) T. Kamata et al., *Diam. Relat. Mater.*, **49**, 25 (2014).
(6) R. Kurita et al., *Anal. Sci.*, **28**, 13 (2012).

2N11

カーボンナノチューブの電気物性が電気化学バイオセンサ特性に及ぼす影響

○野脇航平[1]，星野達也[2]，六車仁志[1]（芝浦工大[1]，ガステック[2]）

Influence of Single-walled Carbon Nanotube's Electronic Property toward Amperometric Biosesnor

Kohei Nowaki,[1] Tatsuya Hoshino,[2] and Hitoshi Muguruma[1] (Shibaura Inst. Tech..,[1] Gastec Inc.[2])

１．目的

単層カーボンナノチューブは、グラファイトのシートを丸める方向（カイラル）の違いにより、金属性と半導体性を示す。通常の合成では、金属性と半導体性が 1:2 の比率で混在しているが、密度勾配超遠心分離法によって電気物性が分離された SWNT を得ることができる。本発表では、この電気物性の電気化学バイオセンサ特性に及ぼす影響について報告する。

２．実験

ガラス基板にシャドーマスクをして 200 nm の金層をスパッタリングで形成した。次に第一アセトニトリルプラズマ重合膜層を 2 nm 形成した。その上に金属性または半導体性 SWNT の水溶液を電極表面に滴下した。乾燥した後、アセトニトリルプラズマで 1 分間処理を行った。次に酵素であるグルコースオキシダーゼをリン酸緩衝液に 2000units/g の濃度に溶解し、その液を滴下し、乾燥洗浄した。最後に、第二プラズマ重合膜でコートした。アセトニトリルプラズマの条件は、電力 150 W、圧力 0.6 Pa、である。

３．結果および考察

図に示すように酸素存在下では、金属性 SWNT を用いたセンサが半導体 SWNT のそれに比べて高い応答を示した。酸素が存在しないと金属性 SWNT を用いたセンサは応答が 5 分の 1 に低下したのに比べて、半導体性 SWNT を用いたそれは、応答がほとんど変化しなかった。電気化学インピーダンス測定は、半導体性 SWNT を用いたセンサが金属性 SWNT を用いたそれに比べて、低いインピーダンスを示すことがわかった。原子間力顕微鏡の観察では、両者の SWNT の表面モルフォロジーには大きな違いは見られなかった。サイクリックボルタンメトリの測定も行った。以上より、金属性と半導体性 SWNT の酵素センサでは、動作機構が異なり、金属性では、過酸化水素経路であるが、半導体性では、直接電子伝達経路であると推測する。

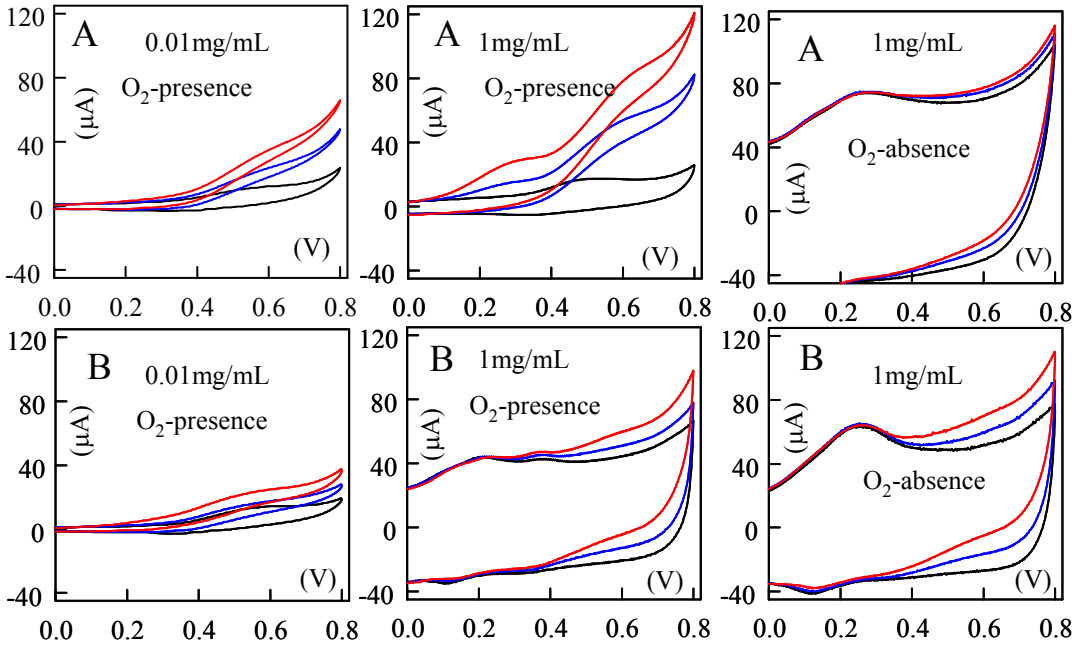


Fig. Cyclic voltammetry for the biosensor response in the absence and presence of glucose. The sweep rate was 50 mV s^{-1} and the glucose concentrations were 0, 10, and 48 mM. The electrolyte used was a pH 7.4, 20 mM phosphate buffer solution. The structure of the device was (A) metallic SWNT, and (B) semiconducting SWNT.

2N12

水道メーター用全固体型残留塩素センサの開発

○加藤尚貴[1]，岡崎慎司[1]，松下悟[2]、五明智夫[2]（横国大[1]，愛知時計電機[2]）

Development of an all-solid-type residual chlorine sensor for application to tap water

Naoki Kato,[1] Shinzi Okazaki,[1] Satoru Matushita,[2] and Tomoo Gomei[2]
(Yokohama National Univ.,[1] Aichi tokei denki co., ltd.[2])

１．目的

水道水の消毒に塩素は不可欠なものであるが、その濃度を給栓末端で常時モニタリングする技術は確立されていない。本研究では、水道メーターに適用可能なコンパクトで電池で長期駆動が可能な残留塩素センサの開発を試みた。

従来技術としては、定電位電解法により残留塩素のカソード還元電流を測定する方法が主流である。しかし、電解を行うため電力が必要となる。そこで、2 電極間の電位差の変化をセンサに応用することとした。電位差の測定であるために電力をほぼ消費しない利点を有するポテンショメトリック型センサの開発を目指した。さらに、参照電極を使用しない全固体型センサの可能性についても検討した。具体的には、残留塩素に不感な参照電極の代用になる性質を有する材質の固体電極材料を探索した。

本発表では、様々な電極材料のセンサ特性について評価・検討した結果を報告する。

２．実験

リン酸一水素ナトリウムとリン酸二水素ナトリウムを 1:1（mol 比）となるように純水に溶かし、0.02M のリン酸緩衝溶液を調製した(Blank 溶液)。この溶液に次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し、所定の濃度の残留塩素溶液（以後、R.C.溶液と記す）を調製した。両溶液の pH は 7 であり、これら 2 種類の溶液を切り替えコックにより交互に流路に流せるようなフローセルを作製した。固体電極は SiC2000 番研磨紙で表面研磨のち、エタノール脱脂を行った。各電極材料は Ag/AgCl 参照電極と接続し、電極電位をポテンショスタットで測定し、データロガーを用いてその経時変化を追跡した。

３．結果および考察

SUS304 電極を装置に設置し、0.1mg/L の R.C.溶液を定常化のために 1 時間流通させ、電位を安定させた。その後、コックを切り替え Blank 溶液と R.C.溶液を交互に流通させ、電位の変化を確認した。その結果を Fig.1 に示す。溶液が切り替わると直ちに電位の変化が確認でき、その応答量は約 40mV、90%応答時間は約 4 分であり、実用上問題のない値を得ることができた。金属は 1 つの電極上でアノード・カソード反応が釣り合い定常な電位を示すので、カソード反応により還元される残留塩素量が変化すると、その濃度に応じた電位が出力され電位差が変化する。

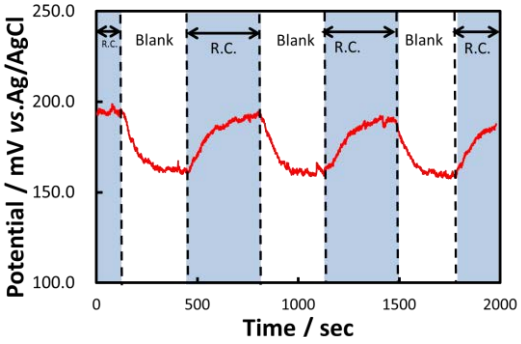


Fig.1 Potential response of SUS304 electrode to 0.1mg/L R.C. solution.

次に、各 pH（4、7、8.4、9.3）の緩衝溶液を通流させ、定常化した電位をプロットしたグラフを Fig.2 に示す。鉄やアルミニウムのような活性金属は水道水の pH 範囲である 6～9 で大きく電位がシフトすることがわかる。一方、ステンレスや白金のような不活性金属は pH 特性が直線関係であり、その傾きも同程度の値となった。このことから、pH のような外的因子の変化に対して、同じような電位のシフトを見せる金属を組み合わせたセンサの場合、両電極の電位がシフトするため、電位差の変化は生じず、電位の補正を行う必要がない。そのため、不活性電極で残留塩素に対する応答が鈍感な金属との組み合わせで簡潔なセンサの作製が可能ではないかと考えている。

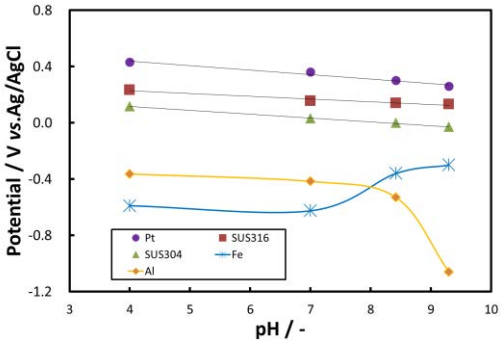


Fig.2 pH dependence different electrode materials of each electrodes

N 会 場

第 3 日

3N05-3N25

3N05

生体成分計測用バイオ FET の研究開発（XII）
唾液硝酸イオン計測による緊張ストレス評価の検討

○脇田慎一[1]，宮道 隆[2]，北村健一[3]，村井康二[3]，林 祐司[3]（産総研[1]，日本分析専門[2]，神戸大院海事[3]）

R & D of BioFET for Biological Monitoring（XII）
Study on Evaluation for Autonomic Nervous System Response to Stress using Salivary Nitrate Monitoring
Shin-ichi Wakida,[1] Takashi Miyado,[2] Kenichi Kitamura,[3] Koji Murai,[3] and Yuji Hayashi[3]
(AIST,[1] College Anal. Chem.,[2] Graduate School Maritime Sci., Kobe Univ.[3])

１．目的

健常者のストレス計測評価には，侵襲的な採血ストレスを伴わない，例えば，唾液によるストレス計測法の確立が求められている[1,2]．我々は，唾液中の NO 代謝物計測に注目し，マイクロチップ電気泳動法やキャピラリー電気泳動法を開発し，新鮮唾液では，NO 代謝物である硝酸イオンが亜硝酸イオンより桁違いに存在し[3]，日常生活における唾液 NO 代謝物の動態，運動負荷実験の結果[4]を報告した．さらに，新規硝酸イオン選択性電界効果トランジスタ（Ion-selective field-effect transistors; ISFETs）を研究開発した結果，前処理無しで全唾液を直接滴下するだけで，唾液中の硝酸イオンを検出できる可能性を見いだした．

本研究では，FET 型の硝酸イオンチェッカのプロトタイプのセンサ特性を詳細に検討し，操船シミュレータや実習船等を用いた緊張負荷実験の結果から，唾液硝酸イオンが自律神経系ストレス応答指標となる可能性を見いだしたので報告する．

２．実験

硝酸イオン感応物質には，配位子の入手が容易な 2,9-ジメチル-4,7-ジフェニルフェナントロリン（bcp）銅錯塩（$[Cu(bcp)_2]NO_3$）を合成し，水／エタノール系から再結晶により精製して得た．可塑剤となる液膜溶媒には 2-ニトロフェニルドデシルエーテル（NPDDE）を用いて，市販の FET 型 pH チェッカのゲート感応部に硝酸イオン感応膜をキャストして硝酸イオンチェッカを試作した．

FET センサ特性は標準溶液により直線応答範囲，そして妨害イオンを共存させた混合溶液により選択性を精密に評価した．ヒト唾液採取にはサリベット（Sarstedt）を用い，そのまま FET 型硝酸イオンチェッカのゲート部に全唾液を一滴滴下して直接電位差法により測定値を得た．対照法にはイオンクロマトグラフィー（東ソー：IC-2001）を用い，分離カラムは TSKgel SuperIC-AZ を選び，全唾液の分離分析を行った．また，産総研での実験は当所倫理委員会の承認を得て行った．

３．結果および考察

試作した FET 硝酸イオンチェッカのセンサ特性から，唾液中の硝酸イオン検出には塩化物イオンによる妨害をほとんど受けないと考察されたので，前処理無しの直接電位差法の検討を進めた．さらに，実唾液を用いたセンサ特性を評価したところ，生体適合性材料であるセグメント化ポリウレタンウレア（KP-13）を膜材料に用いることにより，対照法としたイオンクロマトグラフィーでの測定値とより良い相関性を得た．そこで，神戸大学の操船シミュレータ及び実船（深江丸）を利用した緊張被験者実験による実証研究に着手した結果，唾液硝酸イオンは，食事や喫煙の影響があるものの，早いストレス応答である自律神経系ストレス応答指標となる可能性を得た．

(1) 脇田慎一，田中喜秀，永井秀典，日本薬理学雑誌, **141**, 296 (2013).
(2) 脇田慎一，田中喜秀，永井秀典，宮道隆，化学センサ, **24**, 132 (2008).
(3) T. Miyado, Y. Tanaka, H. Nagai, S. Takeda, K. Saito, K. Fukushi, Y. Yoshida, S. Wakida and E. Niki, *J. Chromatogr. A*, **1051**, 185 (2004).
(4) Y. Tanaka, N. Naruishi, H. Fukuya, J. Sakata, K. Saito, S. Wakida, *J. Chromatogr. A*, **1051**, 193 (2004).

3N06

フェニルボロン酸を修飾した延長ゲート有機トランジスタによる糖検出

○南 豪[1,2]，南木 創[1,2]，橋間裕貴[1,2]，福田憲二郎[1,2]，熊木大介[1,2]，時任静士[1,2]
(山形大[1]，ROEL[2])

An Extended-Gate Type Organic Field Effect Transistor Functionalized by Phenylboronic Acid for Saccharide Detection

Tsuyoshi Minami,[1,2] Tsukuru Minamiki,[1,2] Yuki Hashima,[1,2] Kenjiro Fukuda,[1,2] Daisuke Kumaki,[1,2] Shizuo Tokito,[1,2] (Yamagata Univ.,[1] ROEL[2])

１．目的

現在主流の糖センサは，その検出に酵素電極を用いているが，酵素ゆえに長期保存が難しく，またその測定は溶存酸素の影響を受ける可能性がある。この打開策として，人工レセプタであるフェニルボロン酸類[1]を用いた糖センサ開発が試みられている。我々はこれまで延長ゲート型有機トランジスタを用いた生体分子センサ開発に取り組んでおり，今回，フェニルボロン酸を導入した延長ゲート型有機トランジスタを作製し，良好な結果を得たので報告する。

２．実験

本研究の延長ゲート型有機トランジスタの構造を Fig. 1 に示す。糖の検出は水溶液中で行う必要があるため，デバイスを低電圧で駆動させる必要がある。そこでテトラデシルホスホン酸単分子膜/AlOx の二重ゲート絶縁膜を用い，低電圧駆動を達成した。有機半導体層としては高分子半導体 (pBTTT-C_{16}) をドロップキャスト法にて形成した。検出素子となる延長ゲート電極部として PEN フィルム上に Au 電極（15 mm^2）を作製し，その金属表面に糖レセプタとなるフェニルボロン酸を化学修飾した。そして，糖を溶解させたリン酸緩衝液（0.1 M，pH 7.4）に延長ゲート電極を浸漬させ，トランジスタ特性を測定した。なお，ゲート電圧は参照電極（Ag/AgCl）により，水溶液中において印加した。

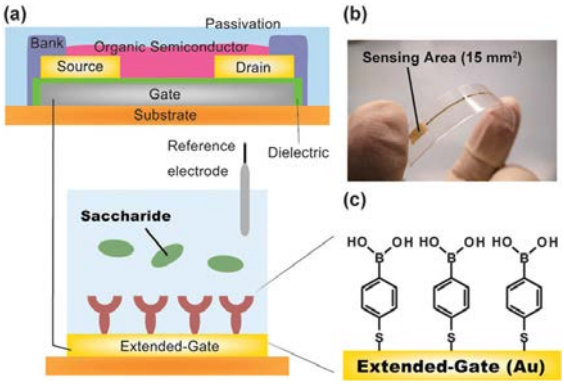


Fig. 1. (a) Schematic structure of the extended-gate type OFET designed for saccharide detection. (b) A photograph of the detection portion (i.e. the extended-gate electrode). (c) The extended-gate electrode functionalized by PBA.

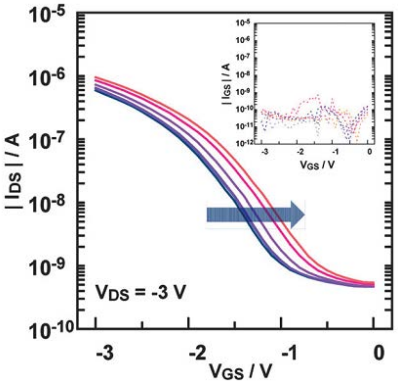


Fig. 2. Transfer characteristics (I_{DS}–V_{GS}) of the OFET device upon titration with glucose in a phosphate buffer solution (100 mM) at pH 7.4 at r.t. [Glucose] = 0–20 mM. The inset shows the gate-source current (I_{GS}-V_{GS}).

３．結果および考察

代表的な糖としてグルコースを選び，その滴定実験をおこなったところ，グルコースの濃度増加に伴う正方向への伝達特性のシフトが観測された。これは延長ゲート電極表面の負電荷密度が増大したことを示唆しており，延長ゲート電極上のフェニルボロン酸がグルコースと結合し，アニオン性フェニルボロネートを形成したことに起因すると考えられる。この結果から，延長ゲート型有機トランジスタの金ゲート電極上にフェニルボロン酸を導入することで，有機トランジスタを用いた非酵素型糖検出が可能となることが分かった[2]。

(1) S. D. Bull, M. G. Davidson, J. M. H. van den Elsen, J. S. Fossey, A. T. A. Jenkins, Y.-B. Jiang, Y. Kubo, F. Marken, K. Sakurai, J. Zhao, T. D. James, *Acc. Chem. Res.* **46**, 312 (2013).
(2) T. Minami, T. Minamiki, Y. Hashima, D. Yokoyama, T. Sekine, K. Fukuda, D. Kumaki, S. Tokito, *Chem. Commun.*, **50**, 15613 (2014).

3N07

糖鎖固定化電界効果トランジスタによる インフルエンザウイルスから分離したヘマグルチニンの検出

○南部谷俊介 [1]，前川達洋 [1]，秀島 翔 [1]，比能 洋 [2]，西村紳一郎 [2]，迫田義博 [2]，
黒岩繁樹 [1]，中西卓也 [1]，逢坂哲彌 [1]（早大 [1]，北大 [2]）

Detection of Hemagglutinin Dissociated from Influenza Virus Using Glycan-Immobilized Field Effect Transistor
Shunsuke Nambuya,[1] Tatsuhiro Maekawa,[1] Sho Hideshima,[1] Hiroshi Hinou,[2] Shin-Ichiro Nishimura,[2]
Yoshihiro Sakoda,[2] Shigeki Kuroiwa,[1] Takuya Nakanishi,[1] and Tetsuya Osaka[1] (Waseda Univ.,[1] Hokkaido Univ.[2])

１．目的

インフルエンザの感染拡大防止用デバイスとして，インフルエンザウイルス（Influenza Virus; IFV）のエンベロープ表面のヘマグルチニン（hemagglutinin; HA）と特異結合するシアル酸を末端に有する糖鎖をゲート表面に固定化した電界効果トランジスタ（Field Effect Transistor; FET）バイオセンサ（糖鎖固定化 FET）が有用であると期待される．本研究では，ヒト IFV 及び鳥 IFV にそれぞれ認識特異性を有する，ガラクトースとα2,6 及び α2,3 結合したシアル酸を有するラクトース（Siaα2,6Lac 及び Siaα2,3Lac）を固定化した FET を用いて，非イオン性界面活性剤の Triton X-100 により IFV のエンベロープ表面から分離した HA を検出することで，本センサを用いた IFV の定量検出及び宿主の識別可能性を評価した．

２．実験

O_2 プラズマアッシングによりシラノール基を導入した n チャネル型 FET のゲート SiO_2 表面を，末端にアミノオキシ基を有する 3-アミノオキシプロピルシラン（3-aminooxypropylsilane; AOPS）の自己組織化単分子膜で修飾し，AOPS 固定化 FET を作製した．続いて，AOPS 固定化ゲート表面に，Siaα2,6Lac または Siaα2,3Lac を固定化して，2 種類の糖鎖固定化 FET を作製した．続いて，H1N1 ヒトまたは H5N1 鳥 IFV 及び 1.5%Triton X-100 含有 PBS（リン酸緩衝生理食塩水）（pH7.4）混合溶液（以降それぞれ H1 溶液または H5 溶液と表記）を糖鎖固定化 FET のゲート表面に添加した前後における，ゲート電圧（V_g）-ドレイン電流（I_d）特性の測定を 0.01 x PBS（pH7.4）中で行い，しきい値電圧シフト（ΔV_g）を評価した．また，各測定後の糖鎖固定化ゲート表面を原子間力顕微鏡（AFM）により観察し，HA の吸着を評価した．

３．結果および考察

Siaα2,6Lac 固定化ゲート表面へ $10^{8.5}$ $TCID_{50}$/mL の H1 溶液を添加した前後における V_g-I_d 特性を測定した結果，正方向に+40 mV 程度の ΔV_g が観測された．HA の等電点は 6.85 であり，pH7.4 の 0.01 x PBS 中では負電荷を有するため，観測された正方向の ΔV_g は Siaα2,6Lac 固定化ゲート表面への H1N1 ヒト IFV の HA の吸着に起因すると考えられる．一方，$10^{8.5}$ $TCID_{50}$/mL の H5 溶液を添加した場合，ΔV_g は+3.0 mV であり，H1 溶液の添加に伴う ΔV_g との差が見られた．次に，H1 及び H5 溶液添加後における Siaα2,6Lac 固定化ゲート表面を AFM で観察したところ，H1 溶液添加後において HA と帰属される高さおよそ 10 nm の粒状物質が観測された．従って，観測された正方向の ΔV_g は Siaα2,6Lac 固定化ゲート表面への H1N1 ヒト IFV の HA の吸着に起因することが確認され，Siaα2,6Lac 固定化 FET を用いた H1N1 ヒト IFV の特異的な検出可能性が示された．更に，Siaα2,3Lac 固定化ゲート表面へ H5 溶液を添加した場合の ΔV_g は+65 mV 程度であり，H1 溶液を添加した場合の ΔV_g は+9.4 mV 程度であるため，Siaα2,3Lac 固定化 FET を用いた H5N1 鳥 IFV の特異的な検出可能性が示された．以上より，糖鎖固定化 FET を用いて IFV の宿主を識別可能であることが示された（Fig 1）．

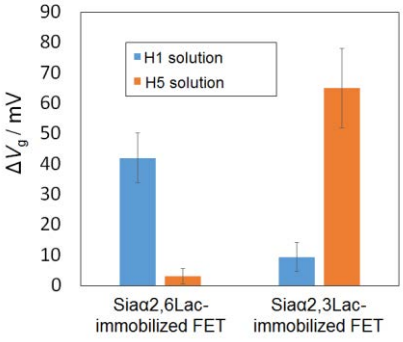


Fig. 1 ΔV_g caused by the addition of $10^{8.5}$ $TCID_{50}$/mL H1 and H5 solution to Siaα2,6Lac (left) and Siaα2,3Lac (right) -immobilized gate surface.

続いて，Siaα2,6Lac 固定化ゲート表面へ H1 溶液の IFV 濃度を $10^{1.5}$ $TCID_{50}$/mL から $10^{8.5}$ $TCID_{50}$/mL まで 10 倍ずつ変化させて添加した場合の ΔV_g の測定を行ったところ，IFV 濃度の上昇に伴う ΔV_g の増大が確認された．更に，Siaα2,3Lac 固定化ゲート表面へ H5 溶液を添加した場合にも，同様に IFV 濃度の上昇に伴う ΔV_g の増大が確認された．従って，糖鎖固定化 FET を用いた IFV の定量検出が可能であることが示された．

3N08

セルロース水溶液を用いた酵素固定電極の作製

○安澤幹人[1]，大村優矢[1]，日裏健太郎[1]，李 江[1]，渕脇雄介[2]，田中正人[2]（徳島大院[1]，産総研[2]）

Preparation of Enzyme-Immobilized Electrodes Using Cellulose Aqueous Solution

Mikito Yasuzawa,[1] Yuya Omura,[1] Kentaro Hiura,[1] Jiang Li,[1] Yusuke Fuchiwaki,[2] Masato Tanaka[2]
(Tokushima Univ.,[1] AIST [2])

１．目的

近年グリーンケミストリーの観点から、環境への負荷がより小さい化学技術の開発が注目されており、あらゆる製品において、用いる原材料に加え、作製工程の再考・改善が進められている。セルロースは植物の細胞壁や繊維の主成分であり、地球上で最も豊富に存在する炭水化物である。細い網目構造を形成しており、分子ふるいとして機能することから、酵素固定にも利用できると思われる。しかしセルロースは、強酸・強塩基の条件や、一部のイオン液体を除き、水や有機溶媒に不溶であることからそのセンサへの利用は制限される。[1] 近年、高圧に加圧したセルロース粒子同士を斜向衝突させることにより、セルロースの結晶性が解れたセルロース分散水（Cel-W）が製造され、水中においても比較的安定に分散状態を保持することから、低環境負荷型センサの材料として有用と思われる。そこで我々は以前 Cel-W を用い、グルコースオキシダーゼ（GOx）を固定した酵素固定電極の作製を行い、グルコースセンサ特性について調べた。[2] 酵素としてグルコースオキシダーゼ（GOx）を固定した電極の作製を試みた。Cel-W に GOx を溶解させた酵素溶液を白金電極に塗布して乾燥させるといった単純な方法であったが、安定したグルコースセンサ応答が得られ、酵素の固定材料として機能していることが分かった。また、セルロース膜のみでは、アスコルビン酸、尿酸等、生体液中に存在する電気化学的活性物質の影響を抑制することはできなかったことから、γ-ポリグルタミン酸（PGA）およびセルロースアセテート（CA）を内部膜として導入したところ、電気化学的活性物質の影響を著しく軽減できた。しかし Cel-W は、2wt%以上の濃度では粘性が良好な分散液が得られたが、0.1wt%以下の濃度で、しばらく静置するとセルロースの沈殿物が現れた。これは酵素溶液を使用するタイミングにより、セルロースと酵素の割合が異なった酵素膜の形成に繋がり、センサ作製の再現性の低下をもたらす。そこで本研究では、0.1wt%以下の Cel-W を静置して後に得られる上澄み部分を用い、酵素固定電極の作製を試みた。酵素には前回同様 GOx を用い、得られる酵素固定電極のグルコースセンサ特性について調べた。

２．実験

Cel-W としては株式会社スギノマシンより提供頂いた 2 wt% BiNFi-s を用いた。脱イオン水で 20 倍に希釈した後、2 日間静置し、その後上澄み部分を取り出して濃度を 0.05 wt%に調整した。このセルロース溶液に GOx を加え、GOx セルロース水溶液を作製した。この水溶液を白金電極に塗布し、酵素固定電極を作製した。

作製した酵素固定電極のグルコースセンサ応答測定はバッチ式アンペロメトリー法を使用し、40℃、0.1 M、pH 7.4 のリン酸緩衝液（含 0.1 M NaCl）中で行った。印加電位は 0.6 V（vs. Ag/AgCl）とし、バックグラウンドが安定した状態でグルコース溶液を滴下して、得られた電流値とバックグラウンドとの差を応答電流値とした。

.

３．結果および考察

作製した酵素固定電極は、グルコースに対して良好な応答電流が得られた。グルコース濃度と応答電流の関係を調べたところ、0-11.2mM のグルコース濃度範囲で高い直線性（R=0.994）が得られ、再現性も良好であった。

謝辞 本研究の一部は、科学研究費補助金（24500510）の助成を受けたものである。

(1) S. Yabuki, Y. Hirata, Y. Sato, and S. Iijima, *Anal. Sci.* **28**, 373 (2012).
(2) 安澤幹人，三川純平，李 江，日裏健太郎，渕脇雄介，*化学センサ* **30**, Supplement B, 130 (2014).

3N09

炭素繊維上への酵素の固定化条件の検討とセンサへの応用

○佐藤 生男，神崎 愷（神奈川工科大）

Investigation on Conditions of Immobilizing Enzymes onto Carbon Fibers and their Application to Flow Sensors

Ikuo Satoh and Yasushi Kanzaki (Kanagawa Institute of Technology)

1．目的

演者らは微細孔性ガラス（CPG：Controlled-Pore Glass）を酵素など生体触媒の固定化用担体として用い，各種生体関連物質の計測を目指したフローセンサへの適用を行ってきた[1-2]．クロマトグラフィー用の担体として優れた性質を持つ，このCPGは近年入手が容易でなくなった．一方，機械的強度に優れ，軽くて丈夫な炭素繊維については，質・量ともに我国は世界的に首位の座を占める．そこで，CPGに替えて，炭素繊維を生体関連物質測定用の固定化担体として，利用することを考えた[3-7]．酵素類を固定化するため，繊維の表面を予め金の薄膜で被覆し，次いでメルカプチド結合を介して共有結合させることとした．

2．実験

フェルト状に成型加工した炭素繊維（日本カーボン社製；シ-01007-044，厚さ5 mm）をディスク状に打ち抜き，アセトンで洗浄後，10 mM硝酸中に30分間浸漬し(75℃)，洗浄、乾燥（110℃）後に金酸液（33 mg/mL）中で一晩，振盪し(4℃)，乾燥した．さらに、水素ガス中（75℃，6時間）で還元後，ろ過，乾燥して20 mMの2−アミノエタンチオール液中(0.1 Mリン酸ナトリウム緩衝液，pH 8.0)でさらに浸漬，振盪させ，洗浄，乾燥後にアルカリホスファターゼやグリコーゲンホスホリラーゼ*b*等を別々に，反応させ，固定化率の測定及び活性の発現を調べた．また，硝酸処理，乾燥後の炭素繊維を飽和塩化パラジウム中で浸漬（60℃）後，還元，洗浄，乾燥後に金酸液中に浸漬，振盪し，金属金に還元することを試みた．

3．結果および考察

炭素繊維を一旦，パラジウムで被覆した後，金酸液に浸漬し，交換により金に還元する方法では時間がかかるので，塩化ニッケルを触媒として1000 ppmから10000 ppmの最終濃度になるように加えたところ，5000 ppmの時固定化率が最も高かった（タンパク質の固定化量：約23%）．この濃度より薄くても，濃くても固定化率は低い値を示し，最適値であると見なした．

飽和塩化パラジウム液中に浸漬し，還元後に金酸液中に浸漬し，さらに金属金に換えた炭素繊維をアルカリホスファターゼ用の固定化担体として用い，アポ酵素活性化法により亜鉛（Ⅱ）イオンの測定に適用した．2,6-ジピリジンカルボン酸を錯化剤として利用すると，アポ酵素に変換でき，少なくとも10 μMの亜鉛イオンを検出することができた．

引用文献

(1) 佐藤生男，「酵素サーミスタ」pp.155～160，「バイオセンサ・ケミカルセンサ事典」（軽部征夫 監修）(株)テクノシステム，(2007)．
(2) I. Satoh, and T. Nambu: *Tech. Digest The 10th Sensor Sym.,* (Tokyo) pp.77-80 (1991).
(3) I. Satoh, K. Onda, and Y. Kanzaki, *Proc. The 52nd Chemical Sensor Sym.,* **27**, Suppl. B, pp. 83-85 (2011).
(4) I. Satoh, R. Gonda and Yasushi Kanzaki, *Proc. The 56th Chemical Sensor Sym.,* **30**, Suppl. A, pp.61-63 (2014).
(5) I. Satoh, E. Tanaka and Y. Kanzaki, *Proc. The 55th Chemical Sensor Sym.,* **39**, Suppl. B, pp.7-9 (2013)
(6) I. Satoh and Y. Kanzaki, *Proc. The 54th Chemical Sensor Sym.,* **29**, Suppl. A, pp.99-101 (2013)
(7) I. Satoh and Y. Kanzaki, *Proc. The 53rd Chemical Sensor Sym.,* **28**, Suppl. A, pp.10-12 (2012).

特 3N10

高感度，迅速，簡便な免疫測定法の開発　-バイオセンサの利用拡大を目指して-

○水谷文雄

Preparation of Highly-sensitive, Rapid and Simple Immunosensing Systems

Fumio Mizutani (Univ. of Hyogo)

1.緒言

バイオセンサの定義は若干曖昧で、生体を対象とする簡易分析方法やそれに関連したツール、試薬を指すこともあり、生体を模した機能を有するセンサを指すこともある。しかし、ここでは議論の焦点を絞るため IUPAC の定義に従うバイオセンサ、すなわち生体由来の分子や生体そのものの行う生化学反応を利用して、電気信号、光信号として出力するための化学センサのみを考察の対象とする。

バイオセンサが提案されてから今日に至るまで、分子認識に用いられる生体関連材料から測定システムに至るまで多様な観点から研究が活発に行われている。一方、バイオセンサの市場をみると、血糖自己測定(SMBG)用センサは 2011 年において国内市場 700 億円余、世界市場一兆円を確保しているが、これ以外に大きな市場を獲得した例は見当たらない。バイオセンサは使用時のコストが高く、使い捨て酵素センサチップで 1 チップ 100 円前後、免疫センサでは 1,000 円以上を見込まなければならないのに対し、このコストを支払ってもユーザーが使おうとする、使える体制のできているセンサがほとんど見当たらないことによる。

多少コストが高くても費用対効果比の観点をクリアし得るセンサとして、医療用バイオセンサ、特に癌、心臓病や感染症診断用の免疫センサが考えられる。さらには公共施設などの安全管理用の免疫センサであれば同様に利用が期待できる。単一の測定システムをプラットフォームとして多種類の対象物質を測定することも可能なことから、比較的大きな市場も期待できる。このような観点から演者は、SMBG センサに次ぐセンサの第一候補として上記免疫センサを考えている。現在、インフルエンザなど感染症の簡易検査用としてイムノクロマトグラフ法が採用されているが、定量性、感度、信頼性に欠ける面も多く、これらの問題をクリアした免疫センサが取って代り得ると考えている。

2.高感度免疫センサの研究

心疾患マーカ ANP、BNP など健常人の血中濃度が 20 pg/mL 以下(数 pM 以下)のバイオマーカを測定する場合、検出下限濃度を通常のセンサの 1/100 程度にまで下げるための工夫が必要となる。小型・簡便なセンサでは大型の分析機器に比べてノイズレベルの低減が困難なことが多い。従って S/N 比の向上のためには高感度測定法の開発・利用が必要不可欠となる。このためには、分析対象物質から多量の被検知物質を生産させる、あるいはセンサ表面に多量の被検知物質を濃縮させる化学増幅法が有用である。

我々は複数の酸化還元酵素反応、あるいは酸化酵素反応と電極反応の組み合わせによる酸化還元サイクルを利用した酵素基質の高感度測定を以前から報告してきた。この手法を ANP の免疫測定に応用し、検出下限濃度 5 pg/mL を得ている。チオールが金、銀などの電極上に化学吸着する現象を利用するとチオールを生成する酵素(アセチルコリンエステラーゼ、AChE)の活性を高感度に測定することができる。この活性測定法を BNP の免疫測定に応用し、検出下限濃度 5 pg/mL を得た。 酸化還元サイクル反応と銀の析出反応を組み合わせ、析出した銀のアノーディックストリッピング測定を行う二段階増幅システムの研究も行っている。

3.誘電泳動を利用した迅速、簡便な免疫センシング

ELISA 法など免疫測定法では、通常、抗原と結合した抗体と未反応の抗体の分離(B/F 分離)が必要であり、操作が煩雑となる。抗原あるいは抗体を修飾した微粒子を用い、免疫反応と微粒子の誘電泳動操作とを組み合わせると、B/F 分離が電場のオンオフなどの簡単な操作で行うことができるようになる。さらに微粒子の局所への濃縮効果などにより免疫反応は迅速に進み(二、三分で免疫測定を完了することもできる)、比較的高感度で抗原の測定ができる。同様の手法は競争法にも適用でき、腫瘍マーカの迅速測定や環境分析のモデルターゲットとして農薬の測定などを行っている。また、細胞も微粒子と同様、誘電泳動操作が可能であり、細胞表面抗原の識別とそれを介する疾病診断が可能となる。

現在、微粒子の機能化と、それを用いた化学増幅測定法の開発に取り組んでいる。

3N17

Signal Amplification for Surface Plasmon Resonance Sensor by Using Secondary Antibody

Dulal C. Kabiraz[1], Suherman[1], 森田金市[2], ○川口俊一[1]（北大院環境[1], ウシオ電機[2]）

Signal Amplification for Surface Plasmon Resonance Sensor by Using Secondary Antibody

Dulal C. Kabiraz,[1] Suherman,[1] Kinichi Morita[2] and Toshikazu Kawaguchi[1] (Hokkaido Univ.,[1] Ushio Inc.[2])

１． Purpose

Aiming to develop the practical biosensor, the strategy of miniaturized Surface Plasmon Resonance (SPR) sensor has been investigated. The miniaturized sensing device requires a high-sensitivity, a high-selectivity, and a rapid detection. High sensitivity and high-speed detection are not produced by only transducer ability but also kinetic factors. In this study, the biosensing based on indirect competitive inhibition method[1] with the signal amplification using secondary antibody labeled with/without Au nanoparticle is investigated. The sensing performance difference with/without Au nanoparticle label in immunosensing is discussed based on kinetics.

２． Experimental

SPR experiments were carried out using a SPR 670 (NIPPON Laser and Electronics-Japan) equipped with a flow injection system for immunoanalysis. For the sensor chip fabrication, we followed three steps; firstly, dithiobis(succinimidyl) propionate (5mM) methanol solution was flowed over the Au chip. Au surface was fully covered with succinimidyl-terminated propanethiol by self-assembly. And then, clenbuterol (antigen, 1000 ppm) in PBS solution was injected to the surface. *N*-hydroxysuccinimide group was replaced with clenbuterol by amide coupling reaction. Finally, in order to put off unreacted *N*-hydroxysuccinimide groups, ethanolamine was injected as blocking agent. Indirect competitive inhibition method[1)] was used for detection of clenbuterol by following protocol; (1) the sample solution (clenbuterol standard solution: antigen) was premixed with 1 ppm of monoclonal mouse IgG antibody against clenbuterol before injection. Antibody bonded to antigen in solution, but it was partially reacted because the reaction time is only 2-min. (2) After 2-min of incubation process, the mixed solution was injected into the SPR sensor surface (clenbuterol immobilized Au surface). Unreacted antibody competitively bonded to antigen on the surface. SPR observed the dielectric constant change due to the surface reaction. (3) Consequently, secondary antibody solution (anti-mouse IgG antibody) flowed over the sensor surface. The immunoreaction of secondary antibody with/without Au nanopartcle (d = 10 nm) was compared. Sensor chip was used for detection of clenbuterol immediately after fabrication.

３． Results and discussion

Fig. 1 shows the SPR sensorgram of the total detection process consisted of the first immunoreaction, the secondary immunoreaction, and the regeneration process at the flow rate of 0.1 mL min^{-1}. Immunosensing employed the indirect competitive inhibition method[1]. At the first immunoreaction, the mixed solution (clenbuterol standard solution and 1 ppm clenbuterol antibody) was injected into the SPR sensor surface (clenbuterol immobilized Au surface). As unreacted antibody bonded to the antigen-immobilized sensor surface, the resonance angle increased. At the secondary immunoreaction, the SPR monitored the immunoreaction of secondary antibody to the primary antibody. As the secondary antibody bonded to the primary antibody-antigen-immobilized sensor surface, the resonance angle increased. The angle change of the secondary immunoreaction was 7 times larger than that of the primary immunoreaction. Moreover, the sensitivity was 40-times better than that of the primary immunoreaction. It was also noticed that 0.1 M NaOH could remove the primary antibody and the secondary antibody from the sensor surface. Thus, the sensor surface could be used again more than 100 times.

Based on kinetics, the sensitivities of immunoreactions will be discussed.

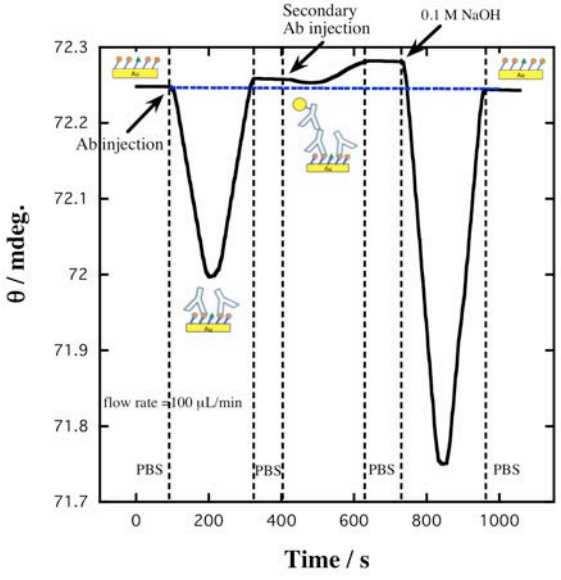


Fig. 1 SPR sensorgram for secondary antibody injection onto antibody immobilized sensor surface.

(1) N. Miura, K. Ogata, G. Sakai, T. Uda, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 713-714 (1997).

3N18

電位走査型 LSPR センサの原理と実証

○西 弘泰，廣谷沙耶香，立間 徹（東大生研）

Principle and Demonstration of Potential-Scanning Localized Surface Plsamon Resonance Sensor
Hiroyasu Nishi, Sayaka Hiroya, and Tetsu Tatsuma (IIS, Univ. of Tokyo)

１．目的

金や銀などの金属ナノ粒子に光を照射すると、局在プラズモン共鳴（LSPR）によって、可視から近赤外領域の特定波長の光が強く吸収・散乱される。LSPR に起因するナノ粒子の吸収および散乱特性は、粒子間距離や粒子周辺の屈折率変化に敏感に応答して変化する。そのため金属ナノ粒子は、特定の分子あるいは生体分子間の相互作用を検出するためのセンサー（LSPR センサ）として広く利用されている [1,2]。LSPR センサは、伝搬型プラズモン共鳴（SPR）に基づいてセンシングを行う SPR センサと比較して、光学系が単純で低価格化や小型化が行いやすいといった利点がある。しかしながら、LSPR センサでは吸収スペクトルを測定（波長を走査）してセンシングを行うため、比較的高価な分光素子や分光のための十分なスペースが必要であり、低価格化や小型化には限界がある。そこで本研究では、波長を走査する代わりに電位を走査してセンシングを行う “電位走査型 LSPR センサ”の原理を提案し実証する。

２．原理

電位走査型 LSPR センサの原理を図 1 に示す。通常の LSPR センサでは、金属ナノ粒子の周辺の屈折率（n）の増加に伴って extinction（= 吸収+散乱）ピークが長波長側にシフトすることを利用してセンシングを行う（図 1b、$n_A \rightarrow n_B$ のとき $\lambda_A \rightarrow \lambda_B$）。一方、金属ナノ粒子の LSPR に由来する extinction は電位（E）にも依存する [3]。より正の電位を印加するほど extinction ピーク波長は長波長側へシフトする（図 1a）。ここで、特定の波長 λ_D における電位と extinction の関係をみるとピークが得られ、さらにそのピーク電位が屈折率の増加に伴って低電位側にシフトする（図 1c、$n_A \rightarrow n_B$ のとき $E_A \rightarrow E_B$）。つまり、屈折率とピーク電位の相関関係を得ておけば、ある単一の波長での吸光度を電位を走査しながら測定することでピークが得られ、そのピーク位置からナノ粒子周辺の屈折率を知ることができる。このような電位走査型 LSPR センサは、比較的高価な分光素子や分光のためのスペースが必要なく、安価な単色光源と、電位を走査するための回路があれば作製できる。そのため、通常の LSPR センサよりもさらに低価格化や小型化に適している。

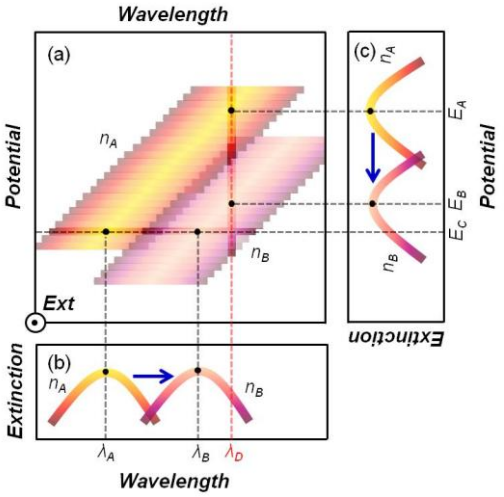


Fig. 1. Principle of potential-scanning LSPR sensor.

３．実験および結果と考察

クエン酸還元法で合成した金ナノ粒子を ITO 電極に担持し、0.01 M の KNO_3 を含む種々の濃度（0-50wt%）のスクロース水溶液中で分光電気化学測定を行うことで波長、電位、extinction の相関関係を調べた。ピーク波長と屈折率の関係、およびピーク波長と電位の関係から、作製した電極の屈折率感度は約 36 nm RIU^{-1}（RIU: refractive index unit）、電位感度は約 8.9 nm V^{-1} だとわかった。また、波長 535 nm における電位と extinction の関係を見ると、図 1 に示した原理の通りピークが得られ、ピーク電位が媒体の屈折率の増加に伴って低電位側にシフトした。ピーク電位と屈折率の関係から電位走査型 LSPR センサとしての屈折率感度を計算すると、約 4.0 V RIU^{-1} となった。以上の結果から、提案した電位走査型 LSPR センサが実現可能だと示された。

(1) C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, and J. J. Storhoff, *Nature* **382**, 607 (1996).
(2) K. M. Mayer and J. H. Hafner, *Chem. Rev.* **111**, 3828 (2011).
(3) T. Ung, M. Giersig, D. Dunstan, and P. Mulvaney, *Langmuir* **13**, 1773 (1997).

3N19

デヒドロゲナーゼと Os ポリマーを組み合わせた 2D-SPR 酵素センサの開発

○飛弾祐平，篠原寛明，須加実（富山大院理工）

Development of 2D-SPR enzyme sensor with the combination of dehydrogenase and Os polymer

Yuhei Hida, Hiroaki Shinohara, and Minoru Suga (Univ. of Toyama)

１．目的

これまで、代謝異常症のマーカー物質となる種々の酵素基質を従来よりも、より迅速で簡便に計測できるセンサを開発することを目的に、オキシダーゼ反応と Os ポリマーの酸化還元状態の 2D-SPR イメージングとを組み合わせた酵素センサの開発を行ってきた。例えば、リシンオキシダーゼを用いるリシンセンサや、ガラクトースオキシダーゼを用いるガラクトースセンサの開発に成功した。また、2 つの領域に分画した金チップ上にこれら 2 つのオキシダーゼを同時固定化することによりリシンとガラクトースを同時計測するマルチセンサの開発も行ってきた。

本研究では、次に酸化還元酵素としてデヒドロゲナーゼに着目し、まずは乳酸脱水素酵素(LDH)と Os ポリマーを組み合わせることにより、乳酸の添加で生成する NADH による Os ポリマーの還元反応を 2D-SPR 測定装置で観測することによる乳酸センシングを行ったので報告する。

２．実験

本研究で使用した酵素センサチップは、以下の様に作製した。まず、金チップ上に Os-HRP ポリマーを滴下し 4℃で乾燥固定した。次いで、LDH(from *rabbit muscle*)およびジアホラーゼ(DI from *Closridium sp.*)と 1%GA/リン酸緩衝液の混合液を Os ポリマースポット上に滴下し、乾燥固定した。また、この酵素センサチップにシリコンウェル(flexiPERM^{R})を接着し測定チャンバーとした。このチャンバーを NAD^{+}(終濃度 1 mM)を含む Tris-HCl 緩衝液(0.1 M, pH 8.6)で満たし、2D-SPR 測定装置にセットし、測定を開始した。

まず、H_2O_2 水溶液で Os ポリマーを酸化体にした。その後角度変化測定を行い、得られた SPR カーブから反射光強度の経時変化測定の際の測定角度を決定した。次いで、固定角による経時変化測定を行い、種々の濃度の乳酸を含むサンプル溶液を添加した前後での酵素スポットの反射光強度の変化を観測した。

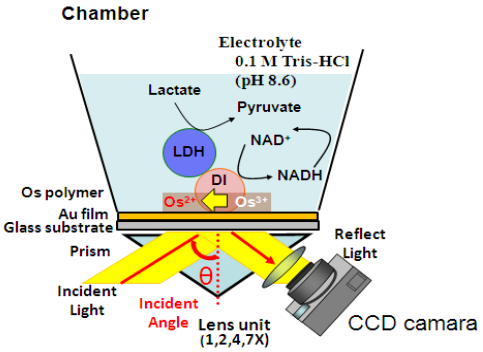
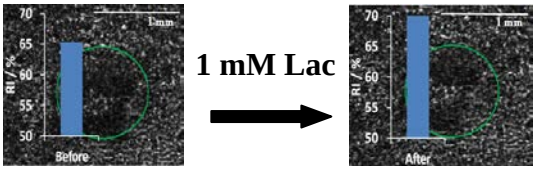


Fig.1 Principle of lactate detection with the combination of dehydrogenase, Os polymer and 2D-SPR sensor.



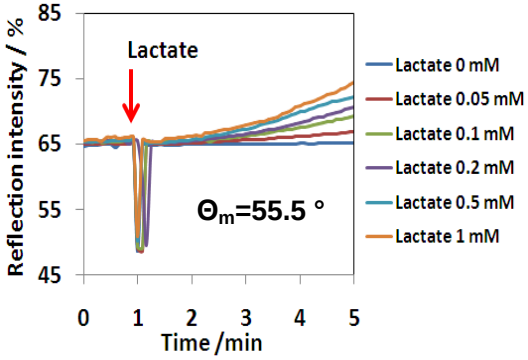


Fig.2 Time-course of the reflection intensity change at the LDH/DI/Os polymer spot by lactate injection and the spot images with the 2D-SPR sensor.

３．結果および考察

Fig.1 に本酵素センサの検出原理を示す。乳酸を添加すると、乳酸が酵素スポットの LDH により酸化され、同時に測定溶液中の NAD^{+}が NADH に還元される。この生成した NADH によって DI の触媒作用を介して Os ポリマーが 3 価から 2 価に還元される。このときの酵素スポット領域の屈折率の増加を 2D-SPR イメージャーにより反射光強度の増加として検出することで、サンプル溶液中の乳酸濃度が計測されるものと期待した。1 mM の乳酸の添加前後で、予期した通り明らかな反射光強度の増加が観測された。また、測定角 θm=55.5° での反射光強度の経時変化測定を行ったところ、Fig.2 に示すように乳酸の濃度に応じた反射光強度の増加が観測された。作成した検量線において、本乳酸センサは 50~200 μM の濃度範囲で直線性を示し、また、乳酸に対して高い選択応答性を示した。

以上の結果から、デヒドロゲナーゼ、Os ポリマーと 2D-SPR 測定装置を組み合わせることにより様々なデヒドロゲナーゼ基質の検出・定量が可能であると期待される。

3N20

光方向性結合器型化学センサによる表面吸着物質の検出

○内山田健，大久保喬平，横川雅俊，Edwin T. Carlen，浅川潔，鈴木博章（筑波大学）

Detection of Surface Adsorbed Materials Using an Optical Directional Coupler

Ken Uchiyamada, Kyohei Okubo, Masatoshi Yokokawa, Edwin T. Carlen, Kiyoshi Asakawa, and Hiroaki Suzuki
(Univ. Tsukuba)

１．目的

単一細胞より生成される微量物質の検出・定量が可能な高感度微小化学分析デバイスは、新たなシグナル物質の探索、細胞の発生・分化の機構解明、ガン検診の高感度化等への応用に期待が持たれている。光干渉導波路は、非破壊、高感度、実時間測定が可能といった利点から、バイオセンサへの応用例が報告されている。本研究では、その中でも特に方向性結合器(DC)に注目し、そのバイオセンシングへの応用を試みた。

２．実験

Fig. 1. (a)に厚さ 2.0 μm の SiO_2 層(屈折率 1.46 (λ = 633 nm))を形成した Si 基板上にフォトレジスト SU-8 (屈折率 1.59 (λ = 633 nm))の電子線描画により作製した DC を示す。本デバイスに用いた導波路は、幅 600 nm、高さ 700 nm、間隔 300 nm とした(Fig. 1. (b))。測定は DC 出射部の光強度を CCD カメラの画像から定量し、規格化した(Fig. 1. (c))。

デバイスの性能確認は、空気、水、エタノールをサンプルとして行った。伝搬光の規格化光強度(Fig. 1. (a)における $P_2/(P_1 + P_2)$)の変化を測定し、シミュレーション結果との比較を行った(Fig. 2.)。続いて、DC 表面に DNA を固定化し、それと相補的配列を持つ量子ドット修飾 DNA(QD-DNA)をハイブリダイズした際のシグナル変化を測定した。測定には DC 長(L = 20~1540 μm)の異なる 16 種のデバイスを用いた。

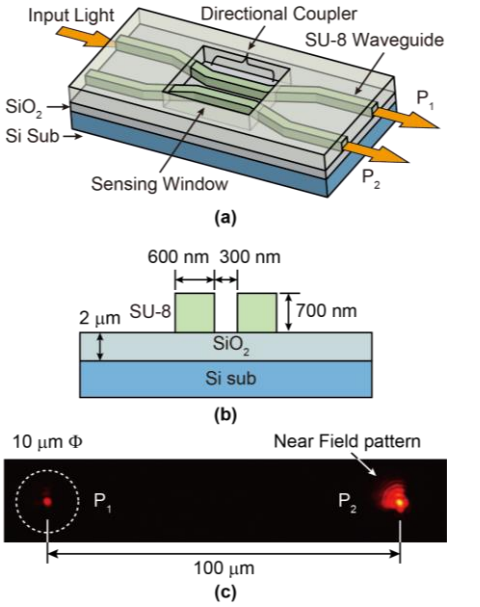


Fig.1. (a) Schematic image of the directional coupler waveguide biosensor. (b) Cross-section view of the device. (c) Output signals.

３．結果および考察

Fig. 2. に DC 表面に空気（●）、水（■）、エタノール（▲)が存在する場合の規格化光強度の測定結果と、シミュレーション結果を示す。測定値とシミュレーション結果は良い一致を示した。また、DC 長 20 μm のデバイスにおいても、空気、水、エタノールそれぞれのシグナルを分離することができ、微小なデバイスを用いた異なる液体の測定が可能であることが示された。

QD-DNA をハイブリダイズした際のシグナル変化の測定では、DC 長 20 μm の微小なデバイスにおいても、規格化光強度 0.71 から 0.74 へと有意な変化が確認され、相補鎖 DNA の検出が可能であった。一方、DC 長 1540 μm のデバイスにおいては、0.32 から 0.94 と変化が増幅された。これらの結果より、DC 型デバイスにより、微量な表面吸着物質の測定が可能であることが示された。

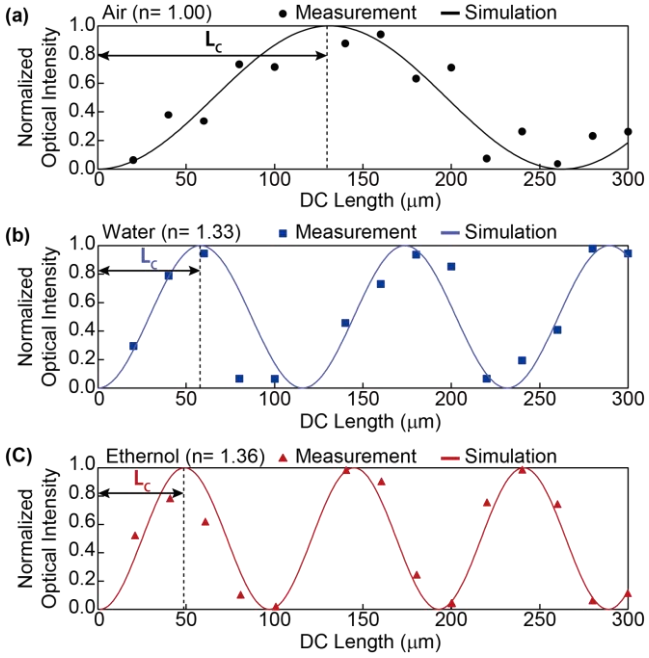


Fig. 2. Measurement result of (a) air, (b) water, (c) ethanol, plotted versus DC length. Line represents simulation result.

3N21

過酸化ポリピロール分子鋳型膜を用いる細菌センサの開発と応用

○床波志保，西野智昭，椎木弘，長岡勉（阪府大）

Development of Bacteria Sensor Using Overoxidized Polypyrrole Molecularly Imprinted Film and Its Application

Shiho Tokonami, Tomoaki Nishino, Hiroshi Shiigi, and Tsutomu Nagaoka (Osaka Pref. Univ.)

１．目的

細菌による食中毒や院内感染を防止するためには、食品生産現場や病院内における細菌管理を徹底することが重要である。また、食品生産現場において多くのサンプル検査を行うためには熟練技術者を必要としない検出の簡易化と安価なセンサ開発が必要不可欠となる。そこで本研究では、カチオン性導電性高分子であるポリピロール（PPy）と負電荷を持つ細菌との静電相互作用に着目し、細菌の表面化学構造を精巧に転写した高分子膜（センサ膜）の作製を行った。このセンサ膜と細菌の動きを制御する誘電泳動法を組み合わせた新しいタイプの細菌検出法の開発を行い、標的細菌の迅速かつ特異的な検出を試みた。

２．実験

【細菌鋳型膜の作製】

細菌、リン酸緩衝液（0.2 M, pH=2.56）を含む 0.1 M ピロール溶液を調製し、修飾溶液とした。水晶振動子（Au/0.196 cm^2）を作用極とし、対極（Pt 線）および参照極（Ag/AgCl）を使用し、修飾溶液中で定電位電解（+0.975 V, 90 秒間）を行うことで、作用極上に細菌を取り込んだ PPy 膜を析出させた。この PPy 膜修飾電極にリゾチームによる溶菌を行った後、0.1 M NaOH 中において定電位電解（+0.975 V, 20 分間）することで細菌鋳型を有する過酸化ポリピロール（OPPy）膜を得た。作製した PPy 膜および OPPy 膜の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。

【細菌鋳型膜を用いた細菌検出】

細菌鋳型を有する OPPy 膜と誘電泳動法および水晶振動子マイクロバランス法（QCM 法）を組み合わせた検出法を行った。波形発生装置で交流電圧（波形：正弦波、電圧：2 Vpp、周波数：10 MHz）を発生させ、細菌溶液を添加した OPPy 膜修飾電極—対極間に印加し、QCM により電極の周波数変化を追跡した。

３．結果および考察

細菌（*P.aeruginosa*）とピロールを含むリン酸緩衝液中で定電位電解すると金電極上に黒い薄膜が析出した。得られた膜の SEM 観察を行ったところ、多くの細菌が一様に膜に対して垂直に取りまれていることがわかった。*P.aeruginosa* だけでなく、その他の桿菌（*E.coli, B.subtilis* など）でも同様の現象が観察された。細菌は、表面に存在するリン酸基などが溶液中で解離することにより全体的に負に帯電している。したがって、カチオン性ポリマーであるポリピロール重合時に負電荷を有する細菌が静電的に取り込まれながら重合が進行したものと考えられる。さらに、取り込まれた細菌はリゾチームによる溶菌と過酸化処理により大半が取り除かれ、膜上に多くの空洞形成が確認されたことから、取り込まれた細菌の鋳型が作製されたと考えられる。

この細菌鋳型膜を用い、誘電泳動作用時に電極の共振周波数をモニタリングしたところ、サンプル溶液中にターゲット細菌が存在すると即座に周波数が減少した。周波数減少は電極表面の重量増加を意味しており、誘電泳動により細菌が鋳型に取り込まれたものと考えられる。一方、細菌を含まない溶液では周波数変化は起こらなかった。また、周波数応答が数分以内に得られたことから、培養法などの従来法と比較して極めて迅速な細菌検出が行えることがわかった。一般的に細菌は、表面構造の違いからグラム陰性菌とグラム陽性菌に大別される。よって本研究では、グラム陰性菌（*P.aeruginosa, E.coli*）とグラム陽性菌（*B.subtilis, S.aureus*）を検出対象とした細菌鋳型膜を作製し、各種細菌に対する応答を比較することで細菌鋳型膜のセンサ特性を調べた。全ての細菌鋳型膜において鋳型と適合する細菌に対して高い周波数応答が得られた。以上のことから、負電荷を持つ細菌であれば、その形状（桿菌、球菌）、グラム陰性菌、グラム陽性菌の違いに関わらず細菌鋳型膜作製とターゲット細菌の特異的検出が可能であることが明らかになった。

3N22

細胞呼吸活性の電気化学的検出に向けたバイオ LSI の開発

○橋　由佳[a]，井上(安田)　久美[a]，髙良　幸輔[a]，國方　亮太[b]，須田　篤史[b]，伊野　浩介[a]，
珠玖　仁[a]，末永　智一[a,c]([a]東北大院環境，[b]日本航空電子工業，[c]東北大 WPI-AIMR)

Development of Bio-LSI for the electrochemical detection of cell respiratory activity

Yuka Hashi[a], Kumi Y. Inoue[a], Kosuke Takara[a], Ryota Kunikata[b],Atsushi Suda[b], Kosuke Ino[a],
Hitoshi Shiku[a], and Tomokazu Matsue[a,c]([a] Graduate school of Environmental Study, Tohoku University, [b] Japan Aviation Electronics Industry, Ltd., [c] Tohoku University WPI-AIMR)

１．目的

細胞バイアビリティ評価は，薬剤スクリーニングや移植前診断において重要である．細胞の呼吸活性は細胞バイアビリティの指標の一つである．これまでに呼吸活性を知る方法としては，走査型電気化学顕微鏡（SECM）を用いる方法が開発されている[1]．しかし，プローブ電極は折れやすいため，扱いが難しいという問題があった．この問題を解決するためにバイオ LSI の利用を検討した．本研究では，バイオ LSI を用いてヒト肝ガン細胞株（HepG2）スフェロイドの細胞呼吸活性を評価した．バイオ LSI は，LSI 技術と MEMS 型の電極アレイ技術の融合により開発された高感度イメージングデバイスである[2]．電極間ピッチを約 100 μm としたバイオ LSI（高密度バイオ LSI；Fig. 1）を作製し，スフェロイドの呼吸活性測定を行った．

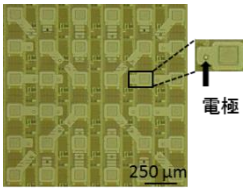


Fig. 1　高密度バイオ LSI

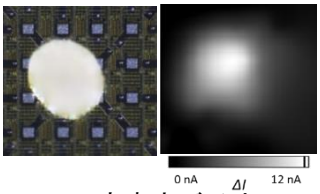


Fig. 2　高密度バイオ LSI による呼吸活性測定結果．顕微鏡像（左），電気化学イメージはデータ間の補完を行っている．（右）

２．実験

電極アレイのデザインは，CAD ソフト（Vectorworks2011, A&A Co., Ltd.）で行い，LSI 上に電極を作製するための Cr フォトマスクを作製した．すべての電気化学実験は Pt 作用極，Ag/AgCl 参照極，Pt 対極を用いた．バイオ LSI による呼吸活性測定では，まず測定溶液 ERAM-2 を満たしたバイオ LSI に-0.5 V を印加し，酸素還元電流値を測定した．このときの電流値を I_{BG} とした．次に，バイオ LSI 上にスフェロイドを播種し，-0.5 V を印加した．このときの電流値を I，I_{BG} との差を ΔI とした．定常電流は反応種濃度に比例するため，

$C = k_1 I$，$C_{BG} = k_2 I_{BG}$　（k_1，k_2は定数）より，　$C = C_{BG}\left(\frac{I}{I_{BG}}\right)$

ただし，C は測定電極上の酸素濃度を，C_{BG}は スフェロイドを置く前の酸素濃度（0.209 μmol/cm^3）を，I は測定した電流値を表す．さらに，Rs をスフェロイドの半径，x をスフェロイドと電極の中心間距離として，Rs/x に対する C をプロットし，その傾きから沖合とスフェロイド表面の酸素濃度差 ΔC を導き，酸素消費速度 $F=2\pi RsD\Delta C$ を求めた．ただし，D は酸素の拡散係数（2.18×10^{-5} cm^2/s）を表す．

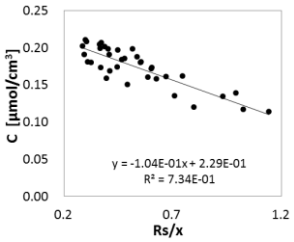


Fig. 3　酸素濃度プロファイル

３．結果および考察

スフェロイドをなるべく 6×6 電極の配置の中心になるように播種し（Fig. 2（左）），呼吸活性測定を行った．−0.5 V を印加してから 10 sec 後の ΔI をマッピングした（Fig. 2（右））．このイメージより，スフェロイドの中心から周辺に向かって酸素の還元電流値が減少していることがわかる．また，Rs/x に対する C をプロットしたグラフ(Fig. 3)から ΔCを求めると，ΔC=1.04×10^{-7} (mol/cm^3)となり，酸素消費速度は F=2.97×10^{-13} (mol/s)であった．電極を高密度に配列することで，酸素濃度プロファイルをよりクリアに電気化学イメージングすることに成功し，求めた Fも SECM の結果と同程度の値となった．さらに電極を高密度に配置して正確な酸素濃度プロファイルが分かるようなバイオ LSI を作製中である．

（参考文献）
[1] H. Shiku *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **522**, 51-58 (2004).
[2] K. Y. Inoue *et al.*, *Lab Chip*, **12**, 3481-3490 (2012).

3N23

単一細胞高集積化デバイスを用いた細胞外分泌性分子検出技術の開発

○前田義昌[1]，太田健人[1]，豊田貴博[1]，茂木豪介[2]，田口朋之[2]，田名網健雄[2]，羽田聖治[2]，松長　是[1]，
田中　剛[1]（東京農工大院工[1]，横河電機株式会社[2]）

Immunoassay System for Extracellular Secretion Molecules using the High-density Single Cell-Arraying Device
Yoshiaki Maeda,[1] Kento Ota[1], Takahiro Toyoda[1], Takeyuki Mogi[2], Tomoyuki Taguchi[2], Takeo Tanaami[2], Seiji Hada[2], Tadashi Matsunaga[1] and Tsuyoshi Tanaka[1] (Tokyo Univ. of Agric. & Technol.,[1] Yokogawa Electric Co.[2])

１．目的

T 細胞はウイルスや細菌等の抗原を認識し、サイトカインを産生することで免疫機構を制御する。T 細胞の抗原認識の多様性を包括的に理解するためには、単一細胞レベルでの遺伝子情報に加え、個々の細胞のサイトカイン生産能の解析が求められる。これまで、細胞集団の個々の細胞の遺伝子発現や表面抗原を網羅的に解析できるマイクロ流体デバイスが開発されている。しかし、細胞の集積化から細胞外に分泌されるサイトカイン検出までを網羅的に解析できるデバイスの開発は行われていない。本研究では、細胞の集積化から個々の細胞のサイトカインの解析までを統合的に実行できるデバイスを開発することを最終的な目的とした。その基礎研究として、ガラス毛細管を束ねたキャピラリープレート（CP）を用いた単一細胞の高集積化と、CP 上でのイムノアッセイによるサイトカイン検出を行った。

２．実験

CP 内部にモノリスシリカを構築したモノリスシリカ-CP を作成し、細胞捕捉・支持基板として利用した。まず、Tetramethoxysilane、尿素、酢酸、ポリエチレングリコール（PEG）の混合溶液を用いたゾル-ゲル法により CP の孔中にモノリスシリカを合成した（モノリスシリカ-CP)。モノリスシリカ形成に伴う各孔内の細孔分布は、水銀圧入法により評価した。また、モノリスシリカ-CP に蛍光標識した JM 細胞の懸濁液(10 μl)を導入し、モノリスシリカ構造による毛細管現象を利用した細胞の集積化を試みた。さらに、MS-CP 上において、結核感染診断で利用されるサイトカインのひとつである IFN-γ の検出を行った。表面を NHS-ester 化したモノリス-CP に抗 IFN-γ 抗体溶液を加え、固定化を行った。次に CP 上にサイトカイン分泌細胞を集積化した。一定期間、細胞を培養後に、細胞を取り除き、モノリスシリカ-CP に蛍光標識抗体を加え、サンドイッチイムノアッセイによる IFN-γ の検出を行った。

３．結果および考察

サイトカインの蛍光イムノアッセイに先駆け、CP の自家蛍光を評価した。その結果、平板ガラスの自家蛍光と比較して、無色の CP は 275 倍の自家蛍光を示した。CP における高い自家蛍光は、貫通孔部の散乱に由来するものと考えられた。一方、黒色 CP を用いることで、自家蛍光は平板ガラスと同等にまで低減できた。そこで、黒色の CP を用いてモノリスシリカ-CP を作成することとした。

CP の孔内でモノリスシリカを合成する時、空気プラズマ処理した CP を用いることで、孔内に充填したモノリスシリカの合成が可能であった。モノリスシリカのゲル骨格は、重合反応時の PEG 濃度の増加に伴って微細化した。また、水銀圧入法による細孔分布の評価においても、PEG 濃度の増加に伴って細孔構造が微細化する傾向が得られた。次にモノリスシリカ-CP の毛細管現象を利用した細胞の集積化について検討した。モノリスシリカ-CP 上に蛍光標識 JM 細胞の懸濁液を滴下したところ、毛細管現象により速やかに溶液が吸水された。モノリスシリカ-CP 上の細胞を蛍光顕微鏡観察したところ、個々の細胞は各孔上に集積化された。単一細胞捕捉率を算出したところ、PEG 濃度 60～80 mg/ml の条件で合成したモノリスシリカを有する CP を用いた際に、最も捕捉率が高かった。

作成したモノリスシリカ-CP を用いて、細胞外に分泌した IFN-γ の検出を行った。イムノアッセイの結果、モノリス重合部において明瞭な蛍光スポットを得ることができ、刺激応答細胞の割合が既往の知見と一致した。以上よりモノリス-CP を用いた細胞の高集積化技術、単一細胞からの遊離サイトカインの検出が可能であることが示された。

3N24

好中球の殺菌活性を指標としたストレス評価デバイス

○田邊皓司[1]，横川雅俊[1]，木下学[2]，守本祐司[2]，鈴木博章[1]（筑波大[1]，防衛医科大[2]）

Microdevice for The Measurement of Neutrophil Activity for Stress Monitoring

Koji Tanabe,[1] Masatoshi Yokokawa,[1] Manabu Kinoshita,[2] Yuji Morimoto,[2] and Hiroaki Suzuki[1]
(Univ. Tsukuba,[1] National Defense Medical College[2])

１．目的

近年、精神ストレスが免疫機能のみならず運動機能や様々な生体機能対し影響を及ぼす可能性が指摘され、注目を集めている。本研究では、非運動性ストレスの客観的評価を目的に、好中球の貪食・殺菌活性の変化を指標としたストレス評価デバイスの開発を試みた。

２．実験

白金カソードと銀／塩化銀アノードを有するクラーク型微小酸素電極を形成したガラス基板、および流路構造を形成したポリジメチルシロキサン基板をそれぞれ作製し、酸素透過膜を介して接合した（Fig. 1）。本デバイスでは、サンプル用流路と酸素電極側電解液チャンバーとが酸素透過膜で仕切られた構造をとり、サンプル中の溶存酸素のみが電解液中に移動し、酸素電極によりその濃度が測定される。測定にあたっては、銀／塩化銀アノードに対し、白金カソードに−1.0 V を印加した。

ストレス評価は、好中球と大腸菌を共存させ、好中球の貪食・殺菌作用による大腸菌数の変化を、溶存酸素濃度の変化として定量することにより行った。まず、溶存酸素濃度の大腸菌数依存性を調べるため、異なる菌体密度に調整した溶液を流路中に導入し、測定を行った。次に、マウスを 37°C の温水中で息が出来るように 2 時間水浸拘束させた。その後、このマウスより採取した全血試料より好中球を分離・精製し、大腸菌と共培養させたサンプルを流路中に導入した後、同様の測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 2 に異なる大腸菌密度に対する電流値減少を示す。菌体密度が 0.1 ~ 6.0 × 10^8 cells/mL の範囲で、菌体密度と電流値減少量との間に直線的な関係が認められた。これは、大腸菌数増加に伴い消費酸素量が増加し、溶存酸素濃度が低下したことを反映していると考えられる。水浸拘束マウスの全血試料から分離・精製した好中球と大腸菌とを共培養した試料を用いた場合の電流値の経時変化を Fig. 3 に示す。ここでは、37°C での共培養開始から 5 分後の電流値を基準とし、一定時間後の電流値変化を示した。健常マウスの好中球を含む試料に比べ、水浸拘束よりストレスを与えたマウスの好中球を含む試料では、大きな電流値減少が見られた。この結果は、水浸拘束により好中球の貪食・殺菌活性が低下し、この試料中での大腸菌数が多いことを示しており、ストレス評価が可能であることが示唆された。

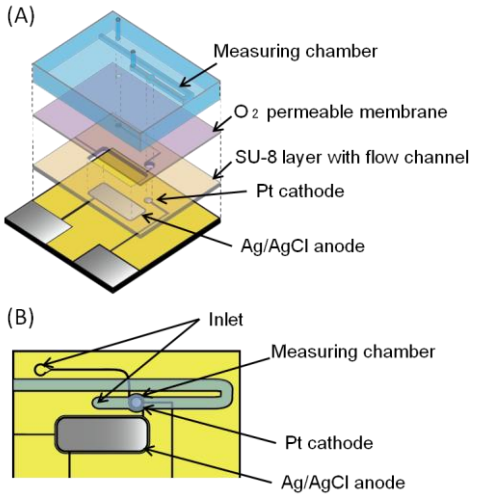


Fig. 1. Exploded view (A), and top view (B) of the device.

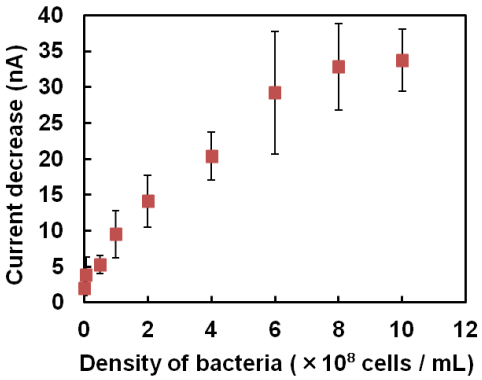


Fig. 2. Dependence of current decrease on the density of *E. coli.*

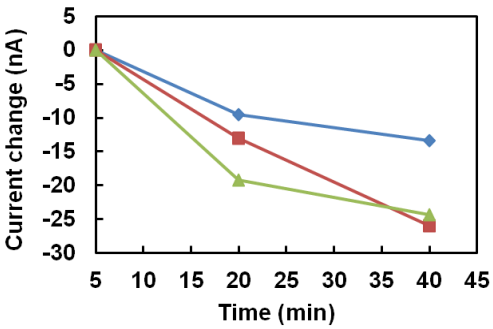


Fig. 3. Time courses of current obtained with co-incubated *E. coli* and neutrophil cells separated from normal mouse blood (diamond), stressful mouse (square), and the suspension of *E. coli* (triangle).

3N25

メトキシアニリンを遊離する新規カスパーゼ 3 基質の評価と細胞アポトーシス検出デバイスへの応用

○井上（安田）久美，塩本周作，髙野真一朗，孫　思祥，伊野浩介，珠玖　仁，末永智一（東北大）
Characterization of Novel Substrate for Caspase-3 and Its Application for a Simple Apoptosis Sensor
Kumi Inoue, Shusaku Shiomoto, Shinichiro Takano, Sixiang Sun, Kosuke Ino, Hitoshi Shiku, and Tomokazu Matsue
(Tohoku Univ.)

１．目的

カスパーゼ 3 は細胞アポトーシスのマーカーとして知られるプロテアーゼであり, Asp-Glu-Val-Asp (DEVD) のアミノ酸配列を認識して最後の Asp の C 末端を切断する．これまで我々は発色法の基質 DEVD-*p*-ニトロアニリン（pNA）を用いて，微分パルスボルタンメトリ法でカスパーゼ 3 を簡易に検出する方法の開発に成功している [1]．しかし，DEVD-pNA と pNA の還元ピークはほぼ同じ電位に現れるため，単位濃度あたりのピーク電流の大きさの差を利用して DEVD-pNA から遊離する pNA を知る以外方法がなく，調整した基質濃度の少しの誤差が測定結果に影響する問題があった. また, DEVD-pNA と pNA の還元ピークは−0.75 V vs. Ag/AgCl 付近に現れるため，電位窓の狭い金属電極での検出が不可能であった．本研究ではこれらの問題を解消するために，新たな基質 DEVD-*p*-メトキシアニリン（DEVD-pMA）を開発し，その特性評価と細胞アポトーシス検出への応用を行った．さらに，複数のサンプルを 1 枚のチップ上で簡易に測定するために，交互くし型電極を 3×3 個配列したチップデバイスを作製し，細胞のアポトーシス検出を行った．

２．実験

DEVD-pMA（渡辺化学工業）および pMA の電気化学測定の支持塩にはダルベッコリン酸緩衝液生理食塩水（PBS）を用いた．アポトーシスの誘導は，ヒト肝ガン由来細胞株（HepG2）を 5 μg/mL Doxorubicin（Dox）に一日暴露して行った．Dox 暴露後の細胞（1.5×10^6 cell）を 200 μl PBS に懸濁し，10 mM DEVD-pMA を 10μl 加えて 1 h 反応後に電気化学測定を行った．

３．結果および考察

まず，サイクリックボルタンメトリで DEVD-pMA と pMA の電気化学特性評価を行った．作用電極には直径 1.6 mm の金ディスク電極を，参照電極には Ag/AgCl 飽和 KCl 電極を用いた．その結果，0.55 V で pMA は酸化され、DEVD-pMA は酸化されないことが分かった。これより，DEVD-pMA を基質に利用すると，カスパーゼ 3 活性をポテンシャルステップクロノアンペロメトリ（PSCA）で検出できることが示唆された. また，ボルタモグラムより pMA はキノンイミン（QI）に酸化され，QI は還元されてパラアミノフェノール（pAP）となることが分かった. 次に 476 μM DEVD-pMA と 476 μM pMA を比を変えて混合し, 作用電極の電位を 0.20 V から 0.55 V にステップして PSCA 測定を行った．その結果，pMA の比が高くなるにつれて大きな酸化電流を示し、電位ステップ後 20 秒目の電流値と pMA 濃度は線形関係にあった。続いて、アポトーシスを誘導したヒト肝ガン由来細胞株（HepG2）のカスパーゼ 3 活性を基質に 476 μM DEVD-pMA を用いて検出した．その結果、アポトーシスを誘導したサンプルは，非誘導サンプルに対して大きな酸化電流を示した．これらの結果を応用し，複数サンプルを 1 枚のチップ上で簡易に測定できる細胞アポトーシス検出デバイスを作製した．デバイスは既報 [2] を参考にして設計した．本デバイスは縦横 3 本ずつの電極が立体交差し，交点部分が交互くし型構造になっている．また各測定点に Pt 疑似参照極が組み込まれており，疎水性のエレグリップテープにより各測定点が独立しているため，9 つのサンプルをワンチップで測定することができる．1 枚のチップの別々の測定点にアポトーシス誘導 HepG2 細胞サンプルと，非誘導サンプルを各 20μl 滴下した．交互くし型電極の片方の電極（W1）の電位を−0.25 V に固定し，もう片方の電極（W2）の電位を 0.00 V から 0.30 V にステップして W1 の電流を測定した．その結果，アポトーシス誘導サンプルは非誘導サンプルに比べて大きな還元電流が検出された．これはカスパーゼ 3 活性によって DEVD-pMA より遊離した pMA が W2 で酸化されて QI となった後，W1 で pAP となり，さらに W2 で QI に再酸化されるレドックスサイクルが誘導されたためと考えられる．

(1) S. Takano, S. Shiomoto, K. Y. Inoue, K. Ino, H. Shiku, and T. Matsue, *Anal. Chem.* **86**, 4723 (2014).
(2) K. Ino, T. Goto, Y. Kanno, K.Y. Inoue, Y. Takahashi, H. Shiku, and T. Matsue, *Lab. Chip* **14**, 787 (2014).

0　会　場

第　1　日

1003-1036

1O03

TiO_2 微粒子の添加による交流駆動型電気化学発光素子の素子特性向上

○常安翔太，中村一希，小林範久（千葉大院融合）

Enhancement of Device Properties of AC-operated Electrochemiluminescence Cell Using Ruthenium(II) Complex by Adding TiO_2 nanoparticles

Shota Tsuneyasu, Kazuki Nakamura, and Norihisa Kobayashi
(Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba Univ.)

1．目的

電気化学発光(ECL)とは、電気化学的に生成した材料の励起状態からの発光現象である。これまで我々は、ECL を用いた自発光型素子に交流電圧を印加することで、従来の直流駆動と比較して素子の高輝度、高速応答化が実現でき[1]、多色発光も可能であること[2]を報告してきた。本研究では、ECL 素子の素子特性向上を目的として、種々の金属酸化物添加効果について検討した。特に、Ru(II)錯体系 ECL 素子に金属酸化物半導体の一種である酸化チタン(TiO_2)を添加することで、交流駆動型電気化学発光素子の素子特性が改善できること見出したので報告する。

2．実験

ECL 溶液として $Ru(bpy)_3^{2+}$ (10 mM)、過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム(100 mM)の炭酸プロピレン溶液を調製した。同溶液に主成分がルチル型の TiO_2 粒子(粒子径：35 nm)を所定量分散させた。これらの溶液を、2 枚の ITO 電極間に、50 μm のシリコンスペーサーを介して挟み込むことで、2 極型 ECL 素子を作製した。ECL 素子に対し、±2.8 V / 50 Hz の矩形波交流電圧を印加した際の ECL 強度の時間依存性を測定した。また、電気化学応答はサイクリックボルタンメトリー(CV)を用いて測定した。特に、3 電極による CV 測定も行うため、電極間幅 600 μm の 2 電極型素子中に銀線参照電極を挿入した素子も作製した。

3．結果および考察

TiO_2 未添加ならびに、TiO_2 を添加した素子に±2.8 V / 50 Hz の矩形波交流電圧を印加した際の波長 620 nm における ECL 強度の時間依存性を示す(Fig. 1)。TiO_2 を添加することによって、未添加の場合に比べ ECL 強度が 1.8 倍向上し、最大 ECL 強度の半分となるまでの時間が 3 分から 40 分へと 13 倍程度長時間化した。

それぞれの素子の 2 電極系の CV 測定結果を示す(Fig. 2)。TiO_2 未添加に比べ、添加時は酸化還元体がニュートラル状態へ戻る反応に起因する電流が減少した。このことから、$Ru(bpy)_3^{2+}$のレドックスに引き続いて後続反応(Ru(II)錯体と TiO_2 間の電子移動反応)が生じていることが考えられる。

それぞれの素子の擬似 3 極系の CV 測定結果を Fig. 3 に示す。TiO_2未添加時に比べ添加時は Ru(II)錯体の還元電流値が著しく増加していることが分かった。これは、電極近傍で Ru(II)錯体の還元体から溶液中の TiO_2 への電子移動に起因した触媒電流と考えられる。これまでの検討により、本 ECL 素子の大きな劣化要因として、Ru(II)錯体の酸化体が過剰に生成することが分かっている。TiO_2 添加により、TiO_2 還元体から過剰な Ru(II)錯体酸化体への電子移動が起きることにより、素子内のレドックス種のバランスを向上させている可能性が示唆された。

(1) T. Nobeshima et al., *J. Mater. Chem.*, **20**, 10630 (2010).
(2) T. Nobeshima et al., *Adv. Opt. Mater.*, **1**, 110 (2013).

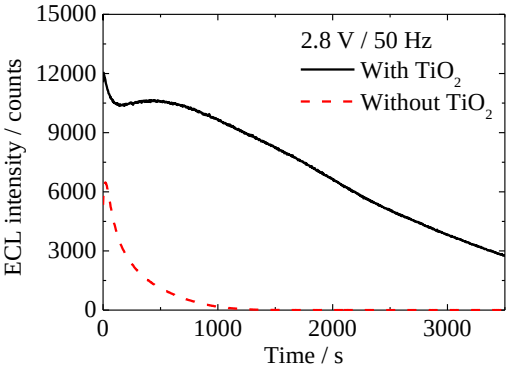


Fig. 1 Time dependence of ECL intensity of the ECL cell under the application of ±2.8 V / 50 Hz AC voltage.

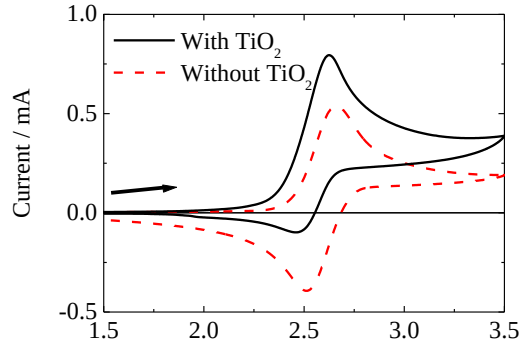


Fig. 2 Cyclic voltammograms of the 2-electrodes cell containing $Ru(bpy)_3^{2+}$ complex without TiO_2 nanoparticles or with TiO_2 nanoparticles.

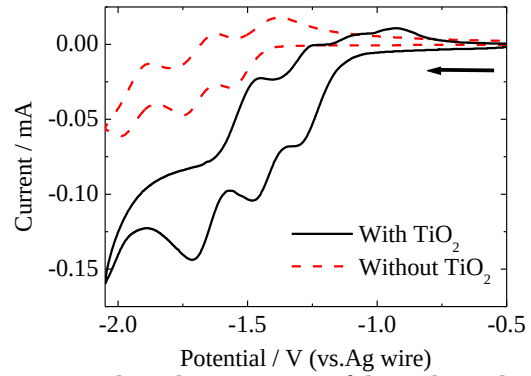


Fig. 3 Cyclic voltammograms of the 3-electrodes cell containing $Ru(bpy)_3^{2+}$ complex in PC solution containing TBAP without TiO_2 nanoparticles or with TiO_2 nanoparticles.

1O04

粒子径の異なる導電性ダイヤモンドパウダーの作製と特性評価

○中嶋啓人[1]，近藤剛史[1,2,3]，相川達男[1,2]，湯浅 真[1,2,3]（東理大理工[1]，東理大総研機構[2]，JST ACT-C[3]）

Fabrication and characterization of conductive diamond powder of various particle sizes

Keito Nakajima,[1] Takeshi Kondo,[1,2,3] Tatsuo Aikawa,[1,2] and Makoto Yuasa[1,2,3]
(Fac. of Sci. and Technol., Tokyo Univ. of Sci.,[1] RIST,Tokyo Univ. of Sci.,[2] JST ACT-C.[3])

１．目的

ボロンドープダイヤモンドパウダー (BDDP)は、物理的・化学的に安定であり、かつ導電性を示すことから、キャパシタや燃料電池触媒担体など様々な分野への応用が期待できる。また、粉末状であるため、比表面積が大きい、他材料と複合化でき加工が容易であるというメリットも持ち合わせている。そこで本研究では、粒子径が約 100 ~ 500 nm の様々なサイズのダイヤモンドナノ粒子を基材として、マイクロ波プラズマ CVD 法により BDDP を作製し、その粒子径の違いによる特性の比較、評価を行った。

２．実験

酸洗浄後のダイヤモンドパウダーを基材としてマイクロ波プラズマ CVD 処理を施すことで、表面に BDD 層を成長させた。得られたサンプルに対し空気中で加熱酸化処理を行うことで sp^2 不純物炭素成分を除去し、BDDP を得た。作製した BDDP に対して、 SEM 像の観察、 DLS による粒子径分布測定、ラマン分光法による結晶性の評価、及び導電率測定を行った。また、電気化学特性の評価を行うため、 BDDP と流動パラフィンを練り混ぜることで BDDP ペースト電極を作製し、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。

３．結果および考察

粒子径 100 ~ 500 nm のダイヤモンドパウダーを基材として作製した BDDP の SEM 観察より、ダイヤモンドパウダー表面に粒塊状に BDD 層が成長していることを確認することができた (Fig. 1) 。また、DLS による粒子径分布の測定結果からも、 CVD 処理を施すことで平均粒子径の増加が確認され、 BDD 層が成長していることが明らかになった。ラマンスペクトルの測定結果からは、 1330 cm^{-1} 付近にダイヤモンドの鋭いピークが確認されたとともに、 粒子径ごとに適した温度で熱酸化処理を施すことにより、電気化学測定を行うのに十分な導電性を保ちつつ、 sp^2 炭素成分を減少させることが可能であることが明らかになった。ただし、基材となるダイヤモンドパウダーの粒子径が小さいほど、1600 cm^{-1} 付近の sp^2 炭素由来の G バンドが大きく出る傾向が見られた。これは粒子径が小さいほど CVD プロセス時における基材のエッチングによるプラズマ中の炭素濃度増加が顕著になるためだと考えられる。また、作製した BDDP ペースト電極の硫酸ナトリウム水溶液中の CV からは、電位窓が広く、BG 電流が小さいといったダイヤモンド電極特有の性質が確認され、粒子径が小さいダイヤモンドパウダーを基材として作製した BDDP の場合も、その性質を維持していることが明らかになった (Fig. 2)。

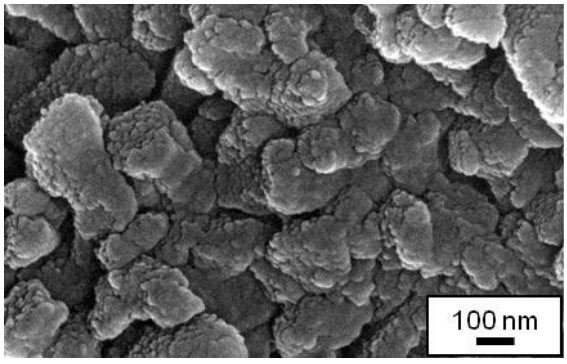


Fig. 1. SEM image of BDDP (200 nm).

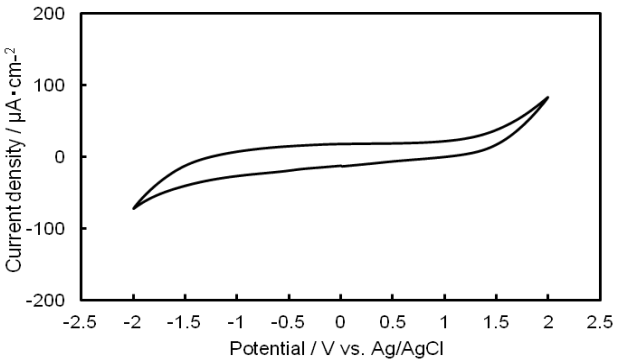


Fig. 2. CV for BDDP (200 nm) paste electrode in 0.1 M Na_2SO_4. Potential sweep rate:100 mV/s.

1O05

ホウ素ドープダイヤモンドの電気化学特性に対する面方位の影響

○松井貴裕[1]，渡辺剛志[1]，栄長泰明[1,2]（慶應義塾大学[1]，JST-CREST, ACCEL[2]）

Influence of Crystal Orientation on the Electrochemical Properties in Boron-doped Diamond Electrodes

Takahiro Matsui,[1] Takeshi Watanabe,[1] and Yasuaki Einaga[1,2] (Keio University[1], JST-CREST, ACCEL[2])

１．目的

ホウ素ドープダイヤモンド (BDD) は、その広い電位窓、小さなバックグラウンド電流、反応活性種の発生、物理的・化学的な安定性から、優れた電極材料としてセンサーや水処理に応用されてきた。これらの電気化学特性は、ホウ素ドープ量や表面終端に大きく左右されることが報告されている[1]が、面方位の影響についてはこれまでに多くは報告されていない[2]。本研究では、電気抵抗率が同等の(100), (111)単結晶および多結晶 BDD を作製し、それらを比較して BDD の電気化学特性に対する面方位の影響を調べた。

２．実験

(100)および(111)単結晶 BDD は、それぞれ(100), (111)単結晶ダイヤモンド基板上にマイクロ波プラズマ化学気相成長 (MPCVD) 法によりメタンとトリメチルボロン (TMB) の気体流量比 1%および 0.1%で作製した。同様に多結晶 BDD は、メタンと TMB の気体流量比 0.3%で単結晶シリコン基板上に作製した。電気抵抗率は van der Pauw 法により測定した。電気化学特性の評価は、BDD の陽極酸化前後において 1 mM $K_4[Fe(CN)_6]$の CV 測定を行った。

３．結果および考察

作製した(100), (111)単結晶および多結晶 BDD の電気抵抗率は、それぞれ 1.6×10^{-2} Ω cm, 8.2×10^{-3} Ω cm, 6.3×10^{-3} Ω cm であった。

図 1 に陽極酸化前後の(100), (111)単結晶および多結晶 BDD での 1 mM $K_4[Fe(CN)_6]$の CV を示す。陽極酸化前においては、すべての BDD で同様な形状の可逆な CV が得られた。一方で、陽極酸化後においては、(100)単結晶 BDD では電流が著しく減少してピークが観測されなくなり、(111)単結晶 BDD ではピーク間電位差が大きく増大し、多結晶 BDD ではピーク間電位差が少し増大した。このことから、(100)面は酸化の影響を受けやすく、陽極酸化によって表面が電気化学的に不活性化されたと考えられる。

多結晶 BDD では(100)面だけでなく(111)面も主要な面となっており、(111)面では(100)面と異なるラマンスペクトルが観測され、より多くのホウ素を含んでいることが示唆される結果が得られた。したがって、陽極酸化後の多結晶 BDD の電気化学特性は、(111)面の寄与が大きいと考えられる。一方で、(100)単結晶 BDD と(111)単結晶 BDD のラマンスペクトルはほぼ同様であったのに対し、これらの陽極酸化後の電気化学特性は大きく異なっていた(図 1 (A)(B))。以上のことから、ホウ素のドープ量や終端元素の差だけでなく、面方位も BDD の電気化学特性に影響を与えていると考えられる。

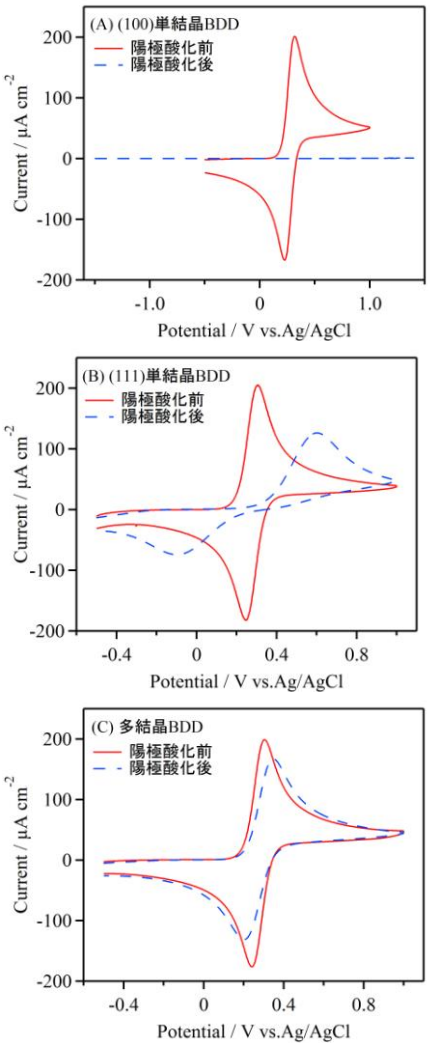


図 1. (100)単結晶 BDD 電極 (A), (111)単結晶 BDD 電極 (B) および多結晶 BDD 電極 (C) での陽極酸化前後の 1 mM $K_4[Fe(CN)_6]$の CV 測定結果 (支持電解質: 1 M KCl、走査速度:100 mV/s)

(1) T. Watanabe, Y. Honda, K. Kanda, Y. Einaga, *Phys. Stat. Sol. (A)* **211**, 2709 (2014).
(2) T. Kondo, K. Honda, D. A. Tryk, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.* **152**, E18 (2005).

1O06

環境レベルのオゾンによる生体単分子膜の構造と安定性への影響

○喬 琳，梁 益民，大澤 雅俊，叶 深（北大触セ）

The Effect of the Ambient Level of Ozone on Structure and Stability of the Lipid Monolayer

Lin QIAO, Yimin LIANG, Masatoshi OSAWA, and Shen YE (Hokkaido Univ., CRC)

１．目的

In our daily life, the influence of ozone (O_3) is often ignored since its concentration in the ambient environment is only few tens of ppb.[1] Recently, O_3 level increases especially in some industrial districts, which is mainly generated from the photochemical reactions of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen oxide (NOx) under irradiation of ultraviolent light. Elevated levels of O_3 can cause oxidative stress and induce many serious problems to the human body. It is essential to understand the interaction between the O_3 and cell at a molecular level. The unsaturated lipids play important roles in the cell membrane, such as adjust the fluidity and the functionality, but they are unstable to the oxidants in comparison with the saturated lipids. The influence of O_3 on the lipid molecules has been mainly evaluated in high concentration range (0.3 ~ 10 ppm) in the previous studies, which is much higher than the level of ozone in the ambient environment.[2,3] In the present study, the structure and stability of single and binary mixed monolayers of the lipids with different unsaturation degree in ambient level of O_3 have been explored systematically.[4]

２．実験

The single or binary mixed monolayers of a saturated lipid (1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine DPPC) and two kinds of unsaturated lipids (1,2-dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine DOPC and 1-palmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine POPC) were made by LB method at 30 mN/m on the water surface (22℃) in a chamber under environment control. The O_3 was controlled to 20 ± 10 ppb. The π-A isotherms were used to evaluate the surface states. The morphologies of these monolayers were characterized by the atomic force microscopy (AFM). The structures and conformations of these monolayers were further studied by the nonlinear vibrational spectroscopy, sum frequency generation (SFG) spectroscopy.

３．結果および考察

As shown in Figure 1, all the monolayers are stable in the nitrogen (N_2) environment. However, after exposure to O_3, the lipids with different unsaturated degrees show totally different behaviors. Saturated lipid DPPC is stable in O_3, while unsaturated lipids, POPC and DOPC, are unstable with different change profiles after the O_3 exposure. DOPC with two unsaturated alkyl chains showed fast decay in the surface area and became almost constant after 1 hr. This decrease implies that DOPC is decomposed by the ozone and parts of the product dissolved into water. POPC containing one unsaturated and one saturated alkyl chains showed a fast increase in surface area first and then decayed slowly. Unlike DOPC, a large amount of POPC oxidation products were still present on the water surface. The different behaviors of these lipids indicate that oxidation process by the low level O_3 significantly dependent on the lipid structure.[5]

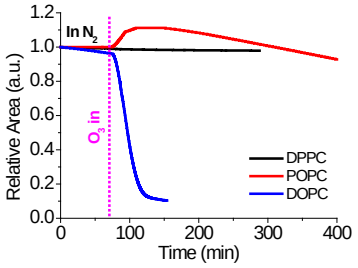


Figure 1. Stability of surface area for the DPPC, POPC and DOPC monolayers at 30 mN/m exposed to N_2 (0~60 min) and O_3 (60~400 min).

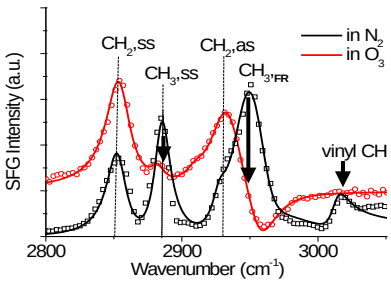


Figure 2. SFG spectra of DOPC in N_2 (black) and O_3 (red)

The morphologies and structures of these monolayers have been characterized by AFM and SFG. We found the saturated lipid DPPC construct a well-ordered structure on the water surface both in N_2 and O_3, indicating DPPC is stable in O_3. On the other hand, as shown in Figure 2, DOPC with two unsaturated chains shows significant N_2 (Fig. 2, black) and O_3 (Fig 2, red). After exposure to O_3, the peak due to vinyl CH stretching mode (3012 cm^{-1}) disappear, indicating that the C=C bond in the DOPC is oxidized by O_3. Furthermore, the peaks attributed to methyl group (the symmetry stretching mode CH_3,ss 2840 cm^{-1}, the overtone of bending mode $CH_{3,FR}$ 2940 cm^{-1}) show sharply decrease after the exposure. Since these peaks are only come from the terminal of DOPC the alkyl chain, confirming that the unsaturated lipid is unstable and decomposed in O_3. The unsaturated lipid POPC, however, with only one unsaturated chain, showed more unexpected results. Detailed results and discussions will be given in the presentation.

References:

(1). B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts Jr., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, San Diego, **2000**; **(2).** Wadia, Y.; Tobias, D.; Stafford, R.; Finlayson-Pitts, B., *Langmuir*, **2000**, *16*, 9321; (**3).** Thompson, K.; Jones, S.; Rennie, A.; King, M.; Ward, A.; Hughes, B.; Lucas, C.; Campbell, R.; Hughes, A.; *Langmuir*, **2013**, *29*, 4594; **(4).** Qiao, L.; Ge, A.; Osawa, M.;Ye, S.; *Chem. Chem. Phys.* **2013**, *41*, 17775**; (5).** 喬琳，大澤雅俊，叶深，第 57 回電気化学秋季大会, 2H07，札幌

1O07

ダイヤモンド電極の高比表面積化と全固体スーパーキャパシタへの応用

○加藤　敢[1]，近藤剛史[1,2,3]，寺島千晶[2,3]，相川達男[1,2]，湯浅　真[1,2,3]
（東理大理工[1]，東理大総研機構[2]，JST ACT-C[3]）

Fabrication of diamond electrode with large specific surface area for all-solid supercapacitors

Tsuyoshi Kato,[1] Takeshi Kondo,[1,2,3] Chiaki Terashima,[2,3] Tatsuo Aikawa,[1,2] and Makoto Yuasa[1,2,3]
(Fac. of Sci. and Technol, Tokyo Univ. of Sci.,[1] RIST,Tokyo Univ.of Sci.,[2] JST ACT-C.[3])

１．目的

電気二重層キャパシタ (EDLC) は短時間で充放電が行うことができ、劣化が少ない蓄電デバイスである。ボロンドープダイヤモンド (BDD) 電極は、水系および非水系溶媒中で広い電位窓を持つことが知られており、もし BDD を EDLC の電極材料として用いることができれば、作動電圧の大きなデバイスの作製が期待できる。一方、電解質に有機溶媒や水溶液などの液体ではなく、ゲルを利用する全固体 EDLC の研究が行われている。全固体 EDLC は電解質溶液の液漏れが無く、安定で取り扱いやすいことから小型化して基板に組み込みやすい。本研究では、BDD を二段階加熱処理による多孔質化と反応性イオンエッチング (RIE) によるウィスカー形成で高比表面積化して電気二重層容量の向上を目指した。また、電解質ゲルを用いた全固体 EDLC を作製し特性評価を行った。

２．実験

シリコンウェハを基板として、 MPCVD 法により BDD 薄膜を製膜した。炭素源にアセトン＋メタノール (9:1, v/v) およびホウ素源にトリメトキシボラン (20,000 ppm, B/C) を用いた。多孔質 BDD 電極 (P-BDD) は、アルゴン雰囲気中 1000 ℃ で 10 時間加熱した後、空気雰囲気中 425 ℃ で 10 時間加熱することで作製した。BDD ウィスカー (BDDW) 、多孔質 BDD ウィスカー (P-BDDW) の作製には、酸素プラズマによる RIE を用いた。作製した各 BDD 電極のキャラクタリゼーションは SEM による表面観察およびラマン分光法により行った。また、 1 M Na_2SO_4 中での CV 測定により電位窓の確認を行い、電気二重層容量は定電流充放電試験により評価した。全固体 EDLC の作製には、各 BDD 電極にケイタングステン酸-リン酸-PVA の電解質ゲルを塗布し 24 h 乾燥させた後、10~12 psi、90 ℃ で 20 min 圧着を行うことで作製した。

３．結果および考察

ラマンスペクトルより各サンプルで 1332 cm^{-1} のダイヤモンドのピークが確認できたことから、各表面処理を行ってもダイヤモンドの構造が維持できていることが確認できた。SEM 観察より、加熱により多孔質化した P-BDD は細孔が形成されていることが確認できた。RIE 後の BDDW は針状構造が形成できていた。また、加熱処理と RIE を組み合わせた P-BDDW においては細孔と針状構造を同時に形成することが出来た。CV による電気化学的評価を行ったところ、各表面処理を行っても広い電位窓 (図 1, 2.5 V : －1.0 V~ +1.5 V vs. Ag/AgCl) を有していることが確認できた。また、作製した全固体 EDLC の CV から EDLC 特有の長方形の CV が確認できた(図 2)。さらに表面処理を行った BDD 電極でも 1.5 V 程度の電位窓を有していることから、電気二重層容量を向上させつつ作動電圧を向上させた全固体 EDLC を作製できることがわかった。

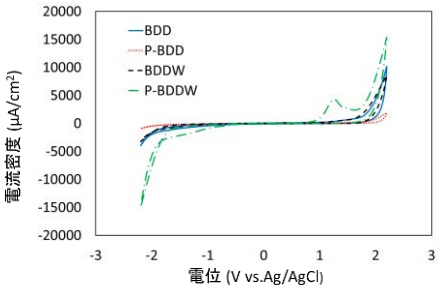


図 1 1 M Na_2SO_4 における高比表面積化した BDD 電極の CV. 走査速度 10 mV/s.

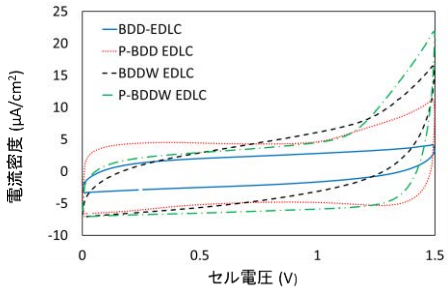


図 2 高比表面積化した BDD 電極を用いた全固体 EDLC の CV. 走査速度 1 V/s.

1O08

Bioelectrochemistry of Molecular Oxygen and Reactive Oxygen Species. 179 Active and Durable Ni Nanoparticle Encapsulated at Nitrogen-doped Carbon Shells (Ni@N-C_{shells}): Effect of Carbon Thickness Layers

Seunghyo Noh,[a] Yuki Makinose,[a] Nobuhiro Matsushita,[a] Byungchan Han,[b] Takeyoshi Okajima,[a] and Takeo Ohsaka[a] (Tokyo Tech.,[a] DGIST[b])

1. Introduction

Despite the superior properties of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) such as their low environmental impact and highly efficient energy conversion, the expensive material cost of Pt catalysts is a major bottleneck for wide commercialization[1]. Recently, Zelenay et al. reported that the oxygen reduction reaction (ORR) activity of polyaniline-Fe carbon composite (PANI-Fe-C) is similar to that of Pt. Dodelet et al. insisted that the enhanced activity is based on the effect of 3d-metals[2].

Our previous work[3] elucidated the behavior of 3d-transition metals such as Ni, Co, and Cu in the systems of N-doped graphene on metal supports (N-Gr/M) using first principles density functional theory (DFT). Simply speaking, the metals are able to change the electronic structure of N-Gr, and it plays a role of the positive effect for ORR reaction.

Metal encapsulated at carbon shells (M@N-C_{shells}) based on theoretical study can be anticipated as a promising catalytic structure. Particularly, nitrogen doped carbon is considered as the active ORR catalysts. Therefore, in this works, we synthesized Ni@N-C_{shell} and analyzed this material electrochemically and structurally.

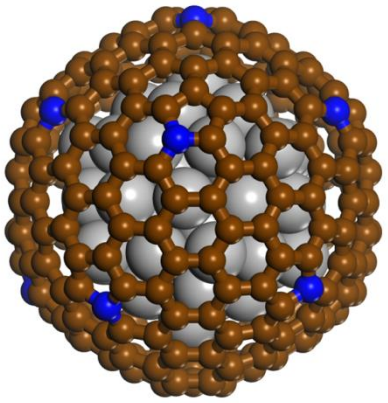


Figure 1. Model of Ni encapsulated at nitrogen doped carbon shell (Ni@N-C_{shell}) nanoparticle. The particle consists of nickel (grey), nitrogen (blue), and carbon (brown).

2. Experiment

Electrochemical measurements were performed with a three-electrode electrochemical cell using ALS/Chi 750A electrochemical analyzer. Before the cyclic voltammetric measurement of cyclic voltammetry, N_2 (or O_2) was bubbled in 0.1 M KOH solution for 10 min. In cyclic voltammetric study, the following three electrodes system was utilized;
working electrode: As-prepared materials (Ni@N-C) on coated GC electrode
counter electrode: Pt wire electrode
and reference electrode: Ag | AgCl |$KCl_{(sat.)}$

3. Results and Discussion

This study consists of the theoretical prediction and experimental validations. In theoretical calculation, the oxygen binding energy of catalysts is importantly considered by following the *Sabatier principle*. Actually, Nørskov and his associates[4] have insisted that ORR activity of catalyst is dependent on the oxygen binding energy of catalyst surface. Ni@N-C_{shell} (Fig. 1) indicates the variation of oxygen binding energy depends on the number of carbon shells. The more layers are, the lower binding energy becomes. Hence a few numbers of layers are favor to come close to the oxygen binding energy of Pt catalyst. To demonstrate these results, we have synthesized Ni@N-C and measured its ORR activity. As a result, we have found that the ORR activity of Ni@N-C catalyst is enhanced by decreasing the carbon shell layer.

References

(1) C. He, S. Desai, G. Brown, S. Bollepalli, *Interface-Electrochemical Society* **14**, 41-46 (2005).
(2) Z. Chen, J.-P. Dodelet, J. Zhang, *Non-Noble Metal Fuel Cell Catalysts*, John Wiley & Sons, (2014).
(3) S.H. Noh, D.H. Kwak, M.H. Seo, T. Ohsaka, B. Han, *Electrochimica Acta* **140**, 225–231 (2014).
(4) Greeley, J., Nørskov, J. K. and et al., *Nature chemistry* **1**, 552-556 (2009).

1O09

Enhancement in ORR Kinetics on CAC by Introduction of Fe Species by Electrochemical Methods

Jiajia Wu,[a] Da Zhang,[a] Hideharu Niwa,[b] Yoshihisa Harada,[b] Masaharu Oshima,[b] Yuta Nabae,[a] Takeyoshi Okajima,[a] Takeo Ohsaka*,[a] (Tokyo Inst. of Tech.,[a] Univ. of Tokyo [b])

1. Introduction

Transition metal-containing carbon alloy catalysts (CACs), as a kind of promising non-precious metal catalysts for ORR, have attracted intensive concern. Although extensive researches have been conducted, the role of transition metals in the enhancement of ORR activity is still in controversy, which is closely associated with complicated chemical and structural transformation during thermal treatment at high temperature. Some scientists insist that metals be key components of active sites, no matter whether they are in the form of M-N_x or nanoparticles.[1,2] On the other hand, others question the direct role of transition metals, namely they believe that metals just facilitate the formation of nitrogen-carbon active sites during heat treatment. [3,4] Therefore, if the incorporation of transition metals without great influence on microstructures of CACs can be achieved at low temperature, it will shed light on the dispute about the role of transition metals. In this study, for the first time, we attempt to create Fe-containing catalysts by the electrochemical treatment of metal-free CAC (P-PI). The present results demonstrate that Fe can be incorporated into the P-PI in the form of Fe-N_x by electrochemical treatment carried out at room temperature, which leads to the enhancement of 4-electron reduction of O_2.

2. Experiment

P-PI was prepared by multi-step pyrolysis of polyimide precursor, and its modification on the disk of a RRDE (disk: GC, ring: Pt) was realized by physical casting. The modified GC electrode was designated as P-PI/GC electrode, and the loading density of P-PI was 200 μg cm^{-2}. The Fe electrodeposition-electrochemical dissolution was employed on the P-PI/GC electrode, where the electrodeposition was carried out by cyclic voltammetry in Ar-sat. 0.5 M Na_2SO_4 containing 0.1 M $FeSO_4$, and Fe as-deposited was dissolved electrochemically by potential scanning in Ar-sat. 0.5 M H_2SO_4 for 10 cycles in the range between 0.077 and 1.127 V. All the potentials are referred to a reversible hydrogen electrode (RHE). The ORR properties were evaluated in 0.5 M H_2SO_4, and the local structure of Fe introduced by this electrochemical procedure was characterized by X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy.

3. Results and Discussion

Only one peak around 1.5 Å is observed on the FT EXAFS spectrum of the electrochemically treated P-PI/GC (Fig. 1), which compares very well with that of FePc, and thus the peak can be assigned possibly to the Fe-N bond. The absence of distinct peak at larger distances indicates that neighboring Fe-Fe bonds do not exist, and it follows that Fe oxides or metallic Fe are not formed in the P-PI/GC. These observations strongly support that this peak originates from the Fe-N bond rather than Fe-O bond, and further curve-fitting gives coordination number of 5.3 ± 1.3.

On the untreated P-PI/GC electrode, $k_2 > k_1 >> k_3 \approx 0$ (Fig. 2), suggesting that the pathway of ORR is in the parallel pattern, and O_2 molecules are predominantly reduced to H_2O_2. All the rate constants at the treated P-PI electrode increase compared with those at the untreated one, and the values of k_1 and k_2 are comparable, but the k_3 values are much smaller than them, i.e., $k_1 \sim k_2 >> k_3$. In comparison with k_2, the increase in k_1 is much larger. Combined with the results from XAFS measurements, it is obvious that the Fe-N_x plays an important role in the enhancement of direct 4-electron reduction of O_2, being in good accordance with the view that Fe-N_x sites are active for 4-electron ORR.

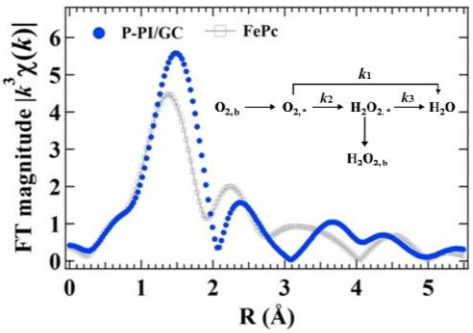


Fig. 1 FT EXAFS spectra of FePc and P-PI/GC with electrochemical treatment.

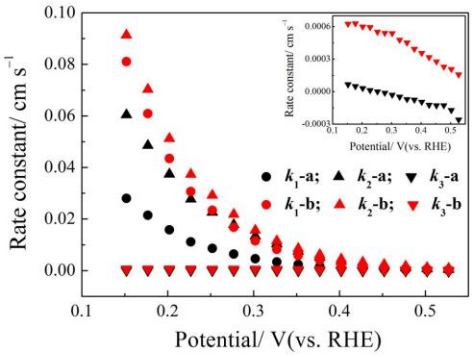


Fig. 2 Potential dependence of rate constants on the P-PI/GC electrode without (a) or with electrochemical treatment (b).

References

(1) M. Lefevre, J. P. Dodelet, P. Bertrand, *J. Phys. Chem. B* **106**, 8705 (2002).
(2) L. Lin, Q. Zhu, A. W. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 11027 (2014).
(3) V. Nallathambi, J. W. Lee, S. P. Kumaraguru, G. Wu, B. N. Popov, *J. Power Sources* **183**, 34 (2008).
(4) M. Kobayashi, H. Niwa, M. Saito, Y. Harada, M. Oshima, H. Ofuchi, K. Terakura, T. Ikeda, Y. Koshigoe, J. Ozaki, S. Miyata, *Electrochim. Acta* **74**, 254 (2012).

特1O10

Recent Progress on the Research and Development of Carbon-based Pt-free Cathode Catalysts

(Dept. Organic and Polymeric Materials, Grad. Sch. Sci. and Eng., Tokyo Tech.)
○Yuta Nabae

Keywords: Carbon alloy; PEFC; N doped carbon; Polyimide

Abstract: Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) have received a great deal of attention in terms of applications in transportation, portable devices and combined heat and power systems based on their high energy conversion efficiency and scalability. One major problem for PEFCs in commercial applications is the cost and scarcity of platinum, which is used as the cathode catalyst for oxygen reduction reaction. It is extremely important to develop precious-metal-free cathode catalysts. This presentation describes the recent progress about the development of precious metal free fuel cell catalysts prepared by pyrolyzing polymer-based precursors.

カーボン系非白金触媒の研究・開発動向

（東工大院理工）○難波江裕太

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、その高いエネルギー変換効率から、自動車、ポータブル機器、定置用電源等の用途での応用が期待されている。しかしながらカソードに使われる白金触媒のコスト、希少性が本格普及の妨げとなっており、白金を使用しないカソード触媒の開発が切望されている。本発表では、我々研究グループの進捗を含め、カーボン系非白金系触媒の研究・開発動向を紹介する。

1O17

IrOx/TaOx Composites as Hydrogen Evolution Catalyst for Hydrobromic Acid Electrolysis

Mohd Safuan, Takeyoshi Okajima, and Takeo Ohsaka (Tokyo Institute of Technology)

1. Introduction

Electrolysis of hydrohalic acid such as HCl and HBr for application in fuel cell has been noted due to its fast reaction kinetics, particularly when compared to that in conventional H_2/O_2 fuel cell which is bottlenecked by the slow oxygen reduction reaction kinetics. This system possesses higher energy conversion efficiency, very high power density and very high energy storage capacity which make it attractive of electric energy storage application[1]. However, aqueous solution of HBr is a very corrosive acid and development of a highly stable and electrochemically active electrode material is essential to maintain a high reaction rate. Previous researches have shown that the hydrogen evolution reaction (HER) is the limiting reaction of the cell reaction and thus improved hydrogen electrode materials are needed[2]. Recently, our group have reported that TaOx which undergoes an electrochemical reductive treatment in acidic solution is a highly stable and reactive HER catalyst in H_2SO_4[3]. On the other hand, iridium oxide (IrOx) has been identified as an excellent electrocatalyst for anodic applications due to its high stability even under harsh operating conditions. This unique characteristic is highly desirable to the development of electrochemically active electrode material for hydrobromic acid electrolysis. In this research, our objective is to fabricate IrOx/TaOx/GC electrocatalyst by electrodeposition method that is stable and highly active towards hydrobromic acid electrolysis.

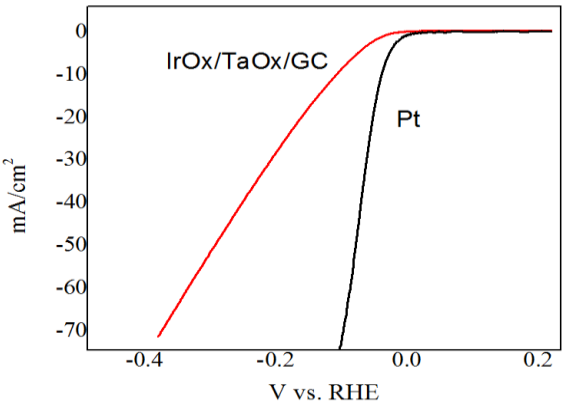


Fig. 1. Linear sweep voltammogramms of HER in Ar purged 0.5 M HBr. Scan rate: 5 mV s^{-1}.

2. Experiment

Prior to the electrodeposition, a bare glassy carbon (GC) electrode was mechanically polished to produce a clean GC surface. TaOx deposition was conducted on the pre-treated GC electrode using cyclic potential scan between 0.3 and -2.0 V vs. Ag wire for 2 cycles at 20 mV s^{-1} in propylene carbonate containing 50 mM $TaCl_5$ and 1 M $LiClO_4$. After electrodeposition, the electrode was then soaked in methanol and water for 1 min, respectively, to remove the excess solution. Subsequently, electrochemical reduction of TaOx was performed by repeated potential scan between -0.2 and -0.9 V at 20 mV s^{-1} in 2.5 M H_2SO_4 for 1000 cycles. Using the same electrode, IrOx electrodeposition was carried out by cyclic potential scan between 0 and -0.8 V at 50 mV s^{-1} in 0.5 M H_2SO_4 containing 1 mM $Na_2IrCl_6{\cdot}H_2O$ for 50 cycles. Platinum wire was used as counter electrode and Ag|AgCl|KCl sat. as reference electrode throughout the experiment. Exceptionally, GC plate was employed as a counter electrode with silver wire as a reference electrode during the TaOx electrodeposition. For detailed characterizations of the electrocatalysts, hydrogen evolution reaction and hydrogen oxidation reaction activity, durability and XPS measurements have been conducted.

3. Results and Discussion

Linear sweep voltammograms for IrOx/TaOx composite electrocatalyst and platinum are shown in Fig. 1. Here, IrOx/TaOx/GC electrocatalyst demonstrated excellent HER activity with onset potential of -0.03 V vs. RHE comparable to that of platinum electrocatalyst. The electroreduced TaOx species further enhanced the HER catalytic activity of IrOx due to a synergistic effect between the two materials. However, the HER kinetics of IrOx/TaOx composite electrocatalyst particularly at larger current density is still considerably low when compared to that of platinum electrocatalyst.

References
(1) Haley Kreutzer, Venkata Yarlagadda, and Trung Van Nguyen, *J. Electrochem. Soc*. **159** (7) F331-F337 (2012).
(2) Anna Ivanovskaya, Nirala Singh, Ru-Fen Liu Haley Kreutzer, Jonas Baltrusaitis, Trung Van Nguyen, Horia Metiu, and Eric McFarland, *Langmuir*, **29**, 480−492 (2013).
(3) Zaenal Awaludin, Takeyoshi Okajima, and Takeo Ohsaka, *Chem. Lett*. **43**, 1248–1250 (2014).

1O18

熱処理バリウムイオン架橋鉄ポルフィリンの酸素還元応答に対する過酸化水素の影響

○山口孝浩，平澤友紀，東　周平，桑原貴之，高橋光信（金沢大）

Influence to Electrocatalytic Ability of Oxygen Reduction on Heat-treated Ba^{2+}-$FeTPPS_4$ by Existence of Hydrogen Peroxide

Takahiro Yamaguchi, Tomonori Hirasawa, Shuhei Azuma, Takayuki Kuwabara and Kohshin Takahashi
(Kanazawa Univ.)

１．目的　金属ポルフィリンは優れた酸素還元能を示す一方で，白金代替酸素極としての長期安定性に問題がある．我々はこれまでバリウムイオンで架橋した水溶性ポルフィリン(Ba^{2+}-$FeTPPS_4$)が熱処理によって高活性な酸素還元触媒となることを報告してきた．この電極触媒は強酸性下でも比較的長期にわたり，酸素還元活性を維持するものの，連続的な酸素還元反応を行わせると，その活性を徐々に低下することも明らかになった．このことは酸素還元反応の全てが 4 電子還元で進行せず，一部 2 電子還元によって生成される過酸化水素により，触媒がもつ酸素還元活性能の低下を引き起こしているものと思われる．よって，過酸化水素存在下での本触媒の電極応答，並びに過酸化水素水浸漬後の酸素還元応答を電気化学的に評価し，劣化因子を見極めると共に, 本触媒による酸素還元応答モデルを提唱し, バリウムイオン架橋の効果について報告する．

２．実験　1 mM $FeTPPS_4$ 水溶液に 3〜6 当量の $BaCl_2$ を加え懸濁液として，グラッシーカーボン電極上に $FeTPPS_4$ が 1.02×10^{-7} mol cm^{-2} となるよう塗布した後，アルゴン雰囲気下，600℃，30 分間熱処理して修飾電極とした．全ての電気化学測定においては Ag|AgCl(3.3 M KCl)電極を参照電極とした．酸素還元応答は酸素飽和した 0.2 M $HClO_4$ 水溶液中でのサイクリックボルタンメトリーより行った．開回路電位変動測定は窒素飽和下で触媒上の吸着酸素を電解還元後，開回路電位を安定にするため，30 分間開回路状態にした後，窒素または酸素を測定溶液中に通気し，過酸化水素を添加することで溶存酸素，過酸化水素の有無による開回路電位の測定を行った．

３．結果および考察　酸素除去した 0.2 M $HClO_4$ 水溶液中での熱処理 Ba^{2+}-$FeTPPS_4$ 修飾電極の開回路電位は, その溶液に酸素をバブリングすると 15 分程度で+0.75 V まで上昇した．Ba^{2+}-$FeTPPS_4$ 修飾電極による酸素還元開始電位が+0.67 V であることから，酸素吸着により一旦，Ba^{2+}-$FeTPPS_4$ は高酸化状態となることで高活性な酸素還元能を発現すると考えられる. 過酸化水素存在下での Ba^{2+}-$FeTPPS_4$ 修飾電極の開回路電位変動を Fig. 1 に示す．窒素飽和下で過酸化水素を添加すると速やかにその電位は+0.60 V となり、更に酸素を通気すると+0.625V とやや正にシフトした．一方、一旦酸素飽和下で+0.75 V となった状態で過酸化水素を添加するとこちらも速やかに+0.62 V となった。即ち Ba^{2+}-$FeTPPS_4$ 修飾電極には酸素分子よりも過酸化水素分子が選択的に吸着することを示している．また，+0.60 V は Ba^{2+}-$FeTPPS_4$ 修飾電極による過酸化水素の中点電位（+0.57 V）より若干正側の電位であることから、Ba^{2+}-$FeTPPS_4$ に対し、過酸化水素は還元剤として機能していることを示唆した. 過酸化水素水へ浸漬した Ba^{2+}-$FeTPPS_4$ 修飾電極による酸素還元応答のピーク電位を Table 1 に示す．バリウムイオン架橋していない $FeTPPS_4$ 修飾電極では浸漬時間に依存して酸素還元ピーク電位は徐々に負側へシフトすると共にピーク電流値も減少したのに対して，Ba^{2+}-$FeTPPS_4$ 修飾電極では経時変化に対しての依存性が見られない．バリウムイオンが鉄ポルフィリンダイマー間に介在することで，過酸化水素による還元劣化を抑制している状態となっていると思われる．

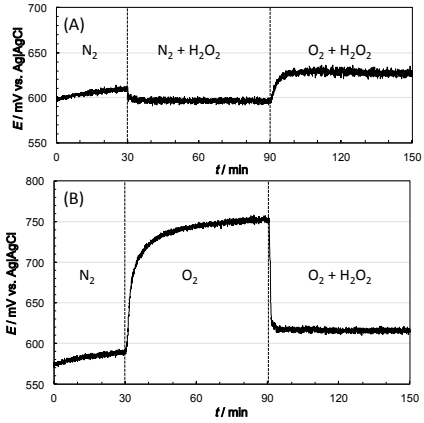


Fig.1 O_2 / H_2O_2 溶存下における熱処理 Ba^{2+}-$FeTPPS_4$ 電極の開回路電位（0.2M $HClO_4$）. (A) H_2O_2 添加後，O_2 を通気. (B) O_2 通気した後，H_2O_2 添加.

Table 1　H_2O_2 水浸漬後の修飾電極による酸素還元ピーク電位.

Immersion time / days (2mM H_2O_2-0.2M $HClO_4$)		0	1	2	3	5
$E_{pc}(O_2)$ / V 10mV/s	Ba^{2+}-$FeTPPS_4$	+0.47	+0.34	+0.34	+0.37	+0.33
	$FeTPPS_4$	+0.34	+0.25	+0.20	+0.14	+0.10

1O19

配位子の置換基が銅錯体の電気化学特性に与える影響

○朝日将史[1]，山崎眞一[1]，城間　純[1]，藤原直子[1]，永井つかさ[1]，伊東　忍[2]，五百蔵勉[1]（産総研[1]，阪大[2]）

Substituent Effects of Copper Complexes on their Electrochemical Properties

Masafumi Asahi,[1] Shin-ichi Yamazaki,[1] Zyun Siroma,[1] Naoko Fujiwara,[1] Tsukasa Nagai,[1] Shinobu Itoh,[2] and Tsutomu Ioroi[1] (AIST,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池は、コストの高い白金を電極触媒として用いているため、白金を低減もしくは使用しない電極触媒の開発が求められている。一方で、固体高分子形燃料電池の中でも、アルカリ性の電解質膜を用いたアニオン交換膜形燃料電池は、酸性型よりも電解質の腐食性が低いため、触媒の選択の幅が広いという特徴を備えている。我々はその酸素還元触媒候補として、銅酵素の活性中心を模擬したピリジンを含む三脚型配位子を持つ銅錯体に注目してきた。これまでの研究において、この銅錯体がアルカリ性でも酸素還元活性を持つことを見いだしたが、燃料電池に使用するにはさらなる活性向上が必要である。本研究では、触媒改良のための指針として配位子への置換基導入に着目した。置換基の導入が錯体の電気化学特性や触媒活性に与える影響を調べ、触媒改良への指針を得ることを目的とした。

２．実験

ピリジンを含む三脚型配位子 bmpa (bis(2-pyridylmethyl)amine, Fig.1)、及び、種々の位置にカルボキシ基を持つ bmpa 誘導体(*o*-誘導体[**2**], *m*-誘導体[**3**], *p*-誘導体[**4**], Fig. 2)は定法に従って合成し、NMR により同定した。それぞれの配位子と等物質量の $Cu(ClO_4)_2{\cdot}6H_2O$ を反応させた後、再結晶法により目的の錯体を得た。錯体は質量分析により同定した。電気化学測定は、10 mM Britton-Robinson 緩衝液 (CH_3COOH, H_3PO_4, H_3BO_3, 支持塩：10 mM Na_2SO_4)に錯体を溶解し、錯体濃度を 0.3 mM に調整して行った。作用極・対極・参照極は、グラッシーカーボン・白金コイル・Ag|AgCl|KCl (sat.)をそれぞれ用い、アルゴン及び酸素雰囲気下で測定を行った。

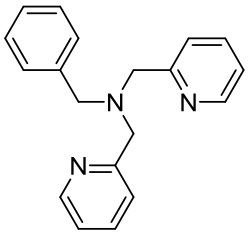


Fig. 1 Structure of [**1**].

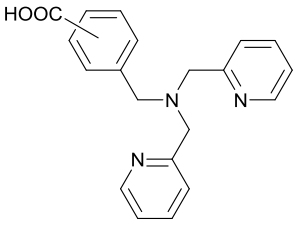


Fig. 2 Structure of [**2-4**].

３．結果および考察

まず、[**1-4**]の銅錯体 (Cu-[**1**], Cu-[**2**], Cu-[**3**], Cu-[**4**])を pH 7.0 の緩衝液に溶解し、アルゴン雰囲気下でサイクリックボルタンメトリ (CV)を測定した (Fig. 3)。すべての錯体で、ピーク電位幅がおよそ 60 mV のボルタモグラムが得られ、カルボキシ基を導入しても、$Cu^{II/I}$ に由来する電極反応の可逆性は損なわれないことが分かった。酸化還元電位は、Cu-[**2**]では Cu-[**1**]に比べて大きく負側にシフトし、Cu-[**3**]および Cu-[**4**]ではわずかに正側にシフトした。Cu-[**2**]においては、オルト位のカルボキシ基が銅に近接可能であり、その負電荷と銅との直接的な相互作用により、Cu^{II} が安定化されたため電位が負方向にシフトしたと考えられる。UV-Vis スペクトルを測定すると、Cu-[**2**]のみ、Cu^{II} の d-d 遷移に由来するピークが短波長シフトし、カルボン酸の負電荷と Cu^{II} との電子的な相互作用が示唆された。一方で、メタ位やパラ位のカルボキシ基は分子内では銅中心に近づくことは難しく、Cu-[**3**]および Cu-[**4**]においては電位の負側へのシフトは見られなかった。これらの結果は、同じカルボキシ基でも、導入位置でその効果が大きく異なることを意味している。種々の pH(5.0 から 13.0)に調製した緩衝液においても CV を測定したが、pH 7.0 で見られた関係が観測され、カルボキシ基の効果はどの pH でも見られることがわかった。発表では、それぞれの錯体の酸素還元活性の結果と併せて報告する。

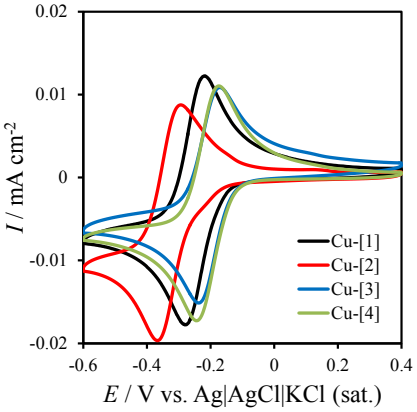


Fig. 3 Cyclic voltammograms of copper complexes of [**1-4**].

1O20

高フッ素化フタロシアニン鉄の合成と電気化学特性

○大塚美彩子，北村房男（東工大総理工）

Synthesis and electrochemical characterization of highly-fluorinated phthalocyanine iron

Misako Ohtsuka, Fusao Kitamura (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

近年のエネルギー問題を解決すべく開発が急がれている燃料電池には、未だ多くの課題が残されている。特に正極電極材料の探索は急務であり、高コストな白金に匹敵する、高い酸素還元触媒能を持つ安価な代替触媒の探索が続いている。

鉄フタロシアニン(FePc)は酸素還元反応(ORR)を４電子過程で起こす錯体分子として古くから注目されてきた。中心鉄の酸化還元反応が電子メディエーションすることにより、ORR が促進される。しかしながら、分子同士の凝集により触媒活性が期待通りに向上しないことから、近年グラフェンとのハイブリッド化が注目されている。電気伝導率の高いグラフェンと混合することで、フタロシアニンの凝集を防ぐと同時に、より高い活性を生み出すことができる。この際、酸化グラフェン(Graphene oxide: GO)を用いることにより、GO 上の酸素とフタロシアニン中心の鉄との間に生まれる静電的な相互作用によって吸着が促進され、ORR 活性がさらに向上することが知られている [1]。

前回の発表では、FePc と電気化学的に還元した GO (ER-GO)のハイブリッド体(FePc/ER-GO)における $Fe^{3+/2+}$ 酸化還元反応の式量電位シフトが ORR 活性を左右することを報告した。今回は、フタロシアニン環のフッ素化により $Fe^{3+/2+}$酸化還元反応の電位を正方向にシフトさせ、ORR 活性の更なる向上を図った。

２．実験

ヘキサデカフルオロフタロシアニン鉄(F_{16}FePc)は、フタロニトリル法を用いて合成した(Fig. 1) [2]。DMF を溶媒とした F_{16}FePc 溶液と Milli-Q 水を溶媒とした酸化グラフェンコロイド溶液を混合し、F_{16}FePc/GO 溶液を調製した。その溶液を GC 電極上にキャストし、F_{16}FePc/GO 修飾電極を作製した。FePc/GO 電極に Ar 飽和 0.1 M Na_2SO_4 溶液中で －1.1 V vs. Ag | AgCl | KCl (sat.)の電位を 5 分間印加し、GO を ER-GO にすることで、F_{16}FePc/ER-GO 修飾電極を作製した。電気化学測定は Ag | AgCl | KCl (sat.)を参照電極、白金線を補助極とし、0.5 M H_2SO_4 ならびに 0.1 M KOH 水溶液中において電極の電気化学特性を評価した。

３．結果および考察

合成した F_{16}FePc は緑色を呈し、XPS 測定の結果から中心鉄の Fe 2p スペクトルは高結合エネルギー側に分布を広げていた。これは電子求引基であるフッ素官能基により中心鉄が電荷不足であることを示し、$Fe^{3+/2+}$ の酸化還元式量電位の正側へのシフトを予期させる。実際、電気化学測定から FePc/ER-GO 電極に対し、F_{16}FePc/ER-GO 電極においては中心鉄の酸化還元式量電位の正側へのシフトが観察された。また、$Fe^{3+/2+}$, $Fe^{2+/+}$の酸化還元式量電位の pH 依存性が F_{16} と H_{16}FePc とでは異なる様子が観察され(Fig. 2)、これは水溶液中における Fe まわりの配位状態の違いが原因と考えられる。例えば酸性水溶液中においては H_{16}FePc, F_{16}FePc 共に水が配位しているが、F_{16}FePc においては配位水の中心酸素から中心鉄への電荷移動により、配位水の水素がプロトンに類似した挙動を見せる [3]。このため H_{16}FePc では酸化還元式量電位が pH によらないが、一方の F_{16}FePc ではシフトが見られる。この配位水の挙動が ORR にも影響をもたらし、H_{16}FePc では酸性・塩基性両水溶液共に $Fe^{3+/2+}$の酸化還元反応を介して酸素が還元されるが、F_{16}FePc では塩基性水溶液中においては $Fe^{3+/2+}$、酸性水溶液中では $Fe^{2+/+}$の酸化還元反応を介して酸素が還元されるものと考えられる。

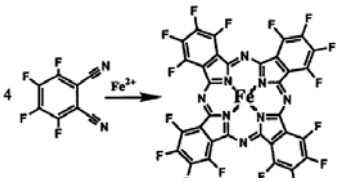


Fig. 1 F_{16}FePc の合成スキーム

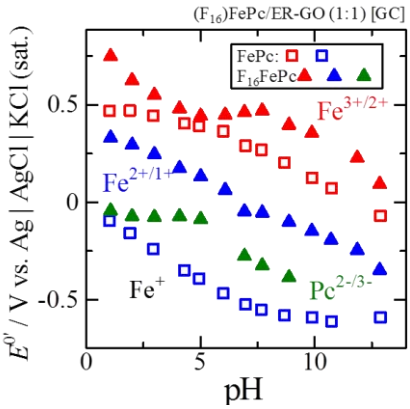


Fig. 2 F_{16}FePc と H_{16}FePc の pourbaix diagram.

(1) T. Taniguchi, *et al., Part. Part. Sys. Charact.,* **30**, 1063-1070 (2013).
(2) A. G. Gabrielov, *et al. ,Microporous Mater.*, **2**, 119-126 (1994).
(3) M. N. Golovin, *et al., Inorg. Chem.*, **29**, 1719-1727 (1990).

特1O21

ユニークな電解反応場を利用する導電性高分子材料の形態制御型合成

○ 跡部 真人（横浜国大院環境情報）

Synthesis of Conducting Polymer Materials Having Highly-Regulated Structures in Unique Fields and Media

Mhito Atobe (Yokohama National University)

１．緒言

自由電子を持たない高分子材料は電気を流さない絶縁体であり、その性質ゆえ電気・電子分野においては絶縁材や誘電体などに使われてきた。しかし、1970 年代に白川英樹博士（2000 年ノーベル化学賞受賞）により電気が流れるプラスチック、つまり導電性高分子が発見されてから基礎のみならず応用研究も実施され、現在までに電解コンデンサや電子機器のバックアップ用電池、携帯電話やノート型パソコンに使用されているリチウムイオン電池の電極等に利用されてきた[1-3]。また、導電性高分子はドープ量を減ずることで半導体特性も示すことから、その光・電子機能を活かした有機半導体材料や発光材料への応用も期待されている[4]。このように一部は既に実用化もされ、今後も様々なエレクトロニクス材料への応用が期待されている導電性高分子ではあるが、更なる用途拡大のためには該材料の致命的欠点とも言える加工性・可撓性の乏しさを克服する必要があり、これに応えうる新たな成形加工技術の開発が求められる[5]。

２．導電性高分子材料の成形加工技術

こうした導電性高分子材料の成形加工のアプローチとしては、主に以下の三つが挙げられる[3,5]。

1） 長鎖アルキル基やスルホン酸基などをモノマー側鎖に導入し、有機溶媒あるいは水溶媒に可溶な導電性高分子を合成する方法 → 高分子溶液を利用したキャスティングによる成膜などが可能になる。また、長鎖アルキル基を有する導電性高分子は溶融成形も行える。

2） 導電性高分子微粒子を合成し、これをコロイド溶液として利用する方法 → キャスティング成膜などが可能になる。

3） 導電性高分子の合成時に構造制御も行う形態制御型合成法

しかしながら、1）のモノマー側鎖に官能基を導入する方法は、側鎖導入のための煩雑な合成手順が増えてしまう。また、2）の導電性高分子コロイドを利用する方法では、成形加工後の導電性高分子材料にコロイド分散剤が残存してしまうため、吸湿性や耐熱性などの点において難を残すことになる。これに対し、3）の導電性高分子の合成と同時に構造制御も行う、いわゆる形態制御型合成法は安価な汎用性の導電性高分子モノマーがそのまま利用できるため、コストや工程の面から有利であり、また、分散剤などの混入による材料物性への弊害も生じない。

３．ユニークな電解反応場を利用した導電性高分子材料の形態制御型合成

本講演では、導電性高分子材料の形態制御型合成法に焦点を絞り、演者らが開発したユニークな電解反応場を利用したいくつかの手法[6,7]について紹介するとともに、各種有機エレクトロニクスの開発において所望される導電性高分子材料の構造との関連性についても言及したい。

(1) 白川英樹, 白川英樹博士と導電性高分子, 化学同人, p. 17 (2001).
(2) 小林征男, 導電性高分子の最新応用技術, シーエムシー出版 (2004).
(3) 綱島研二, 導電性高分子の最新技術, 東レリサーチセンター (2010).
(4) 小野田光宣, 有機電子デバイスのための導電性高分子の物性と評価, シーエムシー出版 (2012).
(5) 木村邦子, 導電性ポリマー技術の最新動向, 東レリサーチセンター (1999).
(6) 跡部真人, 電気化学および工業物理化学, **81**, 288 (2013).
(7) 跡部真人, ペテロテック, **30**, 942 (2007).

1O24

ハイドロゲルを基板とした伸縮性電極シートの開発

○千原駿，島崎立彬，岡部大輝，長峯邦明，梶　弘和，西澤松彦(東北大院工)

Development of stretchable electrode-hydrogel hybrid sheet

Shun Chihara, Tatsuaki Shimazaki,Taiki Okabe, Kuniaki Nagamine, Hirokazu Kaji, Matsuhiko Nishizawa
(Tohoku University)

１．目的

近年，細胞・組織に対して通電し，刺激やセンシングを行うウェアラブルデバイスが注目されている．人工内耳や人工網膜など感覚器の機能補完のためのデバイス，貼り付けるだけで生体の様々な機能をリアルタイムにセンシングできるパッチセンサ，さらに，培養細胞を用いるバイオアッセイなどにおいても，高次の機能を持ったデバイスの動作には通電という操作は必須であると言える．故に，生体-機械間で信号を送受信するためのインターフェースとなる電極は重要な構成要素の一つである．本研究では，生体親和性と伸縮性に優れた電極基板としてハイドロゲル，電極材料として導電性高分子などを用いることで生体組織の活動を害せず，体の動きに追従しうる伸縮性電極シートの開発を行った．

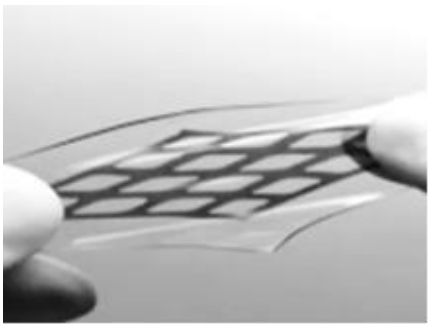


図１　伸縮性電極シート

２．実験

伸縮性電極シートは，導電性高分子poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)(PEDOT)とポリウレタンからなる伸縮性を有する電気配線を，ハイドロゲル表面へ電気化学的に印刷する独自の技術を用いて作製した．まず，ガラス基板上にPEDOT/PUの重合溶液をスピンコートし，ホットプレートで加熱することで薄膜を作製した．得られたPEDOT/PU薄膜をカッティングプロッターにて任意の電極形状に加工した．次に，電極パターンを転写する基板となるハイドロゲルを薄膜上に設置し，その上からPEDOTの重合溶液(50 mM EDOT, 100 mM $LiClO_4$)を注ぎ，PEDOTの電解重合を行った．この時，PEDOT/PU電極表面からハイドロゲルの網目に沿ってゲル内部へ接着用PEDOTポリマーが成長し，ハイドロゲルと電極パターンは強固に接着する．最後に，電極が接着したハイドロゲルを基板から剥離させることで，伸縮性電極シートを得た(図.1)．開発した伸縮性電極シートの電気特性を評価するために，曲げ変形時の導電率評価，引張変形時の導電率評価を行った．

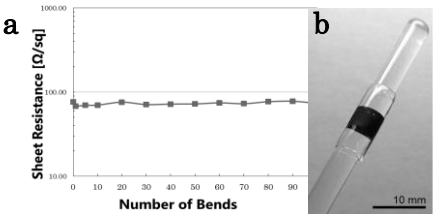
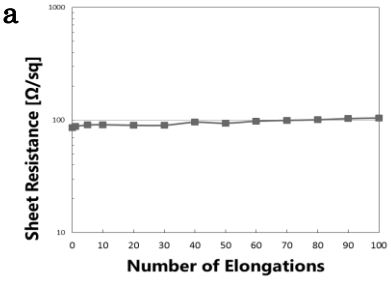


図２　曲げ試験
a)　試験回数とシート抵抗
b)　曲げ変形時の電極シート



３．結果および考察

曲げ試験，引張試験の結果を図に示す(図2,3)．曲げ試験として直径5 mmのガラス棒に巻き付けた後の抵抗値を測定したものが図2である．シートは屈曲に対して無理なく貼りつき，屈曲を繰り返しても抵抗値の大きな変化はなく，薄膜の破断，剥離がないことが確認できた．また，図3は50%の引張変形を繰り返し，除荷後の抵抗値を測定したものである．こちらも抵抗値変化，薄膜の破断，剥離がないことが確認できた．これらの結果から，体の動きに追従しうる伸縮性電極シートであることが確認できた．現在，この電極材料と併せて，用途に応じた性能を持つ新たな電極材料の開発も行っている．

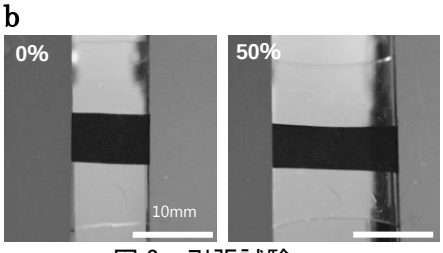


図３　引張試験
a)　試験回数とシート抵抗
b)　引張変形時の電極シート

1O25

ボトムアップ表面合成したアームチェア型グラフェンナノリボンの薄膜物性

○小島崇寛，中江隆博，矢野真葵，坂口浩司（京大エネ研）

Properties of armchair type bottom-up graphene nanoribbon synthesized by on a metal surface

Takahiro Kojima, Takahiro Nakae, Maki Yano and Hiroshi Sakaguchi (Kyoto Univ.)

１．目的

グラフェンナノリボン(GNR)は、幅が数ナノメートル以下の縮環系導電性高分子である。アームチェア型GNR のボトムアップ合成例として、超高真空下（10^{-10} Torr）、蒸着重合法が報告されている。[1] この方法で金属基板上に合成されたアームチェア型 GNR のバンドギャップはすでに報告されており、走査トンネル分光（STS）より求めたアントラセン幅を持つアームチェア型 GNR (7-AGNR)のバンドギャップは約 2.3 eV である。[2] しかしながら、合成された GNR は単層であり、金属基板からの影響を受けるため、本来の GNR が持つバンドギャップとは異なると考えられる。また、実験的に求められたその値は理論計算で予想された値（1.6 eV）とも大きく異なる。[3]

一方、我々の開発したラジカル重合型化学気相成長法（RP-CVD 法）によってボトムアップ表面合成されたアームチェア型 GNR は多層であり、バンドギャップ測定時に金属基板からの影響を受けにくい。[4] これを利用したアームチェア型 GNR の真のバンドギャップ測定を目的とした。

２．実験

異なる幅を持つアームチェア型 GNR（5-AGNR, 7-AGNR、Fig. 1）はラジカル重合型化学気相成長法（RP-CVD 法、Fig. 2）によって金属基板上に表面合成し、走査トンネル顕微鏡(STM)により観察を行った。また、走査トンネル分光（STS）により、バンドギャップの測定を行った。

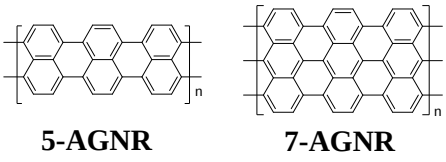


Fig.1 . アームチェア型 GNR

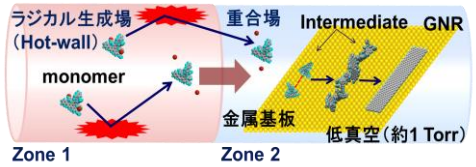


Fig. 2. RP-CVD 法による GNR のボトムアップ合成

３．結果および考察

合成された 5-AGNR、7-AGNR は STM による直接観察により、多数のワイヤーが金属基板上に多層に成長していることが明らかとなった（Fig. 3）。**また、**基板近傍に合成された GNR の配向を調べるため、7-AGNR について、合成する際のモノマー量を調節することで、より薄膜の GNR を金属基板上に合成した。薄膜の 7-AGNR を STM により観察した結果、厚膜の 7-AGNR が基板に対して face-on で配向しているのに対して、金属基板近傍の 7-AGNR は基板に対して edge-on で配向していることが明らかとなった。一方、厚膜の 5-AGNR の場合、表面のワイヤーの多くは edge-on で配向している。これは GNR の分子間相互作用の相違によるものと考えられる。

次に 5-AGNR、7-AGNR について、STS によるバンドギャップ測定を行った。5-AGNR、7-AGNR のバンドギャップはそれぞれ、約 0.4 eV、1.5 eV と実験的に確定した。この結果は理論的に予想されたバンドギャップ、0.4 eV、1.6 eV と非常によく一致し、これが本来のアームチェア型 GNR のバンドギャップであると考えられる。

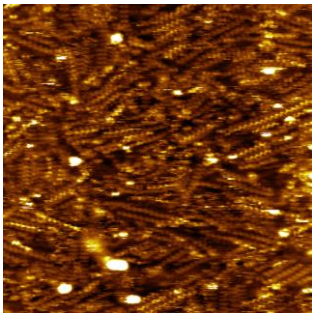


Fig. 3. 7-AGNR の STM 像

Referrences

(1) J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen and R. Fasel, *Nature*, **466**, 470 (2010).

(2) P. Ruffieux, J. Cai, N. C. Plumb, L. Patthey, D. Prezzi, A. Ferretti, E. Molinari, X. Feng, K. Müllen, C. A. Pignedoli, R. Fasel, *ACS Nano*, **6**, 6930 (2012).

(3) Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 216803 (2006).

(4) H. Sakaguchi, Y. Kawagoe, Y. Hirano, T. Iruka, M. Yano, T. Nakae, *Adv. Mater.*, **26**, 4134 (2014).

1O26

カーボンナノチューブの酸化反応開始電位とその界面上の水構造との相関性

○冨永昌人[1,2]，長濱雄大[1]（熊本大院[1]，くまもと有機薄膜センター[2]）

Relationship between onset potential for oxidation reaction of carbon nanotubes and structure of water molecules at the interface

Masato Tominaga,[1,2] and Yudai Nagahama[1] (Kumamoto Univ.,[1,] Phoenics[2])

１．目的

Sp^2 系炭素の酸化反応の開始電位を厳密に評価することは困難であり、その詳細は不明な点が多い。これは、炭素電極の解析法が限られること、またそれが高感度でないこと、高感度であっても局所的情報に限られることなどのためである。単層カーボンナノチューブ (SWCNT)のラマンスペクトルでは、直径方向の振動に基づくブリージングモード (RBM)由来のピークが短波数側で観測され、本ピーク強度の減少から SWCNT の酸化反応を感度良く検出できる。[1-3] また、ラマン散乱は水の微視的構造環境、すなわち水素結合ネットワーク構造の違いを鋭敏に反映することが知られている。本研究では、SWCNT の電気化学的酸化反応が開始される電位と界面上の水の構造の相関について、in-situ ラマン分光法を用いて解析した。

２．実験

金電極上に SWCNT をダイレクト合成法によって作製した。この SWCNT 電極は合成直後からすぐに電気化学測定が可能であり表面汚染してない。また、基板の金表面は全て SWCNT で被覆されており、金電極由来の電気化学応答は観測されなかった。ラマンスペクトル測定には、励起光 2.41 eV（514.5 nm）のレーザーを用いた。電解質溶液には各 pH に調製した 0.1 M $HClO_4$ + 0.1 M NaOH の混合水溶液を用いた。参照極には、銀｜塩化銀｜飽和 KCl を用いた。

３．結果および考察

Fig. 1 に pH 8 の電解質溶液中の SWCNT 界面で観測された水の高波数ラマンスペクトルを示す。3190 並びに 3425 cm^{-1} 付近に観測されたピークは、O−H 伸縮振動モードに帰属される。SWCNT の印加電位を貴電位にシフトするに伴って、3190 と 2425 cm^{-1} のピーク強度比（I_{3190}/I_{3425}）は徐々に小さくなった。すなわち、SWCNT 界面での水分子間の水素結合が相対的に減少したことを示した。電位を−0.2 V の初期電位に戻すと、ほぼ初期のピーク強度比に戻ったことから、電位に依存した水の水素結合ネットワーク構造の変化が SWCNT 界面上で起こり、その構造変化は可逆であることが解った。各印加電位における I_{3190}/I_{3425} をプロットしたところ、biphasic な挙動が観測された。すなわち、0.25 −0.3 V 付近で強度比の変化が小さくなった。この電位は、同じ電解質溶液中において、in-situ ラマン分光法を用いて SWCNT の RBM 由来のピークから予測された酸化開始電位とほぼ一致した。

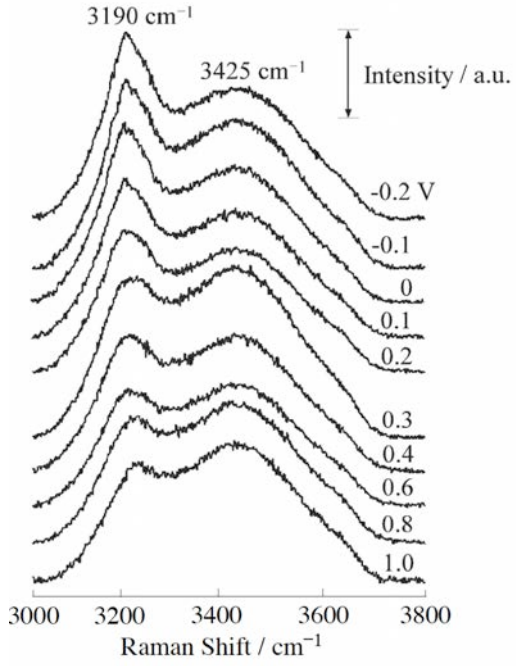


Fig. 1 Raman spectra of O-H stretching of water at the SWCNT interface.

(1) S. Sakamoto and M. Tominaga, *Chem. Asian J.*, **8**, 2680 (2013).
(2) M. Tominaga, Y. Yatsugi and N. Watanabe, *RSC Adv.*, **4**, 27224 (2014) .
(3) M. Tominaga, Y. Yatsugi and M. Togami, *RSC Adv.*, **4**, 53833 (2014).

1O27

カーボンナノチューブ修飾電極のキノンに対する電気化学的特性評価 (2)

○内藤 久実，高田 主岳，湯地 昭夫（名工大院工）

Electrochemical Characterization of Carbon Nanotubes Modified Electrodes for Quinone Redox (2)

Kumi Naito, Kazutake Takada, and Akio Yuchi (Nagoya Inst. Tech.)

１．目的

カーボンナノチューブ(CNTs)は大きな比表面積、高い電気伝導性および熱伝導性、優れた機械的強度や弾性率を持つ。そのため、様々な分野で CNTs を用いた次世代ナノ材料の創成やデバイスの開発が行われている。本研究では、単層カーボンナノチューブ(SWCNTs)を金電極上に垂直に配向させた CNTs 修飾電極[1]の特性を評価する。CNTs の edge 部は wall 部に比べて電子移動速度が速い。そのため、配向 CNTs 修飾電極は edge 部が露出するため電子移動速度が速くなることが期待される。前回の報告では基礎検討として、5 mM ヒドロキノンを含む 0.1 M $NaClO_4$ (pH 4.7)水溶液中において評価を行った。配向 CNTs 修飾電極のサイクリックボルタモグラム(CV)では掃引を繰り返すことによりΔE_pが約 0.4 V から約 0.1 V と小さくなり、またピークが鋭くなった。これは CNTs 膜のモルフォロジーが変化してキノンが膜内に入り込み、金表面で多く反応しているか、CNTs の edge 部で反応しているためと考えられた。今回は、ΔE_pが小さくなる原因の解明に向けて、低 pH のヒドロキノン水溶液中における電気化学特性評価を行う。さらに、金電極の表面で CNTs がどのように配向しているかを評価するため、原子間力顕微鏡(AFM)による測定を行った。

２．実験

金ディスク電極(直径 1.3〜2.0 mm)を 100 mM 2-aminoethanethiol 水溶液に 3 時間浸漬させて、電極上にアミノ基を導入した。強酸溶液(H_2SO_4 : HNO_3 = 3 : 1)により精製した 0.2 mg SWCNTs (HiPco® tubes, Carbon Nanotechnologies Inc.)を *N*,*N*'-dicyclohexylcarbodiimide 0.5 mg を含む *N*,*N*-dimethylformamide 溶液(1 ml)に分散させ、電極を 65°C で 4 時間浸漬させて、配向 CNTs 修飾電極を作製した。非配向 CNTs 修飾電極は、SWCNTs 分散エタノール溶液(0.2 mg ml^{-1})を電極上に 15 μl キャストした後、65°C で 30 分乾燥させて作製した。

３．結果および考察

5 mMヒドロキノンを含む0.1 M $HClO_4$ (pH 1.0)水溶液中において配向CNTs修飾電極のCV測定を行ったところ、第1掃引のΔE_pが約0.3 Vと比較的小さく、掃引を繰り返すとΔE_pは約0.2 Vとなり、0.1 Vしか小さくならなかった。一方、0.1 M $NaClO_4$ (pH 4.7)水溶液中のCV測定では、掃引を繰り返すとΔE_pが約0.4 Vから約0.1 Vへ小さくなり、ピークが鋭くなった。そこで0.1 M $NaClO_4$水溶液中でCV測定した後、そのまま溶液中で1日放置し、溶液を0.1 M $HClO_4$ (pH 1.0)としてCV測定を行ったところ、ΔE_pは約0.4 Vと大きくなり、さらに掃引を繰り返すと約0.1 Vまで小さくなり、大きな変化を示した。これらのことから、掃引を繰り返すと0.1 M $HClO_4$水溶液中では構造変化が起こりにくいのに対し、$NaClO_4$水溶液中では起き易くなる可能性が考えられる。このメカニズムを解明するために、さらに詳細な検討を行っている。

Bare 金電極、配向 CNTs 修飾電極および非配向 CNTs 修飾電極の AFM 測定を行った。配向 CNTs 修飾電極(Fig. 1a)は CNTs と考えられる突起が多く存在した。突起 1 本当たりには約 40〜100 本の CNTs が束状に集まっていると見積もられた。一方、非配向 CNTs 修飾電極(Fig. 1b)では表面の凹凸が緩やかであり、CNTs が寝た状態と考えられた。このように配向 CNTs 修飾電極では、CNTs が比較的配列していることが確認された。

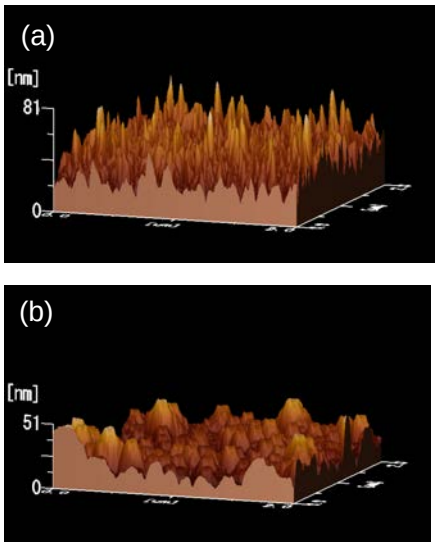


Fig. 1 CNTs 修飾金電極の AFM 画像
(a) 配向 CNTs 修飾電極
(b) 非配向 CNTs 修飾電極

(1) Jingquan Liu et al., *Electroanal.*, **17**, 38 (2005).

1O28

種々の金属酸化物に担持した白金系金属間化合物ナノ粒子の ORR 触媒活性

○郡司 貴雄，田邉 豊和，金子 信悟，松本 太
（神奈川大）

ORR activity of platinum-based intermetallic compound nanoparticles supported on various metal oxides

Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, and Futoshi Matsumoto
(Kanagawa Univ.)

１．目的

我々の研究グループでは酸素還元反応用(ORR)電極触媒として，白金(Pt)と鉛(Pb)の金属間化合物(PtPb)を電極触媒，金属酸化物(TiO_2)を触媒の担持体として適用することを提案し，従来多用されている Pt 単体触媒より ORR で生じる過電圧を低減させ，さらにその安定性を大きく向上させることに成功している[1]。しかし，担持体として金属酸化物のみを使用すると，電子伝導において大きな抵抗となってしまい，本来触媒が有している特性が十分に発揮できないことが問題として挙げられる。そこで本研究では，カーボンブラック(CB)上に金属酸化物を担持させ，独自の手法によりその金属酸化物上のみに，選択的に PtPb 金属間化合物触媒ナノ粒子を析出させることによって，電子伝導性の高い金属酸化物担持体を作製し，電極触媒活性が金属酸化物との相互作用によってどのように変化するかについて検討した。

２．実験

高濃度の硫酸と硝酸の混酸で酸化処理を施したカーボンブラック粉末 CB(Vulcan XC-72R, E-TEK)，TiO_2 を析出させる場合には，Titanium(IV)isopropoxide($Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$)，WO_3 を析出させる場合には Tungsten(VI)hexaethoxide ($W\{OCH_2CH_3\}_6$)を 2-propanol 中に分散させ，1 h 撹拌した後，少量の H_2O を加え，得られた沈殿物を 450 °C で 1 h 時間焼成することによって TiO_2/CB または WO_3/CB を得た。さらに，得られたサンプルと H_2PtCl_6 を水溶液に分散させ，メタノールを犠牲試薬として用い，TiO_2/CB は紫外光照射、WO_3/CB の場合には可視光を照射することによって，光析出反応により Pt/TiO_2/CB または Pt/WO_3/CB 得た。さらにエチレングリコールを溶媒/還元剤として使用し，Pt ナノ粒子と酢酸鉛($Pb(CH_3COO)_2$)を加えた溶液にマイクロ波を照射することにより，PtPb/TiO_2/CB 及び PtPb/WO_3/CB を得た。

３．結果および考察

Fig. 1 に得られた触媒に関する X 線回折図形を示す。CB 上に WO_3 や TiO_2 を調製する操作を行ったサンプルにおいては，金属酸化物が微粒子化して CB に析出しているため，完全に生成を確認することはできなかったが，これらのサンプルに関する XPS や EDS 結果では WO_3，TiO_2 に由来するピークが観察されたことから，目的物が得られたと考えられる。また，光析出を施したサンプルについては 40° 付近にピークが新たに出現していることから金属酸化物上に Pt が析出していることを確認した。また，ポリオール法を用いて Pb を添加した結果，Pt のピークは観察されず，新たに PtPb に由来するピークが観察されたことによって Pb が選択的に Pt と反応して TiO_2 及び WO_3 上に PtPb が析出したことを確認した。Fig. 2 に合成した PtPb/TiO_2/CB 及び PtPb/WO_3/CB の ORR に関するボルタモグラムを示す。PtPb/TiO_2/CB 及び PtPb/WO_3/CB の結果は従来法で得られる Pt/CB や金属酸化物なしの PtPb/CB よりも 0.9 V (RHE)における還元電流の値が大きく，ORR の過電圧が軽減していることを確認した。中でも WO_3 上に金属間化合物 PtPb を析出させたサンプルが最も ORR 特性が促進している結果が観察された。

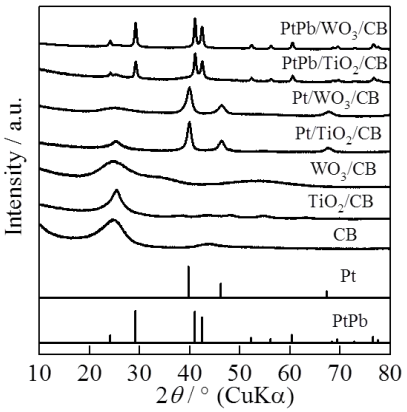


Figure 1 合成したそれぞれの触媒の粉末 X 線回折図形

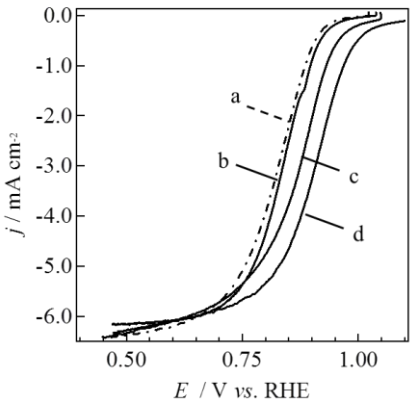


Figure 2 (a) Pt/CB, (b) PtPb/CB, (c) PtPb/TiO_2/CB および(d) PtPb/WO_3/CB の酸素還元反応に関するボルタモグラム
酸素飽和，電極回転速度: 2000 rpm
掃引速度: 20 mV/s

[1] T. Gunji, *et al.*, *Catalysis Science and Technology*, **4**, 1436, (2014).

特 1O29

固体高分子形燃料電池のための非貴金属酸化物系酸素還元触媒の研究

○石原顕光（横浜国大 IAS）

Development of oxide-based compounds as non-platinum cathode for polymer electrolyte fuel cells

Akimitsu Ishihara (IAS Yokohama Nat. Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、次世代水素エネルギー社会の中心となるエネルギー変換デバイスとして開発が進められ、商用化も始まっている。しかしながら、PEFC の本格普及のためには解決しなければならない課題は多い。中でも、現在、酸素還元用カソード触媒として用いられている白金系材料は、その触媒能、耐久性、資源量、及び価格などの面で問題がある。PEFC の本格普及のためには、貴金属代替酸素還元触媒の開発が必須であると考えている。

２．活性向上のためのアプローチ

われわれは、4 及び 5 族酸化物の酸性電解質中における高い安定性に着目した。そして、それらの酸化物をベースに、活性点である酸素空孔を表面に生成し、さらに十分な電子伝導性を確保すれば、高い酸素還元触媒能を有することを明らかにした [1]。特に、最近は有機金属錯体を出発物質として用い、ナノサイズの酸化物粒子を多層カーボンナノチューブ(MWCNT)上に高分散させることに成功した。Fig.1 にジルコニウム酸化物をベースとした酸素還元触媒の TEM 像を示す。数ナノサイズの微粒子が MWCNT 上に高分散担持されている。有機錯体由来の析出カーボンは酸化物粒子を部分的に被覆し、局所的な電子伝導を担っている。酸化物粒子の微細化に伴い反応表面積が増大し、酸素還元電流が飛躍的に増大した。

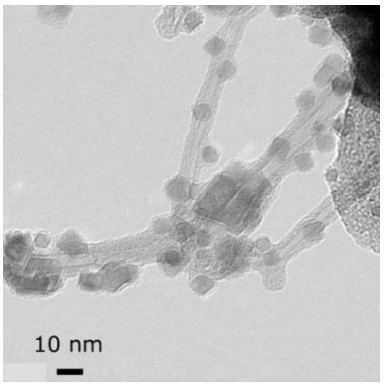


Fig.1 TEM images of Zr oxide-based cathodes (ZrO_x/MWCNT).

しかし、有機錯体由来の触媒は、析出カーボンが酸化しやすいため、特に高電位耐久性が乏しいという問題点がある。Fig.2 にｵｷｼｼﾞﾙｺﾆｳﾑﾌﾀﾛｼｱﾆﾝを出発物質として用いた ZrO_x/MWCNT 触媒の、起動停止試験の結果を示した。5000 サイクル程度で、酸素還元活性が初期値の 90%程度まで低下することがわかる。

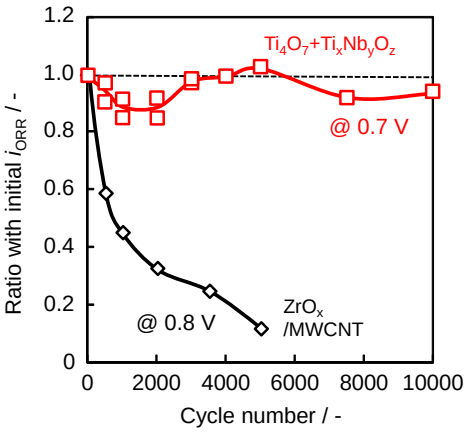


Fig.2 Start-stop cycle test of Ti_4O_7-$Ti_xNb_yO_z$ and Zr-CNO/MWCNT.

２．耐久性向上のための脱炭素の試み

酸化物系触媒は、触媒反応が進行する活性点は酸化物表面にある。特に、高電位での劣化要因は析出カーボンであるため、電子伝導パスを、カーボンを用いずに形成することができれば高耐久性が期待できる。そこで、電子伝導性酸化物として、Ti_4O_7 マグネリ相酸化チタンの利用を試みた。すなわち、Ti_4O_7 に酸素空孔を有する複合酸化物を埋め込み、導電性を確保した上で耐久性を検討した(Ti_4O_7-$Ti_xNb_yO_z$ と表記)。Ti_4O_7-$Ti_xNb_yO_z$ は、1.0～1.5 V の起動停止試験を 10000 サイクルまで行っても、ほとんど酸素還元活性が低下しなかった。このように、カーボンを含まない酸化物のみで構成される触媒の場合、高い高電位耐性を持つことが明らかとなった。これは脱貴金属・脱炭素酸素還元触媒の可能性を示している。

謝辞

本研究は（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構の援助のもとに行われている。関係各位に感謝いたします。

参考文献

(1) A. Ishihara et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18837 (2013).

1O32

自己組織化法により金電極表面上に構築した多核銅錯体の酸素還元活性

○小柳津暢久，加藤優，嶋津克明，八木一三（北大）
Oxygen reduction activity of Cu dinuclear complex immobilized by self-assembly method on gold electrode.
Nobuhisa Oyaizu, Masaru Kato, Katsuaki Shimazu, Ichizo Yagi (Hokkaido Univ.)

１．目的

近年、エネルギー・環境問題の観点から燃料電池が注目されている。しかし電極触媒として用いられる白金が高コストの原因となっており、普及のためにはその代替材料の開発が不可欠である。ラッカーゼのような金属酵素における酸素還元反応(ORR)は白金よりも低いエネルギー損失で進むことが知られており、その試みの一つとして複核金属錯体を用いた電極触媒の開発が活発に研究されている。例えばラッカーゼ反応中心を模倣する複核銅錯体触媒はカーボン担体とトリアゾール配位子、Cu^{2+}イオンを混練して調製できる[1]。しかし、金属イオンの種類や量論比あるいは配位子を変えて調製し、その性能を評価することは金属種が多い程困難になる。そこで本研究では、自己組織化法を用いて、予め金電極上に配位子を固定し、後から任意の金属イオンを配位させることで触媒モデル電極を調製した。この方法により、Au 電極表面に Cu 錯体触媒を構築し，その電極触媒活性の評価を行った。

２．実験

チオール末端を有する種々の配位子の溶液に Au 基板を浸漬させ、自己組織化法により Au 電極表面上に配位子の自己組織化単分子膜(SAM)を構築した。さらに、この電極を $CuSO_4$ 水溶液に浸漬し、Cu^{2+}イオンを配位させることで、Au 電極表面上に Cu 錯体を構築した。この Cu 錯体を電気化学的手法、X 線光電子分光法（XPS）などによって評価した。

３．結果および考察

Au 基板を 3-アミノ-1,2,4-トリアゾール-5-チオール(ATT)の溶液に浸漬させることで、ATT-SAM の構築を行った。還元脱離による表面分析により、Au 基板上に ATT-SAM が構築されたことを確認した。この電極を 1 mM $CuSO_4$ 水溶液に浸漬させた後、0.04 M Britton-Robinson buffer (pH=7)、Ar 雰囲気下において電気化学測定を行うことで、Cu 核錯体のレドックス応答を観測することができた(Fig.1)。ここで観測した応答は、Cu 複核錯体担持触媒のそれと類似しており、配位子の SAM を $CuSO_4$ 溶液に浸漬させるだけで、 Au 電極表面上において Cu 錯体触媒を構築できたと考えている。また、*N*-Hydroxysuccinimide (NHS) と 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide Hydrochloride (EDC)を用いたアミドカップリングにより、電極触媒を Nafion®で被覆したような状況の再現にも試み（Fig. 2）、その配向性にも着目した。このように、金電極上に配位子の SAM を固定し、後から任意の金属イオンを配位させることで触媒モデル電極を調製することに成功し、より容易に多核金属錯体の性能評価を行うことができる可能性が示された。

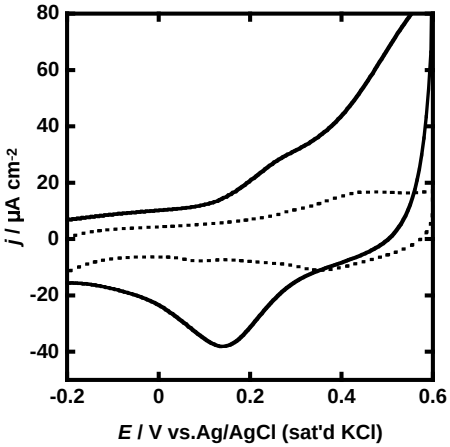


Fig. 1 Cu 錯体および ATT 電極の CV(掃引速度 0.10 V s^{-1}, 0.04M Britton-Robinson Buffer(pH=7)溶液中)

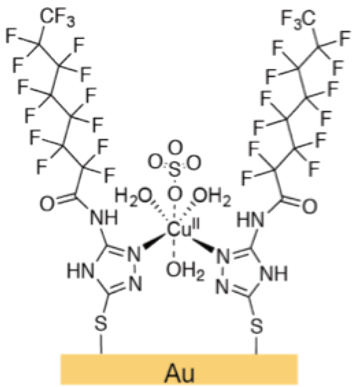


Fig.2　アミドカップリングにより電極触媒を Nafion®で被覆した状況を再現したモデル電極触媒

参考文献

[1] S. Matthew et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 165 –167

1O33

ナノカプセル法によるボロンドープダイヤモンドパウダー (BDDP) への白金担持と燃料電池カソード触媒への応用

○菊池 美穂子[1], 近藤 剛史[1,2,3], 相川 達男[1,2], 湯浅 真[1,2,3] ([1]東理大理工, [2]東理大総研機構, [3]JST ACT-C)

Application of Pt/boron-doped diamond powder prepared by the nanocapsule method to fuel cell cathode catalyst support

○Mihoko KIKUCHI[1], Takeshi KONDO[1,2,3], Tatsuo AIKAWA[1,2], Makoto YUASA[1,2,3]

([1]Fac. of Sci. and Technol., Tokyo Univ. of Sci., [2]RIST, Tokyo Univ. of Sci., [3]JST ACT-C)

１．目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は高いエネルギー効率や低温で作動可能といった特徴を持つことから、自動車やコージェネレーションシステムなどへの応用が期待されている。しかし、一般的にカソード触媒担体に用いられている導電性カーボンブラックは PEFC の起動停止により酸化腐食することで白金が脱離・凝集を起こし、電池の性能の低下につながってしまう。そのため PEFC の作動環境において、より安定な担体が求められている。ボロンドープダイヤモンドパウダー (BDDP) は物理的・化学的に安定であり導電性を持つことから、これをカソード触媒担体として利用することにより耐久性の向上が期待される。また白金の担持方法は様々あるが、一般的な担持方法では、金属組成や小さな粒子サイズのコントロールが困難という問題点を持つ。そこで本研究では、粒子サイズの制御および凝集の抑制が可能なナノカプセル法 [1] を用いて白金を BDDP 上に担持させ、その触媒性能評価を行った。

２．実験

BDDP は粒径 500 nm 以下のダイヤモンドパウダー(DP)を基材として、炭素源にアセトン･メタノール (9/1, v/v) 混合溶液、ホウ素源にトリメトキシボラン (20,000 ppm, B/C) を用いたマイクロ波プラズマ CVD 法により DP 表面に BDD 層を成長させ、その後、熱酸化処理(450℃、3h)を行うことで BDDP が得られた。BDDP への白金担持はナノカプセル法を用いた。作製した Pt/BDDP は X 線回折(XRD)により担持の有無を確認した。作製した触媒および比較触媒をエタノールおよび 5 wt% Nafion®溶液の混合溶液に分散させ EPG 電極上でキャストし、回転ディスク電極(RDE)法およびサイクリックボルタンメトリ(CV)により触媒の性能評価を行った。また、電位サイクル試験により耐久性の評価を行った。

３．結果および考察

作製した Pt/BDDP は XRD パターンより Pt の (111)、(200)、(220) 面のピークが検出され、TEM 像より 2~5 nm 程度の白金粒子の観察が確認された。さらに RDE より得られた酸素還元ボルタモグラムより、Pt/BDDP のほうが BDDP に比べ酸素還元活性が大きく向上しており、また白金担持カーボン(c-Pt/C)と比べ Pt/BDDP の還元電流が流れ始める電位に差が見られないため、活性は同程度であると考えられる。次に、作製した触媒および比較触媒として c-Pt/C を用いて電位サイクル試験を行い、触媒の耐久性を評価した。c-Pt/C は電位サイクル試験前より 10000 サイクル後において白金の電気化学的有効表面積(ECA)が約 2 分の 1 程度減少しているのに対して、Pt/BDDP は 10000 サイクル後でも電位サイクル前の 70% 程度の ECA 値を有していることがわかった。以上の結果より、ナノカプセル法を用いることで BDDP 上に白金を担持させることが可能であり、高い ORR 活性を有していることや担体である BDDP の耐久性がカーボンに比べ優れていることから、PEFC カソード触媒担体として BDDP は利用可能であると考えられる。

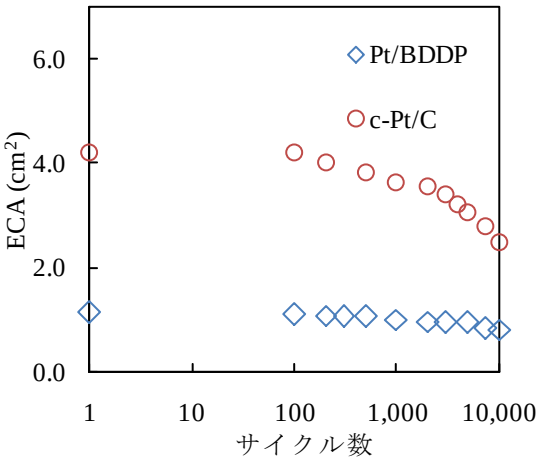


図 1 電位サイクル試験における各サイクル数に対する ECA 値の変化

(1) H.Yano et al, *Langmuir* **2007,** *23*, 6438-6445

1O34

分子修飾電極触媒における原子・分子レベルでの表面構造と電子移動速度の関係

○佐藤志野[1・2]、魚崎浩平[1・2]、村越敬[1]、池田勝佳[1・2・3]
(北海道大学[1]、物質・材料研究機構(NIMS)[2]、JST さきがけ[3])

Enhancement of electrcatalytic reaction rates by controlling metal-molecule interface structures

Shino Sato,[1,2] Kohei Uosaki,[1,2] Kei Murakoshi[1], Katsuyoshi Ikeda[1,2,3](Hokkaido Univ.[1], National Institute for Materials Science (NIMS)[2], JST-PRESTO[3])

１．目的

金属表面への分子修飾により、分子の持つ機能性を電極機能に反映させるためには、分子修飾膜および分子膜－電極界面の構造制御が重要である。例えば、コバルトポルフィリン(CoTPP)は酸素還元(ORR)触媒能を有するが、電極表面への固定法によって電極触媒としての活性は大きく変化する。そこで本研究では、CoTPP と電極間を様々な連結分子を使って固定した ORR 活性電極を構築し、その電極－分子界面構造における結合様式や分子の電気伝導度特性などの違いが、ORR 反応速度に及ぼす影響を調べた。特に、アンカーと表面金属種の組み合わせによる、電極－分子間界面構造の違いが ORR 反応速度に与える影響を調べ、電極－分子間の界面構造最適化の指針を明らかにすることを目指した。

２．実験

Au 電極表面への Pd 単原子層(Pd_{ML})の構築は、アンダーポテンシャル析出法(UPD)を用いて行った。アンカーの異なる連結分子としてイソシアニド(R-NC)分子とチオール(R-SH)分子を用い、Au 電極上では Au-S、Au-CN 結合を、Au/Pd_{ML} 電極上では Au/Pd-S、Au/Pd-CN 結合を持つ自己組織化単分子膜(SAM)を構築した。次に、ORR 触媒分子である CoTPP を SAM 上に配位結合させ、ORR 活性電極を作成した。各電極の ORR 反応速度の比較は、酸素飽和にした 0.5 M H_2SO_4 水溶液中における RDE(Rotating Disk Electrode)測定を用いて行った。

３．結果と考察

図は、電極－CoTPP 間の連結構造が、ORR 反応速度に与える影響を示している。点線の 2 種類の電流－電位曲線は、同程度の鎖長の連結分子であるアルカンチオール(C11)とπ共役系イソシアニド(TPDI)で、比較した結果である。TPDI で連結した CoTPP は、C11 の場合と比べて過電圧が小さくなった。他の実験から、Au-S と Au-CN の界面抵抗の差は小さいことが確認されており、分子鎖構造による電子伝導速度の違いが過電圧の差に寄与していると考えられる。次に、C11 にて Au-S を Au/Pd-S に変えたところ、過電圧が非常に大きくなった。一方で、TPDI では、Au-CN を Au/Pd-CN に変えると、過電圧が大幅に小さくなった。一般に、チオールは Pd よりも Au と強く結合することが知られている。反対に、イソシアニドは Pd と強く結合する。実際に、Au-CN と Au/Pd-CN の結合様式を IRRAS で観察すると、それぞれ on top と bridge 構造になっていることが確認された。よって、過電圧の違いは、電極－アンカー間の吸着力と強い相関があると考えられる。このことから、界面構造による電極－分子間の電子移動速度の違いが、電極全体の ORR 反応速度に大きく影響を与えることが明らかになった。

以上より、分子修飾による電極触媒設計において、界面構造による電子移動特性を制御することが、触媒の持つ触媒活性能を引き出すために重要であることが示された。

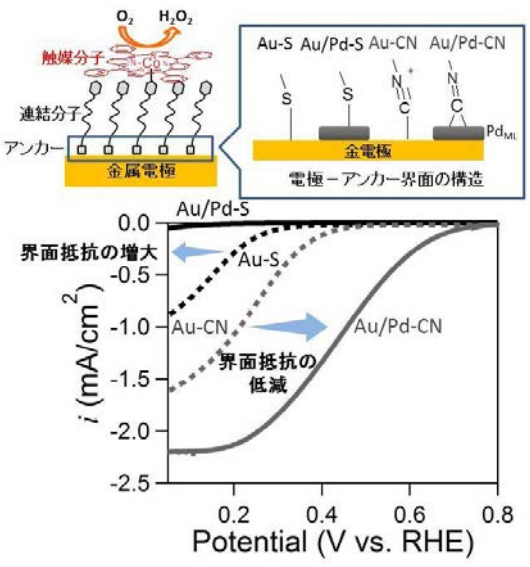


図. Au 電極上と Au/Pd_{ML} 電極上にチオール(R-SH)とイソシアニド(R-NC)をアンカーとする連結分子を用いた際の CoTPP 単層膜における ORR 電流－電位曲線. 電極回転速度は 1000 rpm.

1O35

炭素担持 Pt-Cu 粒子の構造とメタノール酸化性能

○久貝潤一郎[1]，清野智史[2]，中川　貴[2]，山本孝夫[2]（神戸高専[1]，阪大工[2]）

Structure and Methanol Oxidation Activity of Carbon-supported Pt-Cu Nanoparticles

Junichiro Kugai,[1] Satoshi Seino,[1] Takashi Nakagawa,[1] and Takao Yamamoto[2] (KCCT,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

白金と卑金属との合金化によりアルコールの電極酸化特性が向上することが見い出されている[1]. 著者らはこれまでに，金属イオンを含む水溶液に電子線を照射することで金属または合金ナノ粒子を合成し，一酸化炭素酸化やアルコールの電極酸化反応に用いてきた[2]．本研究では，Pt-Cu 触媒の最適な構造と合成条件を探ることを目的とし，炭素担持 Pt-Cu ナノ粒子触媒を異なる条件で合成し，その構造とメタノール酸化性能との関係を調べた．

２．実験

塩化白金酸(IV)と硫酸銅をそれぞれ 0.67 mM 含む水溶液に炭素(Vulcan XC-72R)を分散させ，還元助剤(各種アルコール, 0.35 M)を加えてアルゴン雰囲気下で 4.8 MeV の電子線を数秒間照射した．照射により，水が分解して還元性ラジカル種が生成し，これが金属イオンを還元する．ろ過，乾燥を行い，構造分析と触媒性能評価に用いた．また，金属イオンをメタノール－水混合溶液下で加熱還流を行う方法でも合成を行った．メタノール酸化性能の測定には 0.5 M 硫酸を電解質溶液とする三極式セルを用いた．触媒インクを塗布してナフィオンで固定したグラスカーボン電極(0.2 cm^2)を作用極，金線を対極，Ag/AgCl を参照極として，作用極の電位を 0.1 V/s で 0.06～1.23 V (vs. RHE)の範囲で 50 回繰り返し走査した後，メタノール(0.185 M)を加えて同様に 50 回走査を行い，電流を測定した．

３．結果および考察

Table 1 chemical composition and size of Pt-Cu catalysts

sample ID	Pt(wt%)	Cu(wt%)	Cu/Pt	Cu/Pt in alloy	particle size(nm)
Pt-Cu	7.4	0.37	0.15	0.26	< 1
Pt-Cu(2-Pr)	10.0	3.6	1.1	0.28	2.5 – 3.0
Pt-Cu(EG)	9.6	3.3	1.0	0.55	2.5 – 3.0
Pt(EG)	10.7	--	--	--	N/A

還元助剤を加えずに電子線照射により合成したところ，銅は仕込量の 15%程度しか担持されず，1 nm 以下の微細で酸化数の高い白金リッチな粒子が得られた．還元された金属結晶核の腐食によって結晶成長が進まなかったためと考えられる．一方, 2-プロパノール(2-Pro)やエチレングリコール(EG)を還元助剤として加えて合成した場合，表 1 に示すように組成は近いが，粒子サイズと銅の固溶の度合いが異なる Pt-Cu 触媒が得られた. EG が酸化を受けて二価のカルボニル化合物となり，これがキレート作用によって白金イオンの還元速度を抑え，また，ナノ粒子表面に配位，保護するため，白金と銅がよく混ざったサイズの小さな合金粒子が得られたと考えられる．電気化学表面積(ECSA)はそれぞれ 58 (助剤なし), 18 (2-Pro), 38 (EG) m^2/g であった. これらのメタノール水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを図 1 に示す．還元助剤なしで合成した小粒径の触媒は酸化電流値が低く，文献と一致した．EG または 2-Pro 存在下で合成した触媒の最大電流値を市販の白金触媒のそれと比較すると，白金重量あたり約 5 倍，白金表面積あたり約 1.7 倍の活性であった．Pt-Cu 合金をコアに持つことにより，粒子表面のメタノールと酸素の吸着エネルギーとそのバランスがメタノール酸化により適したものになったと考えられる[1].

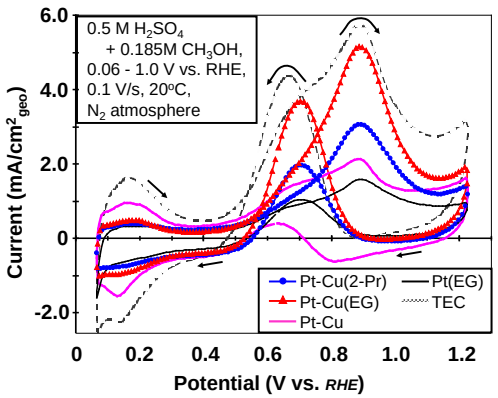


Fig. 1 Cyclic voltammogram of Pt-Cu/C electrodes

(1) J. Rossmeisl et al., *Energy Environ. Sci.* **5**, 8335 (2012).
(2) T. A. Yamamoto et al., *Appl.Catal. A:Gen.* **396**, 68 (2011).

1O36

ホウ素ドープダイヤモンド電極における電解腐食機構の考察

○柏田　健[1]，渡辺剛志[1]，栄長泰明[1,2]（慶大理工[1]，JST-CREST・ACCEL[2]）
Investigation of Electrolytic Corrosion Mechanism in Boron Doped Diamond Electrode
Takeshi Kashiwada,[1] Takeshi Watanabe,[1] and Yasuaki Einaga[1,2] (Keio Univ.[1], JST-CREST・ACCEL[2])

１．目的

ホウ素ドープダイヤモンド電極 (BDD) は電位窓が広い、充電電流が小さいなどの性質を持ち、優れた電極材料として注目を集めている。また OH ラジカルなどの強力な酸化剤を効率的に生成することから、廃水処理への応用研究も行われてきた。一般に知られているダイヤモンドは物理的・化学的に安定であるが、電極材料として用いられる BDD は特定の有機化合物の存在下における長時間の電解により腐食することが報告されており [1)]、その腐食機構の解明が必要とされている。本研究では BDD 電極により様々な有機物の電解を行い、その電解腐食機構について考察した。また廃水処理への応用展開も見据えて、腐食を抑えることのできる条件の検討も行った。

２．実験

マイクロ波プラズマ CVD 法により Si 基板上にホウ素-炭素比 1%の条件で BDD を作製した。電解実験は BDD を作用極に用いて、廃水中の有機化合物のモデル (酢酸やギ酸など) と、電解質 (過塩素酸) の混合溶液の定電流電解を行った。電解前後の BDD を SEM、ラマン分光法、グロー放電発光分光法（GD-OES）により評価した。有機化合物の分解量は COD 測定により算出した。

３．結果および考察

電解前後の SEM 像より、酢酸を電解液に用いた場合には腐食が見られたが、ギ酸では腐食が見られなかった。図 1 は酢酸の電解前、12 時間電解後における BDD 電極表面の同一箇所の SEM 像である。電解後の SEM 像から、稜や粒界において、より腐食が進行していることが分かった。また 12 時間電解後の SEM 像では、電解前に比べ四角形の(100)面が多く観測され、面方位の違いにより腐食速度が違うことが示唆された。これは(100)面と(111)面での導電性の違いに起因すると考えられる。CVD 成長時の(100)面のホウ素の取り込み量は(111)面の 1/10 程度であるという報告があることから [2)]、導電性の低い(100)面では電極反応が起こりにくいため、腐食がほとんど進行しなかったと考えられる。

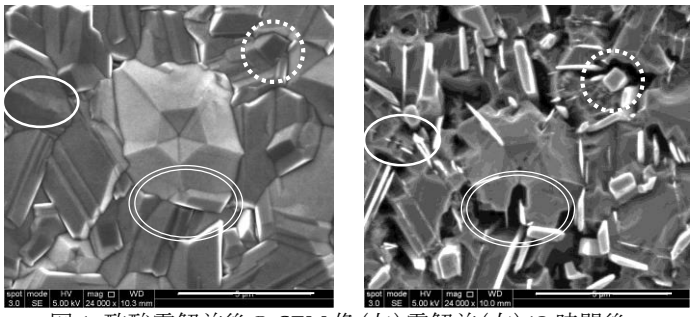


図 1 酢酸電解前後の SEM 像（左）電解前（右）12 時間後
（スケールは 5 μm）稜（実線）、粒界（二重線）、四角形の面（点線）

図 2 は酢酸の電解前後における BDD のラマンスペクトルである。電解により、ホウ素ドープ由来の 1200 cm^{-1} のピークに対するダイヤモンド構造特有の sp^3 由来の 1330 cm^{-1} のピーク強度の増加が確認された。これはホウ素の取り込み量の高い箇所から腐食し、電解後は取り込み量が低い箇所が残っているためと考えられる。GD-OES 測定からも、表面近傍のホウ素濃度の減少が確認され、ホウ素濃度の高い箇所から優先的に腐食することが反映される結果となった。

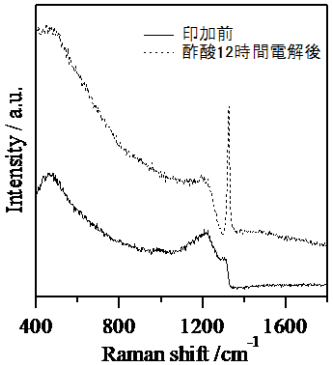


図 2 電解前後の BDD のラマンスペクトル

酢酸を電解液に用いて 0.5 Acm^{-2} で 1 時間電解を行うと図 1 のように腐食が見られたが、トータルのクーロン量を一定にして、0.02 Acm^{-2} で 25 時間電解を行った場合は腐食が見られなかった。この結果から、腐食が生じる有機化合物の存在下でも、印加電流密度を下げることで腐食を抑えることができることが分かった。

(1) M.Panizza, et al., *Electrochem Solid State Lett.* **2003**, *6*, D17.
(2) K.Ushizawa et al., *Diam. Relat. Mater.* **1998**, *7*, 1719.

0　会　場

第　2　日

2003-特2010

2O03

ダイヤモンド電極を用いた電気化学的酸素要求量 (ECOD) センサーの開発

○星野 仁紀[1]，近藤 剛史[1,2]，相川 達男[1,2]，渡辺 剛志[3]，栄長 泰明[3,4]，湯浅 真[1,2]
（東理大理工[1]，東理大総研機構[2]，慶大理工[3]，JST-CREST[4]）

Development of Electrochemical Oxygen Demand (ECOD) Sensor

Masaki Hoshino,[1] Takeshi Kondo,[1,2] Tatsuo Aikawa,[1,2] Takeshi Watanabe,[3] Yasuaki Einaga,[3,4] and Makoto Yuasa[1,2]
(Fac. of Sci. and Technol., Tokyo Univ. of Sci.,[1] RIST , Tokyo Univ. of Sci.,[2] Fac. of Sci. and Technol., Keio Univ.,[3] JST-CREST[4])

１．目的

ボロンドープダイヤモンド (BDD) 電極は、物理的・化学的に安定で電位窓が広いため、高電位での電気化学反応に適した電極材料である。この特性により他電極材料では電解が難しい有機物を電解する事が可能である。我々は、 BDD 電極を用いた完全電解の電荷量から、水溶液中の有機物濃度を評価する方法を開発した （電気化学的酸素要求量 (ECOD) 測定）[1] 。 BDD 電極を用いた ECOD 測定は、検量線を不要とする絶対定量法であり、理論値に近い値を得ることができるが、測定時間の短縮などが課題となっていた。そこで本研究では実用的な ECOD センサーを目指して測定セルの開発及び測定法の検討を行った。

２．実験

【測定セルの開発】 セル部分はガラス又は塩化ビニルチューブを用いて製作をした。作用極には BDD 電極を、対極には白金線を用いた。参照極には Ag/AgCl 電極を使用した。底面の作用極面積が小さく縦に細長い縦長型セル （図 1） と、底面の作用極面積が大きく浅い浅広型セル（図 2）を用いて測定及び比較を行った。

【測定方法】 0.1M Na_2SO_4 250 µL をセルに入れ、 2.45 V vs. Ag/AgCl で定電位電流測定を開始した。電流値が安定したら試料溶液 （フタル酸水素カリウム (KHP) 10–1000 µmol/L） 100 µL を滴下し、再び電流値が安定したら測定を終了した。図 3 のように、滴下直前の電流値と滴下後安定した電流値とを直線で結び、直線と電流－時間曲線で囲まれた面積から電荷量を求め、 ECOD 値を算出した。

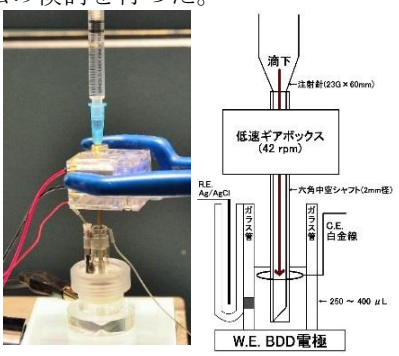


図 1 縦長型セル

３．結果および考察

既存型、縦長型及び浅広型セルの測定結果を表 1 に示した。縦長型セルでは理論値の 80–104% の範囲で電荷量が得られ、電解時間は 100 µmol/L で 1500 秒となった。長所として再現性が良好であることがあげられるが、これは撹拌滴下装置が固定されていることで同一条件での滴下がしやすいことに起因していると考えられる。一方、短所として撹拌ノイズがあることと測定時間が長いことがあげられる。これは作用極から液面まで距離があるため、物質移動に時間がかかっているためと考えられる。浅広型セルでは理論値の 96–101% の範囲で電荷量が得られ、電解時間は 100 µmol/L で 900 秒となった。測定時間が短く、高精度な測定が可能となり、これは作用極面積が大きいことと作用極から液面までの距離が短いことから物質移動に要する時間が短いためだと考えられる。既存のセル（容積 : 4 mL , 電解時間 : 1 mmol/L で 9000 秒）と比較すると、縦長型・浅広型ともに容積が 1/10 以下、測定下限濃度は 1/100 を測定可能となり、測定時間は浅広型で 1/2 以下となった。以上より、工場排水のような基準値が比較的高い場合は縦長型セルが有用であり、河川や湖のような基準値が低く、かつ外部からの振動を抑えられるようなところでは浅広型セルが有用であると考えられる。

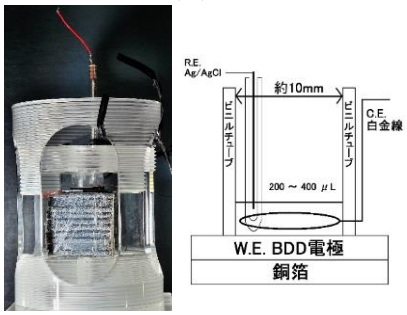


図 2 浅広型セル

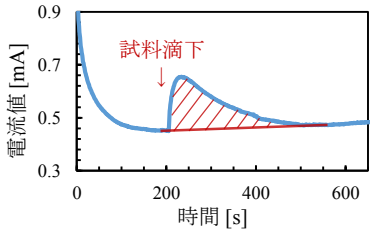


図 3 電解電荷量の算出

表 1 測定結果の比較

KHP 濃度 [µmol/L]	理論値 [mC]	既存型 測定値 [mC]	縦長型 測定値 [mC]	浅広型 測定値 [mC]	理論 ECOD [mg-O_2/L]	既存型測定 ECOD [mg-O_2/L]	縦長型測定 ECOD [mg-O_2/L]	浅広型測定 ECOD [mg-O_2/L]	既存型 測定時間 [s]	縦長型 測定時間 [s]	浅広型 測定時間 [s]
1000	279.8	236	-	279.2	232.0	195.7	-	231.5	9000	-	3600
100	28.0	-	29.2	27.9	23.2	-	24.21	23.2	-	1500	900
50	14.0	-	11.2	14.1	11.6	-	9.29	11.7	-	750	350
10	2.80	-	2.25	2.69	2.32	-	1.87	2.23	-	300	140

(1) T. Kondo, Y. Tamura, M. Hoshino, T. Watanabe, T. Aikawa, M. Yuasa, and Y. Einaga, *Anal. Chem.* 2014 ,86 (16) .

2O04

Bioelectrochemistry of Molecular Oxygen and Reactive Oxygen Species 180. Advanced Oxidation Process of Phenol

Xiao YE, Takeyoshi Okajima and Takeo Ohsaka (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

促進酸化法(Advanced Oxidation Process, AOP)はオゾン(O_3)、過酸化水素(H_2O_2)、紫外線(UV)などの物理化学的な処理法[1]を併用してヒドロキシルラジカル(•OH)などの強い酸化力を持つ活性ラジカル種を発生させ、有機物等を酸化分解する水処理法である。O_3 と H_2O_2(Peroxone)を同時に用いることによって、•OH を発生させ($O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2 + \bullet OH + O_2^-$ in basic solution)[3]、•OH が反応選択性が低く、非常に強い酸化力[2]を持つため、様々な有機物の完全分解が可能である。フェノール水溶液を処理対象とし、本研究では H_2O_2 濃度測定法、COD_{Mn}（化学的酸素要求量）及ぶ TOC（全有機炭素）測定法等を用いて、O_3 酸化処理及び AOP 処理によるフェノールの酸化分解過程及び分解反応機構を COD_{Mn} 及び TOC の経時変化から検討する。

２．実験

0.75 mM フェノールを含有する水溶液(30 ml)を用意する。O_3 単独酸化処理と比較する為に、AOP で処理する場合は、フェノール溶液中に 13.5 µl の 30% H_2O_2 溶液を加え、溶液中の H_2O_2 の濃度を約 180 ppm にする。さらに、1 M NaOH 溶液で各溶液の pH を約 12 まで調整する。25℃において、400 rpm で攪拌しながら、O_3 発生器を用いて定電流(4.0 A)で水を電解酸化して発生した O_3 (0.59 mg/min)をバブリングする。様々な時間で O_3 酸化処理及び AOP 処理を行い、各溶液の COD_{Mn}、TOC、pH、H_2O_2 残留量を測定し、それぞれの処理効果を評価する。

３．結果および考察

図 1 は O_3 酸化処理により各処理時間で処理した溶液の TOC 値と COD 値を示す。O_3 はフェノールと素早く反応し、カテコール、ヒドロキノン、マレイン酸などの中間体[4]が生成される。この場合、生成される二元酸及び無機炭素[5]により、pH 値、COD_{Mn} 値及び TOC 値が減少した。しかし O_3 による 60 分間の処理後は、TOC 値と COD_{Mn} 値がほぼ変化しない。その原因は O_3 によって分解されにくいシュウ酸など[4]が生成されるためである。

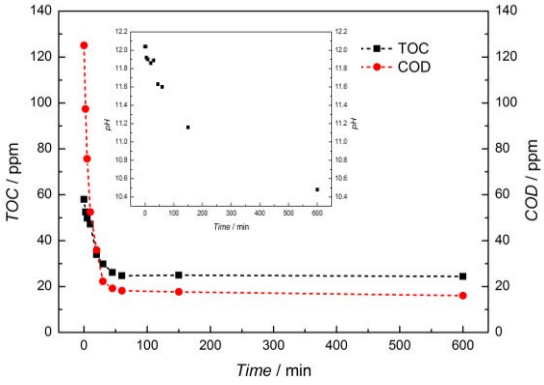


Figure 1. TOC and COD removal of each phenol solution treated by ozonation. (Inside) the pH values of each sample

一方、図 2 及び図 3 から、H_2O_2 の添加により、•OH が生成し、初期の段階(0 ~ 20 min)ではフェノールの酸化分解が促進されると考える。しかし、H_2O_2 が消耗され、促進効果が衰える。20 分間処理すると、H_2O_2 が完全に分解されるため、O_3 酸化処理と比べ TOC 及び COD_{Mn} の除去速度がほぼ同じになる。しかし、もし再び H_2O_2 を添加すると、O_3 によって分解されにくい化合物を分解でき、フェノールを二酸化炭素や水まで完全に分解できると考えられる。

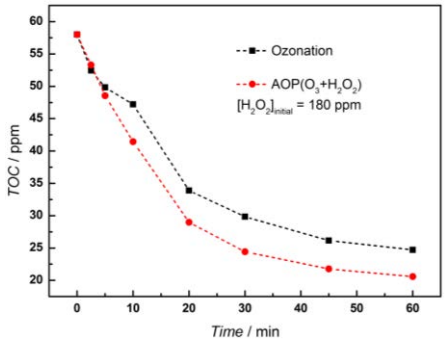


Figure 2. Comparison of ozonation and AOP by TOC estimation

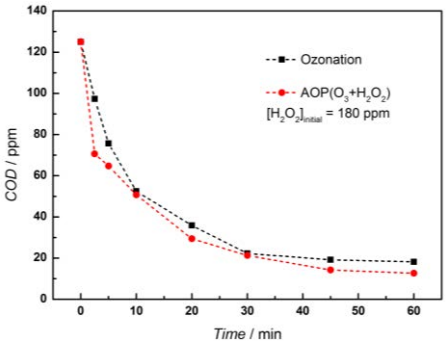


Figure 3. Comparison of ozonation and AOP by COD estimation

(1) P. R. Gogate, A. B. Pandit, *Advances in Environmental Research*, **8**, 553-597(2004).
(2) N. Kishimoto, Y. Morita, H. Tsuno, T. Oomura, H. Mizutani, *Water Research*, **39**, 4661-4672(2005).
(3) J. Staehelln, J. Holgne, *Environmental Science & Technology*, **16**, 676-681(1982).
(4) M. K. Ramseier, U. V. Gunten, *Environmental Science & Technology*, **31**, 201-215(2009).
(5) H.R. Eisnhauer, *Water Pollution Control Federation*, **40**, 1887-1899(1968).

2O05

異種金属表面での自発的な電流生成を利用した過酸化水素の簡易計測

○大貫　等[1]，向山　茂樹[1]，男庭　崇孔[1]，遠藤　英明[1]，津谷　大樹[2]，池上　敬一[3]，和泉　充[1]
（東京海洋大[1]，物質・材料研究機構[2]，産総研[3]）

Development of Self-Powered Hydrogen Peroxide Sensor with Pt-Au Interdigitated Microarray Electrodes

Hitoshi Ohnuki,[1] Shigeki Mukoyama,[1] Takamichi Oniwa,[1] Hideaki Endo,[1] Daijyu Tsuya,[2] Keiichi Ikegami,[3] Mitsuru Izumi[1] (Tokyo Univ. of Marine Sci. and Tech.,[1] NIMS,[2] AIST[2])

１．目的

H_2O_2 が H_2O と $1/2O_2$ に分解される際，1 mol O_2 当たり 206 kJ のエネルギーが放出される．我々は，このエネルギーの一部を電流生成に利用することで，外部電源を必要としない簡易な過酸化水素センサや酵素型バイオセンサの開発が可能なのではないかと考え，研究を進めている．

同じく H_2O_2 分解反応時のエネルギーを利用した例として，H_2O_2 溶液中で自発的に動き回る二種金属ナノロッドの研究がある[1]．これは分解反応時に溶液側で引き起こされる H^+の流れを推進力として利用するものであるが，本研究ではその対となる現象，すなわち金属側で引き起こされる電子の流れに注目し，これを検知することで外部電源が不要なセンサの開発を行う．

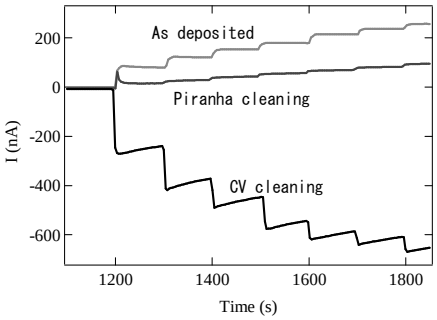


Fig. 1 Amperometric responses to H_2O_2 injections for the samples with different cleaning process.

これまでの研究において，Pt と Au を組み合わせた微細櫛形電極を用いると，Pt-Au 電極間に H_2O_2 濃度に応じた電流が発生し，これを H_2O_2 センサとして使用できることを見出した．しかし本試料での電流の流れる方向は，二種金属ナノロッドでの電流方向の逆となっている．原因として，表面洗浄に用いる硫酸中での交流電圧印加 (CV 洗浄) の影響が考えられる．そこで今回，CV 洗浄が引き起こし得る不純物原子吸着および電子状態の変化の有無を XPS / UPS 測定で調べ，発生電流方向との関連を検討した．

２．実験

スパッタ成膜法とリソグラフィー加工技術を用い，幅 10 μm の帯状の Pt 電極と Au 電極が交互に並んだ櫛型電極を作製した．CV 洗浄は 0.5 M 硫酸溶液中に試料を浸漬し，印加電位 -0.2 ～ +1.5 V (vs. Ag/AgCl)，速度 100 mV/s の 100 回走査で行った．H_2O_2 に対する応答特性を，成膜直後，Piranha 洗浄後，CV 洗浄後，の各試料において測定した．ここでは MES 緩衝溶液中(pH 7)に浸漬された試料に H_2O_2 を含む溶液を連続的に滴下しながら(10 mM/回)，Pt-Au 電極間を流れる電流を経時的に測定した．XPS/UPS は，表面に Al kα / He I の励起光を照射し，放出される光電子のエネルギースペクトルを CV 洗浄前後の試料で測定した．

３．結果および考察

図 1 に示すように，H_2O_2 に対する電流応答特性は表面洗浄法により大きく変化することが分かった．特に CV 洗浄法は，電流方向の反転とその絶対値の大幅な増大を引き起こす．この洗浄では，硫酸中で交流電圧を印加するため，Pt 又は Au の溶出による不純物の混入や硫黄化物の生成の可能性がある．しかし，XPS 測定では表面構成原子に大きな変化は見出せなかった．一方 UPS 測定では，CV 洗浄後の Pt 表面の仕事関数の大幅な減少とフェルミレベル付近の状態密度の増大が見出された．これより CV 洗浄は Pt 表面における電子放出のエネルギー障壁を引き下げ，ここでの還元反応を容易にし，その結果，電気化学反応の交換が行われて電流が反転するのではないかと推定される（図 2）．

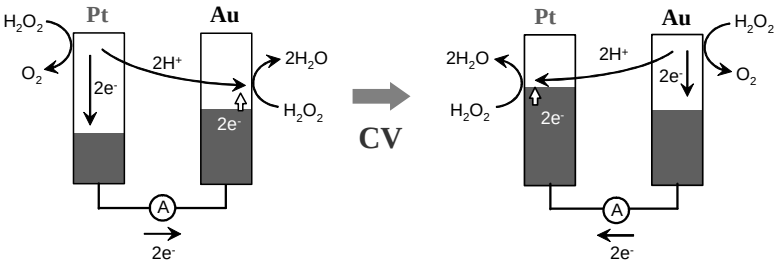


Fig.2 The proposed electrochemical reaction exchange induced by CV.

(1) W. F. Paxton et al., J. Am. Chem. Soc. 128, 14881-14888 (2006).

2O06

酸素および活性酸素種の生物電気化学 181.
電解法による含窒素官能基導入炭素電極の ORR 触媒能

○荻原　孝徳，呉　佳佳，岡島　武義，大坂　武男（東工大総理工）

Bioelectrochemistry of Molecular Oxygen and Reactive Oxygen Species. 181.
Electrolytic Fabrication of Nitrogen Containing Functional Groups-Introduced Carbon Electrodes and Their Electrocatalytic Activity for ORR

Takanori Ogiwara, Wu Jiajia, Takeyoshi Okajima and Takeo Ohsaka (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

固体高分子形燃料電池の普及にあたり、触媒に高価で資源量の乏しい白金を用いていることが問題となっている。そこで、本研究では、白金と同等以上の酸素還元反応(ORR)触媒活性を持つ炭素系白金代替触媒の作製を最終目標とし、まず含窒素官能基導入炭素触媒において、どの化学状態の窒素が ORR 活性に影響を及ぼすかを解明することにした。近年内山らによって見出されたカルバミン酸アンモニウム水溶液中での電解酸化による炭素電極上への窒素官能基導入法を用い[1]、グラッシーカーボン(GC)電極表面上に様々な化学状態の窒素を導入し、さらに導入した窒素原子の再配列を期待して電極の熱処理を行った。次に、さらなる ORR 活性の向上を期待して、窒素を導入した炭素電極触媒に、被覆法、浸漬法及び電析法の 3 種類の方法により鉄を導入し、ORR 活性における鉄の効果を考察した。

２．実験

0.1 M カルバミン酸アンモニウム溶液中で GC 電極に+1.0 V vs. Ag | AgCl | KCl sat.を印加して 1 時間の電解酸化を行った(AmGC)。被覆法による鉄の導入では 1 mM あるいは 10 mM $Fe(NO_3)_3$ 溶液を AmGC 電極上にキャストした後に、管状電気炉内で、Ar 雰囲気下で 400 ℃, 1 時間の熱処理を行った(**AmGC400-1Fe** あるいは **AmGC400-10Fe**)。**AmGC400-1Fe** あるいは **AmGC400-10Fe** を 0.5 M 硫酸中で 2 時間の酸処理を行った(**AmGC400-1Fe-AT** あるいは **AmGC400-10Fe-AT)**。電気化学測定には 3 電極系セルを用い(作用極 ： 電解修飾 GC 電極、対極 ： 白金線、参照極 ：Ag | AgCl | KCl sat.)、0.1 M H_2SO_4 または KOH 溶液(O_2 飽和)中で回転リングディスク電極ボルタンメトリー(RRDEV)等の電気化学測定法により ORR 活性を評価した。

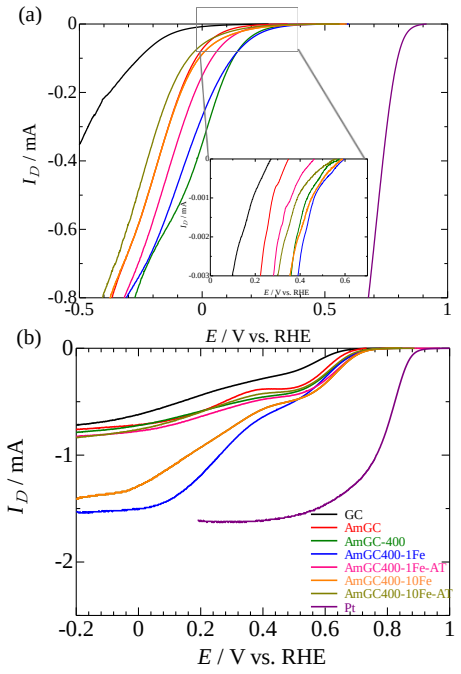


Fig. 1　Disk current obtained from RRDEV measurements of GC, AmGC, modified GC and Pt electrodes in O_2-saturated (a) 0.1 M H_2SO_4 and (b) 0.1 M KOH solutions. Rotation speed : 1600 rpm,　Sweep rate : 5 mV s^{-1}, and Ring potential : +1.4 V vs. RHE.

３．結果および考察

0.1 M H_2SO_4 及び KOH 溶液中での RRDEV 測定の結果を Fig. 1 に示した。0.1 M H_2SO_4 中では AmGC400-1Fe, AmGC400-10Fe 及び浸漬法により作製した触媒の立ち上がり電位が、鉄を導入していない触媒(AmGC-400)のそれに比べて向上した。しかし、酸処理を行うと ORR 活性は低下した。このことから、鉄が寄与している活性サイト、たとえば、鉄と窒素の錯体(N_4 錯体)などが ORR 活性サイトの一つになっていると考えられる。AmGC400-10Fe よりも AmGC400-1Fe の方が高活性であったのは、AmGC400-10Fe の場合、電極上に鉄が堆積してしまい、それらの鉄が ORR を妨害していると考えられる。一方、0.1 M KOH 中では AmGC400-1Fe, AmGC400-10Fe 及び浸漬法により作製した触媒の酸素還元電流値が白金の値とほぼ等しい値になった。さらに、AmGC400-1Fe については、0 V vs. RHE 付近で 4 電子還元反応に達した。以上のことから、被覆法や浸漬法といった簡便な方法を用いて鉄を導入することで、より高い ORR 活性をもつ触媒の作製に成功した。今後、多孔質で高表面積な炭素材料を電極に用いて、被覆法や浸漬法により鉄を導入した後に熱処理を行えば、さらに高 ORR 活性をもつ触媒を作製できると考えている。

参考文献 ：[1] S.Uchiyama, *et al. J. Electrochem. Soc.*, **154**, F31(2007).

2O07

含窒素カーボンフェルトを検知電極に用いる過酸化水素のバッチインジェクションクーロメトリー

○松浦宏昭，赤部周平，嶋田直人，内山俊一（埼玉工大工）

Batch Injection Coulometry of Hydrogen Peroxide Using Nitrogen-Containing Carbon Felt Electrodes

Hiroaki Matsuura, Syuhei Akabe, Naoto Shimada, and Shunichi Uchiyama (Saitama Institute of Technology)

１．目的

バッチインジェクションクーロメトリーは、多孔性のカーボンフェルト電極の表面に微少な試料液滴をバッチ法にて滴下し、測定対象物質を全量電解させることで得られた電気量から濃度を求める絶対定量法である。一方でこれまでの過酸化水素測定用のバッチインジェクションクーロメトリーでは、電解液中にヨウ化カリウムなどのメディエーターやペルオキシダーゼといった酵素を溶解させる必要があった。本研究では、カーボンフェルトを電解処理して作製した含窒素カーボンフェルトを検知電極に適用することで、メディエーターや触媒を一切必要としない過酸化水素のバッチインジェクションクーロメトリーを開発したので報告する。

２．実験

直径 2 cm の工業用カーボンフェルトをエタノールと純水の混合溶液（体積比で 1：1）を用いて調製した 0.1 M カルバミン酸アンモニウム溶液中に浸し、＋1.1 V（vs. Ag/AgCl）の電位を 1 時間印加して電解酸化した。その後、1 M 硫酸溶液中で－1.0 V (vs. Ag/AgCl)の電位を 20 時間印加しながら電解還元を行うことで、含窒素カーボンフェルト電極を作製した。得られた含窒素カーボンフェルト電極を作用極に、未処理のカーボンフェルト電極を対極として使用し、両極をイオン交換膜で分離したクーロメトリックセルを作製した。作用極側は 0.1 M のリン酸緩衝液（pH 7.0）で、対極側は飽和濃度のフェリシアン化カリウム水溶液でそれぞれ満たした。所定の電位を作用電極に印加しながら作用電極側にバッチ方式でサンプルを滴下してその時の電流応答を記録した。

３．結果および考察

グラッシーカーボン電極を電解改質して作製した含窒素グラッシーカーボン電極を用いて、1 mM 過酸化水素を含む 0.1 M リン酸緩衝溶液中（pH 7.0）でサイクリックボルタモグラムを測定した結果、過酸化水素の酸化／還元に由来する触媒波を観察することができた。一方で、過酸化水素の触媒還元波が観察される電位では、酸素の還元波も同時に観察されることが分かった。そこで、測定時に溶存酸素の影響を受けない電解酸化側で過酸化水素のバッチインジェクションクーロメトリーを検討することにした。作用電極（上述方法で作製した含窒素カーボンフェルト）に＋0.8 V の電位を印加しながら、5.6 mM の過酸化水素を含む溶液を 20 μL ずつ連続滴下した際に得られた電流－時間曲線を図 1 に示す。試料溶液を滴下後、過酸化水素の触媒電流が確認された。ピーク電流値は、測定毎に多少のバラツキがあるものの、電流値の測定と同時に記録した電気量を基にして相対標準偏差を算出したところ、4.9%（n=10）と比較的良好な結果を得ることができた。また、10 回測定で得られた電気量の平均値（21.3 mC）は、電極反応が 2 電子反応であるときに得られる理論値（21.6 mC）とほぼ一致していることから、過酸化水素の電解酸化は 2 電子反応で進行していることも明らかとなり、滴下した過酸化水素が全量電解できていることを立証することができた。次に過酸化水素の濃度を変化させながら同様な測定を行った結果、過酸化水素濃度と測定された電気量との間には良好な相関関係が確認された。また、検出限界は 5.4 μM であった。以上の結果から、含窒素カーボンフェルト電極をバッチインジェクションクーロメトリーの検知電極に使用することで、メディエーターや酵素を必要としない過酸化水素の絶対定量法を開発することができた。

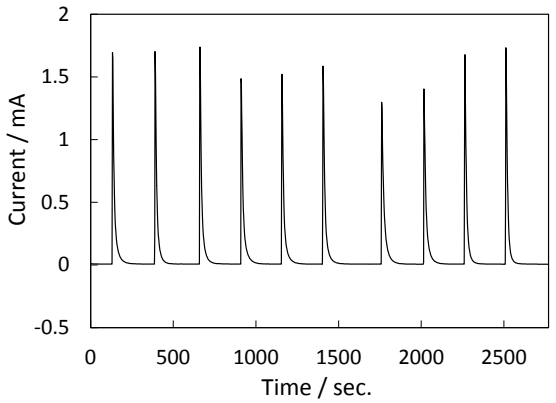


Fig.1. Current vs. time curve obtained for the successive addition of hydrogen peroxide.

2O08

Redox Behavior of Dopamine and Its Analogue in Aqueous Media

Iryane Ismail, Takeyoshi Okajima, and Takeo Ohsaka (Tokyo Institute of Technology)

1. Introduction

Dopamine (DA) has been well known for its unique redox behavior where it involves series of electrochemical and chemical reactions including the intramolecular cyclization or intracyclization[1,2]. This intracyclization reaction is the precondition to the polymerization of DA leading to the production of polydopamine which has been applied in energy, biomedical science, water treatment and sensor[3].

In this study, the analogue of DA, 5-methyl dopamine (5-MDA), has a methyl group which can prevent the intracyclization reaction and polymerization process from occurring. Thus, the effects of molecular structure difference on their electrochemical behaviour were investigated.

2. Experiment

Cyclic voltammetric measurements of dissolved DA (or 5-MDA) at edge plane pyrolytic graphite (EPPG) electrodes (diameter: 3 mm) were carried out in 0.1M 4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid (HEPES) buffer solution (pH 7.5) containing 2 mM DA (or 5-MDA) at various potential scan rates.

3. Results and Discussion

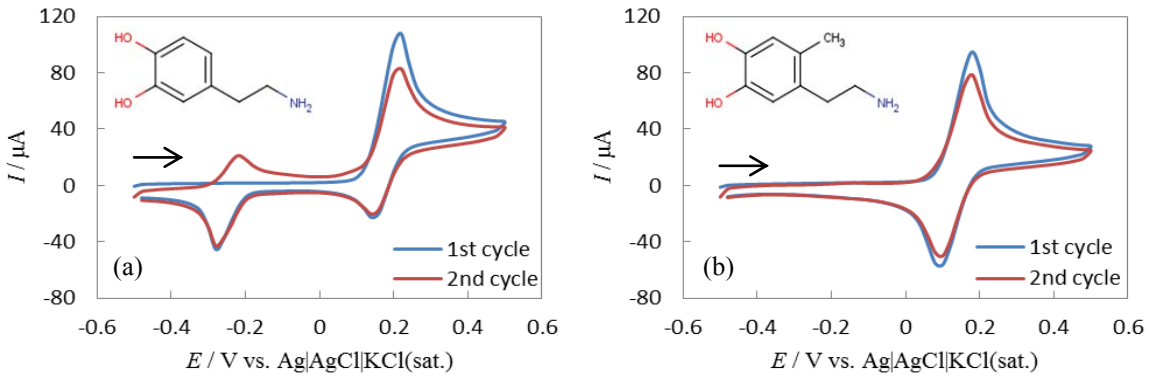


Fig. 1. Comparison between cyclic voltammograms (CVs) obtained at EPPG electrodes in Ar sat. 0.1M HEPES solution (pH 7.5) containing (a) DA and (b) 5-MDA. Scan rate: 100 mVs^{-1}.

The peak separation, ΔE_p of DA and 5-MDA were approximately 64 and 89 mV, respectively, and DA has higher formal potential, $E^{\circ\prime}$ (0.18 V) compared to that of 5-MDA (0.14 V). The difference in ΔE_p indicates that the electron transfer between electrode surface and dissolved species was much more facile in DA compared to that in 5-MDA. This phenomenon would be due to the addition of methyl group to the benzene ring in 5-MDA molecule, which prevents the intracyclization reaction from occurring since there is no second redox peak observed at about -0.2 V in CV of 5-MDA .

References

(1) M. D. Hawley, S. V. Tatawawadi, S. S. Piekarski, and R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 447 (1967).
(2) H. Zhao, Y. Zhang, and Z. Yuan, *Anal. Chim. Acta* **441**, 117 (2001).
(3) Y. Liu, K. Ai, and L. Lu, *Chem. Rev.* **114**, 5057 (2014).

2O09

金ナノ粒子担持酸化チタンを用いたグルタチオンセンサーの開発

○寺島千晶[1]，倉賀野朝子[1]，A. Devadoss[1]，P. Sudhagar[1]，中田一弥[1]，近藤剛史[1]，湯浅 真[1]，藤嶋 昭[1]
（東理大光触媒セ[1]）

Development of glutathione sensor using of gold modified TiO_2 photoelectrode

Chiaki Terashima,[1] Asako Kuragano,[1] Anitha Devadoss,[1] P. Sudhagar,[1] Kazuya Nakata,[1] Takeshi Kondo,[1] Makoto Yuasa,[1] and Akira Fujishima[1] (Tokyo Univ. Sci.[1])

１．目的

光電気化学は光と電気をエネルギー源とすることから，ノイズを低減した高感度かつ高選択的な検出を可能とし，センシング手法として大変注目が集まっている[1]．酸化チタンは光励起で生成した深い価電子帯の正孔により強い酸化力をもち，化学的に安定で工業的にも安価な材料であることから，光触媒の代表的な材料である．ナノチューブやナノファイバーのような一次元ナノ構造体にすると，マイクロメートルスケールで軸長に沿った速い電荷移動が達成し，それと同時に，直径方向ではナノレベルであるため効率的な電荷分離が行える．本研究では，エレクトロスピニング法で光電極を作製する過程において，酸化チタン前駆体と高分子溶液の混合溶液に塩化金酸を添加して，金ナノ粒子が担持した酸化チタンナノ構造体を作製し，グルタチオンの検出応答を調べた．グルタチオンはトリペプチドチオールで生体内に存在し，その濃度レベルを知ることは，がんや老化などの酸化ストレスマーカーとして病気の診断に役立つと期待されている．生体内の他の酸化還元物質であるアスコルビン酸やグルコースに対する応答と共に，グルタチオンへの感度及び選択性について光電気化学的手法で検討した．

２．実験

光電極はエレクトロスピニング法で FTO 基板上に作製した．基板前処理はジイソプロポキシビス (エチルアセトアセテート) チタンと 1-ブタノールの混合溶液をスピンコートし, 450 °C で 2 時間焼成により行った．前駆体溶液は，塩化金酸，エタノール，ポリビニルピロリドン，酢酸を撹拌し，チタンテトライソプロポキシドを加えて調整した．この溶液を前処理した基板にエレクトロスピンし，500 °C で 2 時間焼成することによって高分子の除去と結晶化を行った．光電気化学測定は，光源に放射照度を 1 SUN に調整したソーラーシミュレーターを用い，リン酸緩衝液 (pH 7.3) で参照極を Ag/AgCl，対極を Pt メッシュとした三極式の一室型セルにより，サイクリックボルタンメトリー (CV) 及びクロノアンペロメトリー (CA) で行った．

３．結果および考察

エレクトロスピニング後に焼成を行った電極は，X 線回折よりアナターゼ型の酸化チタンであること，また，X 線光電子分光測定より金がおよそ 7.6 wt%含まれていることがわかった．また，拡散反射スペクトルから金のプラズモン共鳴ピークが波長 500 nm から 700 nm の領域に観察され，金ナノ粒子の存在を示唆していた．この電極 (Au-TiO_2) と金を添加せず同様に作製した酸化チタン電極 (TiO_2) による CV の結果，光照射によって酸化電流が約–0.4 V から立ち上がるのを確認した．そこで設定電位を–0.33 V に設定した CA 測定を行った．撹拌しながらアスコルビン酸，グルコース，グルタチオンを順次，添加して応答を調べた．図 1 が示すように，TiO_2 電極ではアスコルビン酸がわずかに応答するのに対し, Au-TiO_2 電極はグルタチオンのみ大きく反応した．これはグルタチオンのチオール基と金の強い相互作用によって反応が促進したためと考えている．光励起により生じた光電流を利用することでバイアス電圧を低く抑えることができ，金ナノ粒子との相互作用も寄与したため，グルタチオを選択的に反応させることができたことで，高感度・高選択的なグルタチオンセンサーの構築が期待できる．

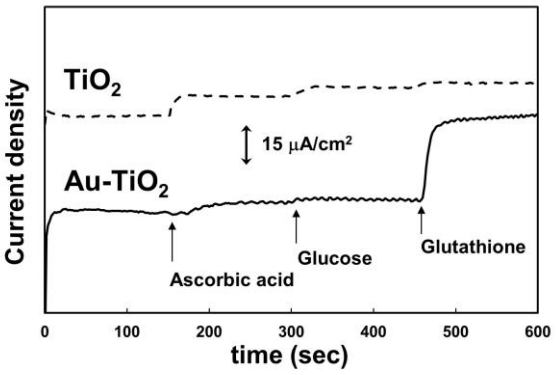


Fig. 1. Chronoamperometry of AA, Glu and GSH at TiO_2 and Au-TiO_2 photoelectrodes.

(1) A. Devadoss, et. al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 4864 (2014).

特 2O10

Electrochemical NanoBiosensors for Early Disease Detection

Rashida Akter, Bongjin Jeong, Md. Aminur Rahman
Graduate School of Analytical Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon, South Korea

1. Introduction

Early disease detection is crucial for patient survival for many diseases such as cancer, cardiovascular disease, Alzheimer's and Parkinsons diseases. The development of highly sensitive disease biomarker detection based on antigen -antibody binding plays a key role in the early detection and prognostic treatment of some deadly diseases. For example, cancer can be detected at an early stage by detecting a cancer biomarker. Generally, cancer biomarkers are detected using conventional immunoassays. However, conventional immunoassays are complicated, time-consuming, tedious, expensive, labor-intensive, and not suitable for point-of-care applications. As an alternative to the conventional immunoassay methods, we have recently developed some electrochemical [1-8] and quartz crystal microbalance [9, 10] immunosensors for the detection of highly sensitive cancer biomarkers. In particular, electrochemical immunosensors have shown a great promise because of simple instrumentation, high sensitivity, fast response time, miniaturization, low cost, and point-of-care applications. In the present talk, I will summarize some of our recent works on the development of electrochemical immunosensors for cancer biomarkers detection using nanoparticles-supported various chemical, biochemical, and electrochemical events as new sensitivity enhancing strategies. The fabrication, characterization, and the analytical application of these immunosensors will be presented and discussed.

2. Experiment

Electrochemical work stations (potentiostat/galvanostat, CH Instruments Inc. USA), scanning electron microscope (Model JSM-7000F JEOL, Japan), Transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscopic (SEM) images were obtained using field-emission transmission electron microscope (JEM-2100F, JEOL). FT-IR spectroscopy was performed using a Bio-Rad FT-IR spectrometer (Model FTS-175C) equipped with a MCT detector. Impedance spectra were recorded with a CHI 660D electrochemical workstation (CH Instruments Inc. USA). Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) experiments were performed with a model 430B time-resolved electrochemical quartz crystal microbalance utilizing an 8 MHz AT-cut quartz crystal (area, 0.205 cm^2).

3. Results and Discussion

We have developed various types of immunosensors for cancer biomarker detection such as prostate specific antigen (PSA), carcinoembryonic antigen (CEA), inteluikin-6 (IL-6), etc. and also for human immunoglobulin G (IgG) protein using nanomaterials as label or immunosensoung platform and nanocarriers for label. For the enhancement of the sensitivity, various amplification strategies such as biocatalytic precipitation, bienzymatic catalysis, and electrocatalytic reduction have been used. Electrochemical or quartz crystal microbalance techniques have been performed for monitoring the responses. For the PSA detection using carbon nanotubes/gold nanoparticles as antibody immobilizing platform and enzyme deposited carbon nanotube as label, the electrochemical immunosensor has a wide linear range (10 pg/mL~50 ng/mL) and low detection limit (about 4.4 pg/mL). Similarly, the electrochemical CEA and QCM IL-6 immunosensors have wide linear ranges and low detection limits. Additionally, the developed immunosensors are very selective of the respective proteins and have excellent stabilities and long-term reusability. The developed immunosensors have been successfully tested in human serum samples for detecting the above proteins in complex biological media. The results show that the developed immunosensors would be promising tools for cancer biomarker detection at point-of-care sites.

References

(1) H. B. Noh, M. A. Rahman, J. E. Yang, Y. B. Shim, *Biosens. Bioelectron*. **26**, 4429 (2011).
(2) M. A. Rahman, . Kothalam, E. S. Choe, M. S. Won, Y. B. Shim, *Anal. Chem*. **84**, 6654 (2012).
(3) R. Akter, M. A. Rahman, C. K. Rhee, *Anal. Chem*. **84**, 6407 (2012).
(4) B. Jeong, R. Akter, O. H. Han, C. K. Rhee, M. A. Rahman, *Anal. Chem*. **85**, 1784 (2013).
(5) R. Akter, C. K. Rhee, M. A. Rahman, *Biosens. Bioelectron*. **50**, 118 (2013).
(6) B. Jeong, R. Akter, O. H. Han, C. K. Rhee, M. A. Rahman, *Bull. Korean Chem. Soc*. **34**, 721 (2013).
(7) R. Akter, C. K. Rhee, M. A. Rahman, *Biosens. Bioelectron*. **54**, 351 (2014).
(8) A. F. M. Sanaullah, B. Jeong, R. Akter, O. H. Han, M. A. Rahman, *Bull. Korean Chem. Soc*. **35**, 2193 (2014).
(9) R. Akter, C. K. Rhee, M. A. Rahman, *Biosens. Bioelectron*. **54**, 351 (2014).
(10) R. Akter, B. Jeong, M. A. Rahman, *Analyst* in press (2015).

0　会　場

第　3　日

3002-3012

3O02

局所化学修飾した単層カーボンナノチューブの in-situ フォトルミネッセンス分光電気化学測定

○白石智也[1]，秋月直人[2]，宮内雄平[2]，松田一成[2]，中嶋直敏[1]（九大院工[1]，京大院工[2]）

In-situ Photoluminescence Spectroelectrochemistry of Chemical Doped Single-Walled Carbon Nanotubes
Tomonari Shiraishi[1], Naoto Akizuki[1], Yuhei Miyauchi[2], Kazunari Matsuda[2] and Naotoshi Nakashima[1]
([1]Depertment of Applied Chemistry., Kyushu University, [2]Institue of Advanced Energy., Kyoto University)

１．緒言

単層カーボンナノチューブ（SWNT）は、1 枚のグラフェンシートを丸めた円筒状の構造体である。半導体性 SWNT はその電子構造から光吸収と Photoluminescence（PL）が観察される。近年 SWNT に対して局所的に酸素やアリルジアゾニウムをドーピングすることで、蛍光量子収率が 18 倍向上することが報告された[1,2]。この酸素ドープ SWNT（O-doped SWNT）やアリルジアゾニウムドープ SWNT（D-doped SWNT）は量子収率を大きく向上させるブレイクスルーとなり、今後さらなる応用が期待できる。本研究はそれらのレドックス電子準位に関する基礎的な研究に焦点をあてる。我々は、PL 分光電気化学測定手法により、SWNT の酸化還元電位を決定することに成功している[3]。本研究では、本手法により局所化学修飾後に(n,m)SWNT の電子準位がどのように変化するかを調べた。

２．実験

界面活性剤である Sodium dodecyl benzene sulfonate（SDBS）重水溶液（0.2 wt%）で SWNT を分散させた。O-doped SWNT は、この分散溶液にオゾンを吹き込んで調製したオゾン処理溶液を加え、光照射することにより作製した。また D-doped SWNT はアリルジアゾニウム塩をごく少量溶解させた重水溶液を加え、10 日間静置することで作製した。得られた SWNT 分散溶液を ITO 電極上にフィルム化した。これらの SWNT フィルム修飾 ITO 電極を作用極、Pt 線を対極、Ag/AgCl を参照極、NaCl と Na_2HPO_4 を支持電解質として電気化学セルを組み上げた。セルをポテンシオスタットに接続し、電位を制御しながら SWNT フィルムの PL 測定を行った。

３．結果および考察

O-doped SWNT の励起波長 570 nm における PL スペクトルの電極電位依存性を Fig 1(a)に示す。電位をプラス側に振ることで SWNT の酸化に伴う PL のクエンチが起こっていることがわかる。PL 強度の変化を電位に対して、Nernst 式によりフィッティングを行うと Fig 1 (b)の結果が得られ、これより酸化電位を決定することができた。還元側でも同様の測定・解析を行い、還元電位を決定した。これらの測定により O-doped SWNT の酸素未ドープサイト(6,5)における酸化電位：0.582 V、還元電位：-0.443 V vs. Ag/AgCl、酸素ドープサイト(6,5)*における酸化電位：0.549 V、還元電位：-0.427 V vs. Ag/AgCl という O-doped SWNT の酸化還元電位を実験的に初めて決定できた。O-doped SWNT では酸化と還元の電位が絶対値のより小さい方にシフトしていることがわかった。詳細は講演にて述べる。

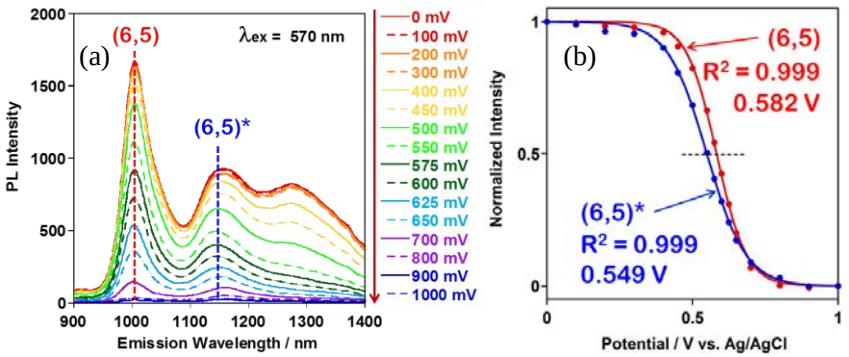


Fig 1. (a) PL spectra of O-doped SWNT applied electrode potential. Potential were applied from 0 to 1000 mV vs Ag/AgCl. Excitation wavelength was 570 nm. (b) Normalized PL intensities of O-doped SWNT with oxdation processes. Lines are fitting curve led from Nernst equation.

[1] Y. Miyauchi *et al*, *Nat. Photonics*, **7**, 715 (2013). [2] Y. Piao *et al. Nat. Chem*, **5**, 840 (2013). [3] N. Nakashima *et al*. *Angew. Chem. Int. Ed*, **48**, 7655 (2009); N.Nakashima *et al*. *Sci. Rep*, **3**, art no. 2959 (2013).

3O03

Li Electrodeposition on Glassy Carbon Electrode

Yun Wu, Takeyoshi Okajima, Takeo Ohsaka

Department of Electronic Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering,

Tokyo Institute of Technology, 4259-G1-5 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8502, Japan

E-mail: ohsaka@echem.titech.ac.jp

1. Introduction

Glassy carbon is a graphite-like material with disordered, largely graphitic carbons. It shows great stability against graphitization to high temperatures[1]. Compared with graphite, it owns a relatively low density due to its graphite-like ribbons containing micro-pores[2]. It is widely applied in electrode material because of its rigidity, chemical stability and excellent electric conductivity. Skowronski et al. argued that the ingress of lithium ions into glassy carbon does not proceed by the means of intercalation mechanism due to lack of a long-range stacks of graphene layers[3]. However, it is proposed that lithium intercalates into graphite and other carbons including soft and hard carbons; graphite intercalation compounds of the first, second, third and fourth stages are respectively brass-yellow, steel-blue, dark-blue and black[4]. Halpin and his coworker experimentally confirmed that potassium could intercalate into glassy carbon electrode[5]. To the best of our knowledge, little work has been carried out on lithium intercalation into glassy carbon through electrochemical method. High-resolution electron micrograph of glassy carbon indicates that the network consists of long and narrow stacked graphite-like ribbons randomly oriented[2]. The ribbon can be considered as graphite layer. So lithium could intercalate into ribbons of glassy carbon likewise. In this work this viewpoint was confirmed experimentally.

2. Experiment

GC electrode was pretreated by the means of polishment and electrochemical cleaning. The electrodeposition of lithium was performed in a three-electrode electrochemical cell system at 25 ℃. A glassy carbon plate and a silver wire were used as counter and quasi-reference electrodes, respectively. To prevent the contamination from water and oxygen, the electrodeposition was conducted in an Ar gas-flowed glove box. A weight of 0.11 g of $LiClO_4$ was dissolved in the propylene carbonate (PC) solvent (the concentration of $LiClO_4$ is 0.1 M). A constant current density of -0.5 mA cm^{-2} was applied. After the intended charge for lithium deposition was passed, the electrolysis was stopped and the electrode was washed with water. The obtained electrode was denoted as GC-Li.

3. Results and Discussion

The CV response of the GC-Li electrode decreased with the number of potential scan (Fig. 1). Surprisingly, the current increasing from 1st to 500th cycle exhibited positive cathodic and anodic current. The positive cathodic and anodic current obtained at the GC-Li electrode is attributed to the oxidation of lithium existing inside the substrate. The magnitude of the positive current depends on the amount of the lithium deposited. With CV scan conducted, the amount of lithium gets less and less. It took about 17 h to measure 2000 CVs at scan rate of 0.1 V s^{-1} between -0.2 and 1.0 V. The current decreased gradually with time going. Lithium metal reacts with water fiercely when GC-Li electrode was washed with water. After washing, there is little lithium on the outmost surface of the electrode. Herein, it could be concluded that lithium metal enters (intercalates into) the substrate of GC electrode after its electrodeposition.

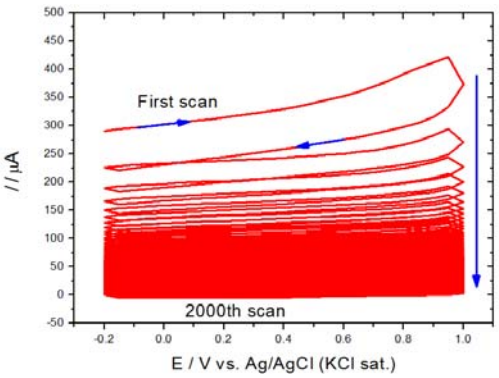


Figure 1 CV curves of GC-Li electrode in 0.5 M Ar-saturated H_2SO_4 solution at a scan rate of 0.1 V s^{-1}.

References

(1) B. O'Malley, I. Snook, D. McCulloch, Reverse Monte Carlo analysis of the structure of glassy carbon using electron-microscopy data, *Physical Review B*, 1998, *57*, 14148.
(2) G.M. Jenkins, K. Kawamura, Structure of glassy carbon, *Nature*, 1971, *231*: 175-176.
(3) J. M. Skowronski, K. Knofczynski, New Anode Material for Lithium-ion Cells Produced by Catalytic Graphitization of Glassy Carbon at 1000℃, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2006, *9*, 359-365.
(4) D. Guerard, A. Herold, Intercalation of lithium into graphite and other carbons, *Carbon*, 1975, *13*, 337-345.
(5) M.K. Halpin, G.M. Jenkins, Interaction of glassy carbon with alkali metal vapours, Proceedings of the Royal Society of London. A. *Mathematical and Physical Sciences*, 1969, *313*, 421-431.

3O04

EC tag-金属担持触媒電極による CO_2 電界還元

○高辻義行[1,2]，森本将行[1,2]，浪瀬貴充[1,2]，堀口貴史[1,2]，春山哲也[1,2]，（九工大院生命体工[1]，JST ACT-C.[2]）

Reduction of carbon dioxide by EC tag - metals supported catalytic electrode

Yoshiyuki Takatsuji,[1,2] Masahiro Morimoto, [1,2] Namise Takamitsu, [1,2] Takashi Horiguchi, [1,2]and Tetsuya Haruyama[1,2]
(Kyushu Institute of Technology,[1] JST ACT-C.[2])

１．目的

CO_2 は温室効果ガスとして知られ、地球温暖化防止のために削減が求められている。この CO_2 を還元し、資源化することは温暖化防止だけでなく、資源化プロセスとしても重要な技術となる。CO_2 を多電子還元することで、ギ酸やアルコールなどの工業的に有用な化合物を得ることができる。電解還元法はその一つであり、金属電極や炭素電極を用いた研究が行われてきた。しかし、CO_2 の還元に必要なエネルギーは高く、低効率であるなど課題も多い。そのため CO_2 の還元に有用な触媒電極が求められている。本研究では、EC tag 法[1),2)]を利用した触媒担持電極の構築を行い、CO_2 還元を試みている。EC tag 法は、本研究室が独自に開発した手法である。遷移金属と非環状のペプチドからなる錯体を電解還元し、金属-EC tag 分子複合体として電極表面に担持する技術である。この手法で形成した触媒電極は、電極表面で極微小金属が非局在すると考えられるため、高い界面エネルギーすなわち高い触媒活性が期待される。また、EC tag 法は複数種類の中心金属（ニッケル、コバルト、銅、銀）などで検討が行われている。本発表では、CO_2 還元の触媒金属として期待される銀、銅を中心金属として EC tag 法により触媒電極を作成し、CO_2 還元を行ったので報告する。

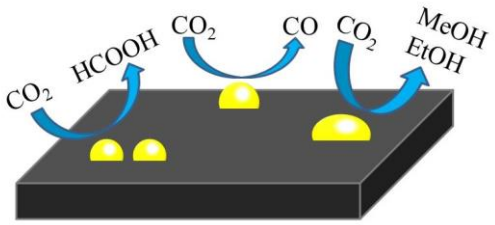


Fig.1 Schematic illustration of reduction carbon dioxide by catalytic electrode

２．実験

EC tag-金属担持電極の作成

配位子となる非環状ペプチド（His_6-PEG）と遷移金属（Ag^+ or Cu^{2+}）をそれぞれ 1:1 で混合し、-600 mV vs. Ag/AgCl でグラッシーカーボン電極に担持した。電極への担持確認は X-ray Photoelectron Spectroscopy（XPS）測定によって行った。

CO_2 の電解還元

作成した触媒電極は $KHCO_3$ を電解質とした水溶液を脱酸素後、CO_2 を通気し、linear sweep voltammetry（LSV）測定によって CO_2 電解電流を測定した。

３．結果および考察

EC tag(Ag)および EC tag（Cu）を担持したグラッシーカーボンを XPS により物性分析した結果、銀や銅の吸収だけでなく、窒素由来の吸収が得られ、EC tag 分子のイミドおよびアミド由来であると考察される。また、担持条件によって、銅、銀、窒素の吸収エネルギーが変化することが明らかとなった。これは担持条件によって、グラッシーカーボン電極上に担持された金属-EC tag 分子複合体が異なった構造・物性であることを示している。金属-EC tag 分子複合体の分子サイズ変化は触媒機能の変化につながると考えられる。また、金属結晶面の違いによって生成物が異なることが知られているため、EC tag -金属担持触媒電極の CO_2 還元生成物が特異な生成物を生み出す可能性がある。

調製した EC tag -金属担持触媒電極を用いて CO_2 の電解還元を行ったところ、金属のみを担持した触媒電極と異なる電流挙動を示した。これは、EC tag -金属担持触媒電極は金属のみが析出しているのではなく、非環状ペプチドも電極上に存在するためであると考えられる。

1. T. Haruyama, *Electrochemistry*, **78**(11), 888-895(2010)
2. H. Sakamoto and T. Haruyama, *Colloids and Surfaces B*, **79**, 83-87(2010)

3O05

ヨウ化物イオンの選択的収着とセルフクリーニングが可能なオルガノマンガン酸化物フィルムの作製

中川　貴美子，佐藤　あゆ，○中山　雅晴（山口大院理工）

Fabrication of Organo-Manganese Oxide Film Capable of Selectively Sorbing Iodide and Self-Cleaning

Kimiko Nakagawa, Ayu Sato, and Masaharu Nakayama (Yamaguchi Univ.)

1. 目的 ヨウ化物イオン(I^-)は疎水性($\log K_{ow}$ =1.18)，比較的小さな水和安定エネルギー(–275 kJ mol^{-1})によって特徴づけられる。オルガノクレイはクレイの層間無機イオンを四級アンモニウムイオンで置換した粉末材料であり，その有機相に有機汚染物質や疎水性アニオンを収着できる。本研究では，ヘキサデシルピリジニウム(HDPy)存在下で Mn^{2+}をアノード電解することにより，オルガノクレイに倣った“オルガノマンガン酸化物”を電極基板上に薄膜として作製した。薄膜の層間有機相による I^-の収着特性を明らかにすると共に MnO_2 とのシナジーに基づくセルフクリーニングを試みた [1,2]。

2. 実験 50 mM HDPyCl を含む 2 mM $MnSO_4$ 水溶液をアノード電解することで HDPy/MnO_2 薄膜を ITO 電極上に作製した。この電極を 0.1 mM NaI 水溶液に 0～48 h 浸漬した後，0.1 M Na_2SO_4 水溶液に移し，アノードストリッピングを行った。一方，HDPy/MnO_2 薄膜の NaI 水溶液浸漬後，さらに酸化電位印加後の XRD を測定した。

3. 結果および考察 Fig. 1 は NaI 水溶液浸漬後の HDPy/MnO_2 薄膜電極のアノードストリッピングの結果である。比較のため，0.1 mM NaI 中での未修飾 ITO の *i–E* 曲線を示す(囲み)。ここでは+0.85 V からアノード電流が現れた。これは水溶液中での I^-酸化による。

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \quad (1)$$

HDPy/MnO_2 薄膜では浸漬時間が長くなるにつれ電流応答が増大しており，この電流が浸漬中に収着された I^-の酸化によるものだと分かる。さらに，アノード電流は 2 段階で観測され，薄膜の有機相に収着した I^-が反応(2)と(3)によって 2 段階で I_2 分子に酸化されたと考えられる。

$$3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^- \quad (2)$$

$$I_3^- \rightarrow 3/2I_2 + e^- \quad (3)$$

I^-イオンの 2 段階酸化は有機溶媒(アセトニトリル)で見られる現象であり [3]，MnO_2 層間の有機相で I^-が電気化学酸化されたと理解される。また，アノード電流は未修飾 ITO 電極よりも卑側から現れており，MnO_2 シートが電子移動メディエーターとして働くことが示唆された。

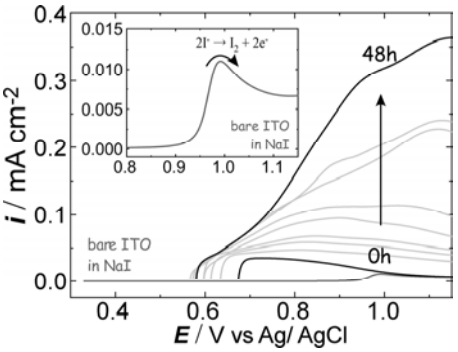


Fig. 1 *i–E* curves of the HDPy/MnO_2 film in a 0.1 M Na_2SO_4. The film was immersed for 0 to 48 h in a 0.1 mM NaI solution beforehand. For comparison, bare ITO was measured in a 0.1 M Na_2SO_4 solution containing 0.1 mM NaI.

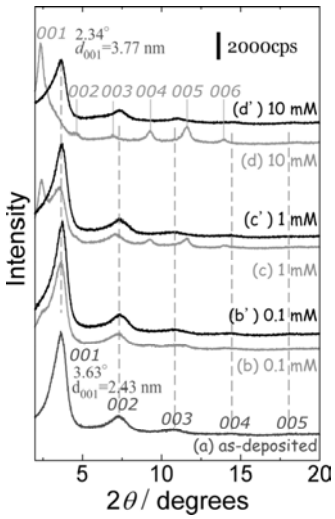


Fig. 2 XRD patterns of HDPy/MnO_2 films on an ITO substrate, which were measured in the as-deposited state (a) and after being immersed for 24h in aqueous solutions of 0.1 (b), 1 (c), 10 mM (d) NaI, and after further polarizing in a 0.1 M Na_2SO_4 solution (b'-d').

Fig. 2 は電析直後(a)，NaI 浸漬後(b～d)，さらに b～d を Na_2SO_4 中で酸化後(b'～d')の薄膜の XRD パターンである。パターン a において 3.63°から 5 つの等間隔なピークが観察された。これらは低角度側より層状 MnO_2 の 001 とその n 次(00n: n=1～5)回折に帰属され，層間距離 d_{001} は 2.43 nm であった [4]。NaI 浸漬後，これらのピークは消失し，d に示すように 2.34°から 6 つの等間隔なピークが観測された。このとき d_{001} は I^-の収着により 3.77 nm に拡大した。興味深いことに，I^-収着後の薄膜に酸化電位を印加すると，XRD パターン(b'～d')は電析直後の薄膜と同じになった。以上より，I^-を捕獲することで拡大した層間スペースは I^-が酸化され，I_2 分子として放出されることで元の状態に戻った(=セルフクリーニング)と考えられる。

(1) M. Nakayama, A. Sato, *Anal. Sci.* **29**, 1017 (2013); (2) M. Nakayama, A. Sato, K. Nakagawa, *Anal. Chim. Acta*, submitted; (3) C.L. Bentley, A.M. Bond, A.F. Hollenkamp, P.J. Mahon, J. Zhang, *Anal. Chem.* **85**, 11319 (2013); (4) M. Nakayama, M. Shamoto, A. Kamimura, *Chem. Mater.* **22**, 5887 (2010).

3O06

In situ 光導波路分光を用いた多電子水酸化反応中間体の検出

○大岡英史[1]，山口晃[1,2]，橋本和仁[1]，中村龍平[2]（東大[1]，理研 CSRS[2]）

Characterization of the Intermediates of the Oxygen Evolution Reaction by In Situ Evanescent Wave Spectroscopy
Hideshi Ooka,[1] Akira Yamaguchi,[1,2] ,Kazuhito Hashimoto,[1] and Ryuhei Nakamura[2] (Univ. Tokyo,[1] RIKEN CSRS[2])

１．目的

現在、水酸化反応（$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$）を担う触媒材料の開発が大いに研究されている。特に MnO_2 などの 3d 金属酸化物は、RuO_2 や IrO_2 よりも 400 mV 以上の過電圧を要し、その活性向上が求められている。

活性向上に向けて、現在は DFT 計算に基づいた基質と触媒の相互作用を最適化し、O-O 結合生成を促進するアプローチが主流である[1]。一方、多電子移動反応には基質と触媒間で電子授受を行う準備として、金属の価数変化による電荷の貯蔵が必要であると考えられる。実際、当研究室の過去の検討より MnO_2 上でこのような電荷貯蔵($Mn^{II} \rightarrow Mn^{III} \rightarrow Mn^{IV}$)が進行し、さらに中性 pH では反応全体を律していることがわかった[2]。

そこで本研究では電荷貯蔵能と触媒活性の相関を明らかにすることを目的とし、MnO_2 と同等の O-O 結合生成能を持つ IrO_2 の反応中間体を電気化学・in situ 分光法を用いて追跡した。

２．実験

既報に倣い、ITO 付き光導波路基盤表面に IrO_x 電極を電析した[3]。光導波路の屈折率は 1.47（石英製）であり、150 W の Xe ランプからの入射角は基盤に対して 3° とした。全反射により生じた evanescent 波の侵入長は 100 nm (400 nm で 1/e 減衰)である。電気化学測定は対極を白金線、参照極を $Ag|AgCl|KCl_{sat.}$電極とする 3 電極系で行った。また、電解液はリン酸、ホウ酸、酢酸をそれぞれ 0.04 M ずつ含む Britton-Robinson バッファー溶液に 0.5 M の Na_2SO_4 を添加したものを用いた。

３．結果および考察

IrO_x の水酸化における電荷貯蔵プロセスに関与する酸化数を追跡することを目的とし、IrO_x 薄膜電極のサイクリック・ボルタモグラムの測定を行った。pH 8 における IrO_x のサイクリック・ボルタモグラムを図 1 に示す。水酸化電流の立ち上がり(OER)と、二つの酸化・還元ピーク（E_1、E_2）が観測された。E_1 及び E_2 はそれぞれ $Ir(^{IV}/_{III})$と $Ir(^{V}/_{IV})$のピークに対応し、$E_1 < E_2$ より Ir の価数が $Ir^{III} \rightarrow Ir^{IV} \rightarrow Ir^{V}$ と変化する電荷貯蔵過程において電荷不均化が起きないことが分かる。

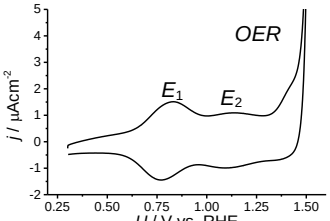


図 1. pH 8 のサイクリック・ボルタモグラム。

引き続き、水酸化における律速段階に関与する反応中間体の検出を目的とし、光導波路分光法を用いて IrO_x 薄膜電極の酸素発生中の電解吸収スペクトルを測定した。1.4 V から 1.5 V へ電位を正方向に掃引すると、470 nm に吸収ピークを持つ中間体(A_{470})が観測された（図 2)。これは 410 nm 付近に現れる Ir^V の吸収が連続的なレッドシフトをしたために生成した化学種であり、これより Ir^{VI} ではなく、Ir^V-O*であると考えられる。

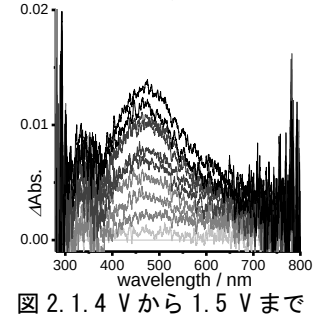


図 2. 1.4 V から 1.5 V まで電位を掃引した際の電解吸収スペクトル。

他の pH においてもボルタンメトリーと同時に光導波路分光測定を行い、価数変化や A_{470} の出現、そして酸素発生の起きる電位を pH に対してプロットすると、A_{470} の出現と酸素発生の立ち上がり電位は良い一致を示す(図 3)。このことより A_{470} は酸素発生の律速段階の中間体であると考えられ、$Ir^{III} \rightarrow Ir^{IV} \rightarrow Ir^{V} \rightarrow Ir^{V}$-O*の触媒サイクルにおいて電荷貯蔵が律速ではないことが分かる。

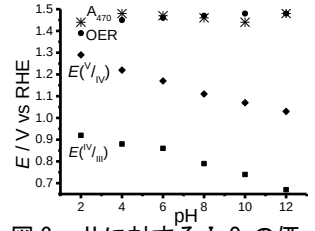


図 3. pH に対する IrO_x の価数変化、酸素発生、そして A_{470} の立ち上がり電位。

以上より、IrO_x と MnO_2 は同程度の O-O 結合生成能を持つと DFT 計算から予測されているが、多電子移動反応全体を考慮に入れた場合、電荷貯蔵能の差が触媒活性の差の原因になったと考えられる。よって、水酸化触媒の高効率化に向けて、電荷貯蔵過程の促進も重要であると考えられる。発表では電子配置をもとに具体的な戦略を提案する。

(1) M. Busch, E. Ahlberg, I. Panas, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 288-292. (2) T. Takashima, K. Hashimoto, R. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 1519-1527. (3) Y. Zhao, N. M. Vargas-Barbosa, E. A. Hernandez.-Pagan, and T. E. Mallouk, *Small*, **14**, 2087 (2011).

3O07

Au(111)電極上ヘキサデカンの電位応答挙動に対するドデシル硫酸イオンの共存効果

○諸岡 哲朗[1]，相樂 隆正[2]（長崎大工[1]，長崎大院工[2]）

Roles Played by Coexistent Dodecyl Sulfate Anion in Potential-Dependent Behavior of Hexadecane on Au(111) Electrode

Tetsuro Morooka and Takamasa Sagara (Graduate School of Engineering, Nagasaki University)

１．目的

固体電極上で界面活性剤吸着膜や液体アルカンは、電位変化に応答して動的挙動を示す。例えば、Au(111)電極上でドデシル硫酸ナトリウム(SDS)は、電位に依存して電極表面で吸脱着したり自己集合体を形成したりする[1]。ヘキサデカン(HD)は、単分子膜が order-disorder 相変換したり[2]、マクロ液滴が滴として立ち上がったり再展開したりする[3]。電極上の HD は、三相界面の界面張力の均衡により滴として存在する。HD 滴と SDS とが共存すると、水/HD 界面の界面張力が下がり、HD 滴の展開性が増して電位応答挙動が増幅すると予想できる。その際、SDS 分子の電極表面上での組織化が、HD 滴の展開と、電極表面占有の競合を起こす可能性もある。本研究では、HD 滴の動的挙動に与える SDS の共存効果を明らかにし、電位応答挙動の制御因子を解明することを目的とする。

２．実験

Au(111)電極を、1 ML(ML = monolayer)、20 ML、100 ML 相当量の HD や 1 μL の HD マクロ液滴で修飾し、0.05 M $KClO_4$ (+ 0.5 mM SDS) 水溶液にハンギングメニスカス配置にして、サイクリックボルタモグラム(CV)や界面微分容量(C)-電位(E)曲線、表面電荷密度(σ_m)-電位(E)曲線を得た。HD マクロ液滴を付着させた電極は、水溶液中に沈めて写真撮影し、*in situ* に接触角を測定した。

３．結果および考察

Au(111)/HD 1 ML/ 0.05 M $KClO_4$ 水溶液系に 0.5 mM SDS を加えると CV の α_ 、β_ピークがブロードになった(図 1-a)。電位領域 I の C 値は HD 単独で示す 15 μF cm^{-2} より小さい 5 μF cm^{-2} となった(図 1-b)。20 ML 及び 100 ML 相当量の HD を電極に修飾した場合、電位掃引直後は 1 ML と同様にピークがブロードになり、多重掃引後は CV、C-E 曲線が SDS 単独の場合と比べて、応答は小さくなったが波形はよく一致した。以上より、HD 1 ML 相当量が SDS と電極上で共存する場合は、電極表面全体を覆うような HD と SDS の混合膜が形成される一方で、1 ML より多い量の HD が SDS と共存する場合は、電極表面で HD が占める領域と SDS が占める領域とに分離すると結論した。

電極に HD マクロ滴を載せ、更に 0.5 mM SDS を水溶液中に加えた当初の CV はブロードな α_ 、β_ピークを与えた。この滴の電位に依存した接触角測定結果(図 1-c)は、SDS が水溶液/HD 界面の界面張力を下げる効果を持つことを示した。その後、更に電位掃引を繰り返すと CV のピークは鋭くなった。

SDS が無い時の HD マクロ滴の接触角は 0.0 V~ 0.7 V の範囲で変化しない(図 1-c)。SDS と共存した場合は、0.4 V~ 0.7 V にかけての接触角の減少が図 1-c と目視確認からわかった。SDS 分子は水/HD 界面に吸着して界面張力を下げるだけでなく、0.4 V~ 0.7 V では裸の Au 表面領域に吸着して HD 滴の展開をさらに促進したと推定した。

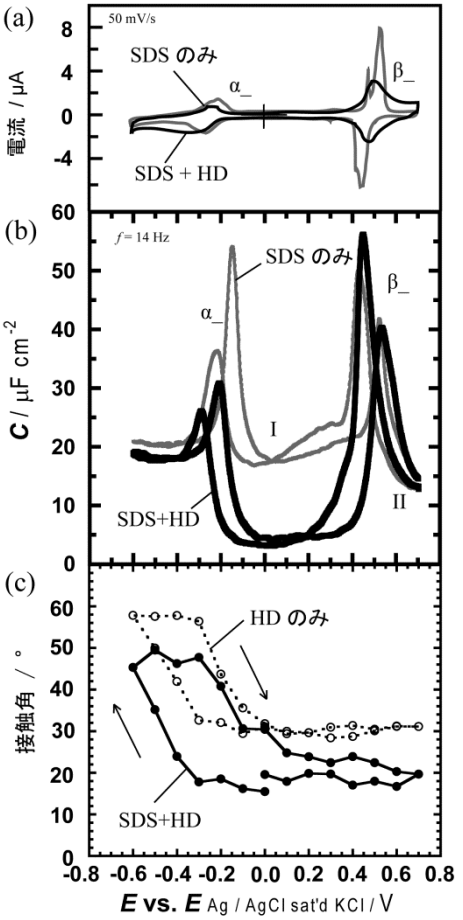


図 1. 0.5 mM SDS 共存下での Au(111)電極上の HD 1 ML 相当量の(a) CV(50 mVs^{-1}), (b) C-E 曲線(14 Hz, 5 mV_{rms}, 5 mVs^{-1}), (c) HD マクロ滴の電極表面との接触角測定(20 mVs^{-1}).

参考文献

(1) I. Burgess, C. A. Jeffrey, X. Cai, G. Szymanski, Z. Galus, and J. Lipkowski, *Langmuir* **15**, 2607 (1999).
(2) Y. He, T. Ye, and Eric Borguet, *J. Phys. Chem. B*. **106**, 11264 (2002).
(3) N. Ivošević, and V. Žutić, *Langmuir* **14**, 231 (1998).

3O08

細菌を吸着させた電極のボルタンメトリ

Dung, Le Quynh,床波 志保,西野 智昭,椎木 弘,○長岡 勉（阪府大）

Voltammetric Investigation of an ITO electrode depositing Bacteria

Dung, Le Quynh, Shiho Tokonami, Tomoaki Nishino, Hiroshi Shiigi, and Tsutomu Nagaoka
(Osaka Prefecture University)

１．目的

細菌を固定した電極については微生物燃料電池（MFC）の研究が多数存在するが,それらの電極は明瞭な酸化還元ピークを示さないことが多い。本研究では細菌の検出を目的として，明瞭な細菌由来のピークを獲得することに焦点を絞り研究を行った。

２．実験

細菌は培養液を遠心分離で分離し，生理食塩水での洗浄，遠心分離の操作を 2 回繰り返して精製した。作用電極は，ITO ガラス電極上にインクジェットプリンタを用いて直径 4 mm のマスクを作製し，使用した。この電極上に 10 µL の細菌分散液（10^6 cells mL^{-1} 程度）を滴下し，自然乾燥または加熱乾燥させた後，pH 7.0 のリン酸緩衝液中で CV 測定を行った。

３．結果および考察

MFC の研究では通常細菌を電極上に培養して使用するが，今回はその逆に細菌を乾燥破壊して内部の酸化還元物質を取り出し，測定を行った。図 1 に大腸菌を乾燥させた ITO 電極の CV 応答を示す。SEM により観察すると，細菌は乾燥させると電極に付着しているが，緩衝溶液中での CV 測定の間に脱落し，測定後はほとんど裸の電極となった。しかしながら，図に示すようにこの電極は明瞭な 2 対の可逆ピークを与えた。同様の実験をグラッシーカーボン電極でも行ったが，明瞭な応答は得られなかったなかった。

純物質との比較から，これらのピークはイソプレノイド側鎖を有するユビキノン（UQn）およびメナキノン（MKn）と同定できた。UQn および MKn は疎水性であり, 細菌内部の脂質二分子膜に存在する。[1] したがって，CV ピークの出現は細菌の乾燥により外膜が破壊され，脂質 2 分子膜が電極表面に到達し，その結果この中に存在する疎水性キノンが吸着したものと考察した。[2] これらの 2 対のピークは Frumkin タイプの吸着を仮定してシミュレーションすることができた。[3]

大腸菌，緑膿菌，黄色ブドウ球菌や酸化還元細菌（*Shewanella oneidensis*）でも明瞭な 2 対のピークが観測されたが，MKn のピークを持たない細菌も多数あった。これは酸素雰囲気下では MKn の利用価値が小さいためと推測された。[1] 食品や飲料水の細菌汚染指標として用いられる大腸菌群も 2 対のピークを与えた。大腸菌群は腸管由来の多種類の細菌を分類したものであるが，このような多種類の細菌においても 2 対の酸化還元ピークのみが得られたことは注目に値する。本法では乾燥という簡単な操作で高い細菌選択性が得られるので，今後，新しい細菌検出法として発展させたい。

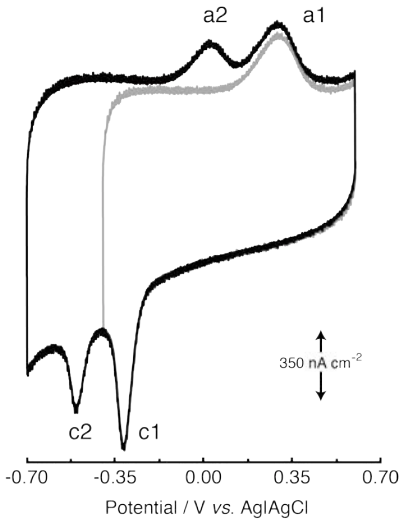


Fig. 1 Cyclic voltammograms of an ITO glass electrode, depositing *E. coli*, in a pH-7.0 phosphate buffer at 303 K and at 20 mV s^{-1} in an anaerobic condition. The peaks were assigned to UQn for the c1/a1 couple, and MKn for the c2/a2 couple.

文献

1. B. Nowicka and J. Kruk, *Bba-Bioenergetics*, **2010**, *1797*, 1587.
2. G. Seltmann and O. Holst, "*The bacterial cell wall*", **2002**, Springer-Verlag, Berlin.
3. E. Laviron and L. Roullier, *J Electroanal Chem*, **1980**, *115*, 65.

3O09

電解による微生物固定化電極の作製と活性の評価

○陶国 智史，高井 将博，Le Quynh Dung，西野 智昭，椎木 弘，長岡 勉（阪府大院工）

Preparation of bacteria-immobilized electrode and its evaluation of bacterial activity

Satoshi Suekuni, Masahiro Takai, L. Q. Dung, Tomoaki Nishino, Hiroshi Shiigi, Tsutomu Nagaoka (Osaka Pref. Univ.)

１．目的

微生物は我々の生活を取り巻いており，その害と恩恵を日常的に受けている。本研究グループでは，導電性高分子を用いて微生物を電極に固定化する技術の開発を行っている。ポリピロール(PPy)やポリチオフェン誘導体(PEDOT)は中性領域での電解重合が可能なため，微生物に対して緩和な条件下で高分子膜の形成が達成される。したがって，これらの導電性高分子を用いることにより微生物を高密度にかつ生存状態で固定化することが可能になる。このように作製した微生物固定化電極は電気化学測定に用いるだけでなく，微生物の光学顕微鏡観察のための基板，バイオプラットフォームとしても利用可能である。本研究では，大腸菌をドーパントとして PPy の電解重合を行い，微生物固定化電極の作製について検討した。その際，大腸菌の生存率の評価や電気化学的活性について調べた。さらに，光学顕微鏡により，電極に固定した細菌の分裂過程を追跡した。

２．実験

ピロールモノマーを含むリン酸塩緩衝液(pH 5.3)中に大腸菌を分散させ，透明 ITO ガラスを作用極，白金メッシュ電極を対極，Ag|AgCl 電極を参照極として電解重合を行った。ITO 電極上に得られた PPy/大腸菌膜を作用極，白金メッシュ電極を対極とし，リン酸塩緩衝液(pH 5.3)中，走査範囲 0～+1.2 V(vs. Ag|AgCl)，掃引速度 5 mVsec^{-1} の条件でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。PPy/大腸菌膜の表面観察は, 走査型電子顕微鏡(SEM)や暗視野顕微鏡を用いて行った。PPy 膜に固定した大腸菌の生存率は，染色した後，蛍光顕微鏡により評価した。

３．結果および考察

グラム陰性菌である大腸菌はリポ多糖により構成される外膜を有しており, 広い pH 領域においてゼータ電位は－20 mV 程度であった。電解重合により ITO 電極上に形成した PPy の CV 曲線を Fig. 1 に示す。PPy/大腸菌(a)と PPy/リン酸(b)は同様の電気化学的挙動を示した。また, SEM 観察より，均一な膜厚の PPy/大腸菌膜の形成が確認できた(Fig. 2)。PPy 膜中に桿状の大腸菌が観察されたことから，重合過程において PPy 骨格に正電荷が生じるとともに，大腸菌がドーパントとして取り込まれるものと推察される。また，大腸菌は無機イオン同様にドーパントアニオンとして PPy に取り込まれ，PPy の電気化学応答に影響しないことがわかった。染色した PPy/大腸菌膜を蛍光観察したところ，生存率は 90 %以上であることが確認された。また，電極に固定化された大腸菌の密度は 1.5×10^{7} cells cm^{-2} と見積もられた。

以上のことから，中性領域での PPy 膜の形成により生存状態の微生物の高密度な固定化が可能になった。本法により作製した微生物固定化電極を用いることにより，特定の微生物の観察が可能になった。

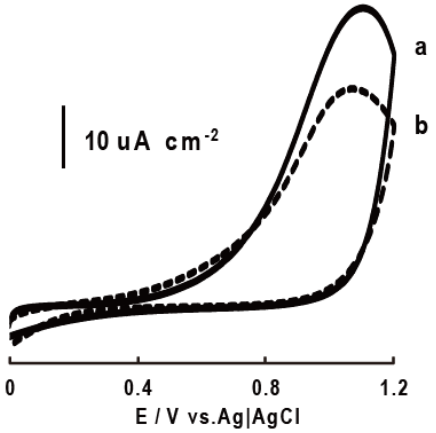


Fig. 1 PPy/大腸菌(a)および PPy/リン酸(b)のリン酸緩衝液(pH 5.3)中で得られた CV 曲線.

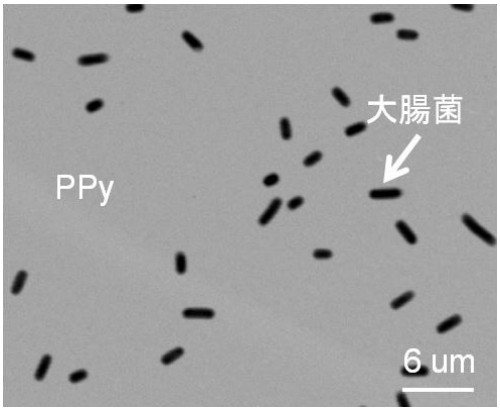


Fig.2 PPy/大腸菌膜の SEM 像.

3O10

酵素ペルオキシダーゼを修飾した カーボンナノチューブ/グラフェンハイブリッド膜の特性評価

○小森喜久夫[1]，Trupti Terse-Thakoor[2]，Ashok Mulchandani[2]
（東大生研[1]，カリフォルニア大学リバーサイド校[2]）

Electrochemical Properties of Carbon Nanotubes-Grown Graphene Hybrid Films Modified with Peroxidase

K. Komori,[1] T. Terse-Thakoor,[2] and A. Mulchanidani[2] (Univ. of Tokyo,[1] Univ. of California, Riverside[2])

１．目的

グラフェン表面からカーボンナノチューブを垂直方向に成長させたハイブリッド膜（CNTs/G 膜）や多孔質グラフェンなどの継ぎ目のない３次元構造の新規ナノカーボン材料は、基板表面などでの単位面積当たりの有効面積を増やすことができるため、高感度のセンサや出力の大きな電池などを構築できるものと期待されている。しかしながら、それら３次元ナノカーボン材料の電気化学特性はまだ十分には明らかになっていないのが実情である。

我々は近年、CNTs/G 膜の電気化学特性評価やそのバイオデバイス応用に関して検討を進めている。最近、２次元構造のグラフェンと比べて、３次元構造の CNTs/G 膜表面では酵素ペルオキシダーゼモデルのヘムペプチド（HP）の被覆量を１桁増大でき、これにより HP の基質である H_2O_2 の応答も１桁向上させることに成功している[1]。今回、HP（Mw = ca. 2,000）よりも分子量が大きい西洋ワサビペルオキシダーゼ（HRP、Mw = ca. 40,000）を用い、CNTs/G 膜と HRP との間の直接電子移動と高感度酵素センサへの応用可能性を検討した。

２．実験

熱化学気相成長法（CVD 法）で銅箔表面にグラフェンを成長させ、次にグラフェン表面上に触媒となる鉄を蒸着した後、さらに熱 CVD 法でグラフェン表面から CNTs を成長させた。銅箔および鉄を化学的に除去した後、CNTs/G 膜を得た。CNTs/G 膜を GC 電極表面（直径 3 mm）に貼り付けた後、HRP と界面活性剤 SDS を含む pH 7.4 リン酸緩衝液に浸漬させることにより、CNTs/G 膜表面に HRP を固定化した。CV およびアンペロメトリーで、HRP/CNTs/G 電極の特性を評価した。アンペロメトリーでは、pH 7.4 リン酸緩衝液中で電極に+150 mV vs. Ag|AgCl を印加し、H_2O_2 添加後の定常電流から H_2O_2 に対する HRP の触媒活性を評価した。

３．結果および考察

まず、作製した HRP/CNTs/G 膜修飾 GC 電極の CV 測定を行った。その結果、–370 mV 付近に HRP のヘム鉄 2 価/3 価のレドックスピークが得られた。掃引速度 10 mV s^{-1} におけるレドックスピークの電荷量から、CNTs/G 膜表面に固定化された電気化学的に活性な HRP の被覆量を調べたところ、約 4.1×10^{-11} mol cm^{-2} であり、HP を固定化したときの値（1.3×10^{-10} mol cm^{-2}）と比べて約３分の１であった。この違いは、HRP の分子量が HP よりも１桁大きくなっていることによるものである。一方、平面構造のグラフェンに HRP を被覆したとき（HRP/G）の値も調べたところ、約 1.3×10^{-11} mol cm^{-2} であり、これまでに報告されている平面で単層を形成しているときの値（4.3×10^{-12} mol cm^{-2}）よりも約３倍大きくなった。この理由は不明であるものの、SDS によって HRP の構造が歪んでいる可能性がある。

次に、H_2O_2 による HRP の触媒還元電流応答を調べた（右図）。HRP/CNTs/G 膜での応答は、HRP/G 膜よりも大きくなった。これは、HRP の被覆量の違いによるものだと推測される。

以上より、HRP についても、平面のグラフェンに比べて、３次元構造のハイブリッド膜で H_2O_2 に対する応答を向上させることが可能であったものの、配向性を制御するなど、さらに応答を高めるための検討が必要であることも明らかになった。

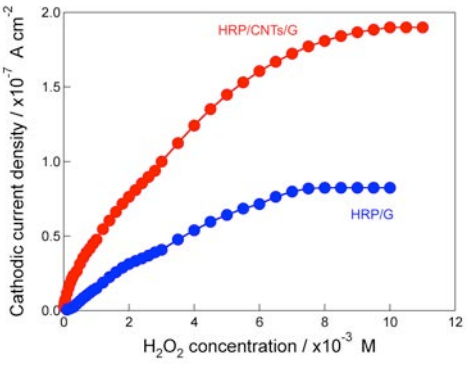


図　HRP/CNTs/G および HRP/G 膜での H_2O_2 に対する触媒還元電流応答

(1) K. Komori, T. Terse-Thakoor, and A. Mulchandani, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* in press. (DOI: 10.1021/am508032p).

3O11

シクロデキストリン単分子層修飾電極における フェロセンの保持とその電気化学特性

○伊藤 翼，磯村 洵子，嶋津 克明，八木 一三（北大）

Electrochemical Properties Related to Strong Inclusion of Ferrocene into Self-Assembled Monolayers of β-Cyclodextrin on Gold

Tsubasa Ito, Junko Isomura, Katsuaki Shimazu, and Ichizo Yagi (Hokkaido Univ.)

１．目的

シクロデキストリン(CD)は他の物質のサイズや構造を認識し, 特定の物質だけを内部の空隙に包接する．そのため CD チオール誘導体（CD-SH）の自己組織化単分子層（SAM）を修飾した電極は，CD の包接特性を活かした選択的な電極反応場となる．さらにこの CD-SH SAM に機能性官能基を配置することで，より高度な包接特性制御が期待できる．我々は CD-SH SAM の末端にカルボキシ基を導入し，イオン対形成によるフェロセン（Fc）の包接特性制御を確立したが，包接状態保持機構に関する詳細な評価には至っていなかった. 既往の研究では Fc の酸化体である Fc^+とアニオンとのイオン対形成能と Fc の酸化還元電位の間には相関があるという報告がある [1]．このことに基づいて，本研究では CD-SH SAM 修飾金電極を構築し，隣接 CD 間の隙間に種々の鎖長のカルボキシ末端（Carboxy-terminated-, Ct-）アルカンチオール（C_nSH）を吸着させ，Fc の酸化還元電位に対する鎖長の依存性を調査した．また，CD に直接カルボキシ基を修飾した系も構築し，これら 4 種の系において，測定に用いる電解質の濃度を変化させることで，イオン対形成に関わる電解質の寄与についても調査した．

２．実験

Au(111)基板を CD-SH 溶液に浸漬し，CD-SH SAM を構築した．この SAM の CD 空隙を Fc で保護した後，Ct-C_nSH（n = 5, 10, 15）の溶液に浸漬し，CD-SH/Ct-C_nSH 混合 SAM を調製した．また CD-SH SAM 修飾電極をジアゾ酢酸エチルと反応させ，基板上の CD-SH の末端ヒドロキシ基部位にエチルエステルを導入，これを水酸化ナトリウム水溶液に浸漬することでエステルを加水分解し，Ct-CD-SH SAM 修飾電極を調製した．この電極については C_5SH との混合 SAM を調製した．以上 4 種類の混合 SAM 修飾電極について，電気化学測定，電気化学水晶振動子マイクロバランス（EQCM），および X 線光電子分光法（XPS）により評価を行った．

３．結果および考察

Au(111)基板上に密にパッキングした CD-SH SAM が構築されたことを還元脱離により確認した. 各 Ct-混合 SAM 修飾電極の CD に Fc を包接させ，Fc を含まない中性溶液中でサイクリックボルタモグラム（CV）を測定すると，包接された Fc の酸化還元をいずれの系でも確認した．通常の CD-SH SAM では Fc^+の生成に伴い疎水性の空隙から Fc^+が抜けてしまうが，本系では末端に負電荷を有するカルボキシレート基と Fc^+がイオン対を形成することで，Fc^+が空隙内に強く包接したまま保持されたものと考えられる．また，Fc が溶液中のアニオンと置き換わらないことを EQCM と XPS により確認した．一方，強酸中では Fc の酸化還元は観測されなかった．これは，カルボキシレート基がプロトン化され，Fc^+とのイオン対形成が起こらなかったためと考えられる．また，中性条件下において電解質濃度が大きくなるにつれて Fc の酸化還元電位が正側にシフトすることが確認された（図 1）．これは既報 [1] とは逆の結果であり，Fc^+とカルボキシレート基のイオン対形成能が高いことが示唆される．

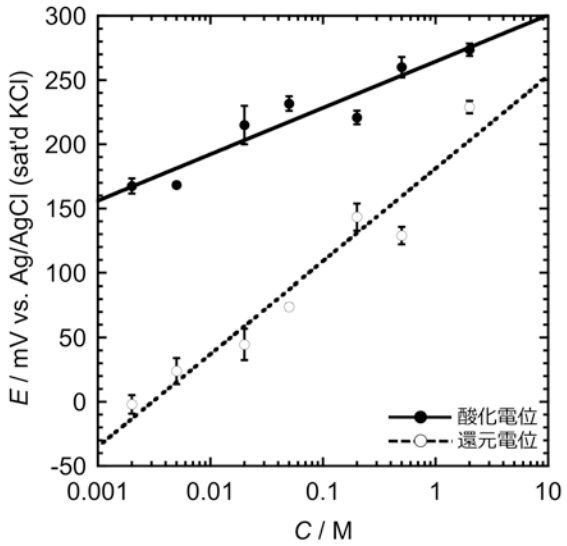


図 1 Ct-CD-SH/C_5SH 混合 SAM 上での Fc の酸化還元電位と電解質濃度の関係

(1) K. Uosaki, Y. Sato, and H. Kita, *Langmuir*, **7**, 1510-1514 (1991).

3O12

可視光透過性をもつホウ素ドープダイヤモンドの作製

○名波圭祐[1]，渡辺剛志[1]，栄長泰明[1,2]（慶應義塾大[1]，JST-CREST・ACCEL[2]）

Preparation of Boron Doped Diamond Electrode with Optical Transparency in Visible Region

Keisuke Naba,[1] Takeshi Watanabe,[1] and Yasuaki Einaga[1,2] (Keio Univ.,[1] JST-CREST・ACCEL[2])

１．目的

ダイヤモンドに高濃度のホウ素をドープしたホウ素ドープダイヤモンド (BDD) は導電性を発現し、その広い電位窓, 小さなバックグラウンド電流, 物理的化学的安定性から新規な電極材料として用いられている．近年では新機能として光透過性を付与した BDD が注目されており[1]、これを用いた ECL 法などの電気化学測定への応用が期待される．優れた光透過率を有する BDD の実現には BDD の光学特性を理解することが必要となるが，それらについての報告例はほとんどない．本研究では，多結晶 BDD の膜厚と B/C 比が光透過性に与える影響を調べ，また BDD 特有の電気化学特性をもち，かつ可視光透過率の高いダイヤモンド電極の作製を目指した。

２．実験

単結晶 Si 基板上にノンドープダイヤモンド (UD) 層を製膜した．その UD 層上に BDD 層を，(i) 一定の B/C 比 (1.5%) で膜厚を変化，(ii) 一定の膜厚で B/C 比を変化，という 2 つの方法でそれぞれ成長させ、二層ダイヤモンドを作製した. 試料の膜質と膜厚の評価はラマン分光法, グロー放電発光分光法, SEM により行った．基板の Si を フッ酸と硝酸の混合溶液で溶解させ，紫外−可視光領域における透過率測定とその評価を行った．さらに試料の電気化学特性の評価は 1 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ + 1 M KCl，　0.1 M H_2SO_4 溶液でサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定により行った.

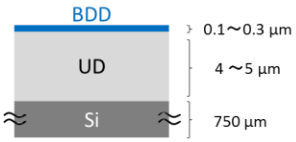


図 1 試料の概略

３．結果および考察

BDD 層の膜厚及び B/C 比を変えたときの試料の光透過率を測定した (図 2)。400 nm 以下の短波長領域における透過率の減少は、多結晶ダイヤモンドにおける結晶粒界での散乱の影響であると考えられる。また、500 nm 以上の長波長領域においては BDD 層の膜厚や B/C 比の増大に伴い、その透過率が減少した。これは BDD の価電子帯の電子がホウ素のつくる不純物準位への遷移による吸収が増加しためであると考えられる。さらに観測波長領域における BDD 層の吸光係数を近似的に Lambert-Beer の式で見積もったところ、10^4 cm^{-1} のオーダーであった。

次に 1.5% BDD 層の膜厚が 140 nm である試料における　CV を図 3 に示す。フェロシアン化カリウム溶液の酸化還元ピーク、0.1 M H_2SO_4 中で広い電位窓が観測されたことから、通常の BDD と同様な電気化学特性が保持されていることを確認した。これより BDD の膜厚を薄くすると BDD の電気化学特性が保たれた状態で可視光透過性を付与できると考えられる。

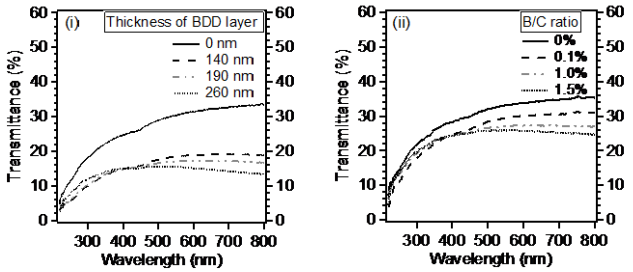


図 2　試料の光透過率
(i) BDD 層の膜厚を変化 (ii) B/C 比を変化

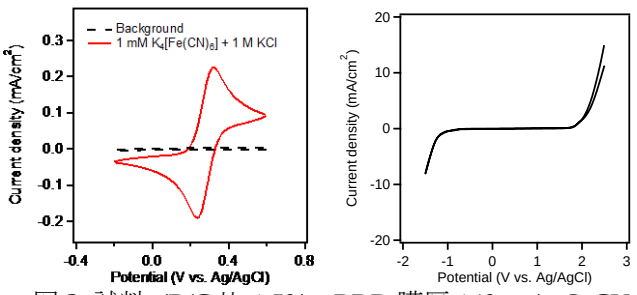


図 3 試料 (B/C 比 1.5%、BDD 膜厚 140 nm) の CV
(左) 1 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ + 1 M KCl　(右) 0.1 M H_2SO_4

(1) J.Stotter et al, *Chem. Mater*. **17**, 4880 (2005).

P　会　場

第　1　日

1P01-1P12

1P01

磁気電析銅薄膜の界面キラリティへの塩化物添加剤の効果

○茂木　巖[1]，青柿良一[2]，渡辺和雄[2]（東北大金研[1]，職業大[2]）

Effects of Chloride Additives on Surface Chirality of Magnetoelectrodeposited Cu Films

Iwao Mogi,[1] Ryoichi Aogaki,[2] and Kazuo Watanabe[2] (Tohoku Univ. IMR,[1] Polytech Univ.[2])

１．目的

我々はこれまで，銀や銅の磁気電析が電析膜界面にキラリティを誘発することを報告してきた [1-3]．この磁気電気化学キラリティの発現は，マイクロ MHD 対流にマクロな垂直 MHD 対流が作用し， MHD 渦流の対称性が破れることにより起こる．昨年は，銅の磁気電析膜のキラリティが電析電流に依存することを発表した．今回は，添加剤を加えて銅の磁気電析を行い，添加剤がキラル界面形成にどのような影響をおよぼすかを調べた．

２．実験

銅の電析膜は 50 mM (M = mol dm^{-3}) 硫酸銅 + 0.5 M 硫酸水溶液中，定電流（4 ~ 22 mA cm^{-2}）電解で 0.4 C cm^{-2} の電気量まで銅を析出させて作製した．添加剤として塩化物イオンを用いるため，KCl を 0.10 − 0.26 mM の濃度で電解液に加えた．磁気電析は， 5 T の磁場を印加させて行った．このとき磁場とファラデー電流が平行な配置で電析させた膜を +5T 膜，反平行な配置のものを –5T 膜と呼ぶ．このようにして作製した磁気電析膜を電極に用いて，アミノ酸の一種であるアラニンのエナンチオマーのボルタモグラムを，0.1M NaOH 水溶液中で測定した．ボルタモグラムにおけるキラル挙動を定量化するために，*ee* (enantiometric excess)を次のように定義した．$ee = (i_p^L - i_p^D) / (i_p^L + i_p^D)$，ここで i_p^L と i_p^D は L 体および D 体のピーク電流である．

３．結果および考察

+5T と –5T の磁場で，電析電流を変化させて磁気電析を行い，それぞれの磁気電析膜電極でのアラニンのボルタモグラムから *ee* を見積もった．添加剤がないとき+5T-膜では，電析電流が小さな領域で D-活性が現れ，大きな領域では L-活性が現れる．–5T-膜では，+5T-膜とは逆のキラリティが現れる．添加剤を加えるとキラル挙動は劇的に変化した．KCl 0.10mM のとき，+5T-膜では全電流領域で D-活性，–5T-膜では全領域で L-活性が現れ，キラリティは磁場の極性に依存した．ところが，0.13, 0.20 mM のときは+5T-膜，–5T-膜の両方で L-活性のみが現れ，キラル対称性が破れる結果になった．さらに高濃度の 0.26 mM ではキラリティはほぼ消失した．Cl^-の特異吸着によりキラルサイトが被覆され，電析反応が反応律速へと移行していくことが考えられる．特異吸着とマイクロ MHD 対流との関係も，キラル対称性の破れを考察する上で興味深い問題である．

[1] I. Mogi, K. Watanabe: *ISIJ Int*., 47, 585 (2007).

[2] I. Mogi, K. Watanabe, Int. *J. Electrochem*., 2011, ID: 239637 (2011).

[3] I. Mogi, R. Morimoto, R. Aogaki, K. Watanabe, *Scientific Reports* 3 (2013) 2574.

1P02

磁気電析におけるキラル触媒活性への塩化物効果

○青柿良一[1,8], 森本良一[2], 浅沼美紀[3], 茂木巖[4], 杉山敦史[5], 三浦誠[6], 押切剛伸[7], 山内悠輔[8] (職業大[1], 埼玉県庄和浄水場[2], 港湾職能短大横浜校[3], 東北大金研[4], 早大ナノ理工学研究機構[5], 北海道職能大[6], 山形産技短大[7], 物材機構[8])

Chloride effect on chiral catalytic activity in magnetoelectrodeposition

R. Aogaki[1,8], R. Morimoto[2], M. Asanuma[3], I. Mogi[4], A. Sugiyama[5], M. Miura[6], Y. Oshikiri[7], Y.Yamauchi[8](Polytechnic Univ.[1], Saitama Pref. Showa Water Filtration Plant[2], Harbor Polytechnic College Yokohama[3], Tohoku Univ.[4], Waseda Univ.[5], Hokkaido Polytechnic College[6], Yamagata College of Industry and Technology[7], National Institute for Materials Science[8])

１．目的

垂直磁場中で回転する電極系内で電析を行うと磁場により励起される微視的渦流により光学活性をもつキラルならせん転位が形成される。この転位のキラリティーは磁場の方向と回転方向の2つにより制御可能であり特別な対称性を有する。ここでは塩化物イオンの特異吸着によるキラリティー発現過程について理論解析した結果を報告する。

２．理論

1．電気化学的不安定性:電析では結晶核は 100 μm 程度の2D 核とその上に生成する 0.1 μm 程度の大きさを持つ3D 核に分類される。いずれの場合も非平衡濃度ゆらぎが成長を支配する。2D 核生成はカチオン吸着がある場合は、不安定成長する2D 核上のキラルなマイクロ MHD 渦流により、キラル活性をもつことができるが、塩化物イオンのようなアニオンの特異吸着があると、2D 核成長の安定化によりマイクロ MHD 渦流は消滅する。その結果生じるキラルなナノ MHD 渦流とともに、今度は3D 核生成がキラルな活性を持つことになる。

2．垂直 MHD 流れの効果:垂直磁場 B_0 のもとで静止電極を用いて電解を行うと、電極上に図1に示す垂直 MHD 流れと呼ばれる角速度 Ω を持つ巨視的渦流が生じる。一方、電極面上では等エントロピー粒子であるイオン空孔が反応とともに生成し非粘性層を形成するので、新たに3D 核上にナノ MHD 渦流が励起される。同時に、塩化物イオン添加によるマイクロ MHD 渦流の消失により、この非粘性層は垂直 MHD 流れとともに角速度 Ω で回転するから、ナノMHD渦流は歳差運動により、自らの回転をらせん転位に転写できるようになる。この時、積 $B_0\ \Omega$ が正となる歳差運動条件を満たす回転方向(反時計方向 ACW)の渦流だけが生き残り、それに対応するキラルならせん転位(時計方向 CW)だけが3D 核上に形成される。光学活性試薬との鏡像関係から、らせん転位は磁場方向に関係なく L 活性を示す。塩化物添加の無い場合に観測される、磁場方向に依存した L 活性と D 活性の反転現象とは著しい違いを示す。図2に CW らせん転位が生じるキラル3D 核を示す。一方、電極上には、図3のように ACW と CW 両方のらせん転位のあるアキラル3D 核も存在する。図4は 2 種類の3D 核が重なり合うことなく相補的に共存成長する様子を示す。

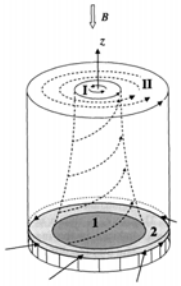


Fig. 1 Vertical MHD flow.

謝辞:本研究の一部は、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用研究課題(14H0019)および物質・材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた。

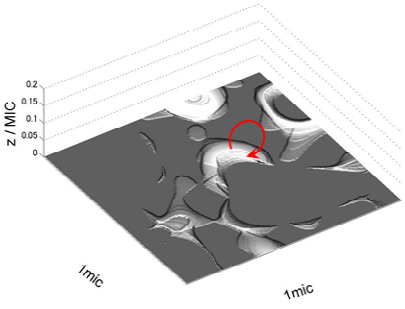


Fig. 2 CW chiral screw dislocation on rigid surface.

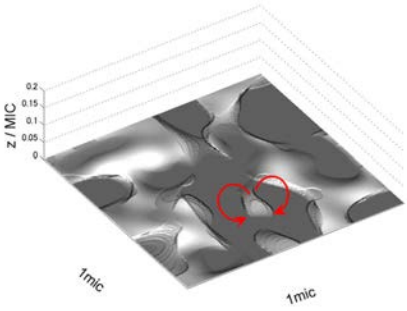


Fig. 3 ACW and CW screw dislocations on free surface.

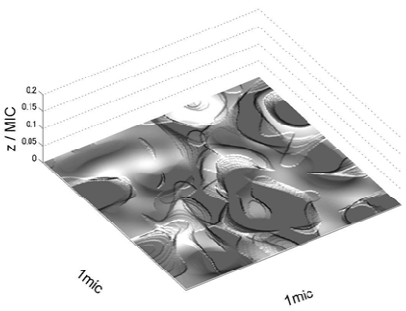


Fig. 4 Complementary growth of both kinds of 3D nucleus.

1P03

サイクロトロン電極による非粘性イオン空孔の検討

○杉山敦史[1]，森本良一[2]，逢坂哲彌[1,3]，茂木 巖[4]，浅沼美紀[5]，三浦 誠[6]，押切剛伸[7]，山内悠輔[8]，青柿良一[8,9]（[1]早大ナノ理工学研究機構，[2]埼玉県庄和浄水場，[3]早大理工学術院，[4]東北大金研，[5]港湾職能短大横浜校，[6]北海道職業大，[7]山形産技短大，[8]物材研，[9]職業大）

Examination of inviscid ionic vacancies by cyclotron electrode

Atsushi Sugiyama[1], Ryoichi Morimoto[2], Tetsuya Osaka[1,3], Iwao Mogi[4], Miki Asanuma[5], Makoto Miura[6], Yoshinobu Oshikiri[7], Yusuke Yamauchi[8], and Ryoichi Aogaki[8,9] ([1]Inst. Nanoscience and Nanotechnology, Waseda University, [2]Saitama Pref. Showa Water Filtration Plant, [3]Faculy of Science and Engineering, Waseda Univ.,[4]IMR, Tohoku Univ., [5]Harbor Polytechnic College Yokohama, [6]Hokkaido Polytechnic College, [7]Yamagata College of Industry and Technology, [8]National Institute for Material Science, [9]Polytechnic Univ.)

１．目的　電極反応の副生成物として生じる溶液中のイオン空孔は等エントロピー粒子としての特性から溶液の粘性を著しく低下させる．ここでは，高磁場中で作動するサイクロトロン電極を用いてイオン空孔の非粘性効果を検討した結果を報告する．

２．理論　イオン空孔は 0.1 nm ほどの帯電した真空部分の周りを反対電荷のイオンの雲が取り囲んだ構造をとり，電極反応において運動量と電荷の保存則を満たす条件のもとで生成する．さらに，帯電した空孔境界と反対電荷のイオンの雲の間の電気的仕事は空孔生成エネルギーとして消費されるので [1]，通常のイオンと異なり外部環境にエントロピーを放出しない特性を有する．従って，イオン空孔は移動に際して粘性抵抗を受けない原子レベルの潤滑剤として振る舞うことができる．イオン空孔層は電極を摩擦の無いすべり面に変化させることから，図 1 (a)に示すサイクロトロン電極により，イオン空孔の寿命の測定が可能である．この装置は垂直磁場のもとで同心円状に配置された一組の円筒電極からなり，電極間の溶液はローレンツ力によって回転運動する．サイクロトロン電極の一部を絶縁被覆（Φ_0 が開口領域）し，図 1(b)に示すような低速の流れのときは，イオン空孔は絶縁部分の移動中に消滅するが，高速の流れでは周回運動が可能となり，溶液と円筒壁の間にイオン空孔層が形成される（図 1(c)）．拡散電流の測定により，粘性流から非粘性流への遷移を検出することでイオン空孔の寿命測定が可能となる．粘性流には磁束密度の 1/2 乗に比例する拡散電流が得られるが，非粘性流では磁束密度の 1 乗に比例することから，2 つの傾きの交点から寿命を計算できる．

３．実験方法　実験には KCl または K_2SO_4 を支持塩とするフェリシアン化カリ・フェロシアン化カリ混合溶液を用いた．イオン空孔 V- と V+の生成を考慮すると，酸化反応が$[Fe(CN)_6]^{4-} - e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + V^+$，還元反応が$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + V^-$と表される．

４．実験結果　フェリシアン・フェロシアン混合溶液からの酸化反応および還元反応ともに，低磁場領域では傾き 1/2 の粘性流の依存性を示し，高磁場領域では傾き 1 の非粘性流に対する依存性が見られた．両者の交点から求まる寿命をイオン空孔同士の衝突効率に対するプロットを図 2 に示す．参考のために銅電析で得られる空孔の寿命も合わせてプロットしている．

(1) R. Aogaki, *Electrochemistry*, **76** (7), 458–465 (2008).

謝辞 本研究の一部は，東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用重点研究課題（13H0017）および物質材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた．

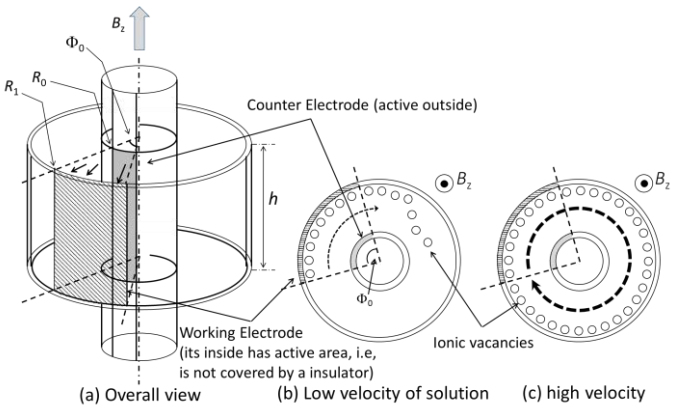


Fig.1 Overall view of Cyclotron electrode (a), and solution flow in the electrode (b, c).

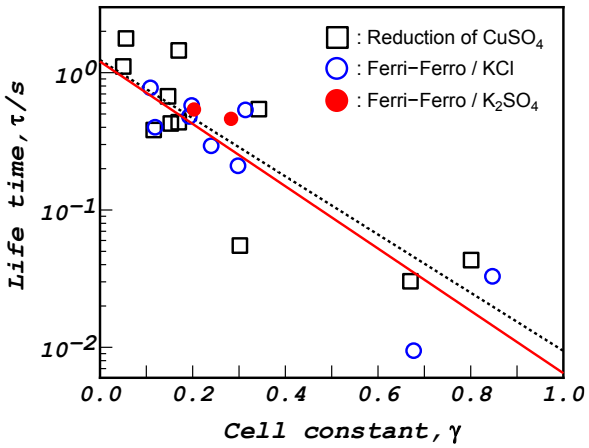


Fig.2 Lifetime vs. collision efficiency.

1P04

サイクロトロン電極による銅アノード溶解におけるイオン空孔寿命測定

○押切剛伸[1]、三浦誠[2]、杉山敦史[3]、森本良一[4]、茂木 巖[5]、浅沼美紀[6]、山内悠輔[7]、青柿良一[7,8]（[1]山形産技短大，[2]北海道職業大，[3]早大ナノ理工学研究機構，[4]埼玉県庄和浄水場，[5]東北大金研，[6]港湾職能短大横浜校，[7]物質材料研究機構，[8] 職業大，）

Measurement of the lifetime of ionic vacancy in copper anodic dissolution by cyclotron electrode

Y. Oshikiri[1], M. Miura[2], A. Sugiyama[3], R. Morimoto[4], I. Mogi[5], M. Asanuma[6], Y. Yamauchi[7], R. Aogaki[7,8] ([1]Yamagata College of Industry and Technology, [2] Hokkaido Polytechnic College,[3]Institute for Nanoscience & Nanotechnology, Waseda University., [4]Saitama Pref. Showa Water Filtration Plant, [5]Tohoku Univ., [6]Harbor Polytechnic College Yokohama, [7]National Institute for Material Science, [8]Polytechnic Univ.,)

１．目的

高磁場中のマイクロバブル発生により、電極反応の副生成物として溶液中に生成することが明らかになったイオン空孔であるが、その物性については未だ明らかではない。銅のアノード溶解反応で生じるイオン空孔はイオン空孔生成が水和電子形成と無関係であることを示す点からも重要である。しかしながら寿命や電荷の測定については従来の限界拡散電流による手法を適用できないという問題点があった。そこでここでは、新しく金属アノード溶解反応に対して開発した方法により測定をおこなった結果を報告する。

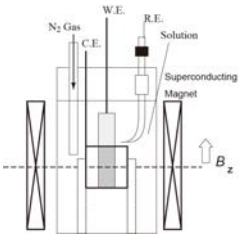


Fig.1 Experimental apparatus

２．理論

電極反応に伴って溶液中で生成するイオン空孔は直径 0.1nm 程度の真空部分をイオンの雲が取り囲んだ電気中性構造をとる。銅のアノード溶解においてもイオン空孔由来のマイクロバブルが観測されていることから、イオン空孔の生成は溶液反応で一般的な現象であると確認された[1]。イオン空孔の寿命は高磁場中で作動するサイクロトロン電極によって測定されるが、この電極は垂直磁場中に置かれた一対の同軸円筒上の電極と照合極で構成され、電極反応により生成したイオン空孔は同時に生じるローレンツ力により溶液とともに円筒壁に沿って回転運動する。低磁場中では低速度のために空孔は途中で消滅するが、高速度で周回可能となる高磁場中では非粘性のイオン空孔層が形成され、円筒面に摩擦のないすべり面が形成される。限界拡散電流によりこの変化をとらえることでイオン空孔の寿命が計算できる。したがって、限界拡散電流が存在しないアノード溶解反応にはこの方法を適用できない。しかしながら反応に関係する活性化過電圧が無限小の場合には、Kuttecky-Levich 式と類似の関係式が成り立つ。すなわち低磁場側のまさつ面による粘性流に対しては、与えられた磁束密度 B_z に対して求まる電流値 I から $1/I$ vs.$1/(IB_z)^{1/3}$ plot を行うと直線関係が求まり、高磁場側のすべり面による非粘性流に対しては $1/I$ vs.$1/(IB_z)^{1/2}$ plot を行うと直線関係が得られる。したがって、溶解反応を起こす有限の活性化過電圧において求まる上記プロットの交点から求まった値を活性化過電圧ゼロに外挿することで、イオン空孔の寿命を求めることができる。

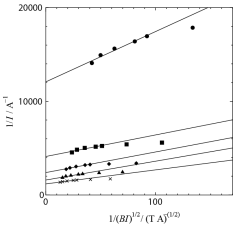


Fig. 2 $1/I$ vs.$1/(IB_z)^{1/2}$ plot

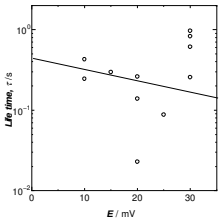


Fig. 3 Lifetime vs. overpotential

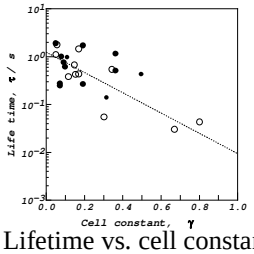


Fig. 4 Lifetime vs. cell constant
●: Copper Anodic Dissolution
○: Copper Electrodiposition

３．実験方法

実験ではイオン空孔を V^{2+}とする 10-40molm^{-3} 硫酸銅＋100mM 硫酸酸性溶液中の銅アノード溶解 $Cu\text{-}2e^{-}\rightarrow Cu^{2+}+V^{2+}$を+30 mV までの過電圧で行った。図 1 に装置を示す。内側電極を作動極、外側電極を対極とした。また測定の邪魔になるナノバブル発生阻止のために、減圧下で測定を行った。装置全体は東北大金研の超伝導マグネット中に設置した。

４．結果

図 2 に高磁場領域における $1/I$ vs.$1/(IB_z)^{1/2}$ プロットの例を示す。図 3 に各過電圧に対する寿命の片対数プロットを示す。過電圧ゼロへの外挿値が求める寿命になる。図4にセル定数に対する寿命をプロットする。すでに求まっているカソード析出の場合とほとんど同じプロットに乗ることがわかる。

謝辞:本研究の一部は、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用研究課題（14H0019）および物質・材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた。

［1］押切 et al. :電気化学会第 81 回大会講演要旨集, p.145 (2014).

1P05

フェリシアン・フェロシアン酸化還元反応における重力電極によるイオン空孔半径の測定

○三浦誠[1], 押切剛伸[2], 杉山敦史[3], 森本良一[4], 茂木巖[5], 浅沼美紀[6], 山内悠輔[7], 青柿良一[7,8] (北海道職能大[1], 山形産技短大[2], 早大ナノ理工学研究機構[3], 埼玉県庄和浄水場[4], 東北大金研[5], 港湾職能短大横浜校[6], 物料機構[7], 職業大[8])

Measurement of the radius of ionic vacancy in ferricyanide-ferrocyanide redox reaction by gravity electrode

M. Miura[1], Y. Oshikiri[2], A. Sugiyama[3], R. Morimoto[4], I. Mogi[5], M. Asanuma[6], Y. Yamauchi[7], R.Aogaki[7,8] (Hokkaido Polytechnic College[1], Yamagata College of Industry and Technology[2], Waseda Univ.[3], Saitama Pref. Showa Water Filtration Plant[4], Tohoku Univ.[5], Harbor Polytechnic College Yokohama[6], National Institute for Materials Science[7], Polytechnic Univ.[8])

1．目的

電極反応における副生成物として溶液中で生成するイオン空孔は図1に示す様に帯電した 0.1μm程度の真空部分の周りを反対電荷のイオンの雲が取り囲んだ電気的中性構造を持つ。イオン空孔の大きさは電荷量に依存しているので、空孔半径の測定により電荷量を知ることができる。ここでは空孔の寿命を考慮した新しい測定法について検討する。

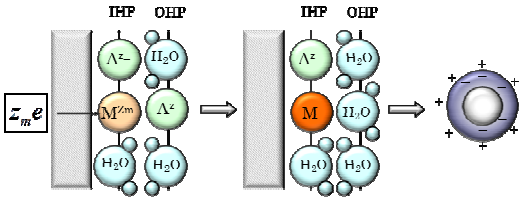


Fig1. Ionic vacancy

2．理論

重力電極は溶液密度変化による対流拡散電流を遠心力から生じる重力場中で測定する装置である。重力対流は反応による溶液密度変化により生じる。したがって、図2に示す様に電極に垂直な重力場が加わる場合には流体力学的な不安定性から、反応により溶液密度が減少する場合には上向きの電極上で多数の対流セルが生じ、密度が増加する場合には下向きの電極で対流セルが生じる。イオン空孔はこの対流セルとともに対流拡散層内に分布する。即ち、溶液密度差に続いてイオン空孔の分散が起こることで、定常的な対流セルが形成される。イオン空孔は溶液密度差よりもずっと大きな浮力をもつために、対流はイオン空孔によって支配される。したがってイオン空孔は上向きの電極では重力と反対の正の浮力を生みだし、反対に下向きの電極では重力方向の負の浮力を生みだす。イオン空孔の生成は正の浮力をもたらし、その消滅により負の浮力をもたらす。その結果、次のように上向き電極からはイオン空孔の生存率 ε_s、下向き電極からはイオン空孔の消滅率 ε_e が求まる。

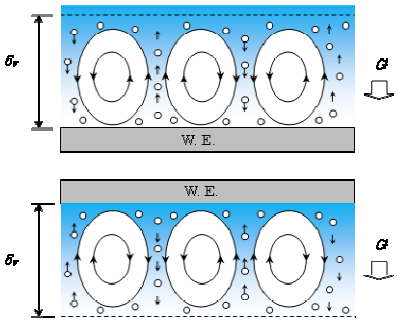


Fig.2 Vertical gravitational convection. a, upward electrode; b, downward electrode; ○, ionic vacancy.

$$\varepsilon_s = \left(\left|\Delta V_{v+}\right| - \left|\Delta V_{p+}\right|\right)/V_V^{\pm} \quad (1)$$

$$\varepsilon_e = \left(\left|\Delta V_{v-}\right| - \left|\Delta V_{p-}\right|\right)/V_V^{\pm} \quad (2)$$

ここで $\Delta V_{v\pm}$ は垂直重力での上向きと下向き電極で求まる実効部分モル体積変化、$\Delta V_{p\pm}$ は平行重力での実効モル体積変化、$V_V^{\pm}$ はイオン空孔の部分モル体積である。

$$V_V^{\pm} = \left|\Delta V_{v+}\right| + \left|\Delta V_{v-}\right| - \left|\Delta V_{p+}\right| - \left|\Delta V_{p-}\right| \quad (3)$$

3．実験方法

垂直、平行電極を用いて、フェリシアン・フェロシアン酸化還元反応に対し、図3の重力電極（日厚計測 G01）により、13.5℃で測定を行った。イオン空孔 V^- と V^+ の生成を考慮すると、酸化反応は $[Fe(CN)_6]^{4-} - e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + V^+$、還元反応は $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + V^-$ と表される。

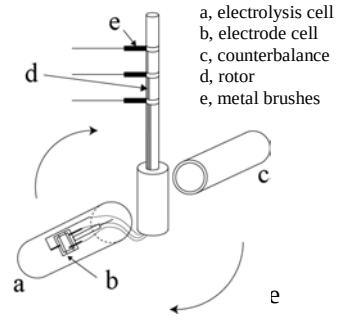


Fig.3 Gravitaty electrode

4．結果と考察

図4に測定された部分モル体積を基に計算したイオン空孔半径を濃度に対して示す。参考として27℃での単位電荷1と2による理論値を示す。単位電荷1からのずれは実測値との温度差に原因すると考えられる。この時の生存率は $\varepsilon_s = 0.29 \pm 0.12$、消滅率は $\varepsilon_e = 0.71 \pm 0.12$ であった。

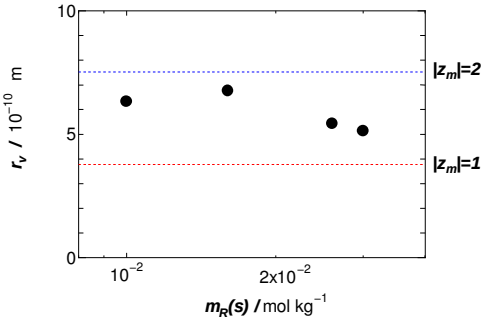


Fig.4 Vacancy radius vs. concentration

謝辞:本研究の一部は、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用研究課題（14H0019）および物質・材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた。

1P06

溶融酢酸塩中における亜鉛電極の電気化学特性

○石橋慶太[1]，岡崎慎司[1]，島野哲[1]（横浜国大[1]）

Electrochemical behavior of zinc electrode in molten acetate salts
Keita Ishibashi,[1] Shinji Okazaki,[1] Satoshi Shimano[1]
(Yokohama National Univ.[1])

１．目的

近年、融点が 100 ℃以下のイオン液体や高温域の溶融塩に関する研究が活発化している。溶融塩は水と異なり電位窓が広い、電気伝導度が大きいといった性質があり、幅広く応用されている。特に、高温域においては高温熱媒体や金属精錬といった特殊な用途にも応用されている。一方、300℃付近の中温域では、溶融塩のハンドリングが容易かつ安価な塩も多い上、、常温プロセスよりも反応速度が大きいので工業的反応媒体として大きな可能性を有している。しかしながらこれまであまり研究、活用されていなかった。本研究では、有機・無機溶融塩の特徴を併せ持ち中温域で溶融する酢酸塩(NaAc,KAc,LiAc)に着目した。亜鉛電極を中心として、溶融酢酸塩中における電気化学的挙動を調べた。

２．実験

まず、NaAc:KAc:LiAc=30:38:32 mol.%のモル比で混合した共晶塩系を調製した。分極曲線、開回路電位差、塩の液抵抗測定を行うことで、溶融酢酸塩中における Zn を中心とした様々な金属の電気化学特性の評価を行った。

測定法については、調製した酢酸塩を直径 40 mm、高さ 200 mm のガラス管を用いた反応容器に封入し、205℃に制御した。酢酸塩が溶融した後、窒素を流通させながら脱気を行い、自然電位が安定したところで電気化学測定を行った。測定時は反応器内を窒素雰囲気に保つため、反応容器のヘッドスペースに窒素ガスを注入した。実験条件として、初期電位から正方向に分極開始し、スキャン速度は 10 mV/s とした。窒素ガスの流量は 200 ml/min とした。実験装置、反応容器、電極配置等を Fig.1 に示す。

３．結果および考察

Ag、Al、Cu、Ni、Zn 電極を用いて 2 電極による CV 測定を行ったところ、Zn 電極が最も安定的かつ活性な挙動を示した。Fig.2 に NaAc:KAc:LiAc=30:38:32 mol.%のモル比で混合した溶融酢酸塩中における、Zn 電極の繰り返し CV 測定の結果を示した。また比較として、Fig.3 に NaAc:KAc:LiAc:ZnAc= 29:37:31:3 mol.%の塩での同様の結果も示した。Fig.2 と Fig.3 を比較すると、ZnAc を加えたことで、繰り返し CV は安定的な挙動を示すことが確認できた。また、CV 測定後における作用極-対極間の Zn 電極の開回路電位差については、Fig2 の場合では+0.1 V と安定しなかったが、Fig.3 の場合では 0 V となり、優れた電位安定性を示した。さらに、Fig.3 においては、分極抵抗と塩の液抵抗がほぼ一致していたことから、ZnAc を加えたことによる反応抵抗の大きな減少が見られた。

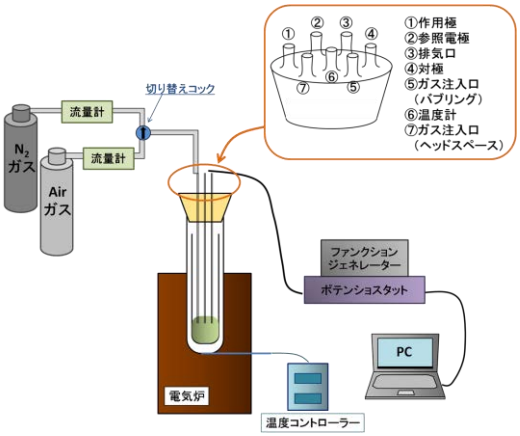


Fig.1　Experimental setup

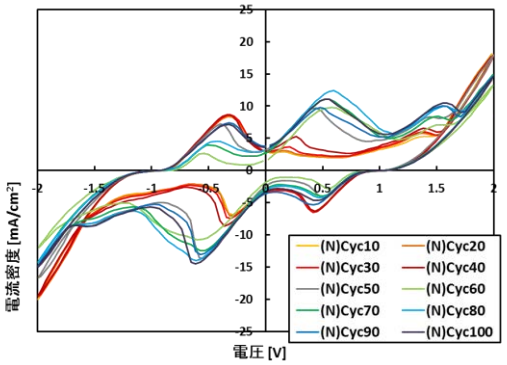


Fig.2　I-V curves for Zn electrode in molten acetate salts (NaAc+KAc+LiAc)

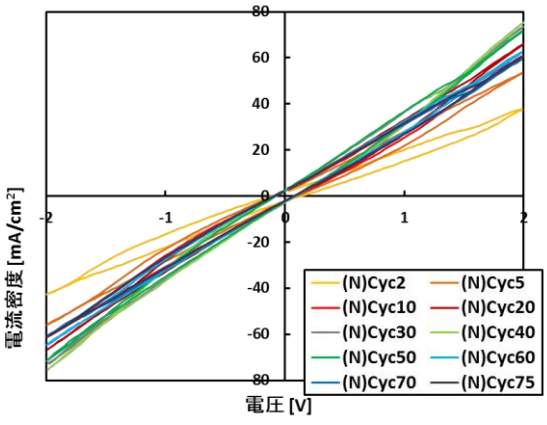


Fig.3　I-V curves for Zn electrode in molten acetate salts (NaAc+KAc+LiAc+ZnAc)

1P07

臭化物イオン含有有機電解液中における黒鉛電極の電気化学反応

○永田真悟，宮崎晃平，福塚友和，安部武志（京大院工）

Electrochemical reactions of graphite electrodes in organic electrolyte solution containing bromide ion
Shingo Nagata, Kohei Miyazaki, Tomokazu Fukutsuka, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

高価な元素を用いないエネルギー変換デバイスとして、黒鉛を正極および負極に用いたデュアルカーボンセルが研究されている。デュアルカーボンセルでは電解液中のアニオンの正極への、カチオンの負極への挿入脱離反応を電極反応として利用している。正極反応であるアニオンの挿入脱離反応は、有機電解液中ではアニオンは溶媒和していないため、リチウムイオン電池のように脱溶媒和を伴う正極反応と比べて高速充放電が期待される。アニオンとして化学ポテンシャルが高く、高電位が期待されるフッ素や塩素といったハロゲンが着目されている [1, 2]。フッ素は黒鉛と化学的および電気化学的に反応しフッ化黒鉛を形成するが、C-F 間が共有結合性であり解離しにくいため適さない。また、塩素を黒鉛に挿入した報告はされていない。一方、臭素はフッ素や塩素より電位は劣るものの、室温で黒鉛を液体臭素に浸漬させることで化学的に挿入が進行することが知られており [3]、挿入脱離反応が進行しやすいと考えられる。そこで、本研究では黒鉛への電気化学的な臭素の挿入反応に着目し、臭化物イオンを含有した有機電解液中で黒鉛電極の電気化学反応を調べることを目的とした。

２．実験

有機溶媒に炭酸プロピレン（PC）、臭化物イオン源として LiBr を用いた。電気化学測定には三電極式セルを用いた。作用極に天然黒鉛（NG-15）と結着剤（PVdF）をガラス状炭素（GC）に塗布した黒鉛合剤電極（9 : 1）、対極にはアルミ箔に塗布した黒鉛合剤電極、参照極に $AgCF_3SO_3$/PC を内部液としたダブルジャンクション型の銀電極を用いた。電気化学測定としてサイクリックボルタンメトリー測定（走査速度 0.05 mV s^{-1}）を行った。黒鉛電極のキャラクタリゼーションとしてラマン分光測定を行った。

３．結果および考察

1.0 mol dm^{-3} LiBr/PC 中での黒鉛電極のサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す。明確な酸化還元ピークが認められたことから、臭化物イオンの関与する酸化還元反応が進行した。作用極に白金板あるいは GC を用いた際も同様の形状のサイクリックボルタモグラムが得られたことから、臭化物イオン自身の酸化還元反応が進行したことが明らかとなった。しかし、黒鉛電極に挿入されている可能性もあるためラマン分光測定でキャラクタリゼーションを行った。

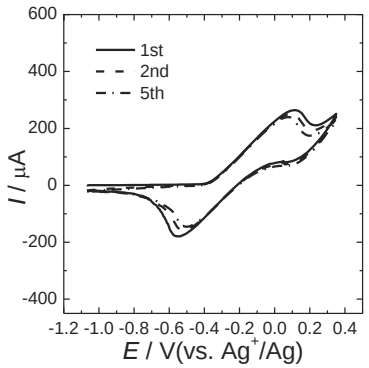


Fig. 1 Cyclic voltammograms of NG-15 in 1.0 mol dm^{-3} LiBr/PC.

0.1 V vs. Ag^+/Ag で 24 時間、定電位分極した黒鉛および GC のラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。GC ではピークが現れなかったのに対し、黒鉛では 200 cm^{-1} 付近にピークが認められた。このピークは黒鉛電極を測定前後の電解液に浸漬させただけでは認められなかったことから臭化物イオンの酸化還元反応に伴って生じるピークであった。さらに黒鉛電極を洗浄しても検出されたことから電気化学反応に伴う臭素種の黒鉛への挿入が考えられる。しかし、黒鉛電極全体での挿入は確認できなかったことから挿入量は極めて少量であったと考えられる。

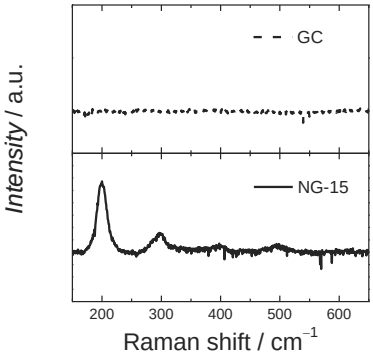


Fig. 2 Raman spectra of NG-15 and GC held at 0.1 V for 24 h in LiBr/PC.

(1) M. A. Reddy ***et al.***, ***J. Mater. Chem.***, **21** (2011) 17059.
(2) X. Zhao ***et al.***, ***J. Power Sources***, **245** (2014) 706.
(3) M. S. Dresselhaus ***et al.***, ***Advances in Physics***, **51** (2002) 1.

1P08

天然由来黒鉛を材料にしたスーパーキャパシタ用電極の構築

○小松真治，岡林広樹，上原憲二（東海大）

Fabrication of Electrode Materials for Super-Capacitor Purposes Prepared from Graphite Occurred by Natural Products

Masaharu Komatsu, Hiroki Okabayashi, and Kenji Uehara (Tokai Univ.)

１．目的

従来の電気二重層キャパシタ（EDLC）は良好なサイクル特性および急速な充放電に対応できるという特徴を持っている．その性質から，放電容量が低いことや高コストなこと等が欠点として挙げられている．本研究では，ITO 基板上に塗布した膨張化黒鉛もしくは活性炭上に酸化還元ポリマーを積層させることで，電解液中のイオンをより多く電極活物質に蓄積できると考え，より高容量な EDLC の開発を視野に入れた電極作製を目指す．本講演では， EDLC のコスト面を考慮して膨張化黒鉛もしくは冷蔵庫用使用済み脱臭用活性炭を用いて検討した結果について報告する．

２．実験

膨張化黒鉛および前処理した冷蔵庫用使用済み脱臭用活性炭をトリエチレングリコールを含む溶液中に加え，1 時間超音波照射することによって，分散液を作製した．ITO 基板（1.5 cm × 5 cm）は，超音波洗浄器用洗剤水溶液中で 5 分間超音波処理した後，超純水でリンスし，エアガンで風乾させた．さらに，エタノール中で 5 分間超音波処理した．次に，超純水でリンスし，エアガンで風乾させた．洗浄した ITO 基板の導電面に分散液を塗布し，150℃で 5～12 時間程度乾燥した．その後，常温で 1 時間減圧乾燥した．作用極に膨張化黒鉛もしくは上記活性炭被覆 ITO 基板，参照極に Ag/AgCl 電極（飽和 KCl），対極に Pt 線，電解液に 10 mM アニリン+ 0.1 M HCl を用い，氷浴中（0 – 5 ℃），掃引速度 10 mV/s で，サイクリックボルタンメトリーを行なった．電解液は，測定前に予め，5 分間超音波処理を施した．

３．結果および考察

膨張化黒鉛被覆 ITO 基板の 10 mM アニリン+ 0.1 M HCl 中でのサイクリックボルタモグラム（CV 曲線）では，+0.45 V 付近にアノードピーク，+0.30 V 付近にカソードピークが観測された． アノードピークはロイコエメラルジン塩の酸化反応（エメラルジン塩の生成）に対応し，カソードピークはエメラルジン塩の還元反応（ロイコエメラルジン塩の生成）に対応している [1]．電位掃引サイクルを重ねるにつれ，アノードピーク電位が正電位側にシフトした．ポリアニリンが積層して膜厚になることで膜内における電荷移動距離が増大し，電荷移動抵抗も大きくなる．これによって，掃引速度に対して電極反応が追随しにくくなるため，ピークセパレーションが広がったものと考えられる．このことによって，ピーク電位のシフトが起こるものと示唆される．また，電荷移動抵抗の増大によって，さらに，電位掃引サイクルを重ねるごとにポリアニリンの酸化還元電流応答の増大も観測されるが, 同時にバックグラウンド電流も増加するので, 酸化還元ピークが観測されにくくなっているものと考えられる．一方で，冷蔵庫用使用済み脱臭用活性炭については，温 2 M HCl での処理後に 2 M NaOH での洗浄した際に腐敗臭が生じた．しかし，2 M NaOH での処理によって，視覚的に均一な ITO 基板が得られた． CV 曲線では，+0.72 V 付近にアノードピーク，+0.25 V 付近にカソードピークが観測された（Fig. 1）．前者はエメラルジン塩基へのロイコエメラルジンの酸化, 後者はロイコエメラルジンへのエメラルジン塩基の還元に対応していることが示唆される [1]．よって，活性炭膜上へポリアニリンが積層されていることが確認された．しかしながら，膨張化黒鉛被覆 ITO 基板についても前処理した冷蔵庫用使用済み脱臭用活性炭被覆 ITO 基板についても，水への浸漬後に剥離する場合がある．したがって，膜を焼成してエチレングリコール類などの分散剤を燃焼除去する必要がある．現在，このエチレングリコール類を選択的に焼失できる温度で焼成した電極について検討を行なっている。

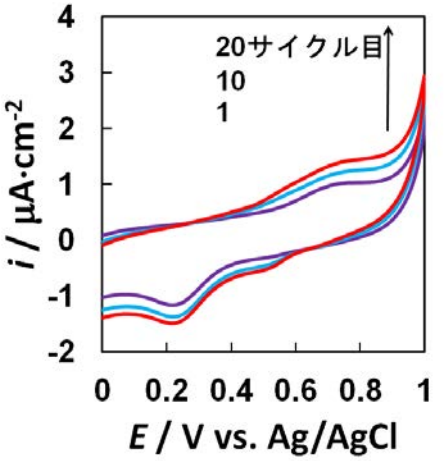


Fig. 1. CV curve of pretreated deodorant-use activated carbon-covered ITO electrode in 10 mM aniline + 0.1 M HCl.

(1) D. S. Patil, S. A. Pawar, R. S. Devan, Y. R. Ma, W. R. Bae, J. H. Kim, and P. S. Patil, *Mater. Lett.*, **117**, 248-251 (2014).

1P09

有限要素法による計算電気化学の構築

○橋口真宜[1]（計測エンジニアリングシステム株式会社[1]）

Construction of Computational Electrochemistry Based on Finite Element Analysis

Masanori Hashiguchi[1] (Keisoku Engineering System Co.,Ltd.[1])

１．はじめに

電気化学は電極（電子伝導体）と電解液（イオン伝導体）をつなげた系を扱うものであり,電解液のかわりにイオン伝導性の固体を使う系もある[1]. 電気化学を医療系に適用する場合,通常は in vivo(生体内)での実験あるいは in vitro(実験条件が人為的にコントロールされた環境)での実験を行なうことになる. 1998 年 Nilsson らによって in silico(計算シミュレーション)によるモデリング[2]が開始された. 彼らは腫瘍への電極挿入と直流電流による治療を検討するために,電気的中性の仮定のもとで,電極近傍のイオンの挙動に関する一次元モデルを構築し,数値解を求めた. 近年,有限要素法によるマルチフィジックス解析ソフトウェアの出現[3]によって,このようなモデリングが GUI（グラフィカルユーザーインターフェース）を使って手軽に実現できるようになってきた. 一方で,数学モデルの定式化や数値解を求めるプロセスが十分に理解されてはいない.

本研究では, in silico によるモデリングにおいて行われている有限要素解に至るプロセスを上述のソフトウェアを使って検討し, 明解な計算電気化学を構築する足掛かりにしたい.

２．計算法

２．１　数学モデル

腫瘍の治療においては細胞組織によって流体運動は阻害されるので流速場 $\mathbf{u}$ を考えないとすると, イオン i の濃度 C_i, 電極電位 ϕ_s, 電解液電位 ϕ_l が未知数である. 本研究で扱う数学モデルは保存則に基づいて構築される. 構築される方程式を支配方程式と称する. 数学モデルは結果として偏微分方程式の初期値・境界値問題によって記述される. ここで取り扱う問題では, 電極内および電解液内の流束である電流密度 $\mathbf{j}_s$, $\mathbf{j}_l$ の電流保存則, 電解液内のイオン濃度に関する質量保存則を適用する.（もし流体速度 $\mathbf{u}$ を考える場合には, 質量保存および運動量保存が追加される.）初期値はイオン濃度 C_i, 電位 ϕ_s, ϕ_l の各数値を与える. 電気化学の特徴は, 電極−電解質界面の電気化学反応があるという点であり, これを計算領域内部の境界条件として組み込む必要がある. 界面では交換電流と, イオン濃度の反応が取り扱われる. 電流電極 - 電解質界面から離れた計算領域外部境界では, 境界条件として電位およびイオン濃度の各数値を与える. 計算領域外部境界形状は仮想的に設定される. 電極でのイオン濃度の化学反応式を立てることで, 反応に関与する電子数と量論係数が決まる.

２．２　数値計算

離散化手法として有限要素法を適用する. 有限要素法は支配方程式に重み関数を掛けたものを計算領域で積分することで弱形式を得る. 弱形式から有限要素法のプログラムを構築することはソフトウェアが自動的に行い, 有限要素メッシュ作成, 計算までも実行[3]してくれる. 定義式を記述することで水素イオン濃度から pH 値を算出できる.

３．結果および考察

腫瘍の治療ではアノード近傍での pH 値が重要である. 図１に示すようにアノード近傍では初期に中性(pH=7)であっても時間が経過する間に酸性(pH<7)になる. この酸性化は腫瘍の治療に効果的であるが, 同時に細胞のネクロシス, アポトシスに関係するので, 数値計算による計算電気化学が普及することで適切な治療計画の実現につながる.

計算モデルが完成すれば図１の電卓として誰でも利用できる[4].

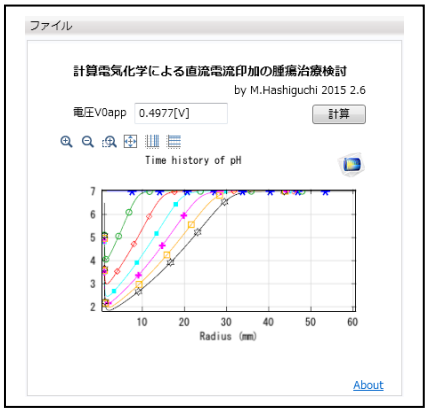


図１アノード近傍の pH 時間履歴

参考文献

(1) 渡辺ほか,基礎化学コース電気化学, 丸善.
(2) E.Nilsson et al., Development of a dosage method for electrochemical treatment of tumors: a simplified mathematical model, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* **47**,11-18(1998).
(3) W.B.J. Zimmerman, Multiphysics Modelling with Einite Element Methods, World Scientific(2006).
(4) http://www.comsol.com/, Introducing the Application Builder and COMSOL Server.

1P10

小規模微小電極アレイ上に形成される拡散層の数値計算

○山本悠大，伏見公志，中西貴之，北川裕一，長谷川靖哉（北海道大）

Numerical Calculation for Diffusion Layer Formed on Small-scale Microelectrode Array

Yudai Yamamoto, Koji Fushimi, Takayuki Nakanishi, Yuichi Kitagawa, and Yasuchika Hasegawa
(Hokkaido Univ.)

１．目的

微小ディスク電極上には半球状の拡散層が形成され，高速な物質輸送による安定な限界電流を示す．しかし複数の電極が近接する場合，特に電極を多数配列した微小電極アレイにおいては隣接する拡散層が互いに干渉することで限界電流の値が減少する[1]．拡散層の重複度合いと流れる電流値の相関についての数値計算はこれまでにも報告があるが[1,2]，そのほとんどが電極数を無限と近似した場合についての検討であり，アレイ端部のエッジ効果を考慮した上での個々の電極に流れる電流値の違いについてはあまり考察されていない．本研究では正方配列した 3×3~10×10 の微小ディスク電極アレイ上で起こる電気化学反応の有限要素法計算を行い，電極の位置による電流値の違いについて考察した．

２．数値計算

Butler-Volmer 式および Fick の拡散方程式を支配方程式とし，微小電極アレイ上で起こる $[Fe(CN)_6]^{4-}$の酸化反応をシミュレートした．微小ディスク電極が正方格子状に二次元配列したアレイを想定し(Fig. 1), 各電極に流れる電流を求めた．そして電極直径・電極間距離・電極配列数を変化させた場合について計算を行い，それぞれが限界電流値の変化に及ぼす影響について検討した．なお一連の計算は汎用有限要素法計算ソフトウェア COMSOL Multiphysics® 4.4 を用いて行った．

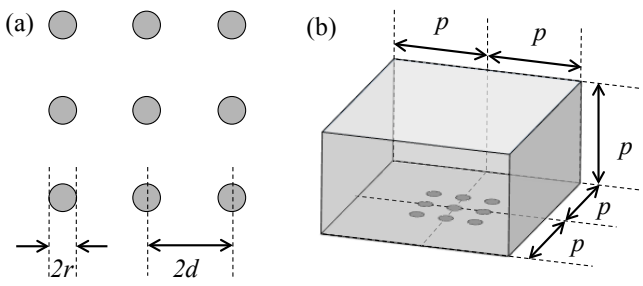


Fig. 1. Schematic of the geometry of (a) the microelectrode array and (b) array/solution interface. Microdisk electrodes having diameter $2r$ are arrayed with center-to-center distance $2d$ and contacted with solution whose volume is $2p \times 2p \times p$.

３．計算結果

3×3 の 9 ch 微小ディスク電極アレイの各電極に流れる限界電流について計算した．電極間距離を電極直径で除した無次元長さ d/r に対し，各電極に流れる電流 I を同径の単独微小ディスク電極に流れる限界電流[3] ($I_\infty = 4nFDCr$)で規格化した無次元電流 I / I_∞をプロットすると，d, r のいずれを変動させた場合も同様の傾向を示すことが確認された(Fig. 2)．このときの関係は exponential 型の関数によって近似できることが分かった．

電極配列数を 3×3~10×10 の範囲で変化させた場合について同様に計算した結果も報告予定である．

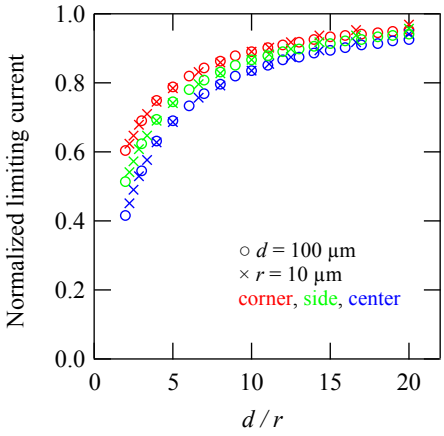


Fig. 2. Normalized limiting current vs. dimensionless length, d/r. Red, green, blue plots represent the value for the corner, side, center electrodes, respectvely.

(1) P. Tomčík, *Sensors* **13** (2013) 13659–13684.
(2) H.J. Lee, H.H. Girault et al., *J. Electroanal. Chem.* **502** (2001) 138-145.
(3) Y. Saito, *Rev. Polarogr.* **16** (1968) 177-187.

1P11

バイポーラセルを用いたリチウムの固体内拡散速度の測定

○高村　勉[1]，鈴木純二[2]，関根強一[3]（ハルビン工大[1]，松江高専[2]，立教大[3]）
Measurement of the Diffusion Rate of Lithium in Solid by the Use of Bipolar Cell
Tsutomu Takamura,[1] Junji Suzuki[2], and Kyouichi Sekine[3] (Harbin Inst. Tech.[1] Matsue Coll.Tech.,[2] Rikkyo Univ.[3])

１．目的

我々はリチウムイオン電池の負極活物質材料として、安価で高容量な低温焼成活性炭素に注目して、リチウムの吸蔵/放出の特性を調べてきた。活物質は無定形粉末体であるので、これを評価試料とするには金属板に塗布して電極体とする。この電極体の充放電特性を評価している時にリチウムが金属基板を通過すると考えざるを得ないという現象を見出した。本当にリチウムは金属体の中に自由に出入りできるのかを確かめるためバイポーラセルを用いてこの現象を確認するとともに、金属内のリチウムの移動速度を測定することを本研究の目的とした。

２．実験

リチウム移動の媒体として、まず金属薄膜を代表例として用い、この中でのリチウム移動を調べることにした。先ず Fig. 1 に示すようなバイポーラセルを組み立て、中央にリチウムと合金を生成しない金属としてＮｉ（あるいはＣｕ）の金属箔をバイポーラ電極（W.E.）として設置し、*Cell A*をリチウムの供給源とし、対向側の *Cell B*をリチウム受容器として用いて、バイポーラ電極内のリチウム移動の状況を観察した。リチウムを移動させるために、まず *Cell B* 側の Pt 電極を用い、中央の W.E.をアノーディック分極し、次に W.E.の *Cell A*側をカソーディックに分極した。こうして W.E.を通過して *Cell B*に移動したリチウムの量の時間変化を、W.E.に接触させたリチウム濃度センサ電極(W/WO_3) で計測した。

３．結果および考察

バイポーラセルの W.E.を *Cell A*側で分極開始し、*Cell B* 側でのリチウムイオン濃度の時間変化曲線を記録した。その結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 は分極開始後、t_b 秒経過してから *Cell B* 中のリチウムの濃度が上昇し始めることを示している。この破過時間 t_b はリチウムが W.E.に滲入開始してから W.E.中を通過して *Cell B* の電解液側に浸出するまでの時間で、リチウムの W.E.中の拡散速度を、W.E.の厚さを勘案して求めることができる。その結果を *Cell A*での分極電位に対しプロットした結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 は、拡散速度は分極電位により加速を受けないことを示している。一方移動するリチウムの量は分極電位に大きく依存するという結果をえた。

本研究で観測された、金属内のリチウムの拡散速度は、10^{-7} cm^2 s^{-1} のオーダーであり水溶液中のイオンの拡散定数(ほぼ 10^{-5} cm^2 s^{-1}) より二桁小さいが,金属 palladium 中の水素の拡散定数 $2.6\times10^{-7}cm^2$ s^{-1} とほぼ同等であり(1)、リチウムの原子量を考慮すれば相当高速であると思われる。

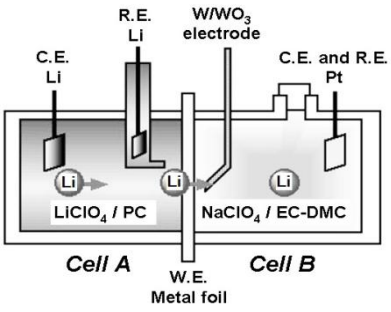


Fig. 1 バイポーラセル

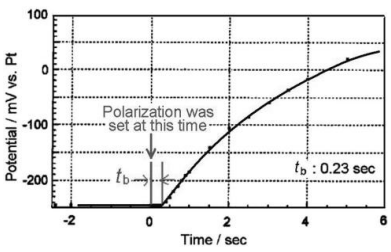


Fig.2 Li 濃度/時間 曲線

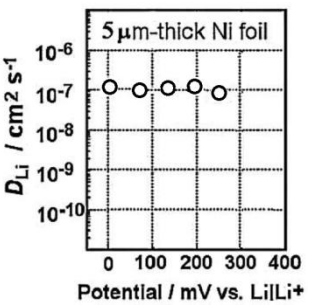


Fig. 3 Li拡散定数の分極電位依存性

(1) H. Hagi and M. Higashi, *J. Surf. Finish. Soc. of Japan* 53(3), 199-202, 2002-03-01.

1P12

鋸歯状波を用いた FFT インピーダンス法による Li 電析過程の in-situ 測定

○前田　傑[1]，中澤　和博[1]，横島　時彦[1]，向山　大吉[1]，門間　聰之[1]，逢坂　哲彌[1]（早大[1]）

In-situ measurement of lithium deposition processes by application of FFT impedance spectroscopy with input sawtooth wave

Suguru Maeda,[1] Kazuhiro Nakazawa,[1] Tokihiko Yokoshima,[1] Daikichi Mukouyama,[1] Toshiyuki Momma,[1] Tetsuya Osaka[1](Waseda Univ.[1])

１．目的

リチウム金属はリチウム二次電池用負極として期待されているが，充放電時におけるデンドライト析出に伴うサイクル特性の低下および短絡の危険性などの問題を有し，実用化に向けて充放電過程における電極表面の形状変化の理解や制御が重要である．本研究室では過去に，自然電位での交流インピーダンス測定によるリチウムの析出形態とインピーダンスの相関性の検討を行ってきた[1]．しかし，in-situ インピーダンス測定には一般的な交流インピーダンス法を用いており，より測定時間の短いインピーダンス計測が求められる．In-situ インピーダンス測定法としては，入力波形に疑似ノイズを用いて FFT を行い『多重化の利点』により短時間に多くの周波数応答を得ることができる FFT インピーダンス法が適しており，種種の測定例が報告されている[2]．本研究室では，電気化学測定装置による入力が容易な非正弦波交流を用いた FFT インピーダンス法の検討を進めており[3]，これらの波形は電析中においても容易に入力可能である．中でも鋸歯状波は基本周波数の整数倍の正弦波からなり，他の波形と比較して多くの周波数成分を含んでいるため，一度に多くの周波数応答を得られることが報告されている[3]．その為，鋸歯状波入力信号は in-situ 測定のような短時間で多くのプロットを必要とする測定において有用であると考えられる．本検討では，鋸歯状波を入力信号に用いた FFT インピーダンス法をリチウム電析過程の in-situ 測定に適用するとともに，析出形態との相関性の検討を行った．

２．実験

作用極に 3 mmφに面積規定したリチウム金属，対極および参照極にリチウム金属，電解液に 1 M $LiPF_6$ in EC:DEC = 1:1 vol. %を用いた．2 mA cm^{-2} 定電流電析を行いながら 1 min 毎に電流振幅 0.5 mA cm^{-2} の 40 Hz 鋸歯状波を入力し，40 周期分（1 sec）の入力－応答信号を FFT 処理することで各周波数のインピーダンスを得た．

３．結果および考察

Fig. 1 に 40 Hz 鋸歯状波入力信号を用いた in-situ FFT インピーダンス測定により得られたナイキスト線図を示す．図中には，第 200 調波まで（40 Hz – 8 kHz）の結果を示しており，この周波数範囲では自然電位において交流インピーダンス法と同等の高い精度での測定が可能であることが報告されている[2]．In-situ 交流インピーダンス測定と比較して測定時間短縮に伴う精度の向上が見込まれ，また in-situ 測定に要する 1 sec の間において R_{ct} の変化量は最大で 1 %程度であったため，今回の in-situ 測定では定常が保たれていると考えられる．Fig. 1 に示す等価回路を用いて行ったフィッティング解析結果を Fig. 2 に示す．フィッティング解析は，プロットの収束が確認された 40 Hz – 2 kHz の周波数範囲で行った．電析初期においてフィッティング解析より得られたパラメータの急激な変化が示唆され，同時に作用極においてデンドライト前駆体となる突起状析出物が確認された．以上の結果から，リチウム電析過程において鋸歯状波入力信号を用いた in-situ FFT インピーダンス測定が十分な測定精度を有し，デンドライト前駆体となる突起状析出物によりパラメータが急激に変化することが示唆された．加えて，デンドライト前駆体となる突起状析出物を in-situ インピーダンス測定により検出できる可能性があるといえる．

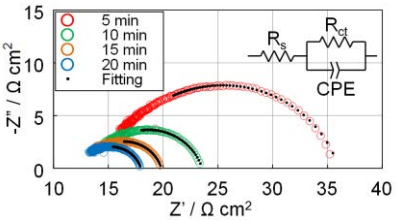


Fig. 1. Nyquist plots of in-situ FFT impedance spectroscopy with 40 Hz sawtooth wave and an equivalent circuit used for fitting analysis.

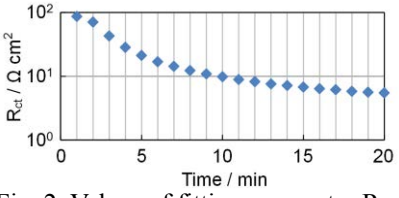


Fig. 2. Values of fitting parameter R_{ct}.

(1) T. Osaka, T. Momma, K. Nishimura, and T. Tajima, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 10 (1993).
(2) T. Osaka, and K. Naoi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 36 (1982).
(3) 中澤他，2014 年電気化学秋季大会講演要旨集，2E06，(2014).

P　会　場

第　3　日

3P01-3P26

3P01

陽極酸化プロセスによるスルーホールメンブレンの作製

○柳下　崇，加藤敦士，益田秀樹（首都大都市環境）

Preparation of Porous Alumina Through-hole Membrane

Takashi Yanagishita, Atsushi Kato, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

陽極酸化ポーラスアルミナからなるスルーホールメンブレンは，ナノスケールの細孔が膜面に対して垂直に配列した構造を有していることから分離フィルターや触媒担体をはじめ，様々な応用が期待されている．我々は，これまでに，このようなポーラスアルミナスルーホールメンブレンの新規作製法として，溶解性の異なるポーラスアルミナ層が積層した構造を形成し，これにウェットエッチングを施す新規手法を報告してきた[1]．本報告では，既報の手法を発展させ，選択的にスルーホールされたポーラスアルミナメンブレンの作製を行った結果について報告する．

２．実験

図１に実験プロセスを示す．Al に陽極酸化を行うことでポーラスアルミナ層を形成した．得られたアルミナ層の表面に，PDMS 製のスタンプを用いたコンタクトプリンティングによりマスクの形成を行った．この後，試料を高濃度硫酸中で陽極酸化を行うことで，マスク開口部に対応した位置の皮膜底部に溶解性の高いアルミナ層を形成した．ヨードメタノールにより Al 地金を溶解除去したのち，試料にエッチングを施すことで溶解性の高いアルミナ層のみ選択的に溶解除去し，貫通孔がパターニングされたスルーホールメンブレンを得た．

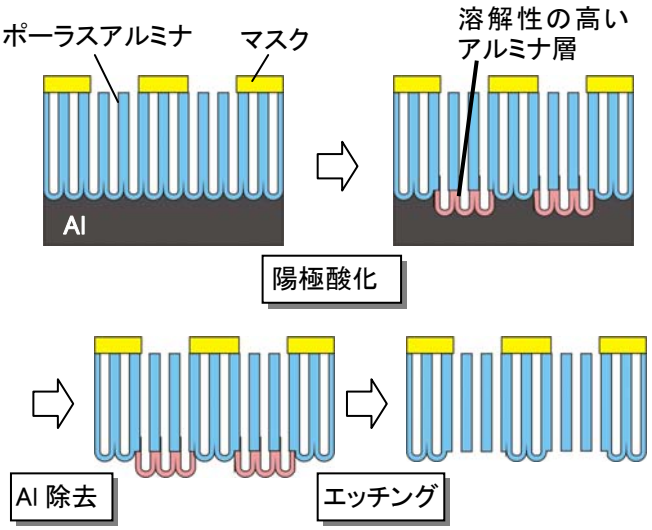


図1　選択的スルーホールメンブレンの形成プロセス

３．結果および考察

図２にエッチング後のポーラスアルミナ裏面の低倍像を示す．低倍像より，アルミナ表面に形成したマスクの構造に対応した，５μm ピッチの輝点配列が観察された．輝点部分を高倍で観察したところ，細孔が選択的に貫通孔化されている様子が確認された．これは，マスク開口部に対応した部分でのみ，高濃度硫酸中で陽極酸化が進行し，溶解性の高いアルミナ層が皮膜底部に形成されたためである．本プロセスによれば，ポーラスアルミナ表面に形成するマスクのパターンを変化させることにより，貫通孔形成部分を制御したスルーホールメンブレンの形成を行うことが可能である．

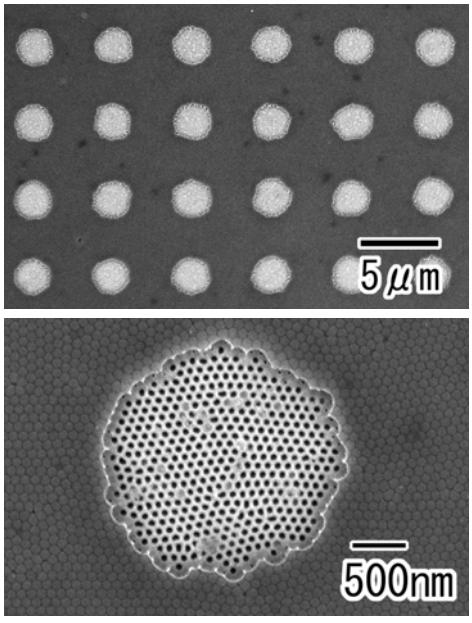


図 2　選択的スルーホールメンブレンの裏面 SEM 像（低倍，高倍）

[1] 柳下，益田，電気化学第 80 回大会要旨集，1030 (2013)

3P02

長時間陽極酸化による高アスペクト比ポーラスアルミナの作製

○山岸翔一，柳下　崇，益田秀樹（首都大都市環境）

Preparation of Anodic Porous Alumina with High Aspect Ratio

Syoichi Yamagishi, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

膜面に垂直な独立細孔が規則配列した構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナの高アスペクト比は，光学デバイスをはじめとする様々な機能デバイスへ展開する上で重要な課題とされる[1]．陽極酸化ポーラスアルミナの高アスペクト比化を実現する上で，成長速度の増大，並びに形成されたポーラス層の溶解抑制が重要となる．本報告では，陽極酸化条件の最適化により表面のナノホールアレー構造が保持された厚膜ポーラスアルミナの形成と更なる厚膜化について検討を行った結果を示す．

２．実験

脱脂した高純度 Al 板を過塩素酸－エタノール混合溶液中で電解研磨した後，シュウ酸電解液を用いて長時間の陽極酸化を行った．長時間の陽極酸化により皮膜厚さがミリメーターにまで達すると，体積膨張によりエッジ部で亀裂が生じ，Al 板の各面上に厚膜ポーラスアルミナが形成される(図１)．続いて，作製した厚膜ポーラスアルミナの Al 地金部分をヨードメタノール溶液にて除去し，マイクロメーターと光学顕微鏡を用いてその厚みを測定した．また，細孔形状の評価の為に試料を SEM で観察した．

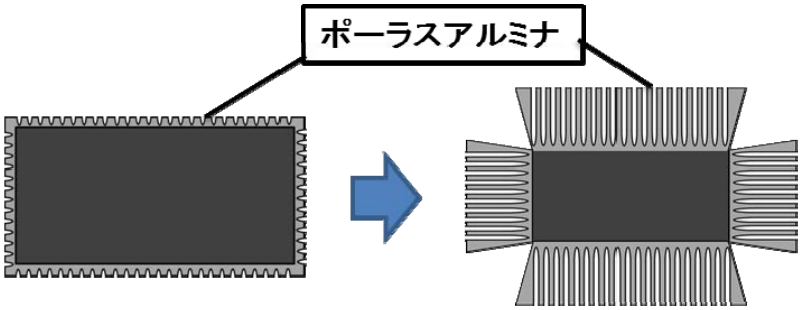


図１　厚膜ポーラスアルミナの形成概要図

３．結果および考察

各種陽極酸化条件と皮膜の成長速度について詳細に検討を行った結果，成長速度は化成電圧，電解液濃度，浴温の増加に伴い向上することが分かった．しかしながら，化成電圧が高過ぎると均一な皮膜成長が難しく，また，電解液濃度，浴温を高く設定すると皮膜の溶解速度も増加してしまうことから厚膜化が困難となることが分かった．これらのパラメーターの最適化を行うと，表面溶解を伴わないミリメータースケールの厚膜ポーラスアルミナの作製が可能であることが確認された．図２には，長時間陽極酸化によって得られた厚膜ポーラスアルミナ断面の概観および SEM 像を示す．図２の試料では，試料表面の溶解は進行しているものの膜厚約 5㎜ の陽極酸化ポーラスアルミナが得られた．また，断面 SEM 像より，垂直な細孔が得られていることが確認された．この試料の平均細孔径は 300㎚ であり，アスペクト比は 17000 であった．

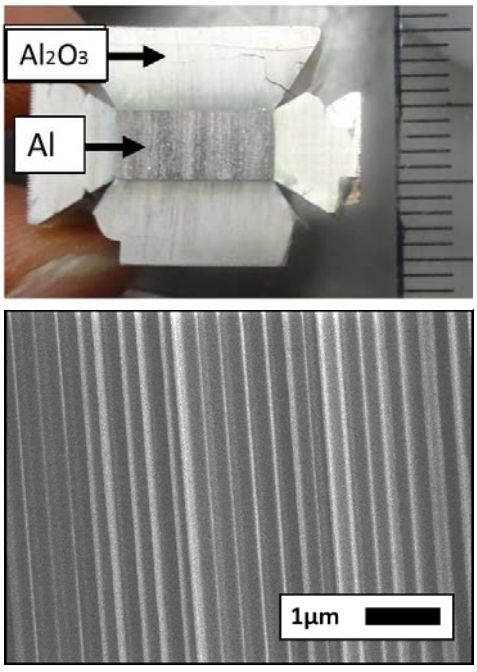


図2　厚膜ポーラスアルミナの概観および SEM 像

(1) 新納，西尾，益田，第 69 回応用物理学会学術講演会予稿集，４p-ZG-6 (2008)．

3P03

アルカリ加熱処理により Ti6Al4V 合金表面上に生成する網目状酸化皮膜の性状へ及ぼす電位制御の影響

○末竹樹，宮部さやか，藤本慎司（大阪大学）
Influence of potential control to oxide film formation on Ti6Al4V alloy by alkali-heat treatment.
Itsuki Suetake, Sayaka Miyabe, and Shinji Fujimoto (Osaka Univ.)

１．目的

金属インプラントの骨親和性向上を目的として、現在様々な表面処理が行われている。高濃度アルカリ溶液中に Ti を浸漬し、さらに熱処理を施して $Ti_2Na_5O_{11}$ 皮膜を形成するアルカリ加熱処理は、骨親和性が向上する表面処理法として広く知られている[1]。生体材料として広く使用されている Ti6Al4V 合金に対するアルカリ加熱処理の研究も行われており、合金中に含まれる為害元素である V の皮膜からの低減が報告されている[2]。通常のアルカリ加熱処理は自然浸漬であり、電位制御は行わない。本研究では Ti6Al4V 合金に対しアルカリ加熱処理中に電位制御を行うことで皮膜中からの更なる為害元素低減を試みるとともに、皮膜の性状へ及ぼす電位の影響の検討を行った。

２．実験

Ti6Al4V(ELI 材)合金より平板試料を切り出し、SiC 耐水研磨紙で 2000 番まで湿式研磨後、1/4 μm ダイヤモンドペーストにて鏡面研磨仕上げとした。その後アセトン、エタノール、蒸留水中で超音波洗浄を行った。アルカリ処理には 5 M NaOH 水溶液を用い、60℃にて 24 時間、浸漬処理、定電位保持処理、方形波電位パルス処理を施した 3 種類の試料を作製した。印加電圧は分極試験結果より定電位保持処理では-1100 mV、方形波電位パルス処理では貴な電位を-750 mV、卑な電位を-1100 mV とした。定電位保持処理および方形波電位パルス処理は白金板を対極とする 3 電極セルを用いて行った。アルカリ処理後の各試料に対し、600 ℃、1 時間の熱処理を施した。その後骨親和性評価のため、各処理試料を疑似体液である SBF 溶液中に浸漬し、36.5 ℃の恒温庫内にて 7 日間保持した。形成した皮膜の形態観察には SEM、相同定には XRD、組成分析には EPMA、EDX を用いた。

３．結果および考察

本研究で作製した各処理試料はいずれも網目状構造である $Ti_2Na_5O_{11}$ を形成していた。網目の細かさは処理条件によって異なっており、方形波電位パルス処理を施した試料にて最も細かく、より密となっていた(Fig. 1)。また、すべての処理試料において、基板の組成と比較して α 相・β 相ともに皮膜からの Al と V の低減が確認された。特に方形波電位パルス処理試料においてβ相での V が約 13 %から約 3 %に減少しており V が最も多く低減されていることが明らかとなった。SBF 浸漬結果より、すべての試料においてハイドロキシアパタイト(HAp)の析出が確認された。特に方形波電位パルス処理を施した試料において最も多くの HAp 析出が認められ、骨親和性が向上したことが明らかとなった。方形波電位パルス処理での骨親和性向上は、網目がより細かく密になったことによる皮膜表面積の増大に起因すると考えられる。以上で述べたように、アルカリ加熱処理中に方形波電位パルス法を用いて電位制御を行うことにより、Ti6Al4V 合金皮膜からの為害元素低減およびさらなる骨親和性向上を実現した。

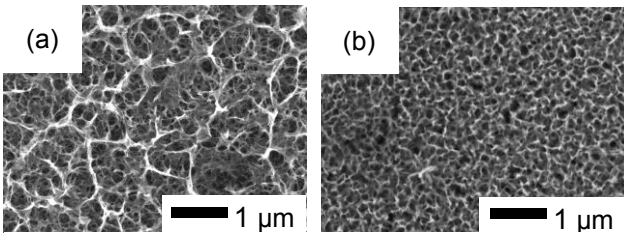


Fig. 1 SEM Images of Ti6Al4V after
(a) immersion test (b)square wave potential pulse method for 24 h

[1] T. Kokubo et al. J. Am. Ceram. Soc. 79(1996)1127.
[2] H.Takadama et al. Sci. Tech. Adv. Mater. 2(2001)389-396.

3P04

アノード酸化 TiO_2 皮膜の光電気化学応答に基づく電子構造の検討

○藤岡　裕平[1]，藤本　慎司[1]（阪大[1]）

Structure study of photoelectrochemical response for anodized TiO_2 film

Yuhei Fujioka,[1]Shinji Fujimoto[1]

１．目的

TiO_2 はその半導体的性質及び化学的安定性から光電極材料として注目され、光電気化学反応について数多くの研究が行われてきたが、光応答の過渡現象についてはこれまで殆ど検討されていない。本研究では各種アニオンを含んだ水溶液中でアノード酸化 TiO_2 皮膜を作製し、光電気化学応答の初期過程を皮膜容量、キャリア濃度に注目して解析するとともに、得られた結果よりアノード酸化 TiO_2 皮膜の構造について検討した。

２．実験

ϕ = 6 mm の純 Ti 線材(純度 99.5%)より長さ 5 mm の試料電極を切り出した。これに銅線をスポット溶接し樹脂に埋包後 SiC 紙で 600～2000 番まで研磨した。研磨した試料を N_2 脱気した 0.01 M Na_2SO_4 水溶液またはリン酸緩衝溶液で満たした光学窓を有する電気化学セル内に設置し、更に 30 分 N_2 脱気を行った。試料の自然電位が安定した後、自然電位から 0.1V/s で電位を掃引し、所定の電位(3, 5 V)に達してから約 30 分間定電位に保持することでアノード酸化 TiO_2 皮膜を作製した。その後、定電位分極したアノード酸化 TiO_2 皮膜に波長 250 ～ 450 nm の単色光を 15 秒間照射することで得られる電流の変化を光電流として記録した。またアノード酸化 TiO_2 皮膜の容量およびキャリア濃度を調査するため電気化学インピーダンス試験を行った。

３．結果および考察

光電気化学応答において得られる電流変化は一般的に過渡応答を示す。アノード酸化 TiO_2 皮膜に対して得られる典型的な光電流過渡応答挙動を Fig. 1 に示す。本研究では光電流過渡応答挙動を、立ち上がり電流、スパイク電流および定常電流の３つに分類した。光電流過渡応答において定常電流は半導体電極のバンド間の光励起に起因していると考えられており、光電流は照射光エネルギーによって変化する、そこで定常電流の照射光波長依存性を照射光強度によって規格化し、光電気化学応答スペクトルとして整理した。

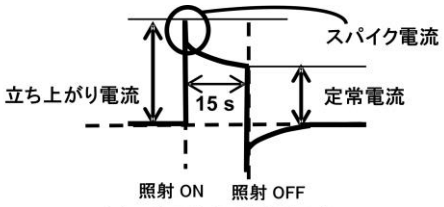


Fig. 1 過渡電流挙動概略図

Na_2SO_4 水溶液中 3 V で形成した TiO_2 皮膜に対して得られた光電気化学応答スペクトルを Fig. 2 に示す。光電気化学応答スペクトルの x 切片から半導体皮膜のバンドギャップエネルギーが求まり、Na_2SO_4 水溶液中 3 V で形成したアノード酸化 TiO_2 皮膜のバンドギャップエネルギーは約 3.1 eV と推定した。各種条件で形成したアノード TiO_2 皮膜に対しても同様の解析を行った結果、アノード酸化 TiO_2 皮膜のバンドギャップエネルギーは電解液の種類や皮膜形成電位によらず同等の値が得られた。

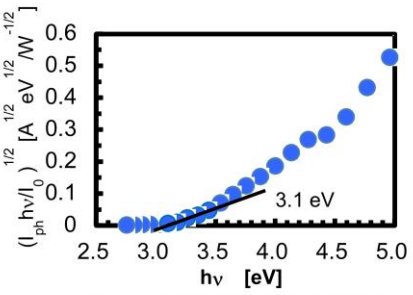


Fig. 2 光電気化学応答スペクトル

アノード酸化 TiO_2 皮膜のバンドギャップ以上のエネルギーを有する波長 325 nm(3.82 eV)の光を Na_2SO_4 水溶液中 3 V で形成した TiO_2 皮膜に照射した際に得られる光電流過渡応答の電位依存性を Fig. 3 に示す。各光電流過渡応答は検討した全ての TiO_2 皮膜に対して、測定電位の上昇とともに増大した。これらの値は皮膜形成電位に殆ど依存せず同程度であったが、TiO_2 皮膜形成に用いた電解液によって大きく異なることが分かった。以上より、アノード酸化 TiO_2 皮膜の光電気化学的挙動は検討した電位範囲においては、皮膜形成電位より電解液の影響を強く受けることが分かった。

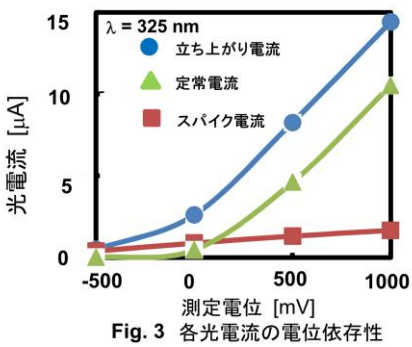


Fig. 3 各光電流の電位依存性

3P05

Electrochemical evaluation of agarwood leaves constituents as corrosion inhibitor of mild steel in corrosive solution

Helen Lee Yun Sin[1,2], Sayoko Shironita[1], Minoru Umeda[1], Afidah Abdul Rahim[2]
[1] Nagaoka Univ. of Tech., [2] Univ. Sains Malaysia

1. Purpose

Corrosion is a natural process of degradation of material, which causes many problems and incurs high costs to solve in various industries. Agarwood leaves are a form of waste material that has relatively no commercial value. The leaves were discovered to contain antioxidant and other phenolic compounds which are potentially useful to be used as a corrosion inhibitor. This study is to incorporate extracts (constituents) of the agarwood leaves as a corrosion inhibitor of mild steel in HCl solution. This experiment will unravel the performance of the inhibitor towards corrosion using electrochemical evaluation methods.

2. Experimental

One of the constituent recently discovered to be present in the agarwood extract, which the extract was tested to inhibit corrosion of mild steel at 1 M HCl by the team members, was choline chloride (unpublished finding) and it was used as the inhibitor for this experiment. The inhibitor was studied mainly via three measurements; tensammetry measurement, linear sweep voltammetry (LSV) measurement and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement. The electrolyte used was 1 M HCl and the measurements were conducted in solutions without inhibitor (blank) and solutions spiked with choline chloride as an inhibitor at the concentration of 1 X 10^{-3} M. The measurement was also conducted to test for the effect of hydrodynamic on the corrosion process. It was measured at non-flow condition and also under flow condition at a known flowrate.

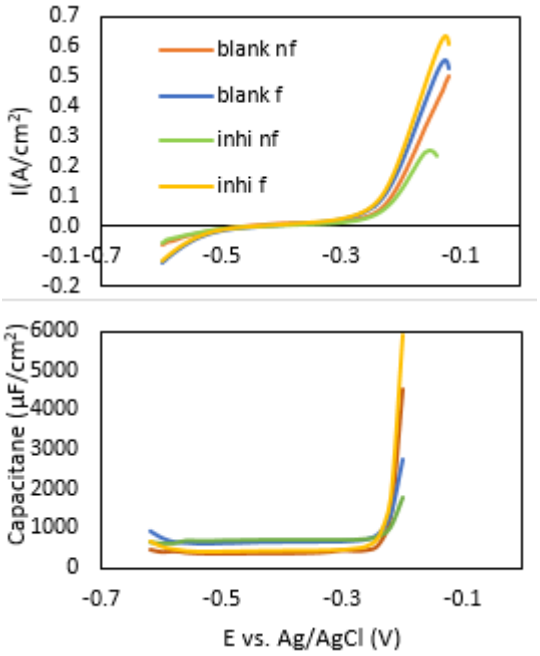


Fig. 1: LSV (upper) and capacitance (lower) measured for mild steel in 1 M HCl solution.

Where; blank = blank solution, inhi = solution with inhibitor, nf = non-flow condition, f = flow condition.

3. Results and discussion

From the data obtained, the exchange current density (I_{corr}) is obtained by extrapolating the anodic and cathodic curve of the Tafel plot. The charge transfer resistance (R_{ct}) and capacitance is calculated by fitting the data into the Randles type equivalent circuit. From Table 1, the corrosion inhibition effect is observed when the I_{corr} of the solution with inhibitor at non-flow condition (3) is lower than the blank solution at non-flow (1). However, the effect is reversed under the influence of electrolyte flow when current density of the solution with inhibitor at flow condition (4) is higher than the blank solution at flow condition (2). From Fig. 1, it is observed that the inhibitor inhibits both anodic and cathodic reaction at non-flow condition, thus it is a mixed-type inhibitor, although at the tested range, the inhibitor is also slightly prominently an anodic inhibitor. Similarly, the inhibitor exhibited the inhibition trend at non-flow condition for EIS measurement. The R_{ct} in Table 1 is in agreement with the corrosion inhibition effect of the inhibitor at non-flow condition as the resistance increases in the presence of inhibitor. The capacitance data obtained through the EIS measurement (C, Nyquist) is in agreement with the inhibition effect of the inhibitor. The agarwood constituent tested is an excellent corrosion inhibitor of mild steel in 1 M HCl solution at stagnant condition. However, as hydrodynamic is introduced to the measurements, the inhibition effect is reversed.

Table 1: LSV and EIS parameters.

Solution	I_{corr} (µA/cm²)	R_{ct} (Nyquist) (ohm.cm²)	C (Nyquist) (µF/cm²)
(1)blank nf	5282.98	6.03	31466.67
(2)blank f	3333.33	113.03	553066.67
(3)Inhi nf	2359.82	29.79	301900.00
(4)Inhi f	3740.06	87.84	627700.00

Where; I_{corr} = exchange current density, R_{ct} = charge transfer resistance, C = capacitance.

3P06

理想配列アノード酸化ポーラス TiO_2 の形成と光学特性

○平野翔太，近藤敏彰，柳下　崇，益田秀樹（首都大都市環境）

Optical Property of Ideally Ordered Anodic Porous TiO_2

Shota Hirano, Toshiaki Kondo, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

TiO_2 は，可視光に対して透明であり高屈折率材料であることから，太陽電池やフォトニック結晶など様々な光機能デバイスへの応用が提案されている．これらデバイス特性の最適化には，ナノ～ミクロンスケールでの TiO_2 の幾何学的制御が重要である．我々はこれまでに，アノード酸化プロセスによるナノ細孔が理想配列したポーラス TiO_2 の形成手法に関して検討を行ってきた[1,2]．本報告では，理想配列したアノード酸化ポーラス TiO_2 の形成とフォトニック結晶への応用に関する検討結果について述べる．

２．実験

化学研磨処理を施した Ti 板（99.9%）の表面に，ナノメートルスケールの突起が規則配列した Ni モールドを設置し，圧力を印可することで Ti 板表面に窪み配列を形成した．その後，Ti 板をフッ化物イオンを含む電解液中にて陽極酸化することで，ポーラス TiO_2 を得た．試料の幾何学形状は，走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した．ポーラス TiO_2 の光学特性は，ポーラス TiO_2 の断面の反射スペクトルを測定することで評価した．反射スペクトル測定は，顕微分光装置を用いて行った．また，シミュレーションにより光学特性の解析を行った．

３．結果および考察

図１には，得られたポーラス TiO_2 の SEM 観察像を示す．図１(a)の表面像より，ナノ細孔が三角格子状に理想配列している様子が観察された．ナノ細孔の直径と配列間隔は，それぞれ，７０ｎｍと１５０ｎｍであった．図１(b)の断面像より，細孔が膜面に対し直行している様子が観察された．図２には，ポーラス TiO_2 の反射スペクトルの測定結果を示す．比較として，ナノ細孔が規則的に配列していない場合についても測定を行った．理想配列ポーラス TiO_2 の場合，波長 550nm 付近に反射ピークが観察された．これは，ポーラス TiO_2 において，フォトニックバンドギャップが形成されたためだと考えられる．シミュレーション結果と良い対応が見られた．本手法は，フォトニック結晶にもとづく光機能デバイス形成への応用が期待できる．

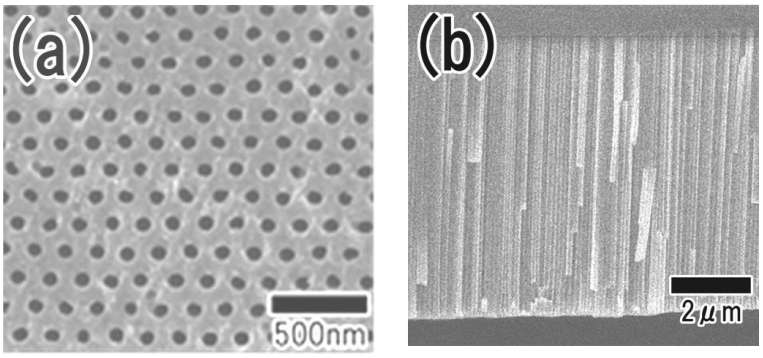


図１　理想配列アノード酸化ポーラス TiO_2 の（a）表面，(b)断面 SEM 像

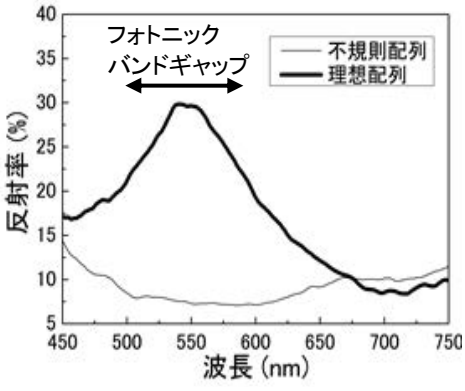


図２　ポーラス TiO_2 の反射スペクトル

(1) T. Kondo, S. Nagao, T. Yanagishita, N. T. Nguyen, K. Lee, P. Schmuki, and H. Masuda, *Electrochem. Commun.* 52, 73 (2015).
(2) 近藤，益田 他，2013 年電気化学秋季大会，2D27（2013）.

3P07

ＡＩの異方性アノードエッチングにおけるトンネルピット配列制御

高 秀光，近藤敏彰，柳下 崇，益田秀樹（首都大都市環境）

Control of Arrangement of Tunnel Pits by Anisotropic Anodic Etching of Al

Hidemitsu Kou, Toshiaki Kondo, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

Ａｌの異方性アノードエッチングは，高アスペクト比なトンネルピット構造を高速に形成できる特徴を有している．我々のグループでは，これまでに，トンネルピット開始位置を人為的に制御する手法に関し検討を進めてきた[1]．この手法では，トンネルピット配列を高精度に制御可能なことから，Ａｌ電解コンデンサ用電極箔の拡面処理に加え，光学デバイスの高スループット形成等への応用が期待される[2]．本報告では，規則配列トンネルピットの効率的な形成を目指し，マスキングプロセスに用いるマスク面積の拡大，並びに，アノードエッチング条件に関して実施した検討結果について述べる．

２．実験

図１に，マスキングフィルム法によるトンネルピットの配列制御プロセスを示す．ディップコート法によりポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）スタンプの表面にポリクロロプレン（ＰＣ）薄膜を形成し，（１００）面に高配向したＡｌ箔上へ押しつけることで，ＰＣマスクをＡｌ箔上に転写した．マスク面積の拡大は，ＰＤＭＳスタンプのサイズを大きくすることで行った．本検討では，14cm 角スタンプを用いてマスクを形成した．その後，７ＭＨＣｌ水溶液中にてエッチングを施した．試料の幾何学形状は，走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察した．

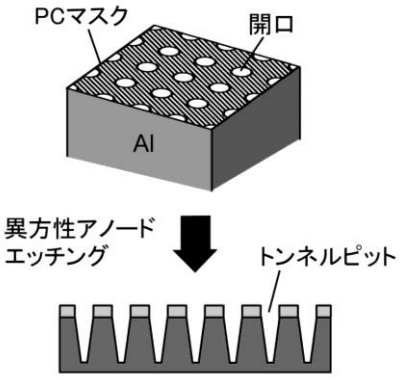


図１ マスキングプロセスにもとづいたトンネルピット配列の形成手法

３．結果および考察

図２には，本手法により得られた典型的なエッチドＡｌ箔の(a)光学写真と(b)ＳＥＭ観察像を示す．図２(a)より，試料全面にわたってアノードエッチングが施されている様子が観察された．表面ＳＥＭ観察の結果，四角開口のトンネルピットが試料全面（7cm×7cm）にわたって規則配列しているようすが観察された．開口径および配列間隔は，３．５μｍ，および，５μｍであった（図２(b)）．本手法によれば，トンネルピットの規則配列を大面積に形成することが可能であった．

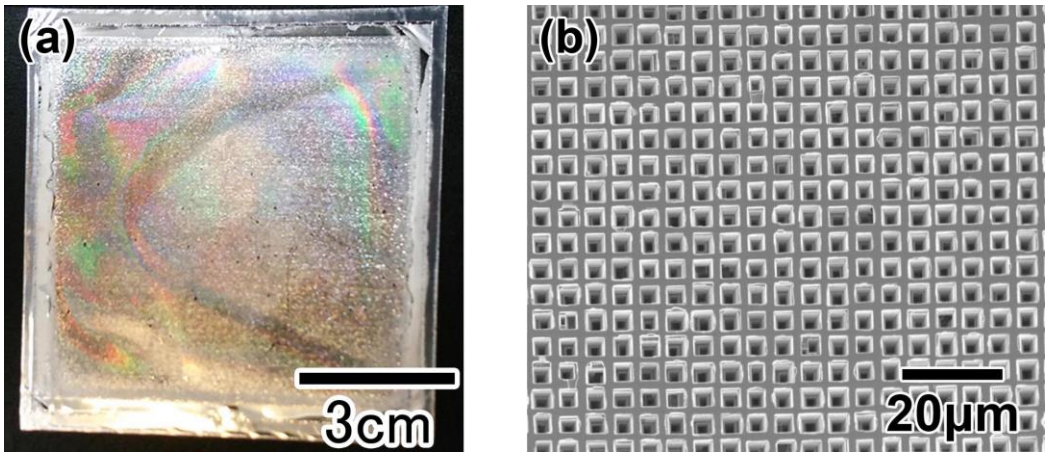


図２ エッチドＡｌ箔の(a)光学写真，および，(b)表面ＳＥＭ像

(1) T. Fukushima, K. Nishio, and H. Masuda, *J. Electrochem. Soc.* **157**, C137 (2010).
(2) 益田，近藤 他，第 75 回応用物理学会秋季学術講演会，17p-C1-7，（2014）．

3P08

水酸化カリウム電解液を用いたマグネシウム合金のアノード酸化

○阿相英孝，林　祐太，小野幸子（工学院大）

Anodizing of Mg Alloy in KOH Electrolyte

Hidetaka Asoh, Yuta Hayashi, and Sachiko Ono (Kogakuin Univ.)

１．目的

マグネシウム(Mg)は軽量であり，比強度やリサイクル性など多くの点で優れているが，電気化学的に卑な金属であり，耐食性付与のための表面処理が不可欠である。耐食性付与の手法としてアノード酸化が用いられるが，Mg 合金のアノード酸化の多くはリン酸三ナトリウム [1] やケイ酸ナトリウム [2] を電解液として絶縁破壊を伴う高電圧領域で行われる。これまでの検討において高純度 Mg に NaOH を用いた場合，低電圧領域(5-7 V)で直管状のポーラス型皮膜が作製できることを報告した [3] が，Mg 合金に対して低電圧領域の皮膜生成に関する検討は不十分であった。本研究では，KOH，NaOH を使用して AZ31 マグネシウム合金を電解することによって形成される皮膜の構造と耐食性の関係を明らかにすることを目的とした。

２．実験

試料面積 5 cm^2 の AZ31B Mg 合金(Al 3 mass%，Zn 1 mass%含有)を用い，前処理を施した後アノード酸化を行なった。定電圧電解を 1 mol dm^{-3} KOH および NaOH（25 ℃）を用いて電圧 3 - 120 V の範囲で 10 min 行い，最終電流密度から電流-電圧(I-V)曲線 [3] を作成した。また電解液に 1-3 mol dm^{-3} KOH（25 ℃）を用いて電流密度 50 - 300 A m^{-2} で定電流電解も行った。電解後の試料は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて表面および破断面の構造を評価し，耐食性は塩水浸漬試験(0.1 mol dm^{-3} NaCl，30 ℃)100 h 後の腐食度合いで評価した。

３．結果および考察

1 mol dm^{-3} KOH，NaOH を用いた定電圧電解時の最終電流密度と生成電圧の関係を図 1 に示す。5~8 V 付近で電流が極大値を取り，KOH は NaOH に比べ電流が高かった。しかし 700 A m^{-2} を超える過大電流が流れると素地が溶解し，最終電流密度が 800 A m^{-2} 以上の条件で生成した皮膜は黒色であった。生成した溶岩状のポーラス皮膜は厚さ数 μm と薄かった(図 2a)。生成電圧が 100 V を超えると火花放電を伴う電解になり溶岩状のポーラス型皮膜が形成された(図 2b)。それ以外の 3 V，9~80 V の電圧領域では電流の上昇が抑えられバリヤー型皮膜が形成された。50-300 A m^{-2} の電流密度で定電流電解を行った場合，電流密度によらず電解開始直後に 40 V 付近まで上昇し，その後 4.5 V 付近まで電圧が低下した。定電流電解で作製した皮膜の破断面 SEM 像を図 2c に示す。皮膜は直管状のポーラス構造であり，絶縁破壊皮膜とは異なり表面は比較的平坦であった。しかしながら，定電流電解で作製した試料の耐食性は低く，100 時間の塩水浸漬後，25-40 %の腐食率であった。溶岩状のポーラス構造とは異なり比較的均一な構造であるため，封孔処理等による耐食性の改善が期待される。

(1) 阿相英孝，松岡早織，佐山博信，小野幸子，*軽金属*, **60**, 608 (2010).
(2) Y. Mori, A. Koshi, J. Liao, H. Asoh and S. Ono，*Corrosion Science*, **88**, 254 (2014).
(3) 小野幸子，三宅めぐみ，阿相英孝，*軽金属*, **54**, 544 (2004).

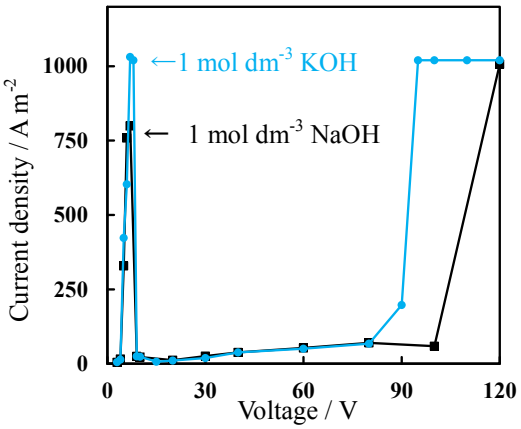


Fig. 1. Effect of electrolyte type on voltage-current characteristics of AZ31. Anodizing was performed for 10 min at 298 K.

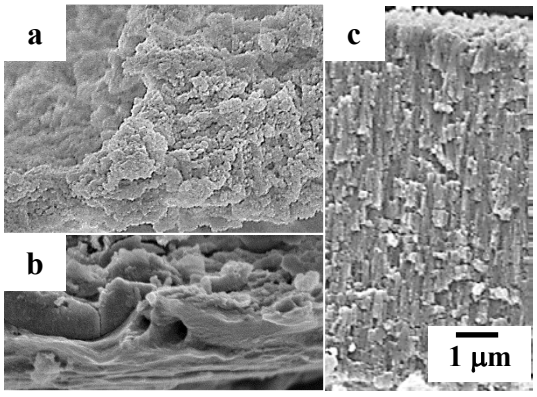


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of anodic films formed on AZ31 in 1 mol dm^{-3} KOH.
(a) 7 V，10min, (b) 120 V, 10min, (c) 200 A m^{-2}，20 min

3P09

アルミニウム合金上に水溶液中で形成する不働態皮膜構造に及ぼす金属カチオンの影響

○坂入正敏[1]，佐々木　遼[1]，兼子　彬[2]（北大院工[1]，日軽金[2]）

Effect of metal cations in solutions on passive films structure formed on aluminum alloy

Masatoshi Sakairi,[1] Ryo Sasaki,[1] and Akira Kaneko[2] (Hokkaido Univ.,[1] Nippon Light Metal Co. Ltd.[2])

１．緒言

アルミニウムのような実用金属の耐食性は，その表面に存在する不働態皮膜が重要な役割を果たしていることはよく知られている。従来の研究において，塩化物イオン濃度や pH が同一の環境においても，金属カチオンが異なると，耐食性や皮膜構造に違いを生じることを報告してきた。金属カチオンの耐食性に及ぼす影響は，硬い柔らかい酸・塩基（HSAB)理論に基づいて求められる，金属カチオンの硬さ(*X*)に着目すると整理出来ることを明らかにし，*X* が大きな金属カチオンは，不働態皮膜中に取り込まれることも報告した[1-3]。

しかし，これまでの溶液には微量ではあるが塩化物イオンが存在しているため，腐食の影響も加味して不働態皮膜への金属カチオンの取り込みを検討する必要があった。そこで，本研究においては，硫酸塩をアニオンとする各種塩を用いて，不働態皮膜構造におよぼす金属カチオンの影響を表面分析および電気化学インピーダンス測定により調査することである。

２．実験

試料には，A3003 アルミニウム合金を所定のサイズに切り出し，高純度水とエタノール中で超音波洗浄，0.1 kmol m^{-3} NaOH 中で 180s 化学研磨して用いた。溶液には，ｐH の影響を避ける目的で 0.5 kmol m^{-3} H_3BO_3 / 0.05 kmol m^{-3} $Na_2B_4O_7$ を基本溶液とし，更に腐食の影響を避けるために SO_4^{2-}をアニオンとする各種金属カチオンの塩を添加して用いた。その際，本研究において金属カチオンの濃度を 1 mol m^{-3} とした。試料を 303 K の各種金属カチオンを含む溶液に時間を変えて浸漬することで不働態皮膜を形成した。その後，洗浄と乾燥を行い，表面分析と観察に供した。形成した不働態皮膜は，XPS（線源；Mg，加速電圧 10 kV,電流 10 mA，測定領域 φ=3mm）および AES（加速電圧 10 kV，電流 10.2 nA，30 度傾斜，点分析)を用いて分析した。また，AES 装置もしくは走査型電子顕微鏡を用いて表面形態を観察した。電気化学インピーダンス測定は，溶液に試料を浸漬した後，600 s 経過してから浸漬電位において 10 mHz から 10 kHz の交流電圧（20 mV）を印可して測定した。その際，対極には白金板，参照電極には銀塩化銀電極を用いた。

３．結果および考察

浸漬後の表面形態は，溶液の種類に依存せずほぼ浸漬前と同様であったことから，アルミニウムの溶出は無視できる程度であると言える。各種溶液に浸漬後の XPS 測定から，*X* の大きな金属カチオン（Zn, Ni, Fe)に対応するピークが観察できたことから，腐食性の低い溶液においてもこれらの金属カチオンは皮膜中に取り込まれていると考えられる。

Fig. 1 に各金属カチオンを含む溶液中で測定した電気化学インピーダンスの結果を示す。全ての溶液において容量性半円が 1 つ観察できる。等価回路と容量が不働態皮膜（Al_2O_3)に対応すると仮定して，容量から皮膜厚さを求めた結果，*X* に従って皮膜厚さが厚くなる傾向が得られた。

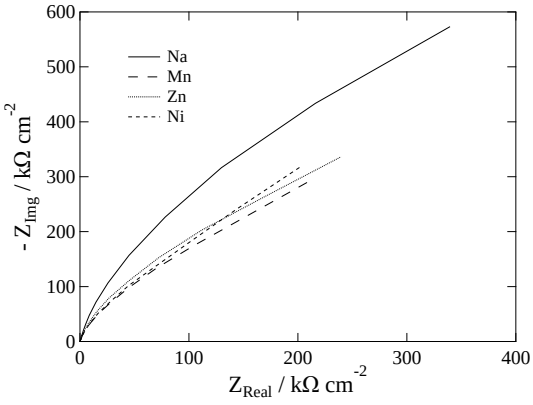


Fig. 1 Nyquist plots of electrochemical impedance measured in solutions with different metal cations.

参考文献

(1) M. Sakairi, K. Otani, A. Kaneko, Y. Seki and　D. Nagasawa, Surface and Interface Analysis, 45, 1517 (2013).
(2) 坂入正敏，大谷恭平，兼子　彬，関　雄輔，長澤大介，防錆管理, 57, 147 (2013).
(3) K. Otani, M. Sakairi, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki and D. Nagasawa, J. Solid State Electrochem., 18, 325 (2014).

3P10

純鉄不動態皮膜の安定性に及ぼす皮膜形成時間の影響

○菅正哉，岡崎慎司，笠井尚哉，紀平寛（横国大）

Effect of passivation duration on stability of iron passive film

Masaya Suga, Shinji Okazaki, Kasai Naoya, and Kihira Hiroshi (Yokohama National Univ.)

１．目的

ホウ酸塩緩衝液中で形成した不動態皮膜構造は外層が γ- Fe_2O_3、内層が Fe_3O_4 とする二層モデルであるとの見解が多いが、不動態皮膜の構造、層数は皮膜の形成環境に影響され、皮膜の構成要素として、Fe_3O_4、γ- Fe_2O_3、γ-FeOOH、$Fe(\mathrm{II})Fe(\mathrm{III})(OH)_x$ が考えられている。これまで様々な解析により純鉄不動態皮膜について多くの知見が得られているが、未だ解明されていない部分も多い。そこで本研究では、純鉄不動態皮膜の形成時間が皮膜構造に及ぼす影響を検討することとした。解析方法として回転リングディスク電極(RRDE)を用いて純鉄ディスク電極に酸化形成させた皮膜を定電流カソード還元し、同時に金リング電極で検出される 2 価の鉄イオンの溶出挙動を解析することで純鉄不動態皮膜の構造と還元プロセスを定量的に検討した。

２．実験

試験溶液としてホウ酸 0.15 M-ホウ砂 0.15 M 溶液(pH 8.42，20±1℃ ， 350 mL)を調整し、実験前に 60 分間 Ar 脱気した。脱気終了後電極をセルに浸漬し、空気中で形成した酸化膜の除去のため-900 mV vs SSCE で純鉄ディスク電極を 10 分間カソード処理した。カソード処理を終えた後、所定の電位・時間で純鉄ディスク電極に酸化処理を施し、純鉄ディスク電極表面上に不動態皮膜を形成させた。皮膜の形成終了後皮膜を安定させるため自然電位に 30 分間保持した。自然電位保持後電極を所定の回転数で回転させ、純鉄ディスク電極に所定の定電流を流すことにより不動態皮膜を還元した。そしてそのときの純鉄ディスク電位の経時変化を測定した。金リング電極は純鉄ディスク電極の不働態皮膜を定電流還元した際溶出する Fe^{2+}イオンを定量的に評価するために、電位を 800 mV vs SSCE に固定し、溶出した Fe^{2+}イオンを $Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}+e$ によって酸化した。

３．結果および考察

図 1、図 2 は各形成時間で純鉄ディスク上に形成させた不動態皮膜を定電流カソード還元した際の、純鉄ディスク電位(E_D)、金リング電流(i_R)の経時変化である。図 1 を例にとり純鉄不動態皮膜定電流還元時における、純鉄ディスク電極、金リング電極の挙動を説明する。不動態皮膜の定電流還元と同時にディスク電位は皮膜形成後に安定した電位から下がっていき、約-0.5 V~-0.65 V vs SSCE における皮膜外層還元、また約-0.9V~-0.93V vs SSCE における皮膜内層還元による二つの電位の停滞が起こる。皮膜を還元し終えると裸の鉄上で水素発生のみが起こり電位は一定となる。また、リング電流は皮膜の定電流還元と同時に皮膜の還元によって生じる二価の鉄イオンの検知によって上昇し、ピークを示した後減少し皮膜還元終了後はほぼ 0 となった。

各図を比較すると皮膜の形成時間によってディスク電位挙動には大幅な変化は見られないが、リング電流挙動は皮膜形成時間が長い場合、外層還元時、及び外層還元終了時と思われる部分において電流値のわずかな停滞が見られた。これにより皮膜形成時間の上昇とともに皮膜外層、皮膜内層の他に皮膜外層と内層の間にそれとは異なる組成を持った層が形成する可能性があると考えられる。以上より皮膜形成時間は純鉄不動態皮膜構造に影響を及ぼすと考えられる。

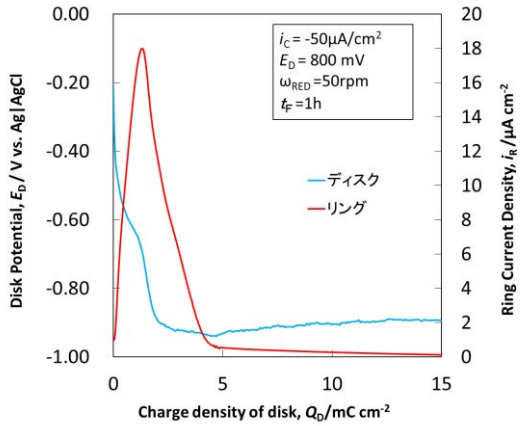


図1：ディスク電気量とディスク電位及びリング電流との関係

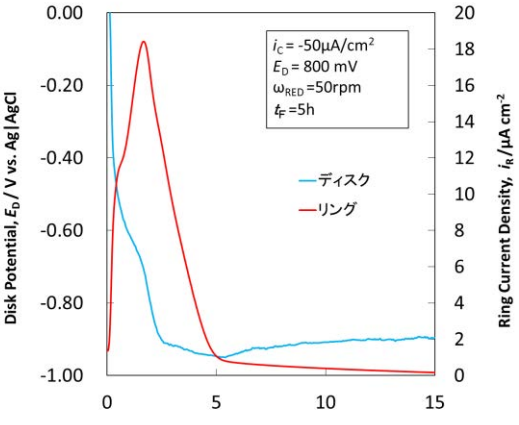


図2：ディスク電気量とディスク電位及びリング電流との関係

3P11

不働態鉄表面の SECM 観察用レドックスメディエータの検討

○後藤優明，伏見公志，北川裕一，中西貴之，長谷川靖哉（北海道大）

Investigation of Redox Mediator for SECM Observation of Passive Iron

Masaaki Gotoh, Koji Fushimi,Yuichi Kitagawa,Nakanishi Takayuki and Yasuchika Hasegawa (Hokkaido Univ.)

１．目的

走査型電気化学顕微鏡(SECM)は、試料電極表面とその近傍を走査するプローブ電極上で起こる微小電極反応の相乗効果を利用する電気化学法である．TG/SC mode SECM は、微小電極反応で酸化(または還元)されたメディエータのみが試料界面反応で還元(または酸化)されるため、SG/TC mode SECM よりも高い面分解能で界面反応を可視化できる．

メディエータとしてヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸イオン($[Fe(CN)_6]^{4-}$)を用いた TG/SC mode SECM による不働態鉄電極表面の観察において、試料鉄電極はメディエータの還元電位に保持される必要がある [1]．しかし、試料電極電位の範囲が狭い、不働態皮膜形成電位とは異なるなどの問題があり、精密な不働態皮膜のその場観察に適したメディエータが必要である。本研究では、不働態鉄電極表面の SECM 観察において、より適応性の高いレドックスメディエータの創製を目的とする．

２．実験

密度汎関数理論（density functional theory,DFT)計算(Gaussian09W, B3LYP/6-31G(d))を用いて、 $[Fe(CN)_6]^{4-}$、フェロセンメタノール(FcMeOH)、フェロセンカルボン酸(FcCOOH)、フェロセンジカルボン酸($Fc(COOH)_2$) の HOMO エネルギー準位を求めた。これら還元体メディエータを 5 mM 含む水溶液を直径 30 μm の白金微小電極を用いて CV 測定を行った．純度 99.9%の鉄板(100 μm 幅)をエポキシ樹脂に埋め込み、断面を鏡面研磨した後、pH8.4 ホウ酸塩緩衝溶液中 0.8 V_{SHE} にて不働態皮膜を形成させ、SECM 試料とした．2 mM $[Fe(CN)_6]^{4-}$ または 1 mM FcMeOH を含む pH 8.4 ホウ酸塩緩衝溶液中、試料電極電位を−0.1 V_{SHE} に定電位分極しながら、0.8 V_{SHE} に保持した微小電極プローブを走査し、SECM プローブ電流像を得た．

３．結果および考察

還元体メディエータの HOMO エネルギー準位と CV 曲線から求めた酸化電位の間には良好な直線関係となることが分かった(Fig.1)．この直線から新規メディエータの酸化電位を DFT 計算より推定可能と言える．電子吸引基を多く付加したフェロセン誘導体は、より貴な酸化電位を示すことから、不働態表面の TG/SC mode SECM 観察において高面分解能が期待された．しかし、FcCOOH あるいは $Fc(COOH)_2$ 水溶液中の長時間分極において酸化限界電流が減少したことから、SECM メディエータとしては適切ではないことが明らかとなった．一方、FcMeOH を用いた SECM プローブ電流像において、エポキシ樹脂と皮膜で覆われた鉄部位を明瞭に区別することができた．FcMeOH を用いた電流像の面分解能は 12.7 μm であり、$[Fe(CN)_6]^{4-}$ の 26.5 μm と比べて 2 倍以上優位であった．

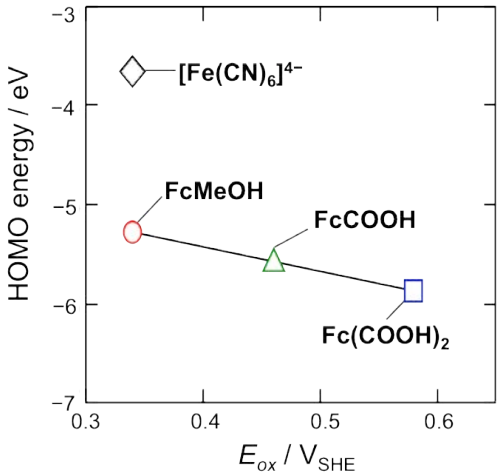


Fig.1 HOMO energy levels by DFT and oxidation potential of $[Fe(CN)_6]^{4-}$, FcMeOH, FcCOOH and $Fc(COOH)_2$.

(1) K. Fushimi, K. Azumi, M. Seo, *ISIJ Int.*, **39** (1999) 346−351.

3P12

多結晶純鉄上に形成した熱酸化皮膜の不均一性

○高畠　勇，伏見公志，北川裕一，中西貴之，長谷川靖哉（北海道大）

Inhomogeneity of Thermal Oxide Film Formed on Polycrystalline Pure Iron

Yu Takabatake, Koji Fushimi, Yuichi Kitagawa, Takayuki Nakanishi, and Yasuchika Hasegawa (Hokkaido Univ.)

１．目的

空気中で高温にさらされた金属の表面には、熱酸化皮膜が形成する．純鉄上に形成する熱酸化皮膜は、皮膜形成時の温度や酸素分圧に影響を受けて様々な構造や厚さをとることが知られている．鉄表面の結晶方位が酸化皮膜の成長速度に与える影響は Boggs らによって約 50 年前に報告されている [1]．しかし、実用金属材料のほとんどは多結晶体であるが、不規則に分布した多数の結晶方位を有する多結晶鉄について熱酸化皮膜の不均一性を議論した報告例はあまりなく、その詳細な解析は多結晶鉄の高温酸化挙動を精査する上で重要である．本研究では、多結晶純鉄上に形成する熱酸化皮膜の不均一性を、エリプソメトリー法および微小電気化学法を用いて検討した．

２．実験

試料には熱処理により結晶粒を粗大化した多結晶純鉄板（純度 99.99%）を用いた．鏡面研磨後、試料表面に露出した結晶粒の表面面方位を電子線後方散乱回折により同定した．続いて、試料を空気中 300 ºC で 1 時間焼成し、試料表面に熱酸化皮膜を形成した．形成した皮膜の厚さをエリプソメータを用いて測定し、多結晶純鉄上における皮膜厚さの不均一性を検討した．さらに、微小キャピラリセルを試料上の各結晶粒上に配置して中性ホウ酸塩水溶液中で電気化学インピーダンス分光（EIS）を行い、素地鉄の結晶方位が熱酸化皮膜の電気的物性に与える影響を評価した．

３．結果および考察

鏡面研磨により金属光沢を有していた鉄試料表面は焼成後、素地鉄の金属組織ごとに異なる色の熱酸化皮膜で覆われた（Fig. 1）．皮膜の着色は光の干渉に由来するものであり、多結晶純鉄上に厚さの不均一な皮膜が形成したことを示唆している．エリプソメトリーを用いて試料表面の膜厚分布を測定したところ、皮膜の干渉色と厚さは互いに明確な相関関係にあり、下地鉄の結晶方位が{1 1 1} > {1 0 1} > {0 0 1}の順に厚い皮膜が形成したことが明らかとなった．干渉色の異なる個々の皮膜について、微小キャピラリセルを用いて開回路電位にて EIS 測定を行ったところ、皮膜の抵抗および容量性挙動が下地鉄の結晶方位に依存することがわかった．また、Mott-Schottky 解析より皮膜の電子物性も下地鉄の結晶方位に依存することが示された. Fig. 1 において皮膜の色は下地鉄の粒界と同じ位置ではっきりと分かれていることから、多結晶鉄上に形成する熱酸化皮膜の不均一性は、個々の結晶粒上に形成する皮膜が周囲の金属組織に影響を受けずに成長するためと考えられる．

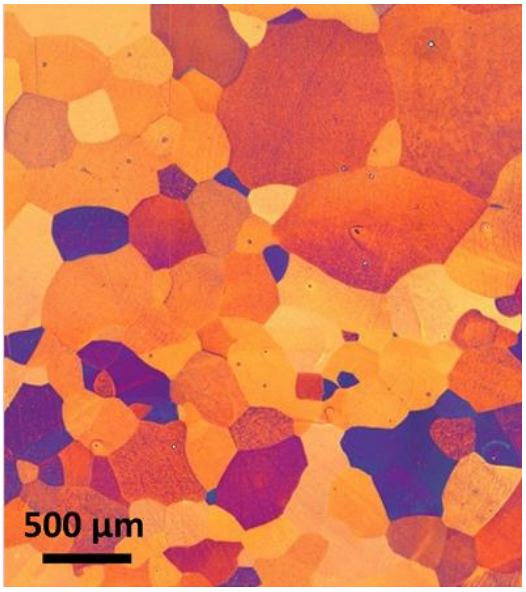


Fig. 1. Optical microscopic image of poly-crystalline iron surface after thermal oxidation in air at 300 ºC for 1 h.

(1) W.E. Boggs, R.H. Kachik, and G.E. Pellissier, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 32 (1967).

特 3P17

腐食防食技術に貢献する電気化学インピーダンス法

○板垣　昌幸（東理大）

Electrochemical Impedance Spectroscopy to Contribute to Corrosion Science
Masayuki Itagaki (Tokyo Univ. of Science)

１．はじめに

電気化学インピーダンス法は，比較的容易に電極特性を調べることができるため、近年では中心的な電気化学測定法の１つとなっている。電気化学インピーダンスは線形条件における電極の伝達関数の１つであるが，電極への入力信号として正弦波交流信号を選択した場合には，電気化学インピーダンス法は比較的非破壊な検査方法となる．さらに，交流信号の変調周波数を変えることで，インピーダンスのスペクトル解析が行えるので，電気化学インピーダンス法は EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)とも呼ばれる．幅広い周波数域で測定したインピーダンススペクトルでは，複数の時定数分離により，電極構造または電極反応プロセスを詳細に調べることができる．電気化学インピーダンスのデータ解析には等価回路を用いることが一般的であり，電極構造を検討することができる[1]．さらに，電極反応が複数の過程で構成され，電極反応に含まれる素過程に起因するインピーダンスを考察するのであれば，ファラデーインピーダンスを用いた解析法が有効である[1]．本講演では，原理からはじめ，講演者の研究室で得た研究成果を示しながら，腐食解析に用いた際の電気化学インピーダンス法に関して解説する．

２．等価回路を用いたインピーダンススペクトルの解析

電気化学インピーダンス法による解析では，等価回路の利用が便利である。現在では，測定結果をフィッテイングするための，優れたソフトウェアが市販されている．Fig. 1 に最も単純な電極/電解液界面の等価回路を示す．R_{ct} は電荷移動抵抗で、電極反応の起こりづらさを意味する．腐食解析においては，一般的に大きな R_{ct} が高い耐食性に対応する．C_{dl} は電気二重層容量で，電気二重層の構造と電極表面積に関連したパラメーターである．R_{sol} は溶液抵抗で，三電極法による測定では，参照極と作用極間の溶液抵抗に対応する．

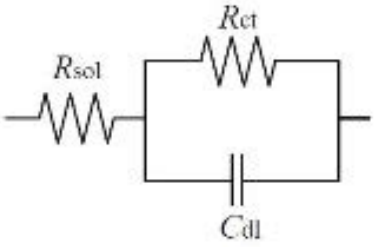


Fig. 1 Typical equivalent circuit to represent electrolyte/electrode interface.

腐食解析においては，電極構造と界面物性を表す等価回路を仮定し，インピーダンススペクトルの測定結果と比較することで，等価回路を検証すると共に，各インピーダンスパラメター―を求める．考慮するべき電極構造として，腐食反応サイト・電極表面形状・表面被膜等が挙げられる．本講演では，等価回路の組み立て方，および腐食解析への適用例を説明する．

３．電気化学インピーダンス法に関する関心と課題

電気化学インピーダンス法では，電極構造の解析のみでなく，電極反応素過程に関する情報を得ることができる．例えば，反応物質の拡散および反応中間体に関する評価が行える．これらに関連して，本講演では，腐食解析に役立つ以下の課題について解説する．

・多孔質電極のインピーダンス[2,3]
・拡散のインピーダンス[4]
・ファラデーインピーダンス[5]
・３Ｄインピーダンス[6,7]

(1)板垣昌幸，電気化学インピーダンス法－原理・測定・解析－第２版，丸善出版 (2011).
(2)M. Itagaki, S. Suzuki, I. Shitanda, K. Watanabe, H. Nakazawa, *J. Power Sources*, **161**, 415 (2007).
(3)M. Itagaki, Y. Hatada, I. Shitanda, K. Watanabe, *Electrochimica Acta*, **55**, 6255 (2010).
(4)M. Itagaki, R. Saruwatari, K. Watanabe, *Zairyo to Kankyo*, **51**, 410 (2002).
(5)M. Itagaki, K. Watanabe, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **65**, 758 (1997).
(6)M. Itagaki, A. Taya, K. Watanabe, Electrochemistry, 68, 596 (2000).
(7)M. Itagaki, A. Ono, K. Watanabe, H. Katayama, K. Noda, *Corros. Sci*., **48**, 3802 (2006).

3P20

絶縁継手で分離された異種金属配管部に生じるジャンピング電流腐食に関する基礎検討

○石橋慶太[1]，岡崎慎司[1]，高橋正彦[2]，木伏明人[2]，細谷昌平[2]（横浜国大[1]，東京都水道局[2]）

Effect of jumping current on corrosion behaviors stainless-steel and steel water pipeline separated by insulating joint

Keita Ishibashi,[1] Shinji Okazaki,[1] Masahiko Takahashi[2], Akihito Kibushi[2], Shouhei Hosotani[2]
(Yokohama National Univ.,[1] Bureau of waterworks Tokyo metropolitan government.[2])

1．目的

現在、水道管の腐食が大きな問題となっており、水道配管を交換するための管路更新が行われている。水道配管は本管とそこから枝分かれする支管から成っており、支管は掘り起こすことで配管を交換できるが、国道横断部などの掘削困難箇所にある本管は掘り起こすことができない。そこで、近年「ステンレスフレキ管」を用いたパイプインパイプ(PIP)工法が採用され始めている。この PIP 工法は、既設管の中に新設管を送り込む工法であり、非開削更新方法の中では最も代表的な更新方法である。しかし、その管路更新部における腐食危険性についてはこれまでほとんど検討されていない。本研究では、管路接続部における絶縁継手を飛び越えるジャンピング電流腐食と迷走電流の影響について、その電気化学的挙動を定量的に把握し、適切な防食対策を確立することを目的とした。

2．実験

実際の水道管に使用されている鋼(SS400)とステンレス(SUS316)を電極に用いて管路接続部を Fig.1 のように模擬して実験を行った。具体的には、極板間距離によるジャンピング電流の変化と迷走電流の影響を測定し、適切な絶縁継手長さの評価を行った。水道水側は特に処理を施していない市水、土壌水側は水道管埋設部において観測された最も腐食性の高い土壌抵抗率に調製した NaCl 溶液を使用した。

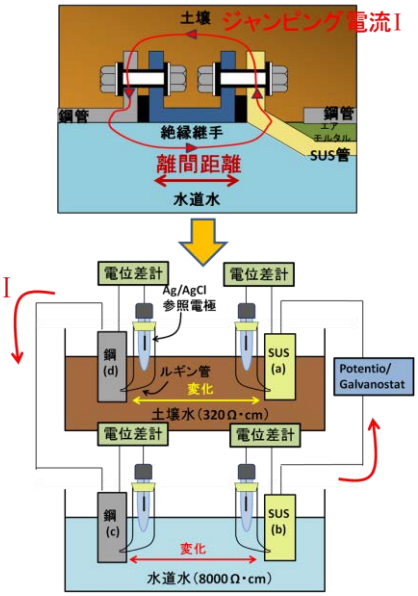


Fig.1　Experimental setup

3．結果および考察

管路接続部を①鋼－鋼、②鋼－ステンレスで模擬した 2 つの実験結果を Fig.2 に示した（比較のため鋼のみの場合も記載した）。プロットは実測値で、線は理論式 $I = E/(R_{int} + \rho L/S)$ により求められた理論値である。図のように、①は距離に伴って電流が緩やかに減衰しているのに対し、②は距離による電流の変化はほとんど見られなかった。さらに、②はステンレスの高い界面分極抵抗により、①に比べ発生する電流は非常に小さかった。また、いずれの場合も理論値とほぼ一致し、距離による溶液抵抗の増加による電流の減少が確認できた。

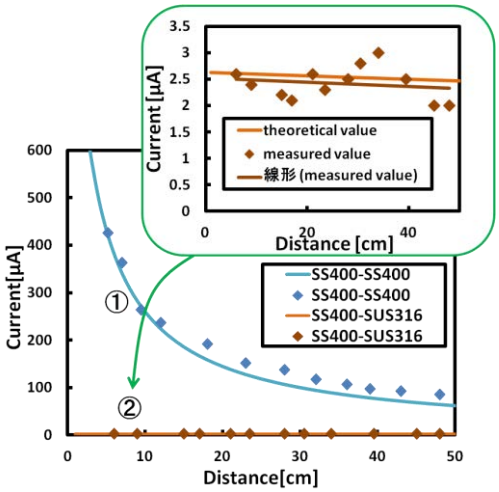


Fig.2　Effects of distance on current

管路接続部に迷走電流が入ってきた場合を模擬した実験において、土壌水側と水道水側にどの程度分流するのかを示した測定結果が Fig.3 である。プロットは実測値で、各環境における各電極の分極曲線データから求めた値を理論値として線で表した。迷走電流は抵抗率の低い土壌側に大きく分流し、実測値と理論値の一致は良好であった。これより、迷走電流は環境抵抗率に依存して分流し、抵抗率の低い環境にある配管の腐食が大きく促進されることが分かった。さらに、この分流の度合いは距離によっては大きく変化しないことが検証できた。

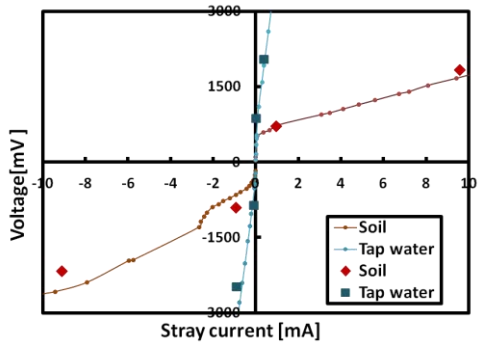


Fig.3　Stray current in soil and tap water

3P21

EIS 法によるベントナイト中におけるオーバーパック材の腐食モニタリング

○石川博規[1]，多田英司[1]，西方篤[1]，谷口直樹[2]，立川博一[3]　（東工大[1]，JAEA[2]，NSRA[3]）

EIS Study of Corrosion of Overpack Materials in Bentonite

Hiroki Ishikawa[1], Eiji Tada[1], Atsushi Nishikata[1], Naoki Taniguchi[2] and Hirokazu Tachikawa[3],
(Tokyo Inst.[1], JAEA[2], NSRA[3])

１．目的

わが国では，使用済み核燃料を再処理した後に残る高レベル放射性廃液をガラス固化し，オーバーパックと呼ばれる金属容器に封入して，深部地層中に処分する概念が検討されている．また，使用済み核燃料を直接処分する場合においても燃料集合体を金属製の処分容器に収容して処分することが考えられる。オーバーパックや処分容器の長期の信頼性や安全性を確保するために，本研究では電気化学インピーダンス(EIS)法を用いて，オーバーパックまたは処分容器の候補材料である炭素鋼と銅の腐食モニタリングを行った．

２．実験

試料は炭素鋼板と銅板を用いた．腐食モニタリング用のセルは同一電極2枚をエポキシ樹脂中に埋め込んだ二電極セルを用いた。このセルをチタン製のホルダーの中心に設置し，その周囲に 30 wt%のケイ砂を含むベントナイト(70 wt%)を封入した．ベントナイトの乾燥密度は 1.8 g/cm^{3}とした．なお，ケイ砂は粒径が 3 号と 5 号のものをそれぞれ 15 wt%ずつ混合させたものを使用した．また，このベントナイトのかぶり厚さを 7.5 mm と22.5 mm の 2 種類を用意することで緩衝材内の溶存酸素の影響について調査した．チタン製ホルダーは 0.1 M の Na_2CO_3 溶液中に浸漬させた．腐食の経時変化を調べるために，炭素鋼と銅の EIS を定期的に測定し、等価回路を決定した．周波数範囲は 10 kHz～1 mHz，試験温度は 80℃とした．

３．結果および考察

3.1　ベントナイト中での EIS

かぶり厚さ 7.5 mm のベントナイト中で測定した銅の EIS の経時変化を Fig.1 に示す．明確な電荷移動抵抗が低周波数領域にあらわれないが，時間の経過とともに低周波数領域の位相差が増大し、1mHz のインピーダンスが増加することから、腐食速度は時間とともに酸素の消費により減少している．同じかぶり厚さの炭素鋼と比較すると，炭素鋼では大きな疑似容量(mF)を示すのに対して，銅は電気二重層容量（μF）に近い値であった．銅および炭素鋼ともに R と CPE の並列回路からなる等価回路により EIS 特性を説明することができた．

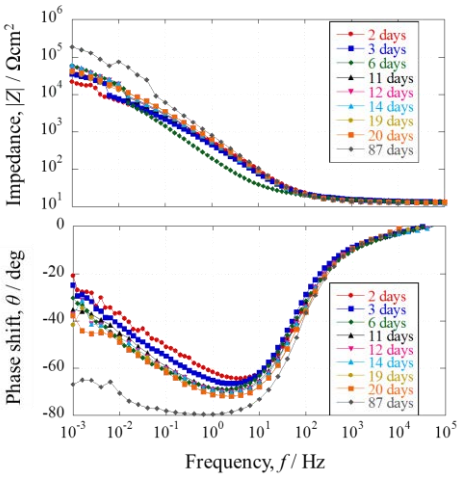


Fig.1 EIS of copper in bentonite

3.2　ベントナイトのかぶり厚の影響

かぶり厚さ 7.5 mm とその 3 倍の 22.5 mm のベントナイト中で炭素鋼のインピーダンスの経時変化を測定した．1mHz のインピーダンスを比較すると，腐食初期段階において，かぶり厚さが薄い方が約 10 倍大きな値となり，その値は時間とともに増加し，最終的に容量性の挙動を示した．EIS のモニタリング結果に基づき，かぶり厚が炭素鋼の腐食速度に及ぼす影響について議論する．

謝辞

本研究は，原子力規制委員会原子力規制庁「平成 25 年度地層処分の安全審査に向けた評価手等の整備」および経済産業省資源エネルギー庁委託事業平成 26 年度地層処分技術調査等事業（使用済燃料直接処分技術開発）において得られた成果である．

3P22

電気化学インピーダンスと複素キャパシタンスによる黄銅の脱亜鉛腐食解析

○星芳直[1,2]，田部井梢[1]，四反田功[1,2]，板垣昌幸[1,2]（東理大[1]，東理大総研[2]）

Analysis of Dezincification Corrosion of Brass by Electrochemical Impedance and Complex Capacitance

Y. Hoshi[1,2], K. Tabei [1], I. Shitanda[1,2], and M. Itagaki[1,2] (Tokyo University of Science[1], RIST TUS[2])

１．目的

黄銅系の合金は水回り器具の金属材料として用いられているが，合金中の亜鉛が優先的に溶解する脱亜鉛腐食が危惧されている．そのため，実環境で使用される黄銅の脱亜鉛腐食による破損などを未然に防ぐためには，非破壊試験による腐食診断法を確立する必要がある．電気化学インピーダンス法は非破壊試験であるため，腐食モニタリング法として優れているが，黄銅のような二元系合金の腐食評価に適用された例は少ない．そこで本研究では，電気化学インピーダンス法を用いた黄銅の腐食挙動の結果を踏まえ，複素キャパシタンスを用いた黄銅の脱亜鉛腐食の評価法を検討した．

２．実験

電気化学測定はすべて三電極法により行った．作用極は各金属棒の周囲をエポキシ樹脂で固めて，ビニール被覆銅線を導線とした黄銅(Cu 35%, Zn 残部)のロッド電極, 対極は白金線, 参照極には銀/ 塩化銀電極(SSE)を使用した．電解液は二回蒸留水で調製した 0.5 M NaCl に 5 mM $NaHCO_3$[1]とした．アノード分極曲線の測定では，電位は浸漬電位から貴な方向に+ 0.5 V まで 100 mV min^{-1} で走査した．インピーダンススペクトルの測定では，電位振幅は 10 mV，周波数範囲は 10 kHz から 10 mHz とした．

３．結果および考察

図 1 に Constant Phase Element(CPE)素子を示す．複素キャパシタンスは等価回路から計算されるインピーダンスから求めることができる[2]．本研究では CPE 素子における複素キャパシタンスを求めた．

Fig. 1 CPE element

$$C' = -\frac{\omega^{p} T \sin\left(\frac{\pi}{2} p\right)}{\omega} \qquad (1)$$

$$C'' = -\frac{\omega^{p} T \cos\left(\frac{\pi}{2} p\right)}{\omega} \qquad (2)$$

(1)式および(2)式において，C'，C''はそれぞれ複素キャパシタンスの実数成分と虚数成分，ωは角周波数，T は CPE 定数，p は CPE 指数である．p = 0.5, 0.8, 1.0 におけるキャパシタンスプロットを図 2 に示す．この結果から，p < 1 において，直線の傾きから p の値を，ω = 1 において T を求めることができることが明らかとなった．これらの結果から黄銅の脱亜鉛腐食の評価法について検討した．

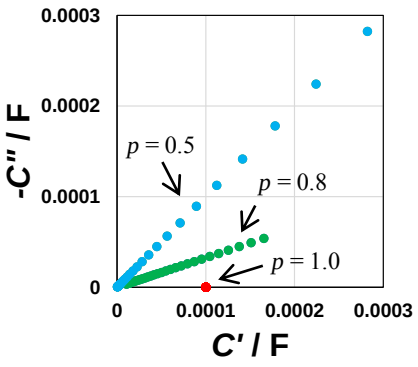


Fig. 2 The calculated results of complex capacitance at p = 0.5, 0.8, 1.0 by equations (1) and (2).

参考文献

1) JIS H 3250 付随書 B，JBMA T303
2) Masayuki ITAGAKI, Satoshi SUZUKI, Isao SHITANDA, and Kunihiro WATANABE, *Electrochemistry*, 75, 649-655 (2007).

3P23

電気化学インピーダンス法を用いた鉄筋コンクリートの劣化挙動の検討

○宗倉正悟[1]，星 芳直[1,2]，四反田 功[1,2]，板垣昌幸[1,2]，加藤佳孝[1]（東理大[1]，東理大総研[2]）

Degradation Behavior of Reinforcing Steel in Concrete
Investigated by Electrochemical Impedance Spectroscopy

M. Soukura,[1] Y. Hoshi,[1,2] I. Shitanda,[1,2] M. Itagaki,[1,2] and Y. Kato[1] (Tokyo University of Science,[1] RIST TUS[2])

１．目的

コンクリート中の鉄筋はコンクリートの内部環境が pH=12~13[1)] に保たれているため，鉄筋表面には安定な不働態皮膜が形成されていると考えられる．しかしながら，コンクリートの中性化や塩害などの影響によりコンクリート内部の鉄筋が腐食するため，これに起因した鉄筋コンクリート構造物のひび割れやコンクリートの剥離などが問題となっている[2)]．本研究では，鉄筋コンクリート腐食の評価方法を確立するため，電気化学インピーダンス法により鉄筋コンクリートの劣化挙動を評価した．

２．実験

ϕ9，長さ 150 mm の鉄筋 2 本の両端を絶縁テープで被覆することで長さ 100 mm に調節し，これらにリード線を接続したものをコンクリートに埋設した．作製したコンクリートのサイズは 100 × 100 × 200 mm^3 である．本研究では作製するコンクリートのかぶり（鉄筋からコンクリート表面までの最短距離）を 10, 20, 30 mm，水/セメント比(W/C)を 40, 50, 60 とし，計 18 個の試供体を作製した．練り水には，水道水および 10%NaCl を使用した．鉄筋コンクリートの腐食加速試験は塩水乾湿繰返し試験とし，塩水には 10%NaCl を使用した．この試験では，塩水浸漬期間 2 日間，乾燥期間 5 日間を 1 サイクルとした．インピーダンススペクトル測定は二電極法で行い，作用極および対極はそれぞれコンクリートに埋設した鉄筋である．測定周波数範囲は 1 MHz から 10 mHz とし，交流振幅を 10 mV，対数掃引は 1 桁 5 点とした．測定装置はポテンショガルバノスタット(東陽テクニカ(株)，solatron1287)，周波数応答解析装置(東陽テクニカ(株)， solatron1255B)を使用した．

３．結果および考察

図 1 に異なる(a)Cycle 数，(b)かぶり厚さ，(c) W/C における鉄筋コンクリートのインピーダンススペクトルを示す．図 1 (a)では，Cycle 数が増加するにつれて低周波数域の半円が小さくなっていることから，この半円の直径は腐食反応に起因した電荷移動抵抗だと考えられる[3)]．これにより Cycle 数の変化とともに鉄筋の腐食が促進されていることが示唆される．図 1 (b)では，鉄筋のかぶりが小さくなるにつれて，電荷移動抵抗が小さくなっていることがわかる．特にかぶりが 10 mm の試供体では，かぶりが 20, 30 mm の試供体と比べて電荷移動抵抗が非常に小さい．これは，塩化物イオンが鉄筋まで到達しており，鉄筋表面に形成されている不働態皮膜の破壊に起因していることが示唆される．また，図 1 (c)では，W/C が大きいコンクリートほど鉄筋の電荷移動抵抗が小さいことがわかる．これは W/C が大きいほどセメントの水和反応が進んでおり，塩化物イオン，水分，酸素の浸透量が多くなることで鉄筋の腐食が促進されたと考えられる[4)]．

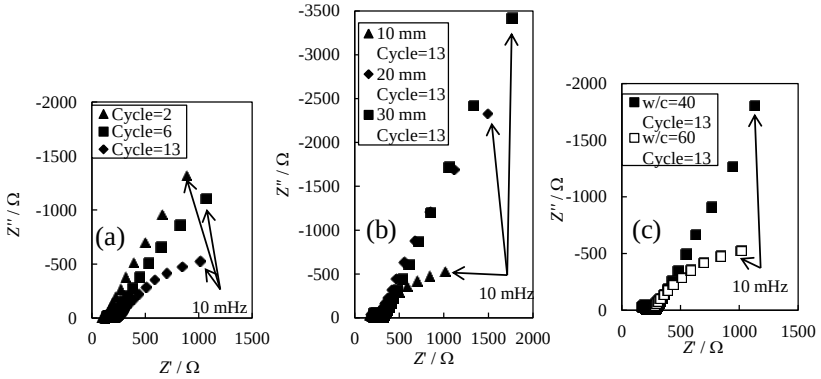


図 1 鉄筋コンクリートのインピーダンススペクトル
(a) Cycle 数の影響 (b) かぶりの影響 (c) W/C の影響

参考文献

(1) 松島 巖, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, 463 (2002).
(2) O. Nanayakkara, Y. Kato, *Journal of Advanced Concrete Technology*, **7**, 31 (2009).
(3) 金 帝曝，西方 篤，水流 徹, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, 54 (2002).
(4) 宮里心一，大即信明，木村勇人，水流 徹，土木学会論文集, **53**, 690 (2001).

3P24

LED リードフレームに向けた Sn/Ag_3Sn/Ag 多層めっきの熱安定性

小笠原 徹，○呉　松竹，八代　仁，佐々木邦明（岩手大工）

Thermal Stabilization of Multilayered Sn/Ag_3Sn/Ag Films on Cu toward LED Lead Frame

Toru Ogasawara, **Song-Zhu Kure-Chu***, Hitoshi Yashiro, and Kuniaki Sasaki (Iwate Univ.)

１．目的

発光ダイオード(LED)は低い消費電力で大きな光エネルギーが得られるので，各種電子機器に省エネルギー照明製品として注目されている．しかし，LED 照明製品は一般のものよりかなり高価なので，LED パーケッジ材料のコスト削減は重要な課題となっている．従来から，LED リードフレームは，Cu 合金基材上に高反射性の Ag 膜（例えば，Ni-3 μm/Ag-3 μm)をめっきしたものが利用されているが，Ag は初期反射率が 90%（450 nm）と高いが，耐硫化性と耐光性が劣るので，Ag 膜の変色により反射率が低下し，発光効率が低下するという問題が存在する．現在，長寿命・高信頼性の LED には，化学的に安定な，しかしさらに高価な Au めっき膜(例えば，Ni-5 μm/Pd-3 μm/Au-50 nm)が使用されているが，Au の反射率は約 24% (450 nm）と低いので，高輝度 LED には不向きである。特に，近年，自動車 LED ヘッドライトの導入が急速的に発展してきて，通常の表面実装品より高い耐熱性を持つ且つ高反射性・高耐久性の LED 反射材の開発が強く望まれている．そこで本研究では，高耐久性且つ高反射性の LED 反射材を目指し、Sn めっき表面に化学的安定な Ag-Sn 合金層を形成させることにより，種々の Sn/Ag_3Sn ナノ積層構造を有する Sn/Ag 系多層めっきを創製するとともに、その光反射特性および熱安定性を評価することを目的とした．

２．実験

リフローSn めっき材を基材とし，シアン系浴、ノーシアン系浴またはそれらの組合せを用い，電気めっきにより Sn 膜表面に厚さ 20 – 500 nm の Ag 膜を被覆し，Ag めっき膜の生成状況および微細構造に対するめっき条件の影響を調べた．さらに，後処理として低温合金化を行うことにより，様々の仕様 Sn/Ag_3Sn/Ag 系多層めっきを作製した．熱安定性評価については，実装リフロー工程と使用環境を想定して、180℃ ⇒ 260℃で短時間および 100℃で長時間の高温環境においてめっき層構造および反射率の変化を調べた。各種めっき膜の耐熱評価前後の微細構造観察に FE-SEM と TEM，化学成分分析に EDX と XPS，結晶構造分析に XRD と TEM により調べた．また、加熱前後のめっき膜の反射特性（全反射率と拡散反射率）は分光測色計(360 – 740 nm)を用いて評価した．

３．結果および考察

Fig.1 は，Cu 合金基板上に Sn/Ag_3Sn および Sn/Ag_3Sn/Ag 多層めっきの耐熱試験前後の全反射率(SCI)を示す．比較のために，市販の Ag めっき（Ni/2 μm），リフローSn めっき（Sn-RF-1 mm）および Au めっき（Ni/Au-50 nm）の反射率も示している．Sn/Ag_3Sn/Ag めっきは、表面に純 Ag 層が覆われるため，市販の純 Ag めっきと同等以上の高い反射率を示すことが判る．また，Sn/Ag_3Sn めっき膜は表面に Ag-Sn 合金層が覆われるため、反射率は市販の純 Ag めっきより低く，約 65%(450 nm)となるが，Au めっきよりに高いことがわかる．また，100℃で 120 h 耐熱評価後に，Sn/Ag_3Sn/Ag めっきは Ag-Sn 合金化が進行するが，めっき直後と同じ程度の反射率を保つため，高い熱安定性を持つことが示唆された．さらに，XPS 分析により，Sn/Ag_3Sn/Ag めっきは，表面に Sn 酸化膜が形成されたため，耐候性がさらに向上されると考えられる．

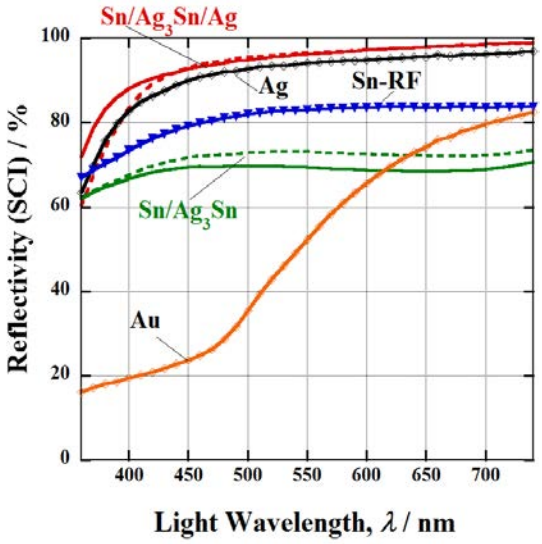


Fig.1 Reflective spectra of multi-layered Sn/Ag_3Sn(/Ag) films before (solid lines) and after heating at 373 K for 120 h (dotted lines) and as-received commercial Ag, Sn-RF, and Au films on Cu alloys.

3P25

すき間腐食における電流密度分布と腐食発生位置の影響

○佟 立柱[1]，永山 達彦[1]（計測エンジニアリング[1]）

Current Density Distribution in Crevice Corrosion and the effect of corroding location
Lizhu Tong[1] and Tatsuhiko Nagayama[1] (Keisoku Eng. Sys.[1])

１．目的

すき間腐食は，鉄鋼その他各種金属に生じるが，ステンレス鋼，アルミニウム合金，チタン等不動態皮膜を形成する金属にも生じている．本研究では，COMSOL Multiphysics を用いて，非多孔性および多孔性絶縁バリア下のすき間腐食の電流密度分布を検討する．溶液および多孔性材料における化学種の輸送と平衡反応の計算を行い，すき間内の化学種濃度および pH 値の変動を比較する．また，すき間における腐食発生位置の電流密度分布への影響も示す。

２．数値計算方法

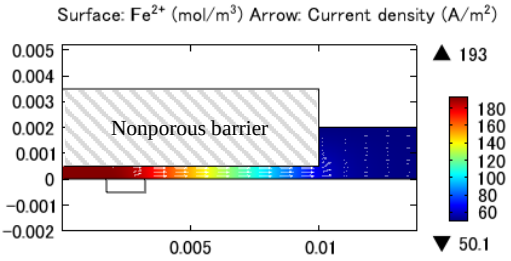
本研究では，鉄の腐食を含んだ中性溶液における 7 つの化学種，Fe^{2+}, H^+, OH^-, $FeOH^+$, Na^+, Cl^-, O_2 の輸送計算を行う．金属表面の化学反応は式(1)で表される [1,2]．これらの反応は金属表面の電流密度と電位の関係である分極特性として扱われる．金属の電位を-0.58 V とする [3].

$$\begin{aligned} &Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \\ &H_2O + e^- \rightarrow H + OH^- \\ &2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \\ &O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \end{aligned} \quad (1)$$

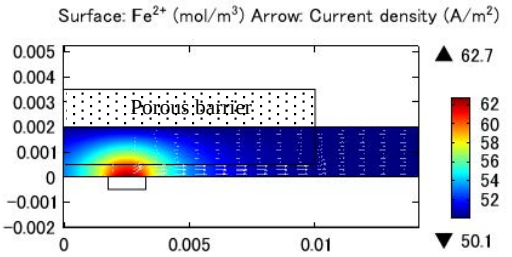
溶液の pH 値は 8 であり，扱う化学反応を以下に示す．K は 25℃での平衡定数である．

$$\begin{aligned} &Fe^{2+} + H_2O \leftrightarrow FeOH^+ + H^+ && K = 10^{-9.8} \\ &FeOH^+ + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2 + H^+ && K = 10^{-4.9} \\ &OH^- + H^+ \leftrightarrow H_2O && K = 10^{-13.98} \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)の平衡反応を含んだ質量輸送計算を電流密度分布計算に組み合わせる．化学種濃度の初期値は化学反応が平衡状態になった数値で扱われる [1].



(a) Under a nonporous barrier



(b) Under a porous barrier

Fig.1 Iron ion concentration and electric current density.

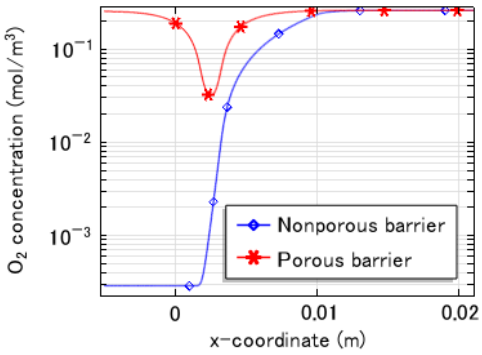


Fig.2 Oxygen concentration in the crevice.

３．結果および考察

非多孔性および多孔性絶縁バリア下のすき間における Fe^{2+}の濃度と電流密度分布を図 1 に示す．多孔性材料における電流密度が急に小さくなった．多孔性材料が利用された場合，Fe^{2+}は多孔性材料内部に拡散し，腐食金属の近傍に Fe^{2+} の濃度が下がることを明らかにした．図 2 はすき間の軸線に沿っての酸素濃度分布である．非多孔性と多孔性材料に対してすき間における酸素濃度と pH 値の変化は非常に大きい違いがあった。腐食金属はすき間口の近くにある場合，絶縁バリアの遮蔽作用が小さくなり，電流密度が高くなった。

(1) G. R. Engelhard, L. G. McMillion, and D. D. Macdonald, *J. Nucl. Mater*. **379**, 48 (2008).
(2) F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, K. Ogle, and C. Allely, *Electrochim. Acta* **53**, 5226 (2008).
(3) S. M. Sharland, C. P. Jackson, and A. J. Diver, *Corrosion Sci.* **29**, 1149 (1989).

3P26

WO_3のクロミズムによる鋼材を透過する水素の検出

○菅原 優，境沢 勇人，武藤 泉，原 信義（東北大）

Detection of Hydrogen Permeating through Steel using Chromic Reaction of WO_3

Yu Sugawara, Yuto Sakaizawa, Izumi Muto, and Nobuyoshi Hara (Tohoku University)

１．目的

高強度鋼板の使用拡大に向け、水素侵入挙動の解明とその防止策が求められている。鋼材への水素侵入は、腐食反応と同様に表面の形状や組織に敏感であり、水素侵入挙動に与える表面構造の影響を明らかにすることが、水素侵入に対して抵抗の高い表面を創成していくために必要である。そこで本研究では、WO_3 を水素検出側の表面に成膜した水素透過セル（Fig. 1）を作製し、鋼材へ侵入する水素の分布を可視化することを試みた。エレクトロクロミック特性を持つ WO_3 に、鋼材に侵入し拡散してきた水素原子が接すると、H_xWO_3 を形成し光学特性が変化すると予想され、その色彩変化から水素侵入分布を測定できる可能性がある。本研究では、WO_3 薄膜を用いて、鋼材に侵入し透過する水素の新たな検出システムを構築することを目的とした。

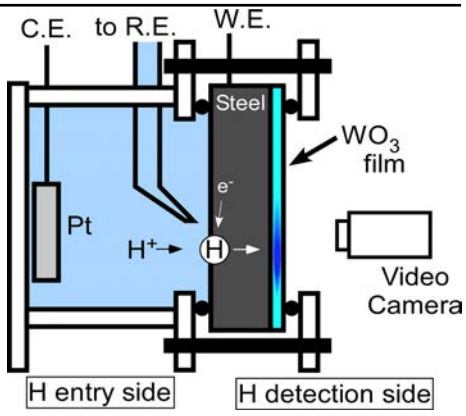


Fig. 1 Hydrogen permeation cell using WO_3 thin film at the detection side.

２．実験

試験片には、厚さ 1 mm の純 Fe（99.5%）を用いた。試験前には脱水素処理として、450℃で 5 時間の脱水素処理を行った。その後、水素侵入面・検出面ともに鏡面に仕上げた。水素検出面には、Pd をめっきした後に、W をターゲットに用いた反応性スパッタリングを行い、80 nm の WO_3 膜を形成した。成膜にはマグネトロンスパッタ装置を用いて、基板温度は 300℃、Ar と O_2 の混合ガス環境でスパッタした。水素透過セルの模式図を Fig. 1 に示す。水素侵入側には 0.1 M H_2SO_4 を満たし、定電位カソード分極により水素を鋼材に侵入させた。侵入側の電極表面を Fig. 2 に示す。O-リングの内側が溶液との接触部となるが、上部に水素気泡が付着する可能性があるため、耐酸テープで被覆し下部の半円箇所のみが分極されるようにした。水素検出側の表面をビデオ撮影し、水素侵入による色彩変化を観察した。

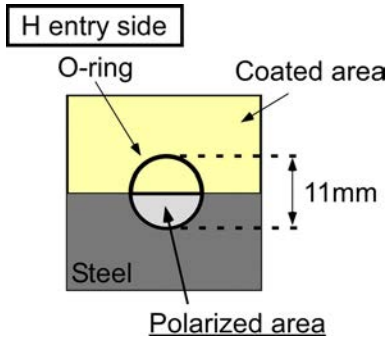


Fig. 2 Schematic of specimen surface at the entry side.

３．結果および考察

水素侵入面を-0.72 V vs. Ag/AgCl（3.33 M KCl)でカソード分極し、鋼中に水素を侵入させた時の、検出側表面の経時変化を Fig. 3 に示す。分極されている水素侵入側の半円部分（Fig. 2）の裏側に当たる箇所が、徐々に濃い青色に変化していくことが分かる。このことは、鋼材に侵入した水素が検出面に成膜した WO_3 薄膜と反応し、検出側表面の光学特性が変化したことを意味している。この色が変化した部分から任意の 3 領域（30 ピクセル四方）を抽出し、YUV フォーマットにおける輝度 Y を算出したところ、水素透過試験の時間経過とともに Y 値が徐々に低下していくことが分かった。Fig. 3 の画像では、開始後 2 時間における色の変化は少ないが、Y 値を用いることで蓄積水素量の少ない段階でも水素侵入分布を捉えることができた。

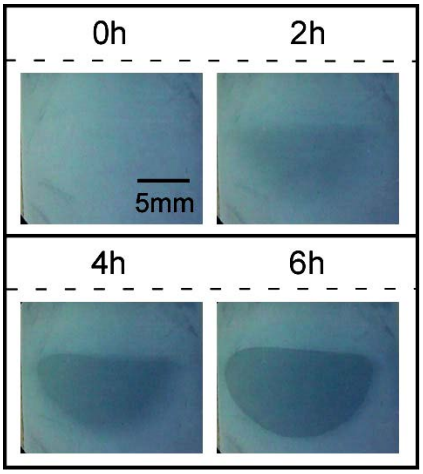


Fig. 3 Color change of WO_3 in the hydrogen permeation test.

４．まとめ

WO_3 のクロミック特性を利用して、鋼材に侵入し透過してきた水素の検出に成功した。

Q　会　場

第　1　日

1Q04-1Q33

1Q04

アルミナ基板のオゾン水洗浄効果と ZnO ナノロッドアレイの水溶液成長

○品川　勉[1]，渡辺　充[1]，千金正也[1]，高橋久弥[2]
（大阪市立工業研究所[1]，株式会社 ロキグループ[2]）

Wettability Improvement of Alumina Substrates by Ozone Water Treatment and Application to Aqueous-Processed ZnO Nanorod Arrays

Tsutomu Shinagawa,[1] Mitsuru Watanabe,[1] Masaya Chigane,[1] and Hisaya Takahashi[2] (OMTRI,[1] ROKI GROUP [2])

１．目的

近年，電子部品等に用いられる基板は多様化しており，用途や性能に応じて種々のセラミック基板が使用されている．代表的なセラミック基板のひとつであるアルミナ基板は，高い絶縁性・耐熱性・機械強度などの特徴を有することから，パワーデバイスや光通信デバイス，高速高周波デバイスなどへの応用が期待されている．こうしたデバイスの作製において，基板の洗浄は製品の性能や品質に影響する重要なプロセスであり，アルミナのような酸化物基板では，十分な親水性が得られていることが洗浄効果のひとつの指標となっている．

本研究では，強い酸化力を有するオゾンをベースとした 2 つの洗浄法（UV/オゾン処理とオゾン水処理）のアルミナ基板に対する洗浄効果を調べた．洗浄前後の基板の接触角のほかに，基板表面の化学状態を分析することで洗浄効果を評価した. また, オゾン洗浄処理がその後の製膜プロセスに与える影響を調べるため，水溶液化学成長法で直径 50-100 nm の ZnO ナノロッドを基板上に製膜し，その析出形態を評価した.

２．実験

アルミナ基板を 10 分間 UV/オゾン処理（110 W 低圧水銀ランプ照射）またはオゾン水処理（オゾン含有ガスをバブリングしている脱イオン水に浸漬）し，脱イオン水でリンス後，乾燥した．基板の親水性は水の接触角測定で評価し，基板表面の化学状態は X 線光電子分光装置(XPS)と高感度全反射赤外分光装置(GATR-FTIR)で分析した．アルミナ基板表面に Pd 触媒粒子を水溶液プロセスで付与し，ジメチルアミンボランを含む硝酸亜鉛水溶液（65 °C）に基板を 1 h 浸漬して ZnO ナノロッドを析出した(1)．得られた ZnO ナノロッドの析出形態を電界放射型走査電子顕微鏡(FESEM)で観察した.

３．結果および考察

UV/オゾン処理では，アルミナ基板の外観が白色から淡黄色へ変化したが，オゾン水処理では変化しなかった．図 1 に洗浄処理前後のアルミナ基板の接触角測定結果を示す．いずれのオゾン処理においてもアルミナ基板の水の接触角は 13°から 5°に減少し， 2 つの洗浄方法は同程度の親水効果を示すことがわかった．また，基板表面の化学状態分析においては，GATR-FTIR でオゾンによる洗浄効果が認められた一方, 2 つの洗浄方法による有意差は認められなかった.

しかし，水溶液プロセスで析出した ZnO ナノロッドアレイの析出形態には，UV/オゾン処理とオゾン水処理で有意差があり，オゾン水処理の方が均一性に優れた ZnO ナノロッドを与えた．これは，表面粗さが大きい基板の親水化にオゾン水処理が有効であることを示唆している.

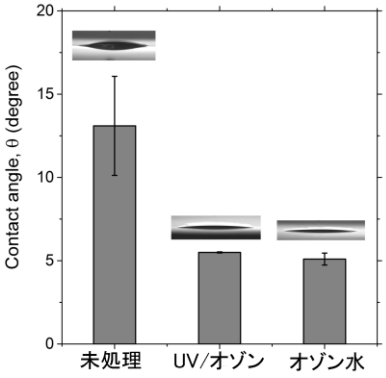


図 1. オゾン洗浄処理前後のアルミナ基板の接触角:測定した 5 ヶ所の平均値

(1) T. Shinagawa, S. Watase and M. Izaki, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 5533 (2011).

1Q05

陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく ZnO ナノロッド規則配列パターン

近藤敏彰，○中薗貴志，柳下　崇，益田秀樹（首都大都市環境）

Formation of Ordered Array of ZnO Nanorods Using Anodic Porous Alumina

Toshiaki Kondo, Takashi Nakazono, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

ＺｎＯは代表的な半導体材料の一つであり，ＺｎＯナノロッドアレーは太陽電池やセンシングデバイスなど様々な機能デバイスへの応用が提案されている[1]．デバイス特性の最適化を行う上で，ナノロッドの配列制御が重要な課題とされる．これまでに，ＺｎＯナノロッドアレーの作製に関する報告は多数なされているが，幾何学形状と配列が制御されたＺｎＯナノロッドアレーの効率的な形成手法は未だ確立されていない．我々はこれまでに，陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいた幾何学構造の制御されたナノ・マイクロ構造体配列の形成と機能デバイスへの応用に関して検討を行ってきた．本報告では，陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいたＺｎＯナノロッド規則配列パターンの形成に関する検討結果について述べる．

２．実験

図１に，ＺｎＯナノロッドアレーの形成プロセスを示す．スピンコート法によりＺｎ板上にフォトポリマー（ＳＵ－８）薄膜層を形成し，ポーラスアルミナスルーホールメンブレンを設置した．次に，イオンミリング装置を用いて，アルミナメンブレンの細孔位置に対応したフォトポリマーとＺｎを除去した．その後，アルミナマスクを機械的に除去し，水熱合成を行うことでＺｎＯナノロッドアレーを作製した．得られた試料の幾何学形状は，走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察した．また，ＺｎＯナノロッドの組成と結晶性は，エネルギー分散型Ｘ線分析法（ＥＤＳ）と制限視野電子線回折法（ＳＡＥＤ）により評価した．

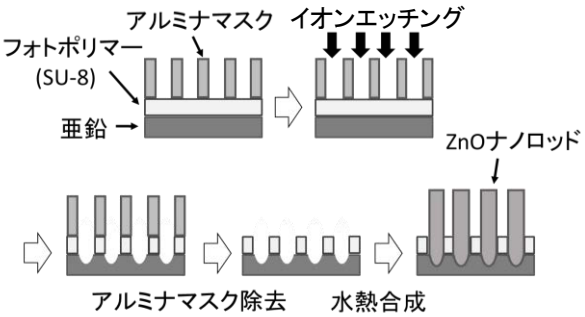


図１　Zn0 ナノロッドアレーの形成プロセス

３．結果および考察

図２には，作製したＺｎＯナノロッドアレーのＳＥＭ観察像を示す．図２(a)の低倍像より，ＺｎＯナノロッドが規則的に配列している様子が観察された．ナノロッドの配列間隔は，５００ｎｍであった．これはポーラスアルミナマスクのナノ細孔の配列間隔と一致していた．図２(b)の高倍像より，ＺｎＯナノロッドの直径と高さは，それぞれ，３５０ｎｍと１μｍであった．ＥＤＳによるナノロッドの元素分析の結果，主に，ＺｎとＯが検出された．また，ＳＡＥＤパターンより，ナノロッドは単結晶であることが確認された．

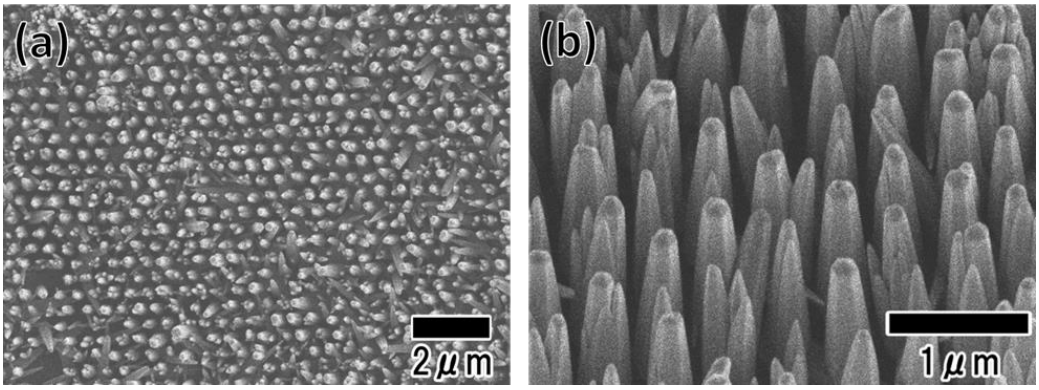


図２　ＺｎＯナノロッドアレーの(a)低倍，(b)高倍ＳＥＭ像

(1) T. Shinagawa, S. Watase, M. Izaki, *Cryst. Growth Des.* **11**, 5533 (2011).

1Q06

加圧加工による金属ナノワイヤーの形成とＬｉイオン二次電池負極特性

○曽 徳釗，近藤敏彰，柳下 崇，益田秀樹（首都大都市環境）

Fabrication of Metal Nanowires by Using Anodic Porous Alumina and its Property for Li-ion Rechargeable Battery

Takchin So, Toshiaki Kondo, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

黒鉛系負極に代わるLiイオン二次電池負極材料の候補としてSnが挙げられる．しかし，Sn負極は充放電時の Li イオンの挿入および脱離に伴う体積変化により電極構造が崩壊するため，サイクル特性に課題がある．体積変化による電極崩壊を抑制する手法の一つとして，電極活物質のナノワイヤー化が提案されている．我々はこれまでに，陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいた金属ナノワイヤーの形成と，Ｌｉイオ二次電池の負極材への適用に関して検討を行ってきた[1,2]．本報告では，陽極酸化ポーラスアルミナを用いたSnナノワイヤーの加圧形成と，Snナノワイヤーを負極活物質としたコインセルでの電池特性評価に関する検討結果について示す．

２．実験

加熱により軟化したSn板の表面に陽極酸化ポーラスアルミナを設置し，油圧プレス機を用いて圧力を印加することでポーラスアルミナのナノ細孔中に Sn を充填させた．その後，Sn が充填されたポーラスアルミナを Sn 板から剥離し，ウエットエッチングによりアルミナを選択的に溶解除去することで Sn ナノワイヤーを得た．得られた Sn ナノワイヤーを負極活物質として電極を作製し，コインセルにて充放電測定を行った．得られた構造体は走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した．

３．結果及び考察

図１には，本手法により形成したSnナノワイヤーのSEM観察像を示す．ナノワイヤーの直径は，250nmであった．これは，ポーラスアルミナのナノ細孔直径と一致していた．ナノワイヤーの長さは，20～30μmであった．図２には，放電容量（充放電レート：0.2 C）のサイクル特性を示す．比較として，Snマイクロ粒子（粒径：5μm）を活物質とした場合の測定結果も示す．ナノワイヤーおよびマイクロ粒子を用いた場合の初回放電容量は，それぞれ，780mAh/gと260mAh/gであったが，いずれの試料においてもサイクル数の増加に伴う放電容量の減少が観察された．ナノワイヤーを用いた試料の方が，良好な充放電特性，並びに，サイクル特性を示した．

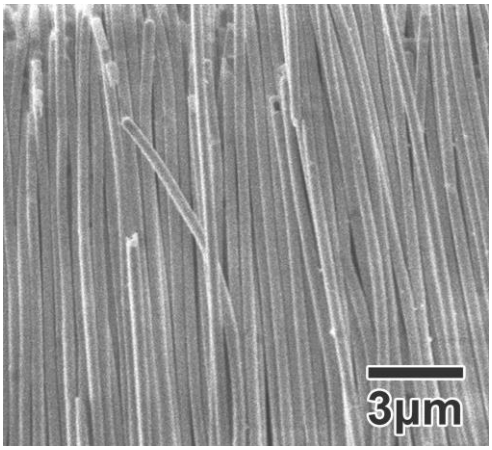


図１ SnナノワイヤーのＳＥＭ観察像

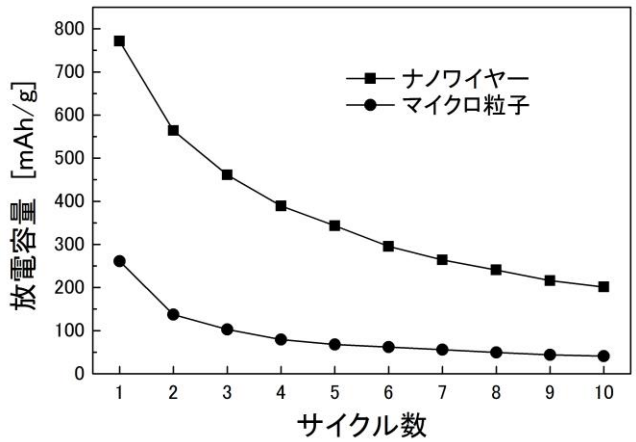


図２ 放電容量のサイクル特性

(1) 益田 他，2011年電気化学秋季大会，2A26 (2011).
(2) 益田 他，2013年電気化学秋季大会，1J20 (2013).

1Q07

蛍光を利用した金属・半導体ナノ粒子の表面状態解明と機能化に関する検討

○上松太郎[1]，下村栄介[1]，佐藤桐生[1]，鳥本　司[2]，桑畑　進[1]（阪大院工[1]，名大院工[2]）

Investigation of Metal and Semiconductor Nanoparticle Surfaces by Fluorescence with the Aim of Their Functionalization

Taro Uematsu,[1] Eisuke Shimomura,[1] Kiryu Sato, Tsukasa Torimoto,[2] and Susumu Kuwabata[1]
(Osaka University[1] Nagoya University[2])

１．目的

コロイド状半導体ナノ粒子は，広い波長域にわたって大きな光吸収係数を持つとともに，粒子サイズによって発光色を変化させることができる蛍光体として注目を集めている．可視や近赤外の波長域で発光するものが多数報告され，バイオマーカーやディスプレイの波長変換に利用されるようになってきた．しかしながら，配位子を含む複雑な構造の欠損に由来する性質の変化が起こる場合があり，長期間にわたって厳しい環境にさらされる用途には利用されていない．この材料の取扱いが難しい原因の一つが，表面配位子の結合状態や化学安定性に関する知見が十分に得られていないことである．本研究は，励起状態にある蛍光発光性半導体ナノ粒子に対して電子アクセプターとなる化合物を作用させ，蛍光強度の変化を観測することでその表面状態を評価・改善することを試みた．さらに，高分子で修飾された金属ナノ粒子を用いることで，電子移動よりも長い距離で作用する蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)に関しても配位子の影響を調査し，光学的応用の際に重要となる、ナノ粒子が高密度で存在する系における発光効率の変化について研究を行った。

２．実験

CdSe ナノ粒子は既報に従い，酸化カドミウムおよびセレン化トリ-*n*-オクチルホスフィンを原料とし，*n*-オクタシルホスホン酸を配位子として合成した[1]．一部のサンプルに関しては，300℃に加熱した CdSe コアナノ粒子溶液にオレイン酸カドミウムおよび *n*-オクタンチオールを注入することで，1 nm 程度の膜厚をもつ均一な CdS シェル層を形成した．合成した CdSe および CdS/CdSe コア／シェルナノ粒子を新たな配位子中で加熱撹拌することにより，配位子を目的のものに交換した．これらのナノ粒子溶液に電子アクセプターとして 1,4-ベンゾキノンを加えた際の蛍光強度変化を測定した．高分子修飾剤であるチオール末端ポリスチレンは，RAFT 重合によって合成した[2]．金ナノ粒子は Brust 法に準じ，合成したチオール末端ポリスチレンを配位子として合成した[3]．金および半導体のナノ粒子を混合した状態での溶液中，および固体状態での蛍光強度変化，蛍光寿命変化を測定した．

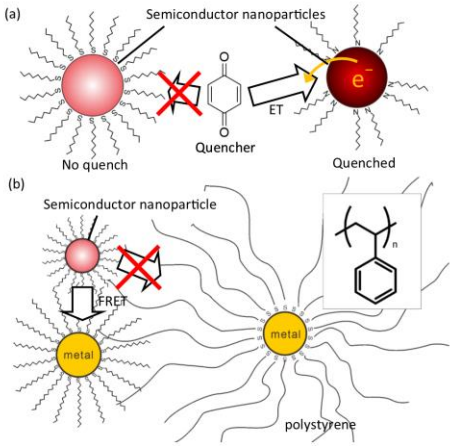


Fig. 1. Model for electron transfer (a) and fluorescence resonance energy transfer (FRET) (b) between semiconductor nanoparticles and molecules/metal nanoparticles.

３．結果および考察

Figure 1 に示すように CdSe ナノ粒子のベンゾキノンによる消光度は表面修飾剤の影響を大きく受けることが明らかになった．総じてアミンよりもチオールの方が，電子移動をより強固に妨げること，*n*-アルキルアミン間の比較では，より炭素鎖の長い方が電子移動を妨害する結果が得られた．ベンゾキノンへの電子移動が発生しない状態の CdSe ナノ粒子も，金ナノ粒子の添加により蛍光消光された．これは，より長い距離で作用する FRET によるものであると考えられる．そこで，金ナノ粒子を分子量数千程度のポリスチレンで被覆したところ，両ナノ粒子間の距離が十分に開き，固体状態においても FRET を抑制することに成功した．

(1) O. Chen, J. Zhao, V. P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, H. S. Han, D. Fukumura, R. K. Jain, and M. G. Bawendi, *Nat Mater*, **12**, 445 (2013).
(2) S.-K. Bae, S.-Y. Lee, and S. C. Hong, *React. Funct. Polym.*, **71**, 187 (2011).
(3) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 (1994).

1Q08

液中レーザーアブレーションによるシリコンナノ粒子の作製と評価

○林和平，Chewchinda Pattarin，井上泰徳，原亨和，小田原修，和田裕之（東京工業大学）

Fabrication and Characterization of Silicon Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Liquid

Kazuhei Hayashi, Chewchinda Pattarion, Yasunori Inoue, Michikazu Hara, Osamu Odawara and Hiroyuki Wada
(Tokyo Institute of Technology)

１．目的

シリコンナノ粒子は、太陽電池やバイオイメージングなど様々な分野への応用が期待されて研究が行われている[1]。ボーア半径の 2 倍より小さい半導体ナノ粒子は量子ドットと呼ばれる。量子ドットは、特徴の一つとして量子サイズ効果をもつ。量子サイズ効果とは、材料の粒径を変化させることによってバンドギャップが変化する性質のことである。バンドギャップを調節することによって異なる波長の光を吸収することができ、例えば太陽電池に組み込むことで吸収範囲の拡大、および変換効率の向上が期待される。

ナノ粒子の合成方法として液中レーザーアブレーションがある[2]。この方法は、一度の操作でナノ粒子を合成できるため簡便であり、回収が容易であるという利点がある。

本研究では、太陽電池への応用に適したシリコンナノ粒子の作製方法の確立およびその特性評価を行うことを目的として、液中レーザーアブレーションを用いたナノ粒子の作製を行った。

２．実験

レーザーは Nd:YAG の第 2 高調波 (波長:532 nm, パルス幅:13 ns, 繰り返し周波数:10 Hz) を非集光 (直径:14 mm) で用いた。溶媒には水を用いた。大きく分けて以下の 2 種類の方法を試みた。

一つは、Fig. 1 に示すようにシリコン粒子 (アトーテック社製) を分散させたコロイド溶液のレーザーアブレーションである。シリコン濃度 0.1 mg/ml のコロイド溶液にエネルギーが一定のレーザーを 0−20 分間照射した。もう一つは、Fig. 2 に示すように水中に設置したシリコンウェハのレーザーアブレーションである。

分析方法として、粒径の変化については TEM による観察を行うと共に、発光スペクトルや吸収スペクトルの測定から考察を行った。また、シリコンの酸化については XPS の結果を用いて考察を行った。

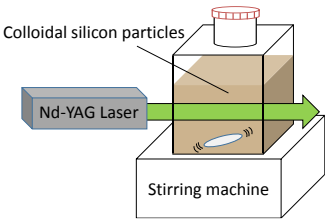


Fig. 1. Laser ablation of colloidal silicon

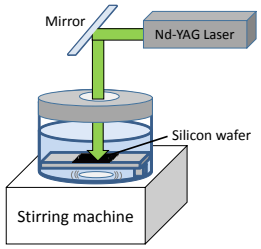


Fig. 2. Laser ablation of silicon wafer

３．結果および考察

コロイド溶液のシリコン粒子は、数十〜数百 nm オーダーの粒子を多く含んでいる。

コロイド溶液のレーザーアブレーションの結果、元のサイズの粒径を含んでいる一方、照射時間 1 分では Fig. 3 (A)に示すような数 μm の粒子を含んでいた。また、照射時間 10 分では Fig. 3 (B)に示すような 10 nm 以下の粒子が生成していることが確認された。これはレーザーによる溶融と蒸発のプロセスを経ていることが原因と考えられる。

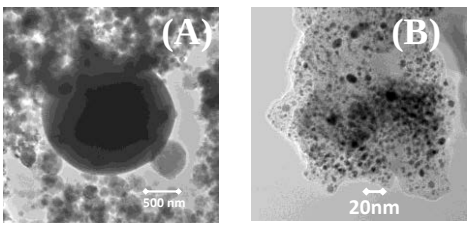


Fig. 3. TEM image (A) 1 min (B) 10 min

一方、ウェハのレーザーアブレーションでは、1 時間照射しても粒子がほとんど得られなかった。これはレーザー照射されたウェハ表面が、水中の溶存酸素によって即座に酸化されるためと思われる。そこでアルゴンバブリングにより溶存酸素をアルゴンで置換したところ、シリコンの生成量が約 10 倍増加した。

(1) X. Cheng, S. B. Lowe, P. J. Reece and J. J. Gooding, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 8 (2014).
(2) T. Orii, M. Hirasawa and T. Seto, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 16 (2003).

1Q09

CuSn 合金ナノツリー形成における PEG 添加効果

○金子直人[1]，中原住雄[1]，清水智弘[1]，多田芳広[2]，田中秀吉[3]，新宮原正三[1]
（関西大学[1]，室蘭工業大学[2]，情報通信研究機構[3]）

Effect of PEG addition in the formation of CuSn Alloy nano-tree

N. Kaneko[1], S. Nakahara[1], T. Shimizu[1], Y. Tada[2], S. Tanaka[3], S. Shingubara[1] (Kansai Univ.[1], Muroran Inst. of Tech.[2], National Inst. of Information and Communications Technology[3])

１．目的

Cu-Sn ナノツリーは CuSn 合金が互いに直交して分岐する樹枝状(デンドライト)の形状となったナノスケールの構造体である。CuSn 合金は容易に酸化可能であり、また酸化物は半導体である可能性が高い。形状が高度に入り組んだ樹枝状であるので、高い比表面積持っており高感度な化学(ガス)センサー材料として期待される。今回は電解めっきによって枝が直交した三次元構造を自己組織的に形成するメカニズムの解明に向けて、添加剤 PEG の効果について調べた。

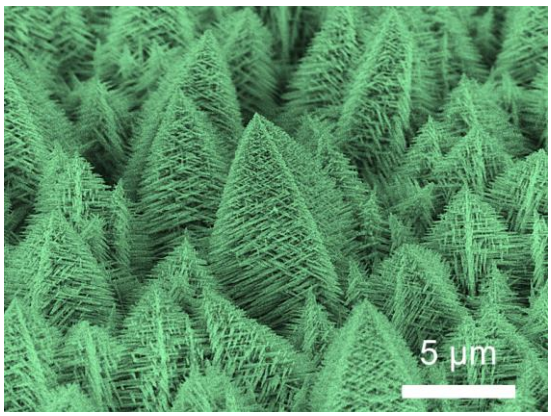


Fig 1. CuSn合金ナノツリー

２．実験

Si 基板上に下地電極として白金(Pt)をスパッタ堆積し、その上に回転ディスク電極を用いて Cu-Sn 合金の電解めっき体積を電位一定モードで行った。めっき液には金属塩に塩化スズ(Ⅱ)二水和物と硝酸銅(Ⅱ)三水和物、錯化剤にシュウ酸アンモニウム、などを用いた。また添加剤として PEG を用いた場合と用いない場合とを比較検討した。堆積した Cu-Sn 合金膜に関して形状、元素組成、結晶構造などを SEM、TEM－EDX、XRD などにより行った。

３．結果および考察

めっき液に添加剤として PEG(分子量 1000)を 50 ppm 添加して、回転ディスク電極に一定電位(－0.6 V)を印加すると、基板に垂直方向にツリーの幹が生え、さらに幹に対して枝が垂直方向に分岐するナノツリーが形成された（図 2 参照)。PEG 添加なしではナノツリーは形成されず、また PEG1000 を 500 ppm 添加の場合は、膜成長が強く抑止され、やはりナノツリーは形成されなかった。

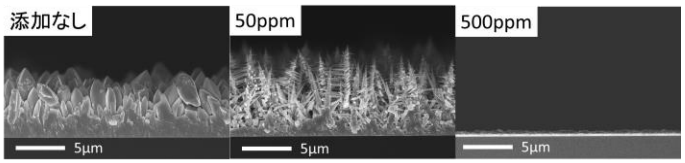


Fig 2. SEM cross-sectional images of electroplated Cu-Sn structure with addition of different PEG 1000 amount.

また図 3 に PEG 分子量依存性を示す。分子量が 600 と小さい場合には枝の分岐が明瞭に現れず、また 4000 と大きい場合には膜成長がやや抑止され、ナノツリー形成も認められなかった。これらの実験結果により、ナノツリーが形成しやすい最適条件は PEG 分子量 1000、濃度 50ppm 程度であることが分かった。さらに XRD(X-ray diffraction)評価結果より、ナノツリーが持つ枝分かれの構造は FCC の Cu3Sn であり、枝を持たない下地のめっき膜は六方晶の Cu10Sn3 であると推測された。針状の枝が特定の結晶方向にのみ成長する機構は未解明であるが、PEG のめっき膜の表面への吸着が、特定の結晶面で促進されたために異方性成長が起き、それによってナノツリーが形成されたのではないかと推測される。さらなる解析を進めている段階である。

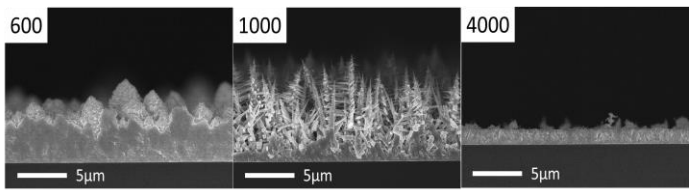


Fig 3. SEM cross-sectional images of Cu-Sn electroplated structure with addition of different PEG molecular weight.

1Q10

ナノインプリントプロセスによるポリマーナノマイクロ階層構造の作製

○村越海斗，柳下　崇，益田秀樹（首都大都市環境）
Fabrication of Nano-Micro Hierarchical Structures by Nanoimprinting
Kaito Murakoshi, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

ナノインプリントプロセスは，微細な凹凸パターンを基板表面に高スループットに形成可能なことから，様々な機能性デバイスを作製するための手法として有用である．我々は，これまでに，規則的なナノホールアレー構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナを用いたナノインプリントプロセスにより，ナノ規則表面を形成し，得られた構造を反射防止や超撥水表面に応用する検討を進めてきた．本報告では，陽極酸化ポーラスアルミナを用いたナノインプリントプロセスにより，ナノ・マイクロ階層構造の形成を行った結果を示す．

２．実験

図 1 に階層構造の作製プロセスを示す．規則配列した陽極酸化ポーラスアルミナ表面に，マイクロメーターサイズのマスクパターンを形成し，マスク開口部のアルミナを選択的に溶解除去した．その後，試料に再陽極酸化を施すことでマイクロホール底部にポーラスアルミナ層を形成した．得られた試料をモールドとして，光ナノインプリントを行うことでナノ・マイクロ階層構造の作製を行った．

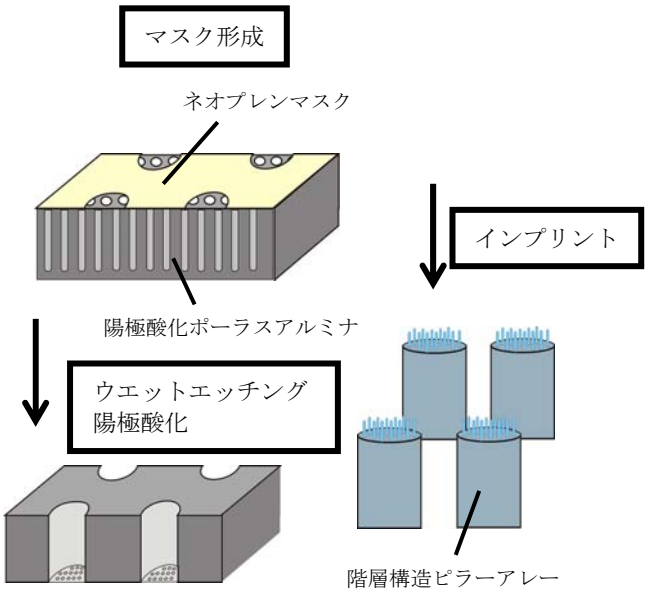


図 1　階層構造ピラーアレー作製の模式図

３．結果および考察

図 2 に本手法で得られた階層構造ピラーアレーの SEM 像を示す. 図 2(a) の低倍像より周期 30 μm, 直径 10 μm のマイクロピラーアレーが形成されている様子が観察された．また，図 2(b)の高倍像からマイクロピラー上部にナノピラーアレーが形成されたナノ・マイクロ階層構造となっている様子が観察された．図 3 には階層構造ピラーアレーにおけるナノピラーの高さ制御を行った結果を示す. SEM 像よりピラー高さはそれぞれ 1.3 μm，3.3 μm であり，モールド作製時の陽極酸化時間によって高さの制御が可能であることが示された．本検討で得られた階層構造は，撥水表面や構造接着表面など，様々な応用が期待できる．

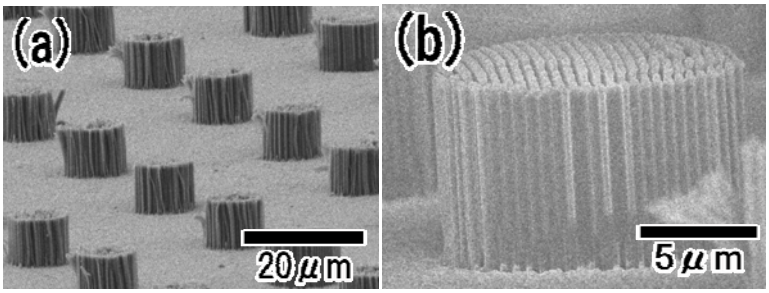


図 2　階層構造 SEM 観察結果(a)低倍，(b)高倍

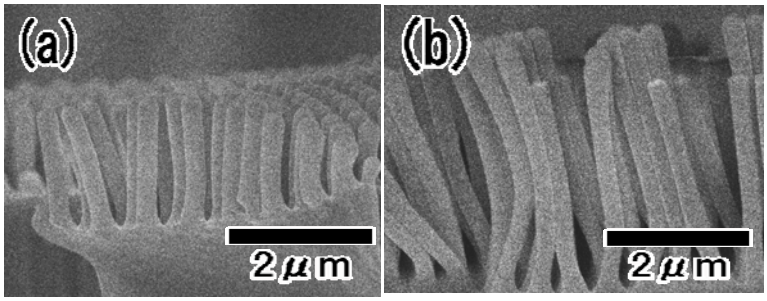


図 2　ナノピラー部分の高さ制御を行った階層構造高倍像
(a)ナノピラー高さ 1.3 μm，(b)ナノピラー高さ 3.3 μm

[1]T. Yanagishita, H. Masuda et al., J. Vac. Sci. Technol. B, 26, 1856 (2008).
[2]村越，柳下，西尾，益田，電気化学会第 81 回大会要旨集 1 E-24（2014）.

1Q11

三次元ナノポーラス TiO_2-TiN 複合アノード酸化皮膜の作製および微細構造特性

作山春喜 [1]，○呉 松竹 [1]，八代 仁 [1]，佐々木邦明 [1]，瀬川浩代 [2]，和田健二 [2]，井上 悟 [2]，
（岩手大工 [1]，物材機構 [2]）

Fabrication and Microstructural Characteristics of 3D Nanoporous TiO_2-TiN Composite Anodic Films

Haruki Sakuyama,[1] **Song-Zhu Kure-Chu***,[1] Hitoshi Yashiro, [1] Kuniaki Sasaki, [1] Hiroyo Segawa, [2] Kenji Wada, [2] and Satoru Inoue[2] (Iwate Univ.,[1] NIMS[2])

１．目的

アノード酸化により形成されたナノポーラスまたはナノチューブ状の TiO_2 皮膜は大表面積を有するため，新規な高性能光触媒材料，太陽電池や Li 電池などの電極材料への応用が注目されている．しかし，従来のアノード酸化法は，主に腐食性の強いフッ化物イオンを含むエチレングリコールのような有機系電解液が用いられているため，実用上環境に悪影響を与える問題がある．また，一般的にチタンのアノード酸化皮膜は半導体的特性の TiO_2 からなるので，電極材料として導電性（10^{-11}-10^{-12} $\Omega^{-1}m^{-1}$）が低いという課題が存在する．一方、窒化チタン(TiN)は，優れた導電性(2.5×10^{6} $\Omega^{-1}m^{-1}$)を持つが，1000℃程度の高温焼結で合成するため，製造コストが高い．そこで本研究では，新規の Li 電池電極材料を目指し，チタニアアノード酸化皮膜の導電性を改善するために，環境にやさしい硝酸系または硫酸系水溶液中でのアノード酸化法を開発し，Ti を酸化するとともに窒素を皮膜内に導入させることにより三次元のナノポーラス TiO_2-TiN 複合皮膜を創製することを目的とした．

２．実験

試験片は純 Ti 板(20 × 50 × 0.2 mm, 99.9%)を用い，アセトン中で 10 分間超音波洗浄をした後，異なる濃度の硫酸系溶液，硝酸系溶液，および混合酸溶液を電解液とし，定電圧または定電流方式で電解を行い，アノード酸化皮膜の微細構造および化学組成に対する電解条件と電解液の影響を調べた．また，硫酸系溶液と硝酸系溶液中で二段階方式のアノード酸化を行い，二層構造を持つナノポーラス皮膜を作製した．各種アノード酸化皮膜の微細構造観察に FE-SEM と TEM，化学成分分析に XPS，結晶構造分析に XRD と TEM により調べた．さらに，500℃で 4 h 熱処理したアノード酸化試料を作用電極とし，対極に金属リチウム，電解液に 1 M LiPF6/ EC+EMC+DMC(1:1:1 vol.)を用いて二極式ポーチセルを作製し，定電流充放電試験を試みた．

３．結果および考察

Fig.1a は，硝酸系電解液中で定電流アノード酸化により形成された酸化皮膜の断面と表面（挿入図）の FE-SEM 像を示す．アノード酸化皮膜は厚さ 600~900 nm の層状膜となり，各層が細孔径約ϕ30-50 nm，細孔間距離約 80-100 nm の円柱状ポーラス皮膜となることがわかる．また，電解液組成により層状膜の厚さが 100-900 nm の範囲で変動し，皮膜がスポンジ状構造または円柱状と層状の混じった構造に変化する。Fig.1b には，ポーラス酸化皮膜の N 1s エネルギー領域附近の XPS スペクトルを示す．皮膜最表面は，硝酸イオンと NH_4^+のみが検出されるが，Ar^+スパッタとともに明確な窒化物ピークが現れるため，通常の TiO_2 アノード酸化皮膜と異なり，TiO_2-TiN 複合皮膜を形成されたことが明らかになった．

また，XRD 測定と TEM 観察により，アノード直後の皮膜が結晶性皮膜であることが判った．さらに，各種ナノポーラス TiO_2-TiN 複合皮膜は Li イオン電池の作用極として作動し，皮膜作製における電解液および電解条件は特性に大きい影響をもたらすことが確認された．

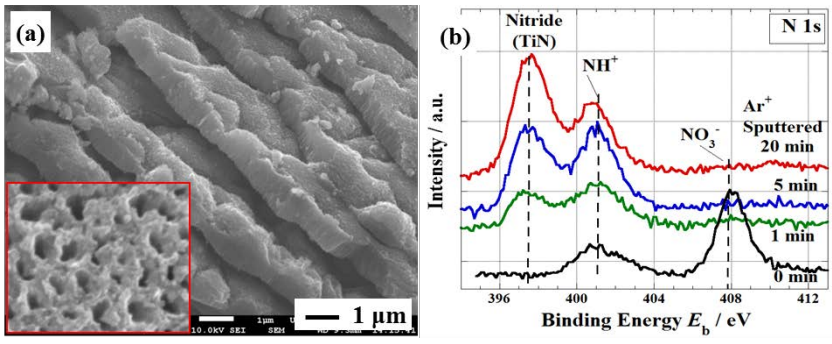


Fig.1 (a) TEM image and (b) high-resolution XPS spectra of N 1s for a porous anodic titania film formed in an nitrate-based electrolyte.

1Q12

ナノ構造を付与したシリコン表面の静的および動的濡れ性の評価

○町田 健太，阿相 英孝，吉田 直哉，大倉 利典，小野 幸子（工学院大）

Evaluation of static and dynamic wettability of nanostructured silicon surface

Kenta Machida, Hidetaka Asoh, Naoya Yoshida, Toshinori Okura and Sachiko Ono (Kogakuin Univ.)

１．目的　固体表面の濡れ性は末端官能基による表面エネルギーの違い（化学的因子）や表面の粗さ（物理的因子）の影響を受け，親水性や疎水性（撥水性）に変化する。静的な撥水性に関しては水滴と構造の接する面積（表面粗さ）による撥水表面のモデル理論が提唱されてきたが，工学的な分野では液滴の除去性能を示す動的な撥水性が重要視されている。しかし，動的撥水性に関しては濡れ性を支配する因子や固体表面における液滴の転落や収縮といった動的な挙動などが十分に解明されていない。本研究では，金属触媒エッチングやアノードエッチングを行ない，シリコン表面に表面形態の異なるナノポーラス構造を作製し，静的および動的濡れ性に対する膜厚や表面粗さの影響を調べた。

２．実験　p 型シリコン（100）基板（B ドープ，比抵抗値：1-20 Ω･cm）をアセトン脱脂後，HF に浸漬し自然酸化皮膜を除去した。試料表面に Ag 微粒子を無電解析出後，HF - H_2O_2 混合溶液中で金属触媒エッチングを施し，ナノサイズの孔を持つポーラスシリコンを作製した。また，抵抗値の異なるシリコン基板（比抵抗値：≦0.01 Ω･cm）を用い，HF - C_2H_5OH 混合溶液の C_2H_5OH の体積量を 20 - 80 %と変化させ，電流密度 500 Am^{-2} の定電流アノードエッチングを施した。作製した試料の表面形態は走査型電子顕微鏡（JEOL:JSM-6701F）を用いて観察し，接触角・転落角は全自動接触角計（協和界面科学:DM-700）を用いて評価した

３．結果および考察　Fig.1 に金属触媒エッチングおよびアノードエッチングを施したシリコン表面の SEM 像を示す。基板全面に析出した直径 50-100 nm の Ag 微粒子を用いた金属触媒エッチングにより，孔径が 50-100 nm のポーラスシリコンを作製した。金属触媒エッチングを施すことで Ag 微粒子が基板に対して垂直に沈降し，1 min のエッチングでは，孔の深さは 3.5 μm であった。さらに，エッチング時間を 10 min に延長することで孔の深さは 30 μm に増加し，それに伴い表面の粗さが増した（Fig.1 a）。一方，アノードエッチングで基板垂直方向に形成した孔の深さは，C_2H_5OH 比 20%の条件で 1.5 min エッチングした時，4 μm であった。同じエッチング時間でも C_2H_5OH 比を 50，80 %と増やすと，孔は浅くなり 2 μm，0.4 μm と変化した。孔径は C_2H_5OH 比が増えるほど大きくなった（Fig.1 b）。Fig.2 に作製したポーラスシリコン表面の静的および動的撥水性（転落角）を評価した結果を示す。平滑なシリコンと比べて金属触媒エッチングで作製したポーラスシリコンは空気の噛み込みによって静的接触角が 130-135°と高い撥水性を示した。エッチング時間が長いほど孔が深くなり，表面は粗雑化したが，静的接触角はほとんど変化がなかった。しかし，表面粗さが増加した試料ほど転落角が高く，ピン止め効果が強く発現した（Fig.2 a）。また，アノードエッチングで作製したポーラスシリコンにおいては，孔径が小さく深い孔を持つ表面（図 1b : 20 %）よりも，孔径が大きく浅い孔を持つ表面（図 1b : 80 %）の方が静的接触角，転落角ともに高いことから（Fig.2 b），孔の深さよりも，基板表面の形態，粗さやそのサイズが濡れ性を支配する重要因子といえる。

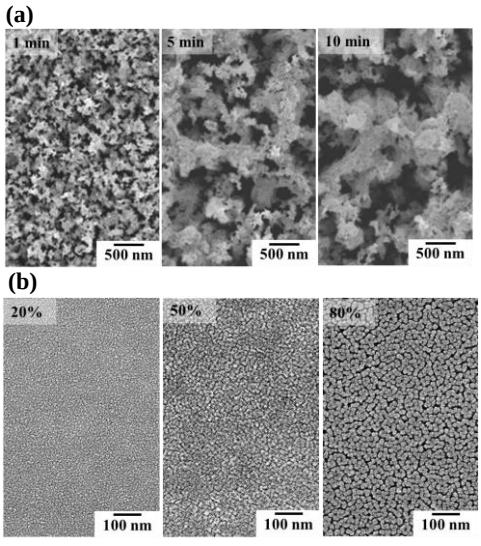


Fig.1 SEM images of surface of porous silicon formed by (a) metal-assisted chemical etching (MACE) in 10 mol dm^{-3} HF – 1 mol dm^{-3} H_2O_2 for 1-10 min and (b) anodic etching in HF - C_2H_5OH (20-80 %) for 1.5 min.

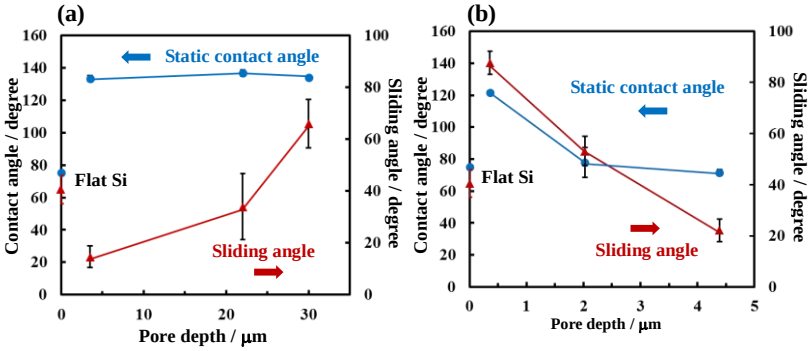


Fig.2 Contact angle and sliding angle of porous silicon formed by (a) metal-assisted chemical etching (MACE) in 10 mol dm^{-3} HF – 1 mol dm^{-3} H_2O_2 for 1-10 min and (b) anodic etching in HF - C_2H_5OH (20 - 80 %) for 1.5 min.

1Q17

Au 触媒を用いた液相エッチングによる Si ウエハへのミクロン径の貫通孔形成

○辻内直人，川口遼馬，原田隆史，池田茂，松村道雄（大阪大学）
Making micrometer-seize through-holes in a Si wafer by wet etching using gold as catalyst
Naoto Tsujiuchi, Ryoma Kawawguchi, Takashi Harada, Shigeru Ikeda, and Michio Matsumura (Osaka Univ.)

１．目的

当研究室では、サブミクロンサイズの Ag 粒子を乗せたシリコンウエハを過酸化水素とフッ酸の混合溶液に浸すと、シリコンが溶解することにより微細孔が形成されることを見出した[1]。このエッチングは、既存の気相エッチングに比べて安価にできることから、次世代半導体チップの革新的な製造技術に発展する可能性がある。ただし、現在の半導体規格に合わせる際に、ミクロン径の孔が必要とされているのに対し、このエッチングプロセスは金属／Si 界面で進行するため、界面での液交換の問題で、ミクロン径の孔形性は容易ではない【図 1(a)】。また、Ag 触媒では、長時間の反応では触媒自体の溶解が起こってしまい、触媒としての安定性の問題があった。本研究では、触媒として Au 薄膜を用い、Au 膜中に液交換のための微小穴を多数つくり【図 1(b)】、ミクロン径の貫通孔形成を目指した。

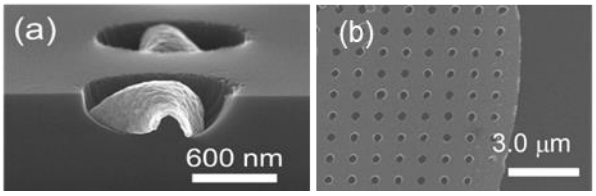


図１. (a) 直径 1 μm の Ag 膜による孔形成、 (b) 膜内に微細な小穴を持つ直径 50 μm の Au 膜

２．実験

フォトレジストを単結晶 Si ウエハ上にスピンコートにより塗布し、縮小投影型露光装置を用いて、微小穴を持ったレジストパターンを Si ウエハ上に作った。続いて、酸素プラズマ処理することによりレジスト残渣を除去し、抵抗熱蒸着法により、パターン内部に金膜を堆積させた。そのシリコンウエハを [HF]=1.80 mol/L, $[H_2O_2]$=1.84 mol/L の混合液に浸すことで、エッチングを行った。

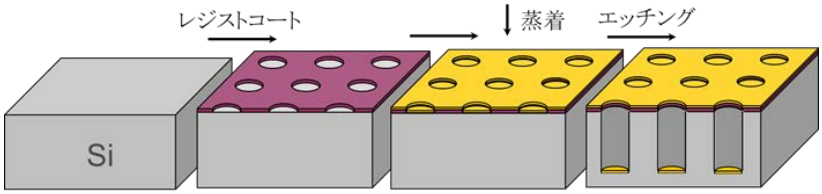


図２．実験手順

３．結果および考察

上述の実験手法で、Au 膜を厚さ 40 nm 堆積させてエッチングを行ったところ、直径 50 μm の垂直な孔を得ることに成功した【図 3(a)】。さらに、32 時間反応させたところ、厚さ 620 μm のウエハに貫通孔を得ることができた【図 3(b)】。この時の孔形成速度は、約 0.3 μm であり、エッチングは室温で行った。

孔形成速度を上げることを目指して、エッチング液の温度を 53℃で行ったところ、速度は 2.0 μm まで向上したが、ウエハ表面近くの孔壁面が激しく荒れるようになった【図 3 (c)】。このことへの対策として、エッチング初期の段階では 3 ℃で 1 時間エッチングを行い、その後、65℃でエッチングを行ったところ、孔上部の荒れを大きく防ぐことができた【図 3(d)】。さらに、エッチング中のウエハに裏面よりマイナス電位を与えること等によっても、孔形状の制御性を向上できることを確認した。

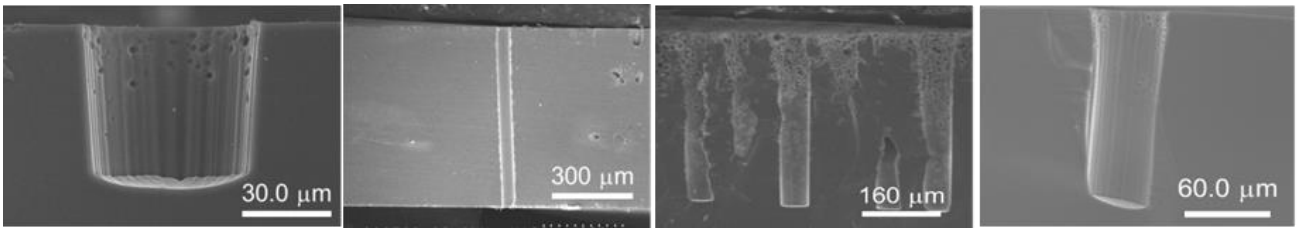


図３．図 1(b)の Au 薄膜を用いて形成した孔、(a) 室温、3 h、(b)室温、3 h、(c) 53˚C, 3 h, (d) 3˚C, 1 h + 65˚C, 2 h

(1) Tsujino, K.; Matsumura, M. *Adv. Mater.* 17 (8), **2005**, pp. 1045-1047

1Q18

金属援用エッチングを用いて形成した多孔質シリコン薄膜の光学特性

○山川 加能[1], 阪本 進[1,2], 福室 直樹[1], 八重 真治[1]（兵庫県立大院工[1], 日本オイコス[2]）

Optical Property of Porous Silicon Thin Film Produced by Metal-Assisted Etching

Kano Yamakawa,[1] Susumu Sakamoto,[1,2] Naoki Fukumuro,[1] and Shinji Yae[1] (U. Hyogo,[1] Nippon Oikos Co.[2])

１．目的

結晶系シリコン(Si)太陽電池においてはSi表面の光反射率が変換効率を左右するため、Siより屈折率の低い反射防止膜の形成とSi表面を凹凸にするテクスチャ化処理の組み合わせによる光反射率の低減が図られている．反射防止膜には一般に窒化膜が用いられるが、特定の波長でのみ反射防止効果が高い点とコストがかかる点が問題となる．そこで近年、フッ硝酸を用いたステインエッチングや電気化学的な陽極酸化により形成した多孔質Siを利用した反射防止膜の作製が行われている[1,2]. この方法では多孔質Siの構造を変化させることで屈折率を制御できるため、広い波長範囲で反射防止効果を高くすることができる．我々は、金属触媒を修飾したSiをフッ化水素酸(HF)水溶液に浸漬する金属援用エッチングを用いて作製したマクロ多孔質Siがテクスチャ層として利用できることを報告した[3]．現在、p-n接合に影響しない厚さで、かつ光反射防止効果の高い多孔質Si薄膜の作製を試みている．今回、この方法で作製したメソ～マクロサイズの微細孔をもつ多孔質Si薄膜の構造が光学特性に与える影響を調べた．

２．実験

基板には鏡面研磨した単結晶 n-Si ウェーハ(CZ(100), 10 Ω cm)を用いた．Si 基板を 0.15 M (M: mol dm^{-3}) HF を含む 1 mM の硝酸銀水溶液に浸漬して銀ナノ粒子を無電解置換析出させた後に、0.17 M 過酸化水素(H_2O_2)を含む 6.6 M HF 水溶液に浸漬して金属援用エッチングにより多孔質 Si 薄膜を作製した. エッチング後の試料を 13 M 硝酸に浸漬して微細孔の底に残存する銀ナノ粒子を除去した後、7.3 M HF に浸漬して Si 酸化膜を除去した. Si 表面の光反射率の測定には積分球を備えた瞬間マルチ測光システム(大塚電子, MCPD-7000KA)を用いた．分光エリプソメータ(大塚電子, FE-5000)を用いて、多孔質 Si 薄膜の光学定数を解析した.

３．結果および考察

エッチング液の HF 濃度と H_2O_2 濃度を調整することで、Fig. 1 のように銀ナノ粒子が基板に対して概ね垂直に沈み込んだ微細孔からなる多孔質 Si 薄膜を作製した. 銀ナノ粒子の被覆率を変えることにより微細孔の多孔度を制御できることが分かった．Fig. 2 に示すように、光反射率は未処理の鏡面ウェーハと比較して大きく低下した．多孔度の増加とともに光反射スペクトルに干渉波形が現れ、その周期が短くなった．

一方、エッチング時間を変えることにより、多孔質 Si 薄膜の厚さを制御できた．膜厚の増大に従い光反射率が低下するとともに、干渉波形の振幅が小さくなった．

多孔度と膜厚を調整することにより、400 から 1000 nm の波長範囲においてピラミッド構造を有する一般的なアルカリテクスチャ処理ウェーハより低い、平均 5.5%まで光反射率を低減することができた．

多孔質 Si を平滑な単層の光学薄膜と仮定して分光エリプソメトリにより解析したところ、多孔度 46%において屈折率が 1.1~1.9、減衰係数(光吸収に影響する係数)が結晶 Si の 4~7 倍の値となり、結晶 Si に適した反射防止膜として機能していると考えられる．

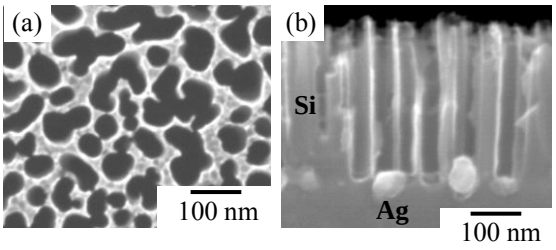


Fig. 1 SEM images of porous Si thin film. (a) Surface, (b) Cross-section

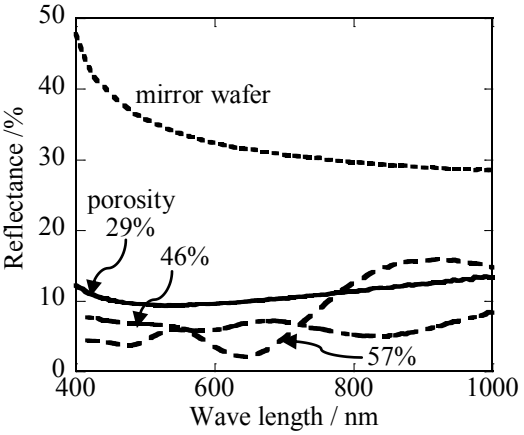


Fig. 2 Reflectance spectra of porous Si thin film as a function of porosity. Etching time is 15 s.

謝辞: 本研究の一部は JSPS 科研費 26289276 により行われた.

(1) R. R. Bilyalov, et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells **60**, 391-420 (2000).
(2) L. Remachea, E. Fourmonda, A. Mahdjoubb, J. Dupuisa, M. Lemitia, Mater. Sci. Eng. B **176**, 45–48 (2011).
(3) S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, H. Matsuda, Electrochem.Commun. **5**, 632 (2003).

1Q19

GaAs の湿式エッチングに対するエッチャント組成の影響

○伊藤大喜，阿相英孝，小野幸子（工学院大）

Effect of etchant composition on wet etching of GaAs

Daiki Ito, Hidetaka Asoh, Sachiko Ono (Kogakuin Univ.)

１．目的

III-V 族化合物半導体である GaAs は，単元素半導体である Si に比べ約 5 倍の電子移動度を持ち，直接遷移型の半導体であるため，次世代の光・電子デバイスの材料として注目されており，低電圧駆動が可能なトランジスタや，光電面等への応用が検討されている。著者らはこれまでに n 型の GaAs(111)B に対し，アノード酸化と化学エッチングを組み合わせることで高アスペクト比を持つ GaAs ポアアレイやピラーアレイを作製してきた [1, 2]。本研究では，p 型の GaAs(111)B に対し周期的な開口部を持つマスクを介して種々のエッチャントを用いて化学エッチングを行い，エッチング形態に及ぼすエッチャント組成およびエッチング時間の影響を明らかにすることを目的とした。

２．実験

p 型の GaAs(111)B 基板(Zn-doped, N_A=0.94–1.02×10^{19} cm^{-3})上に，SiO_2 微粒子(ϕ 3 μm)を集光レンズとして用いたフォトリソグラフィーにより周期的な開口部を持つフォトレジスト製マスクを作製した [1, 2]。マスクを介し 2 mol dm^{-3} H_2SO_4 に種々の濃度の H_2O_2 を添加したエッチャント(20 ℃)，もしくは酸化剤を種々の濃度の $KMnO_4$ に変えたエッチャント(20 ℃)中に試料を浸漬し化学エッチングを施した。エッチング後の試料の表面構造は走査型電子顕微鏡(FE-SEM)，原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した。

３．結果および考察

周期 3 μm で円形の開口部(ϕ 1 μm）を持つフォトレジスト製マスクを介して GaAs(111)B を X 秒化学エッチングした後の基板表面の SEM 像を Fig. 1 に示す。H_2SO_4 - H_2O_2 混合溶液を用いたエッチングでは，H_2O_2 の濃度が 0.05 mol dm^{-3} の時，底部の平坦な深さ約 20 nm のエッチピットが形成された(Fig. 1 a)。0.4 mol dm^{-3} H_2O_2 ではピット深さが約 120 nm となり(Fig. 1 b)，酸化剤である H_2O_2 の濃度の増加に伴い(111)面に対するエッチングレートが上昇した。一方，H_2SO_4 - $KMnO_4$ 混合溶液を用いた場合，0.05 mol dm^{-3} $KMnO_4$ では底部が湾曲した深さ約 660 nm のエッチピットが形成された(Fig. 1 d)。0.4 mol dm^{-3} $KMnO_4$ を用いた場合，ピット底部が(111)面に沿って平坦となり深さは約 770 nm となったが(Fig. 1 e)，(111)面に対する濃度増加による大幅な促進作用は見られなかった。しかしながら，基板水平方向へのサイドエッチングも進行したことで，エッチングによる基板の溶解量は酸化剤濃度の増加に伴い大幅に増加した。酸化剤の濃度を 0.05 mol dm^{-3} としてエッチング時間を 150 秒まで延長した場合，$KMnO_4$ は H_2O_2 より酸化力が高いためエッチングレートが高く，(111)面に対するエッチングは H_2O_2 を用いた条件の約 12 倍進行した(Fig. 1 c, f)。エッチング時間を延長したことで $KMnO_4$ を用いた条件ではサイドエッチングが進行し，単位時間当たりの基板の溶解量が増加した。また，ピット底部は湾曲しており，酸化剤である $KMnO_4$ の濃度が低い場合基板垂直方向に対しては等方的なエッチングが進行すると考えられる。

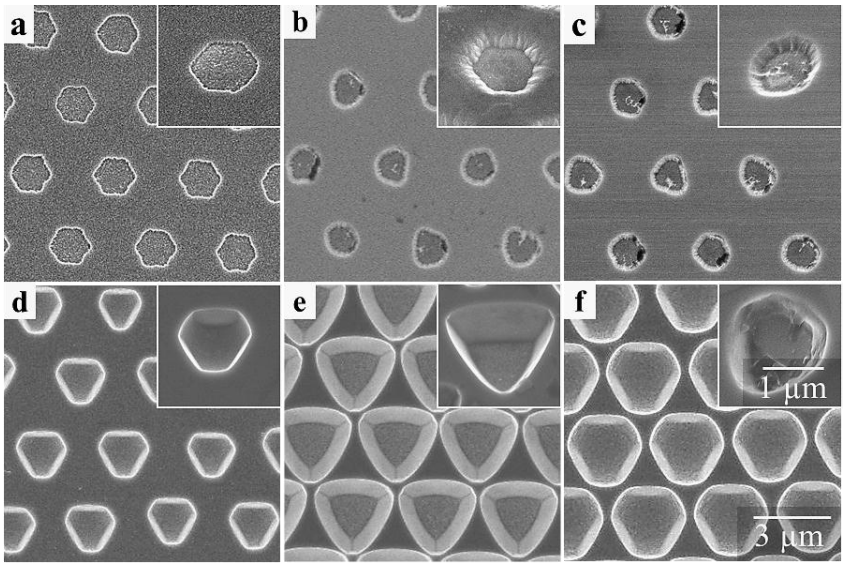


Fig. 1 SEM images of p-GaAs substrate after chemical etching for (a, b, d, e) 30 s and (c, f) 150 s in etchant containing (a, c) 0.05 mol dm^{-3} H_2O_2, (b) 0.4 mol dm^{-3} H_2O_2, (d, f) 0.05 mol dm^{-3} $KMnO_4$, (e) 0.4 mol dm^{-3} $KMnO_4$.

1) H. Asoh, S. Kotaka and S. Ono, *Electrochem. Commun.*, **13**, 458-461 (2011).
2) S. Ono, S. Kotaka and H. Asoh, *Electrochim. Acta*, **110**, 393-401 (2013).

受 1Q20

新規な電気化学的ナノ構造形成プロセスの開拓と実践

本間敬之（早大先進理工）

Development and implementation of novel electrochemical processes for nano and micro fabrication

Takayuki Homma (Waseda Univ.)

---

1. はじめに

電解･無電解析出や電解エッチングに代表される電気化学的手法は，大面積･非平滑表面への均一形成性，高速性，選択性さらに精密制御性などに優れ，特に近年では機能デバイスや MEMS 等の分野におけるナノ・マイクロ構造構築のための基幹プロセスとして重要な役割を担っている．一方その反応プロセスには不明点も多く，新規プロセス開発は未だ試行錯誤的なアプローチに依るところも多い．我々は本手法の特徴を活かした精密なプロセス設計指針の確立のための反応プロセスの解明と体系化を念頭に，理論的･実験的アプローチから検討を進め，種々の機能ナノ構造形成プロセスを構築している．これらについてまとめて紹介する．

2. 電解･無電解析出反応プロセスの理論的・実験的解析と体系化

本手法における複雑な反応プロセスの素過程レベルからの解明を目指し，特に無電解析出プロセスに着目して計算化学的手法による系統的な解析を進め，析出反応に対する金属表面触媒活性の起源や添加剤分子の作用機構などをモデル化した[1,2]．併せて *in situ* 手法を含む実験的アプローチから詳細な解析を進め，添加剤分子など反応に関与する化学種の挙動や相互作用の解明など，理論的解析から予想される反応機構を実験的に検証しながら，種々のプロセス設計のための解析を進めた[3]．さらにこれらを活かし膜厚方向にナノスケールで特性を制御させた傾斜機能薄膜材料や，析出反応を面内方向に優先的に進行させるような制御による超薄膜の形成とナノギャップ電極への応用など，種々の新規なナノ機能構造体形成プロセスを提案すると共に，デバイス構築への応用を試みている．

3. 詳細な反応設計に基づく電気化学ナノファブリケーションプロセスの開発とデバイス応用

上記のような基礎的知見を基に種々の機能表面・ナノ構造体形成のためのプロセス開発を進めている．例えば半導体デバイスの基幹材料であるシリコン単結晶表面について，固液界面における極微量の金属イオン種との相互作用の解析や新規なナノパターン形成プロセスの検討を進め，高品位ウェハや ULSI の製造プロセスの高度化に貢献する結果を得た．また光照射援用陽極化成法によるシリコン表面微小領域への位置選択的な微細構造形成プロセスを開発すると共に，表面酸化を組合せたシリカ構造体の形成とマイクロリアクターへの応用に展開した[4]．さらに電析法によりシリコンナノ構造体を直接形成するプロセスや，フロー型リアクターを用いた高効率シリカ精製プロセス等を構築し，太陽電池用高純度シリコン材料生成への展開を進めている[5]．また次世代超高密度記録を実現するためのビットパターン媒体の検討を進め，数テラビット/平方インチ級の密度の強磁性ナノドットアレイの形成を実現すると共に[6]，種々の新規な三次元ナノ構造体形成のためのプロセスを開発し，X 線画像センサをはじめとしたデバイスに適用し有効性を実証している．

4. まとめ

種々のアプローチによる詳細な解析およびそれに基づく新規な電気化学的ナノ構造形成プロセスの開発およびデバイス応用について紹介した．今後より精密な検討を進めることにより，一層高度化したプロセスの実現およびそのデバイス応用への展開が期待される．

謝辞

本研究の推進にあたり，逢坂哲彌教授，故山崎陽太郎教授，庄子習一教授，中井浩巳教授をはじめとした諸先生方および国内外の共同研究者各位，さらに研究室学生諸氏に深く感謝致します．

(1) T. Homma, I. Komatsu, A. Tamaki, H. Nakai, T. Osaka, *Electrochim. Acta*, **47**, 47 (2001).
(2) M. Kunimoto, H. Nakai, T. Homma, *Electrochemistry*, **80**, 126 (2012).
(3) B. Jiang, M. Kunimoto, M. Yanagisawa, T. Homma, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, D366 (2013).
(4) T. Homma, H. Sato, K. Mori, T. Osaka, S. Shoji, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5724 (2005).
(5) J. Komadina, T. Akiyoshi, Y. Ishibashi, Y. Fukunaka, T. Homma, *Electrochim. Acta*. **100**, 236 (2013).
(6) T. Ouchi, N. Shimano, T. Homma, *Electrochim. Acta*, **56**, 9575 (2011).

1Q22

光線力学的療法に向けたアップコンバージョンナノ粒子の作製と評価

○森 一起，藤井 邦生，小倉 俊一郎，蒲池 利章，小田原 修，和田 裕之（東京工業大学）

Fabrication and Characterization of Upconversion Nanoparticles for the Photodynamic Therapy

Kazuki Mori, Kunio Fujii, Shun-ichiro Ogura, Toshiaki Kamachi, Osamu Odawara and Hiroyuki Wada
(Tokyo Institute of Technology)

１．目的

アップコンバージョン(UC)蛍光体とは，近赤外光で励起するとより短波長である可視光を発光する波長変換材料である．近赤外光は生体透過性が高く，生体タンパク質由来の自家蛍光が起こらない[1]．そのため，UC蛍光体はバイオ分野での応用が期待されている．その中で，我々は光線力学的療法(PDT)に着目した．PDTとは光感受性物質と可視光レーザーを利用した癌治療法の一種である．光感受性物質は一般的にポルフィリン系やフタロシアニン系化合物が使用され，癌腫瘍に特異的に集積する性質と可視光励起により活性酸素の一種である一重項酸素の生成能を有している．しかしPDTは可視光の生体透過性の低さから，表層部の腫瘍にしか適用できない．

そこで本研究では，上述した問題点を解決するためにUC蛍光体と光感受性物質を組み合わせて，近赤外光を用いたPDT用粒子開発を目的とした．UC蛍光体を作製し，ストーバー法を用いてシリカコーティングを行った．シリカ層に光感受性物質の一種である亜鉛フタロシアニンを添加することで光感受性物質含有UC蛍光体を作製した．

２．実験

UC蛍光体は，沈殿法を用いて作製した．希土類硝酸塩を蒸留水に溶解させた後，沈殿剤を滴下し，難溶性塩を得た．この沈殿物を洗浄した後，電気炉で焼成してUC蛍光体を作製した．次に，亜鉛フタロシアニンをジメチルスルホキシドで溶解して，そこにUC蛍光体，オルトケイ酸テトラエチル，アンモニア水を加え加水分解反応を利用してシリカコーティングを行った．上記手順で，光感受性物質含有UC粒子を作製した．作製した粒子の一重項酸素生成能を調べるために，DPBF (1,3-Diphenylisobenzofuran)を用いた光化学的消光法により一重項酸素の検出を行った[2]．

３．結果および考察

作製したUC粒子を980 nmのレーザーで励起すると，Fig.1.の赤線に示すようにErイオンに由来する緑色発光($^2H_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$)と赤色発光($^4F_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$)を示した．この発光スペクトルは今回用いた光感受性物質である亜鉛フタロシアニンの吸収スペクトル(Fig.1.の青線)と重なる．このようにスペクトルが重なることで効率よくUC粒子から光感受性物質へとエネルギー伝達が起きると考えられる．

次に，亜鉛フタロシアニン含有UC粒子をDPBF溶液に分散させて，近赤外レーザー(1.56 W/cm^2)を25分間照射した．5分おきに吸光度を測定したところDPBFの吸収波長420 nm付近の吸光度が減少した．これは，発生した一重項酸素がDPBFを分解したことに起因する．以上より，作製した亜鉛フタロシアニン含有UC粒子が一重項酸素生成能を有している事が確認できた．

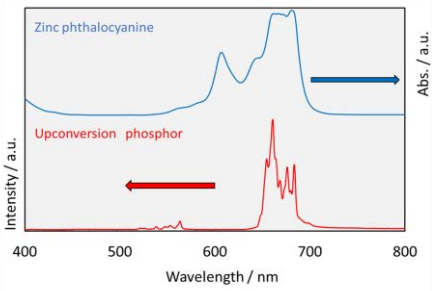


Fig. 1. Spectral overlap between the UC emission spectrum (red curve) and absorption spectrum of the ZnPc (blue curve)

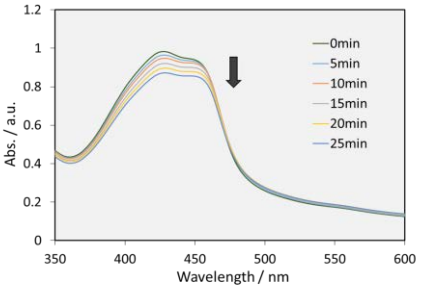


Fig. 2. UV-Vis absorption spectra of the ethanol solution containing DPBF and UCNPs/PS after different irradiation time with a 980 nm irradiation.

(1) V. J. Pansare, S. Hejazi, W. J. Faenza and R. K. Prud'homme, *Chem. Mater.* **24**, 5 (2012).
(2) M. A. Caine, R. W. McCabe and L. Wang, *Dyes and Pigments.* **52**, 1 (2002).

1Q23

膜乳化プロセスによる単分散無機系微粒子の作製とサイズ制御

○斉藤祐樹，柳下　崇，益田秀樹（首都大都市環境）

Preparation of Monodisperse Particles by Membrane Emulsification Using Anodic Porous Alumina

Hiroki Saito, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

ナノスケールでサイズの制御された無機系微粒子は，各種機能性デバイスを作製するための基盤材料として重要である．我々はこれまでに，ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスにより，サイズ均一性に優れた無機系微粒子の作製が可能であることを報告してきた[1]．これまでの検討では，膜乳化法によりゾル溶液からなる液滴形成を行い，これを乾燥固化することで単分散微粒子の作製を行ってきたが，分散相の制約から適用可能な材料が制限されるといった問題点があった．本研究では，ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスによって，より広範な材料で無機系単分散微粒子の作製を行う手法の確立を目的に検討した．具体的には，膜乳化法により各種金属塩を含むハイドロゲル微粒子を形成し，これを焼成することで単分散無機系微粒子の作製を試みた．本報告では，代表的な無機系材料である ZnO を中心に単分散微粒子の作製を試みた結果を示す．

２．実験

図１に膜乳化法の模式図を示す．本検討では，分散相に金属塩，親水性モノマー，重合開始剤を溶解した水溶液を用い，連続相には界面活性剤を添加したケロシンを用いた．高規則性ポーラスアルミナを介して，窒素ガスによる加圧によって分散相を連続相に押し出し，サイズのそろった液滴形成を行った．得られた液滴を重合固化することにより前駆体微粒子を形成し，これに焼成処理を施すことで単分散無機系微粒子を作製した．

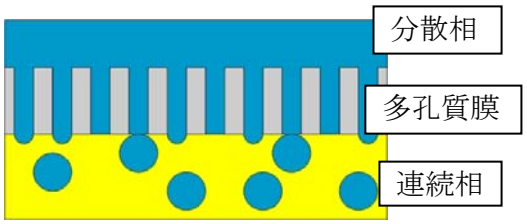


図1　膜乳化模式図

３．結果および考察

図２には，膜乳化法により得られた ZnO 前駆体微粒子の SEM 像を示す．SEM 像より，サイズの均一な球形粒子が観察された．本手法では，得られる微粒子サイズは，ポーラスアルミナの細孔径によって制御可能であることも確認された．図３には，得られた前駆体微粒子を 500 度にて焼成処理した後の試料 SEM 像を示す．SEM 観察の結果より，焼成後もサイズのそろった微粒子形状が保持されている様子が観察された．焼成処理後の微粒子サイズは，前駆体微粒子に比べ収縮していたが，これは，焼成処理により有機成分が焼失したためであると考えている．また，本プロセスでは，用いる分散相中に添加する金属塩を変化させることにより様々な材料からなる単分散微粒子を作製可能であることも確認された．本検討で得られた単分散微粒子は，様々な機能性デバイスを作製するための出発材料として期待できる．

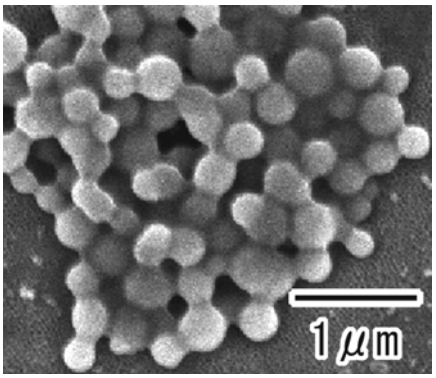


図２　前駆体微粒子

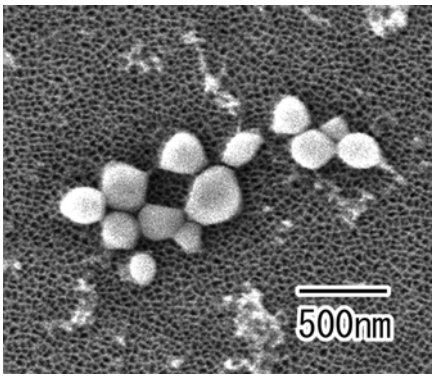


図３　焼成処理後の微粒子

(1) T. Yanagishita, Y. Maejima, K. Nishio, and H. Masuda, RSC Adv. 4, 1538 (2014).

1Q24

熱応答性ポリマーによる放出制御が可能な磁性薬剤キャリアの複合化

○劉 佳（D2），北本 仁孝（東工大）

Composite Particles for Magnetic Drug Carriers with Controlled Release by Thermo-responsive Polymer

Jia Liu, Yoshitaka Kitamoto (Tokyo Tech.)

１．目的

刺激応答性ポリマーは外部刺激によってミクロ構造が急激に変化を引き起こし、そのきっかけとなる要因がなくなれば、初期状態に戻ることが可能であるため、制御された薬物送達、バイオ共役、バイオセンサなどの生物学的応用が期待されている。本研究では磁気誘導薬剤送達システム用の磁性薬剤キャリアにおいて薬剤放出をコントロールするため、磁性微粒子が交流磁場により発熱する性質と熱応答性ポリマー組合わせた機能性薬剤キャリアを作製することを目的としている。また、磁性粒子の発熱によって抗がん剤の殺細胞効果が増強されるため、従来よりも高い治療効果が期待できる。生体内利用を目指した熱応答性ポリマー材料としてヒドロキシプロピルセルロース（HPC）を用いる。本講演では酸化鉄コア／シリカシェル複合粒子の表面に熱応答性ポリマーを被覆した機能性複合粒子の作製を検討した結果を報告する。

２．実験

酸化鉄（FeO_x）磁性ナノ粒子の作製は、合成したオレイン酸鉄を 310℃、アルゴンガスの雰囲気下で熱分解することにより行った[1]。界面活性剤 Igepal co-520 を用いて、シクロヘキサンを溶媒として、アンモニア水で pH を調整してからシリカの前駆体オルトケイ酸テトラエチル（TEOS）を 1 mL/h の速度で添加し、FeO_x ナノ粒子の表面にシリカ層をコートした[2]。得られた FeO_x/silica 複合粒子の濃度が 1 mg/mL の水分散液を調整して、10 wt%の HPC 水溶液に超音波を印加しながら添加する。また、室温から 50℃まで加熱し、室温まで冷却することを 3 回繰り返した。

３．結果および考察

作製した FeO_x 磁性ナノ粒子の TEM 像を Fig.1(a)に示す。得られた磁性ナノ粒子は均一な寸法で規則的な配列することが観察され，平均粒径は 14 nm であった。Fig.1(b)は FeO_x/silica 複合粒子の TEM 像である。酸化鉄ナノ粒子が一つずつ取り込まれていることが観察された。FeO_x/silica 複合粒子の平均粒径は 30 nm で、シリカ層の厚さは 8 nm であることを確認した。HPC の分子量が大きいことから、小さい粒子の表面に均一に被覆するのは難しいと推測し、本研究では温度が変化するプロセスで HPC の分子鎖を引き延ばしてシリカの表面にコートすることを考えた。染色して観察した HPC 被覆粒子の TEM 像を Fig.1(c)に示す。HPC がシリカの表面にコートされていることを確認した。TEM 像で観察した HPC 層の厚さは 3 nm 程度であった。粒径分布を測定した結果、平均が 180 nm であったことから、凝集により 2 次粒子を形成していることが推測され、TEM 像からその様子もうかがえる。

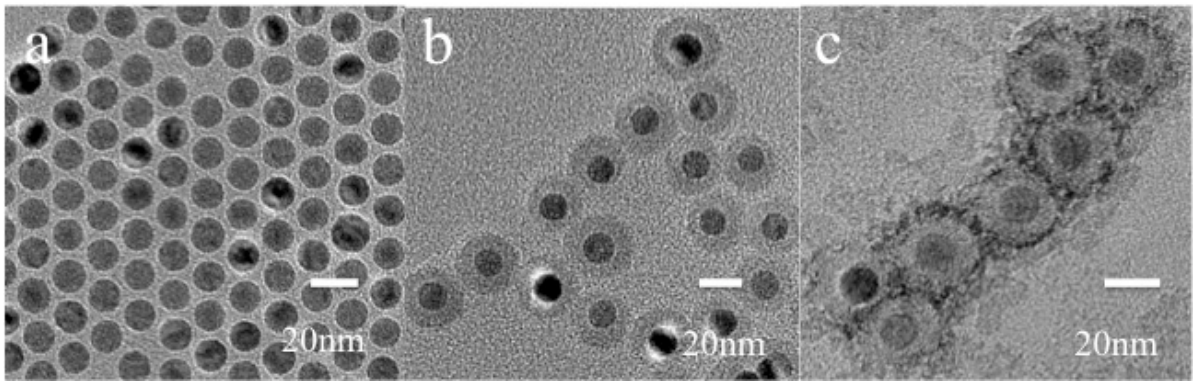


Fig. 1 TEM images of (a) iron oxide nanoparticles, (b) iron oxide/silica core-shell composite nanoparticles, and (c) iron oxide/silica/HPC composite particles.

(1) J. Park, K. J. An, Y. S. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang and T. Hyeon, Nature Materials, 3 (2004) 891-895.
(2) F. Chen, W. Bu, Y. Chen, Y. Fan, Q. J. He, M. Zhu, X. H. Liu, L. G. Zhou, S. J. Zhang, W. J. Peng and J. L. Shi, Chemistry - An Asian Journal, 4 (2009) 1809-1816.

1Q25

光化学反応による導電性ポリマー/金属コンポジットの生成に及ぼすアニオンの影響

○川喜多　仁[1]，イェルマー　ボーター[1,2]，知京豊裕[1]（NIMS[1], Univ. Twente[2]）

Effect of anion on formation of conductive polymer/metal composite by photo chemical reaction

Jin Kawakita[1], Jelmer M. Boter[1,2], Toyohiro Chikyow[1] (NIMS[1], Univ. Twente[2])

１．目的

導電性ポリマー／金属コンポジットは導電性に加え，光化学反応を用いた高速形成性，異種材料との密着性，柔軟性といった特徴を有しており[1,2]，フレキシブルデバイス用の微細配線や 3D-LSI の貫通電極（TSV）といった用途への適用が想定される．コンポジットはポリマーの前駆体であるモノマーとドーピングアニオンからなる酸化重合反応と，金属の還元析出反応が同時に進行することで生成し，この生成反応は紫外光の照射により促進され，その成長速度（> 40 nm•s-1）は CVD やめっきといった既存の金属成膜プロセスに比べて 10 倍以上大きい[1]．これまで，ドーピングアニオンの種類を変えることで，薄膜形状のコンポジットの導電率を従来の報告に比べて 4 桁向上させることができた[2]．これは金属粒子の析出形態がドーピングアニオンの種類に依存するためと推測された．コンポジットのさらなる導電性の向上や新たな機能性の発現には構造制御が必要であり，そのためには生成過程の詳細を明らかにすることが重要である．従来，有機ポリマー上への無電解めっきによる貴金属の析出や無機半導体上への光照射下の銀の還元析出に関する研究報告はあるものの，導電性ポリマー上への光照射下の金属の析出挙動については，報告がなされていない．本研究においては，導電性ポリマーとしてのポリピロール上への金属としての銀粒子の光照射下における析出過程に及ぼすアニオンの影響を明らかにすることを目的とした．

２．実験

試料電極に 304 ステンレス板（以下 SUS）（20×20×0.5 mm）を用い，対極には白金板，参照極には銀線を用いた．電解質には，ポリマーの前駆体としてのピロール（0.1 mol·dm^{-3}），ドーパントとしてのアニオンを含む塩（0.1 mol·dm^{-3}）を有機溶媒に溶解した溶液を用いた．塩と有機溶媒の組み合わせについては，硝酸，テトラフルオロホウ酸，ヘキサフルオロリン酸のリチウム塩（それぞれ $LiNO_3$, $LiBF_4$, $LiPF_6$）とエタノール，p-トルエンスルホン酸テトラエチルアンモニウム（NH_4PTS）とアセトニトリルとした．定電流アノード分極（電流密度：10 μA·cm^{-2}，時間：100 min）を行い，PPy 電極を作製した．電解液としてアセトニトリルに硝酸銀（AgNO3）を 0.1 mol·dm^{-3} の濃度で溶解させた溶液を用い，開回路電位に対して-50 または-100 mV において 100 min まで定電位カソード分極を行った．なお，電気化学セルは電解液を通して試料電極表面に光照射が可能な構造を備えており，照射光の輝線波長は 436, 405, 365 nm, 強度は 0~50 mW·cm^{-2} とした．カソード分極後の試料電極表面について走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて表面観察を行った

３．結果および考察

光照射下においてカソード分極時に観測される電流はドーピングアニオンの種類により，異なっていた（Fig. 1）．これはカソード分極時の PPy 電極の抵抗，すなわち PPy の導電性がドーピングアニオンに依存するためと考えられる．他方，カソード分極後に PPy 電極表面に析出した銀粒子の密度，大きさとドーパントの種類の間には明瞭な相関関係は見られなかった．光化学反応による導電性ポリピロール/金属銀コンポジットの生成に及ぼすアニオンの影響については，ドーパントとしてポリピロールの導電率を変えるだけでなく，金属析出の際の銀イオンに対する配位エネルギーに及ぼす作用が大きいと考えられる．

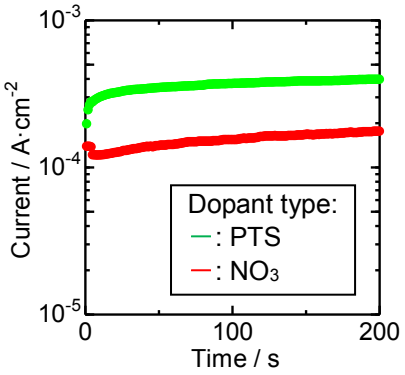


Fig. 1 chrono-amperometric diagram of cathodic polarization on polypyrrole electrode in $AgNO_3$/acetonitrile solution.

参考文献

(1) J. Kawakita and T. Chikyow, *Japan J. Appl. Phys.* **51**, 06FG11 (2012).
(2) J. Kawakita, Y.H. Shinoda, T. Shuto and T. Chikyow, MNC2014, Nov. 2014, Fukuoka, Japan.

1Q27

PtCu 電析と Cu 脱合金化による色素増感太陽電池用高表面積 Pt 電極の作製

○田中俊[1]，黒岩繁樹[2]，中西卓也[2]，逢坂哲彌[1,2]（早大院先進理工[1]，早大ナノ理工学研究機構[2]）

Preparation of platinum electrode with high surface area for cathode in dye-sensitized solar cells by platinum-copper electrodeposition and copper dealloying

Shun Tanaka, Shigeki Kuroiwa, Takuya Nakanishi, and Tetsuya Osaka (Waseda Univ.)

１．目的

近年，化石燃料に代わるエネルギー源として太陽電池の研究が盛んである．現在最も一般的な太陽電池は Si 型であるが, 純度の高い Si は高価であるため, 安価かつ簡便に作製可能な色素増感太陽電池（Dye-Sensitized Solar Cells; DSSC）の研究が進められている．一般的な DSSC は，可視領域光で励起される色素を吸着させた TiO_2 負極，Pt 正極，I^-/I_3^- レドックス電解液で構成されている．光励起された色素の電子は TiO_2 負極へと注入され, 外部回路を経て正極へと移動する. 色素はレドックス電解液の I^- から電子を受け取り基底状態に戻る．正極は，I_3^- を回路を流れてきた電子により $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ のように還元させる．そのため正極には高い触媒活性を有する Pt が用いられることが多く，通常 FTO（fluorine-doped tin oxide）上にスパッタ法により成膜されるが, Pt 正極の高表面積化や構造制御による I_3^- の還元反応の高効率化が DSSC の性能に大きく寄与すると考え，ポーラス構造の形成に有用な電析・脱合金化法に着目した．本研究では脱合金金属種を Cu とし，PtCu 電析と Cu 脱合金化による Pt 正極作製を試みた．

２．実験

有機洗浄済み FTO 基板上に O_2 プラズマ処理を行い， MPTMS（3-mercaptopropyl trimethoxysilane）修飾後，$[Cu^{2+}]$および$[PtCl_4^{2-}]$をそれぞれ 100 mM および 20 mM 含む電析浴から 0 V vs. Ag/AgCl において 30 秒間定電位電析を行った．作製した薄膜をアルゴン還元雰囲気下で 400℃，1 時間アニールを行い，0.1 M H_2SO_4 溶液中で 250 mVs^{-1} で 90 サイクル電位掃引を行うことによって脱合金化を試みた．作製した Pt 薄膜に関して，形態を SEM，組成分析を ICP-MS，表面積評価およびヨウ素種酸化還元特性を CV によって評価を行った．また作製した Pt 薄膜を DSSC の正極，N719 色素を吸着させた TiO_2 薄膜を負極とし，100 mW/cm^2，AM=1.5（1 sun） 条件下で電流密度-電圧（J-V）特性の評価を行った．

３．結果および考察

SEM による形態観察の結果，PtCu の電析，アニールおよび H_2SO_4 溶液中における電位掃引による Cu 脱合金により，スポンジ状の形態を有するポーラス Pt が形成されていることが示された（Fig.1）．ICP-MS による組成分析の結果，脱合金後の Pt と Cu の組成比（wt%）が 95:5 となっていたことから，Cu が良好に脱合金されていることが示された．また，比較対象として用いた Pt スパッタ電極よりも実効表面積は高くなった. また I^-/I_3^- レドックス対存在下におけるサイクリックボルタンメトリーによると，PtCu 脱合金後の薄膜は Pt スパッタ薄膜と比較して，I_3^- 還元に相当するピーク電流値が大きいこと及びピーク分離が小さいことが示された．さらに作製した PtCu 薄膜を DSSC 正極として用いて J-V 特性評価を行った結果，光電変換効率は PtCu 脱合金後の薄膜は Pt スパッタ薄膜の 5.06%に比較して 6.54%と高い値を示した（Table 1）．これは Pt の高表面積化により I_3^- の還元が促進されたことで短絡電流密度 J_{SC} および曲線因子 FF の向上に寄与したことが考えられる．

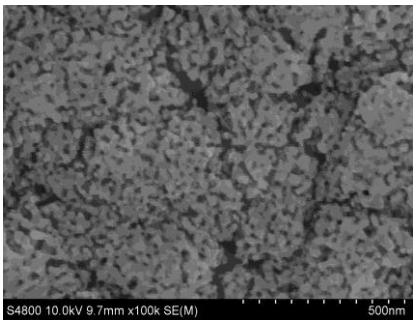


Fig.1. SEM image of dealloyed film.

Table 1. J-V characteristics of DSSC .

	J_{SC} / mA cm^{-2}	V_{OC} / V	FF / -	PCE / %
Ptスパッタ	13.45	0.73	0.52	5.06
PtCu脱合金後	15.11	0.74	0.59	6.54

1Q28

ポスト加熱による電析 Cu_2O 太陽電池の量子効率向上

○吉川 裕貴[1], Khoo Pei Loon[1], 高橋 俊明[1], 品川 勉[2], 伊﨑 昌伸[1]
(豊橋技術科学大学[1], 大阪市立工業研究所[2])

Efficiency improvement of electrodeposited Cu_2O photovoltaic device via postannealing

Yuki Kikkawa,[1] Khoo Pei Loon,[1] Toshiaki Takahashi[1] , Tsutom Shinagawa[2], Masanobu Izaki[1]
(Toyohashi University of Technology[1] Osaka Municipal Technical Research Institute[2])

１．目的

Cu_2Oはp型半導体であり，Siよりも高い光吸収係数を有する．さらに，人体に対する毒性が低く，資源が豊富なため安価で優れた材料である．また，酸化亜鉛(ZnO)はn型半導体であり，バンドギャップ3.2 eVを有することから紫外線領域において優れた光吸収特性を持ち，可視光領域においては高い透過率を有する．このCu_2OとZnOのヘテロ接合型太陽電池は新規な太陽電池材料として期待されている．

太陽電池高効率化のためには薄膜中のキャリア移動度低下の要因である格子欠陥の低減が必要であり，加熱処理により移動度が向上する事は先行研究で明らかとなった．そこで本研究では水溶液電解析出法を用いて Ga ドープ ZnO(GZO)基板上に ZnO および Cu_2O を製膜し GZO/ZnO/Cu_2O 太陽電池を形成した後, 急速加熱炉(RTA)を用い加熱を行い, 加熱時間・加熱温度と光学的特性, 電気的特性, 外部量子効率の関係を検討した．

２．実験

水溶液電解析出法によりCu_2OならびにZnOの製膜を行った. 水溶液電解析出法には三電極式セルを用いた．対極としてPt板，参照電極としてAg/AgCl電極を使用した．ZnOの製膜は硝酸亜鉛六水和物8 mmolL^{-1}を電解浴とした．製膜条件は浴温を63℃，電荷量を-0.01 Ccm^{-2}，電位を-0.8Vの定電位としてGZO基板上に製膜した．Cu_2Oの製膜は銅・乳酸錯体水溶液を電解浴とした．金属塩として酢酸銅(Ⅱ)一水和物0.4 molL^{-1}，錯化剤として乳酸3 mol L^{-1}を脱イオン水に溶解し，NaOHを用いてpH12.5に調整した．製膜条件は浴温を40℃，電荷量を-1.5 Ccm^{-2}でZnO膜上に製膜した．試料の加熱処理は急速加熱炉(RTA)を用い、真空中で加熱温度150℃，200℃，250℃，300℃をそれぞれ加熱時間20 minおよび60 minで行った．試料の評価は紫外−可視−近赤外分光光度計，X線回折，電界放出型走査型電子顕微鏡，ソーラーシミュレーター，分光感度測定装置を用いた．

３．結果および考察

加熱前のGZO/ZnO/Cu_2O太陽電池からは，ZnO(0001),Cu_2O (110), (111), (220)回折線が認められ，加熱によっても変化は認められなかった．また，Cu_2O表面は角張った結晶粒子の集合体であり，200℃までは変化は見られなかったが、250℃以上では角張った粒子上に微小な粒状結晶粒が認められた．

Table 1 に GZO/ZnO/Cu_2O 太陽電池の分光量子効率に及ぼす加熱温度・時間の影響を示す．加熱処理時間に関係なく加熱前に比べ 150℃および 200℃の外部量子効率 IPCE は向上し、85%に達した．これは投入された光子がより効率よく電子−ホール対に変換された事を意味する．また，これは加熱処理により，粒径の増大に伴う粒界の減少と Cu_2O 膜内の原子空孔が減少したことにより，キャリア移動度が増加し拡散長が増大したためと考えられる．加熱処理時間 60 min の加熱処理時間 300℃では IPCE 測定は不可であった．これは X 線回折では変化は認められなかったが，表面形状に変化が認められた事から，Cu_2O が安定相である CuO が生成し、キャリア輸送が妨げられたために量子効率が低下したと考えられる．

４．結言

水溶液電解析出法を用いてGZO/Cu_2O/ZnO太陽電池を形成し，加熱時間と加熱温度による外部量子効率への影響について検討した. 加熱処理温度150℃および200℃において外部量子効率IPCEは向上し, 85％に達した．これは加熱処理により，移動度が向上し拡散長が増大したためと考えられた．

Table 1 Incident photon to current conversion efficiency peaks of annealed GZO/ZnO/Cu_2O devices.

Sample	IPCE(20 min) / %	IPCE(60 min) / %
as-dep.	65.13	65.13
150℃	82.65	74.88
200℃	79.11	85.48
250℃	66.49	65.05
300℃	48.94	—

1Q29

有機 EL 素子用 ITO 陰極表面への Al および Zr 金属バッファー層挿入による電子注入特性の制御

濱口大地、小林信一、内田孝之、○星陽一（工芸大）

Control of electron injection properties from ITO cathode by the insertion of Al and Zr metal buffer layer in OLED

Daichi Hamaguchi, Shin'ichi Kobayashi, Takayuki Uchida and Yoichi Hoshi (Tokyo Polytechnic University)

まえがき

透明有機 EL 素子を実現するためには、ITO のような透明な陰極材料から、電子輸送層への良好なキャリア注入特性を実現することが必要となる。透明導電膜として用いられる ITO スパッタ膜は、通常 4.4eV 前後の仕事関数を持つため、陰極として用いた場合には Al 電極を用いる場合に比較して電子注入が困難となる。我々は最近、ITO 陰極の表面に ZnO や ZrO_2 のバッファー層を挿入することによって有機 EL 素子のキャリア注入特性が顕著に改善されることを報告した。ここでは、Al および Zr 金属をバッファー層として挿入した場合にについて検討したので、以下に報告する。

実験方法

ITO 電極膜の作製には、直径 5 ㎝の ITO 円板ターゲット（In_2O_3－5wt%SnO_2）陰極を有する直流対向ターゲット式スパッタ装置を利用し、Ar－1.7%O_2 ガス中 4 mTorr、スパッタ電圧：432V、スパッタ電流：200mA、堆積時間：3min の条件で厚さ約 80nm の膜をガラス基板上に堆積した。

その上に、Al 膜と Zr 膜バッファー層を堆積して陰極とした。これらの膜の作製には、いずれも低ダメージスパッタが可能な対向ターゲット式スパッタ源（50 φ, Zr 円板、50 φ Al 円板ターゲット使用）を用いてスパッタガス圧 4 mTorr で堆積した。電子注入特性は、電極膜の上に厚さ 80nm の Alq3 を堆積し、その上に LiF(0.6nm)、Al 電極を形成した素子を作製して調べた。得られた試料膜の仕事関数は、理研計器製フェルミ準位測定装置（AC-1）を用いて測定した。確認のためケルビンプローブ法による測定（FAC-1）も行った。

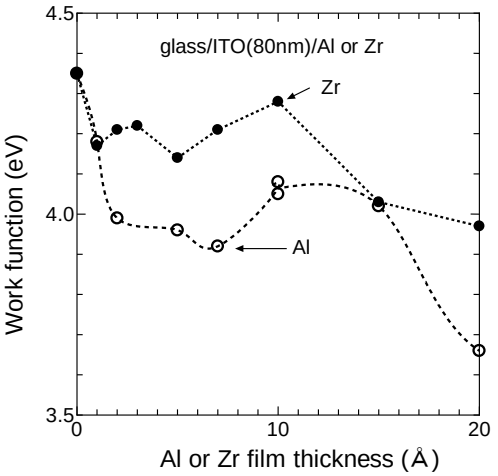


Fig.1 Changes in work function of ITO films by the coating of Al or Zr films.

結果と検討

ITO 膜上に薄く Al 膜または Zr 膜を堆積すると、Fig1、に示すように仕事関数は減少した。特に Al コートでは 5~7 Å付近で極小、10Å付近で極大となった後、さらに膜厚を増すと 20Å以上では 3.6eV で一定となる。Al 膜に比べて仕事関数減少の大きさは小さいものの Zr 膜を堆積した場合も同様な傾向を示した。ITO 表面に ITO より仕事関数が小さな Al や Zr 膜を堆積すると、Al や Zr 膜から電子が ITO に移動して表面が正に帯電することで仕事関数の減少が引き起こされるものと考えることができる。

Fig.2 に、Al および Zr バッファー層を挿入した場合の電子注入特性を示す。これより明らかなように、Al、Zr どちらの金属バッファー層の挿入によってもキャリア注入特性は改善するが、Zr バッファー層の挿入の場合の方がより低電圧で電子注入が起こることが分かる。より仕事関数の小さな Al バッファー層よりも Zr バッファー層の方が良好な注入特性を示す機構については現在検討中である。

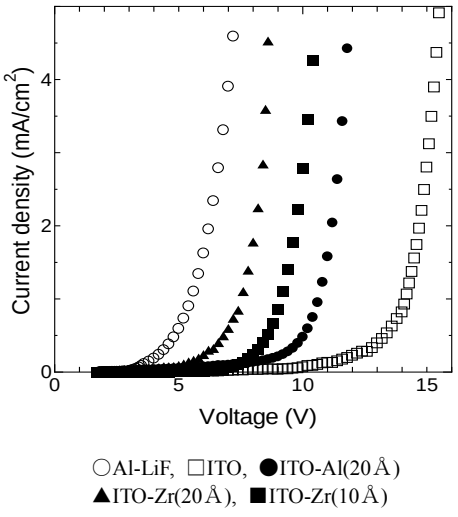


Fig.2 Changes in electron injection properties of properties with the insertion of buffer layer.

1Q30

コバルトマイクロワイヤーの作製とそのキャパシタ特性の評価

○齋藤慶太[1]，星野勝義[1]（千葉大院･融合[1]）

Preparation of cobalt microwires and investigation of their capacitor properties

Keita Saito,[1] Katsuyoshi Hoshino[1] (Chiba Univ.,[1])

１．目的

近年、ナノ・マイクロ機能材料の創製や物性検討のための研究が世界的に展開されている。しかし、それらの多くがテンプレート(鋳型)を用いた方法であり、煩雑さやコスト高から生産性が疑問視されている。一方、我々はコバルト錯体水溶液を定電位電解還元することにより基板上に自己組織的にコバルトナノワイヤー(CoNW)を形成する手法が見いだし、導電性フィラーやキャパシタへの応用展開を行った。しかしこの手法では CoNW が電極基板上のみに析出されるため、生成物が少量であり工学的応用に不向きであるという欠点をもつ。

そこで本研究では、外部磁場を利用する化学還元手法によりコバルトマイクロワイヤー(CoMW)を大量に合成し、さらに、生成された CoMW とカーボンブラック及び結着剤を混合し、キャパシタ電極を作製した。そして、その電気化学挙動の検討を行ったところ、充放電特性を発現したのでその結果について報告する。

２．実験

キャパシタ電極は次の手順により作製した。コバルト錯体水溶液に還元剤であるヒドラジン及び水酸化ナトリウム溶液を加え、反応容器の両側から引力磁場を印加することによって CoMW を合成した（収率 28.6%）。次にポリフッ化ビニリデン(PVDF)を溶解したバインダー溶液を作製し、その溶液に CoMW 及びカーボンブラックを添加し、混合撹拌することにより塗布液を作製した。そして、ニッケルメッシュ上に塗布液を塗布し、乾燥することでキャパシタ電極を作製した。

作製した CoMW の形態は、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。CoMW のキャパシタ電極としての特性は、3 電極式の電解セルを用いたサイクリックボルタンメトリー(作動電圧の決定)および定電流充放電測定を行うことにより検討した。そして、フレーム原子吸光分析法により電気化学キャパシタ内に含まれる CoMW の質量測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に、化学還元法によって作製した CoMW の SEM 画像を示す。CoMW は無定型微粒子の集合体であり、直径約 5 μm、長さ約 470 μm の形態をもつことがわかった。また、コバルト原料や合成反応溶媒を変えることで、ワイヤー表面の形状を変えることが可能であることが判明している。Fig. 2 に、作製した CoMW キャパシタ電極の充放電曲線を示す。放電曲線の傾き及びフレーム原子吸光分析法の質量測定の結果より、静電容量として 188 F/g の値が得られた。詳細な検討については当日報告する。

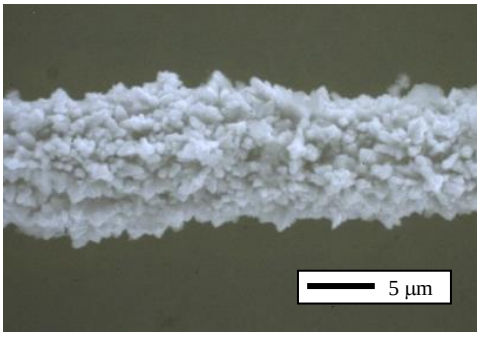


Fig. 1 SEM image of a cobalt microwire. Scale bar: 5 μm

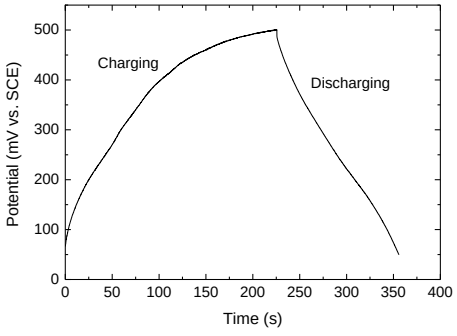


Fig. 2 Charge-discharge curve of cobalt microwire electrode measured in 0.1 M LiOH solution. Current density: 0.5 mA/cm^2

1Q31

共連続孔を有するモノリス型金属多孔体を基盤とした蓄電デバイスの創製

○御田村紘志[1]，渡辺充[1]，渡瀬星児[1]，松川公洋[1]（大阪市工研[1]）

Preparation of Monolithic Metal and Its Application to Energy Storage Device

Koji Mitamura,[1] Mitsuru Watanabe,[1] Seiji Watase[1], and Kimihiro Matsukawa[1]
(Osaka Municipal Technical Research Institute)

１．目的

キャパシタや電池などの蓄電デバイスの高機能化・軽量化を目的として多孔性の電極が使用されている。多孔体電極には、広い表面積や電解液が内部まで浸透しやすい構造が必要である。これまでに、レドックスキャパシタとして用いられる $NiCo_2O_4$ のナノ構造体をニッケルの発泡体上に担持することで当該デバイスの高容量・高出力化ならびに軽量化が図られている(1)。本研究では、集電体として、ニッケル発泡体よりも微細で高表面積を有する金属共連続多孔体（モノリス型金属多孔体）を適用し、その骨格上に $NiCo_2O_4$ を担持することで、電極の高機能化(軽量化・高出力密度化等)について検討した。

２．実験

モノリス型金属多孔体は、エポキシからなる共連続多孔体（エポキシモノリス）を鋳型とすることで作製した。エポキシモノリスは 1,3-bis(N,N-diglycidylaminomethyl)cyclohexane、 4,4’-methylene-bis-cyclohexylamine と Poly(ethylene glycol)の混合溶液を加熱することで誘起されるスピノーダル分解によって作製した。エポキシモノリス細孔内にパラジウムの担持および無電解めっきによって細孔内にニッケル―リン系の金属を析出させた。最後に、これを窒素中 600℃で焼成することで、モノリス型金属多孔体を得た。このモノリス上への $NiCo_2O_4$ の担持には、以下のような水熱法を用いた(1)。硝酸ニッケル 2 mmol、硝酸コバルト 4 mmol および尿素 24 mmol を水/エタノールの混合溶媒(体積比 1:1)80ml に溶かした溶液をテフロン容器に入れ、ここに上記モノリス型金属多孔体を浸し、密閉した状態で 85℃2-8 時間加熱を行った。その後、電極を水洗し電気化学評価を行った。電気化学評価は、2 M 水酸化カリウム(KOH)水溶液中で行い、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定および充放電測定を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に水熱処理を行ったモノリス型電極の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。この図から得られたモノリスの骨格および空孔が共連続につながっていることがわかる。さらに骨格表面には針状のナノ構造体が観察された。X 線回折などからこれが $NiCo_2O_4$ であることがわかった。この活物質を担持したモノリス電極は、CV カーブにおいて 0.38V と 0.14V(vs. Ag/AgCl, v = 5 mV/s)付近にそれぞれ酸化および還元ピークが観察された。また、それらに由来する充放電挙動を確認した。当日は詳しい電気化学的な評価についても発表する。

(1) G. Q. Zhang, H. B. Wu, and H. E. Hoster, M. B. Chan-Park, X. W. D. Lou , *Energy & Environment Sci.* **5**, 9453 (2012).

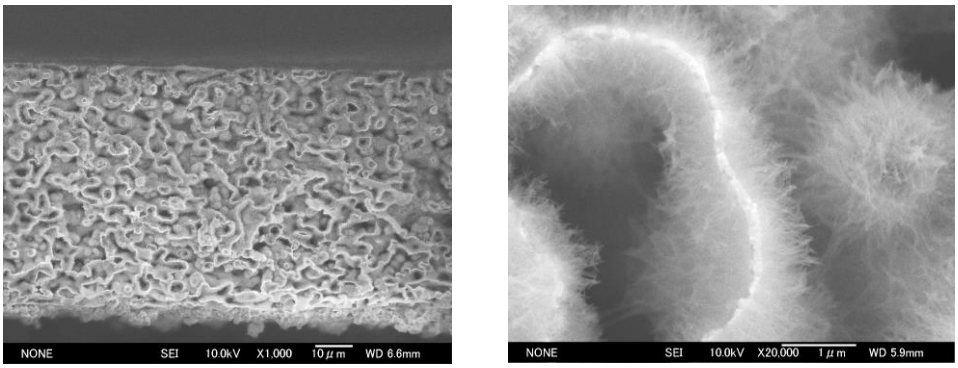


Fig. 1　SEM images of monolithic metal electrode after the hydrothermal reaction. (left) low magnification, (right) higher magnification

1Q32

ナノワイヤー型レドックスキャパシタ電極の作製と物性

○大久保有貴*，星野勝義*（千葉大院融合科学*）

Preparation and characterization of nanowire-type redox capacitor electrodes

Y.Okubo*, K. Hosino* (Chiba Univ, *)

１．目的

近年、電池を大幅に上回るパワー密度を持ちながら、高いエネルギー密度をも併せ持つ電気化学キャパシタが注目を集めている。なかでもレドックス反応による疑似容量を発現するキャパシタ（レドックスキャパシタ）は、理論的には電気二重層キャパシタの 1000 倍以上の電荷を貯蔵可能であり、電池よりも瞬時充放電特性に優れたデバイスである。そこで国内外において次世代のエネルギーデバイスを目指し、精力的に研究がなされている。

本研究室では、独自に開発したコバルトナノワイヤー（CoNW）を用いたレドックスキャパシタを作製し、充放電容量の大きなキャパシタとして作動することを報告した（ca. 300 F/g）[1]。本研究では、CoNW の電解合成時に、磁場を印加するとともに合成温度を変えたところ、極めて容量の大きな（1000 F/g <）電気化学キャパシタが得られることが判明したので、その結果について報告する。

２．実験

3 電極式の電解セルを用いて、コバルト錯体を含む水溶液を定電位電解還元することで動作電極上に CoNW から成る灰黒色の膜（以降 CoNW 電極と称する）を形成した。この時、磁場強度および溶液温度を変えることで種々の形態を有する CoNW を形成した。そして、得られた CoNW 電極の定電流充放電試験を行い、各種のキャパシタ特性値を得た。

３．結果および考察

CoNW を形成する際、磁場を印加しながら合成すると、磁場強度の増加とともに CoNW の構造も変化した。そこで、印加磁場強度を 0, 30, 60, 90, 及び 120 mT として CoNW 電極を形成した（電解温度: 20℃）。Fig. 1 に CoNW 電極の比容量と合成時に印加した磁場強度の関係を示す。磁場強度の増加とともに比容量は単調に増加した。SEM による形態観察を行ったところ、磁場強度が大きくなるにつれて、ナノワイヤー同士の重なりが減少することがわかり、実表面積が大きくなった結果、容量が増大したものと解釈された。次に、磁場印加せず、電解温度を変えて CoNW 電極の作製を行った。Fig. 2 に、得られた CoNW 電極の比容量と電解温度の関係を示す。60℃近傍で形成した CoNW が最も高い静電容量を示した。CoNW 電極の充放電反応では、CoNW の表面水酸化物層のレドックス反応が利用されるが、電解温度 60℃近傍でコバルト表面水酸化物の物質量が最大となり、従って容量が最も大きくなるものと解釈した。次に Figs. 1 及び 2 の結果を考慮し、120 mT の磁場中において 60℃の電解を行うことにより CoNW 電極の作製を行なった。その結果、1500 F/g もの比容量の値が得られた。これは、活性炭を用いた実用電気化学キャパシタの容量の 10 倍の値であり、我々の知る限り、コバルト材料を用いた中では最も大きな容量である。

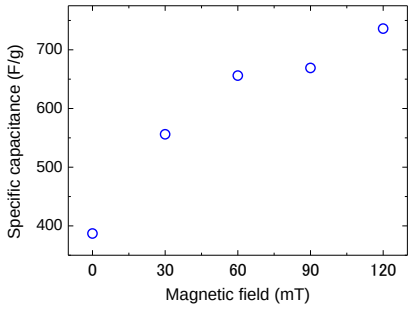


Fig. 1　Dependence of specific capacitance on magnetic field applied during the synthesis of CoNW at 20°C.

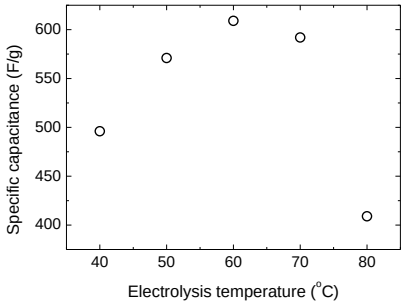


Fig. 2　Effect of electrolysis temperature on the capacitance of the CoNW. Applied magnetic field: 120 mT.

1) Y. Asano, T. Komatsu, K. Murashiro, K. Hoshino, *J. Power Sources*, **196**, 5215-5222 (2011).

1Q33

電気析出法による多孔質白金-カーボンナノチューブ複合触媒電極の作製

○青山裕之，松永真理子（中央大学）

Electrodeposition of porous platinum particles on carbon nanotube-modified electrodes

○Hiroyuki Aoyama, Mariko Matsunaga(Chuo Univ.)

１．目的

白金は優れた触媒活性や導電性により様々なデバイスに使用されているが，コスト面から白金使用量の削減が望まれている．解決手段の一つとして電気析出法により作製される多孔質白金電極が挙げられ，これにより白金の単位重量比当たりの比表面積が高い触媒電極を作製することが出来る．そこで我々は界面活性剤を用いて白金粒子をカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube: CNT)上へ電気析出させることによって多孔質構造を持つ白金粒子を分散して堆積し，白金単位重量比当たりの電気化学活性表面積の増大を試みた．また作製した電極のヨウ素に対する触媒活性を検討した．

２．実験

CNT 電極は界面活性剤を含む CNT 水溶液中における定電位電気析出法により 2 電極式セルを用いて作製した．作用極と対極には酸化インジウムスズ(Indium-Tin Oxide: ITO)電極，電解液には界面活性剤, Sodium DodecylBenzeneSulfonate (SDBS)を含む CNT 水溶液を使用し，電気析出後 12 時間以上エタノール溶液に浸漬すことで界面活性剤を取り除いた. 次に CNT 上における白金の堆積は界面活性剤を含む白金水溶液中における定電位電気析出法により 3 電極式セルを用いて行った. 作用極には ITO/CNT 電極, 参照極には Ag/AgCl(飽和 KCl 水溶液)電極，対極には白金，電解液には K_2PtCl_4 水溶液中に界面活性剤 Brij 58 を 1 wt%含む物を使用した．更に電析後 12 時間以上エタノール溶液に浸すことで界面活性剤を取り除いた．電極のヨウ素の還元反応に対する触媒活性はサイクリックボルタンメトリー(Cyclic Voltammetry: CV)法によりヨウ素を含むアセトニトリル溶液中で評価し, 電極構造に関しては走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy: SEM)により観測した.

３．結果および考察

図 1 に白金−CNT 複合電極の SEM 画像を示す．図 1 を見ると CNT 上によく分散された状態で白金粒子が堆積しており，それぞれの白金粒子が 10 nm 弱の細孔を持っていることが確認できる．この細孔サイズは参考文献[1]の値と一致しており，図 1 の SEM 画像から界面活性剤 Brij 58 を含んだ白金水溶液を用いることで CNT 電極上に多孔質構造を持つ白金が電気析出していることが確認できた. そこで得られた多孔質白金−CNT 複合電極のヨウ素の還元反応に対する触媒活性を，界面活性剤を使用しないで作製した白金−CNT 複合電極や Pt/Ti 基板と CV 法により比較した．その結果，今回作製した多孔質白金−CNT 複合電極のヨウ素に対する還元電流ピーク値が他の電極のものと比較し増大していることが確認できた．またサイクリックボルタモグラムで観測された電気二重層容量の大きさからも多孔質白金−CNT 複合電極は白金−CNT 複合電極や多孔質白金−Ti/Pt 電極と比較して高い表面積を持っていることが示唆された．以上の結果から CNT 上に多孔質白金を堆積させることによって白金重量比当たりの比表面積が増加し，ヨウ素に対する電気化学活性表面積が向上したことが考えられる．

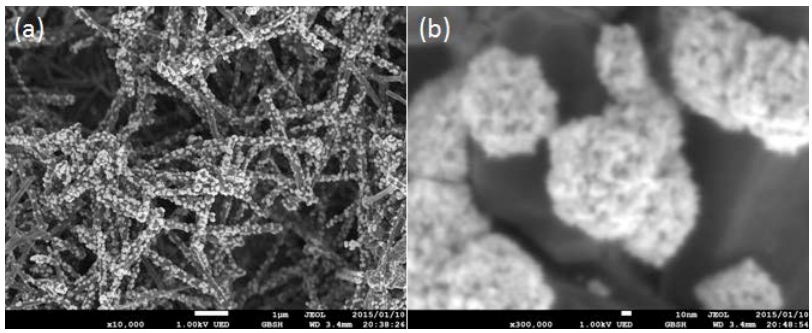


図 1. 多孔質白金−CNT 複合電極の SEM 画像
(a)低倍率画像　(b)高倍率画像

(1) H. Wang et al., Chem. Mater., 2012, 24

Q　会　場

第　2　日

2Q02-2Q12

2Q02

電気化学的手法を用いた非懸濁液からの Zn-$AlO_x(OH)_y$ 複合膜の形成

○小岩一郎[1]，渡辺宣朗[2]，山本晃弘[1]，一寸木健太[1]（関東学院大[1]，関東学院大工総研電化[2]）

Zn-$AlO_x(OH)_y$ Composite Films Prepared from Non-Suspended Solution by Electrochemical Technique

Ichiro Koiwa,[1] Nobuaki Watanabe,[1] Akihiro Yamamoto,[1] and Kenta Chokki[1] (Kanto Gakuin Univ.,[1,2])

１．目的

特性を向上のために，微粒子をめっき膜中に共析させる方法は，複合めっき法（分散めっき法）として実用化されている．しかし，近年のナノ粒子の開発により，めっき浴中に存在する粒子の凝集や，比表面積の増加によるめっき浴の安定性の劣化やろ過への影響が問題になってきている．めっき浴中に粒子を添加しない非懸濁液からの複合めっき膜形成が第四級アンモニウム塩を使用することにより報告されている[1]．本研究では，種々の第四級アンモニウム塩を用いてアルミニウムの共析量の検討を行ったので報告する．

２．実験

先行研究は，第四級アンモニウム塩としてベンゼン環を有しており，窒素原子と結合しているアルキルの炭素鎖が 18 のベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロライド（$C_6H_5CH_2N(CH_3)_2C_{18}H_{37}Cl$）を使用している[1]．本研究では，先行研究に類似した第四級アンモニウム塩として，炭素鎖が 16 のベンジルジメチルセチルアンモニウムクロライドと炭素数が 14 のベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロライドを検討した．また，ベンゼン環をもたない，ADEKA 社製の 4MAC-30 と，ベンゼン環と酸素をアルキル鎖の中に有しているベンゼトニウムクロライドの合計 4 種類の第四級アンモニウム塩の効果を検討した．

３．結果および考察

表１に，本研究で検討した第四級アンモニウム塩の添加と膜中のアルミニウム含有量を示した．添加剤を添加しなくても僅かではあるが，アルミニウムが共析している．先行研究では 8.8%であり，炭素鎖の長さが異なっている添加剤では 6.3%と 24.6%である．炭素数が 14 と短いものが最も高いアルミニウム含有量を示した．ベンゼン環を有していない 4MAC-30 は，0.3%と添加剤を用いていないものよりも低いアルミニウム含有量になった．すなわち，アルミニウムの共析には第四級アンモニウム塩の添加は十分条件でなく，使用する第四級アンモニウム塩の構造を考慮する必要がある。高いアルミニウム含有量を得るためには，窒素原子にメチル基が 2 つ付いていて、アルキル鎖とメチル基にベンゼン環がついている構造が適していると考えられる．特に，4MAC-30 のように，第四級アンモニウム塩でも窒素原子に 4 つのアルキル鎖がついているものが低いアルミニウム含有量を示すことから，窒素原子に炭素原子を介してベンゼン環が結合していることが重要であると推察される．すべての添加剤の添加により，アルミニウムの含有量に関係無く，めっき膜の表面形状は通常の亜鉛めっき膜とは異なったラフネスが大きい形状を示している[2,3]．

表１　第四級アンモニウム塩添加が亜鉛めっき膜中のアルミニウム含有量に与える影響

添加剤の種類	Al 含有量（%）
添加剤無し	0.5
ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロライド[1]	8.8（文献値）
ベンジルジメチルセチルアンモニウムクロライド	6.3
ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロライド	24.6
4MAC-30(ADEKA 社製)	0.3
ベンゼトニウムクロライド	6.8

(1) 大上悟，中野博昭，小林繁夫，秋山徹也，福島久哲，奥村和生，表面技術，**53**，920 (2002)
(2) 山本晃弘，渡辺宣朗，後藤未来，小岩一郎，JPCA ショーアカデミックプラザ用紙集，AP-01（2013 年 6 月，東京ビッグサイト）
(3) 渡辺宣朗，山本晃弘，後藤未来，小岩一郎，JPCA ショーアカデミックプラザ用紙集，AP-02（2013 年 6 月，東京ビッグサイト）

2Q03

熱力学平衡状態における自己組織化成膜法の研究

○牧剛志，岡本哲人，伊﨑昌伸（豊橋技術科学大学）

The study of the self-organized layer formation at the state of thermodynamic equilibrium

Takeshi Maki, Okamoto Teteuhito, and Mananobu Izaki (Toyohashi University of Technology)

１．目的

化学溶液析出法(CBD)は溶液中の化学反応を活用した製膜技術であり，Cu(In,Ga)Se_2(CIGS)太陽電池の性能に大きく関係するバッファ層形成技術として活用されている．バッファ層形成方法はチオウレアの分解反応を用いており、均一核生成粒子の生成により溶液組成が大きく変化し、ZnS と ZnO の溶解度差が小さくなり$Zn(OH)_2$の共析を生じてしまう事や均一核生成粒子の吸着によりバッファ層/窓層の界面接合が悪くなるという欠点を有していた。本研究においては、チオ硫酸イオンの化学平衡反応を用いることで均一核生成粒子が生じない製膜技術の確立を目指した。

２．実験

下地基板はCIGS/Mo/SLG を用いて、硝酸亜鉛 6 水和物 0.1mol/L,アンモニア 1.5mol/L,チオ硫酸ナトリウム 0.4mol/L,全量 320mL の水溶液に基板を浸漬させた。80℃の温浴を用いて、室温から徐々に温度を上げて 10 分後に基板を取り出した。

３．結果および考察

従来の製膜方法で 10 分経過した溶液とチオ硫酸イオンを用いた製膜方法で 10 分間経過した溶液の写真を Fig.1 に示した。従来法では目視で白濁していることが分かるのに対して、本研究の製膜法は透明な水溶液のままであった。この結果から、本研究での製膜方法では均一核生成粒子が生成しないことが確認できた。

XPS を用いて、本研究の製膜処理を行ったCIGS/Mo/SLG 基板の表面分析を行った（Fig.2）．Zn2p ピークが検出された事により、亜鉛化合物の製膜が確認できた．O1s ピークが検出されたことにより、製膜物には酸化物が含まれることがわかった．S2p スペクトルは硫化物起因と硫酸化合物起因であると考えられることから、チオ硫酸イオンを用いた製膜方法では Zn(O,S)+$ZnSO_4$の膜ができていると推定している．Zn(O,S)であるか ZnO と ZnS の混合物かどうかの判断には更なる分析検証が必要である．

チオ硫酸イオンの熱力学的平衡状態（$S_2O_3^{2-}$ + OH^- = HS- + SO_4^{2-}）において、均一核生成粒子は生じずに不均一核生成が生じたのは、界面エネルギーを減少させようとする自発的な挙動によるものだと考えている．本研究室の過去研究において、(220)CIGS と(10-11)ZnO の格子整合が良く界面エネルギーが小さいために、優先的な結晶成長が行われたことが確認できている．本研究では、CIGS 基板上に亜鉛化合物が形成されることで界面エネルギーが低下するために、CIGS 表面近傍のみで ZnS,ZnO,$ZnSO_4$の共析が自発的に進行し膜形成されたと考えている．これらの現象解明には更なる分析と考察が必要である．

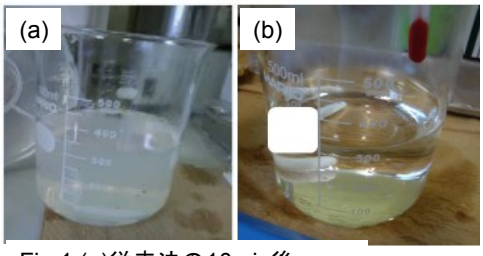


Fig.1 (a)従来法の10min後
(b) チオ硫酸イオンの製膜法

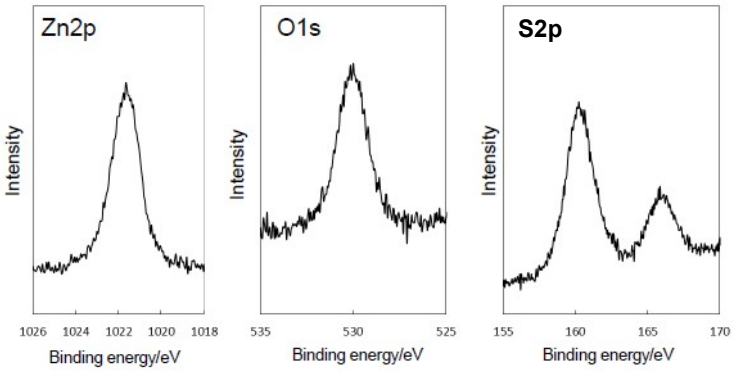


Fig.2 チオ硫酸イオンを用いた溶液に
10min浸漬させたCIGS基板のXPS測定結果

謝辞：本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO),太陽光発電システム次世代高性能化技術により行われたことを記し謝意を表します．

2Q04

界面ミスマッチ制御による室温紫外発光 ZnO の電気化学的形成

○清水 開吏[1]，甲盛 諄[1]，伊﨑 昌伸[1]（豊橋技術科学大学[1]）

Chemical preparation of Ultra violet light emitting Zinc Oxide at Room Temperature by interface mismatch control

Kairi Shimizu,[1] Masanobu Izaki,[1] and Jun Komori[1](Toyohashi Univ.[1])

１．目的

酸化亜鉛(ZnO)は，バンドギャップ(Eg)3.3 eV，エキシトン結合エネルギー59 meV の n 型半導体であり，紫外発光ダイオードや太陽電池の構成層，高分解能シンチレータ材料として期待されている．これらを用いるには格子欠陥が少なく，(0001)に単配向した高品質 ZnO が必要となる．今回は，高品質 ZnO を作製するためにエピタキシャル成長に着目し，界面ミスマッチの異なる GZO(001)基板および Au(111)基板を使用し， 電気化学的に形成した ZnO の形態，配向性および光学的特性に及ぼす影響を検討した．

２．実験

作用極に Au(111)基板又は GZO(001)基板，対極に白金板，参照電極に銀-塩化銀(Ag/AgCl; +0.198 V vs. NHE)を用いた. ZnO 薄膜形成の電解質には硝酸亜鉛六水和物を用い, 濃度を 80, 8 ならびに 0.8 mM(mmol/L)とした．評価として X 線回折(XRD)，極点図(Pole figure)，フォトルミネッセンス(PL)および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた．

３．結果および考察

3.1 結晶構造および配向性の評価

Au(111)基板上に形成した ZnO 層の X 線回折図形および ZnO(101)極点図を Fig.1 に示す．これらから，硝酸亜鉛濃度によらず ZnO(001)配向を有する事が確認できた．また，GZO(001)基板上に(001)配向 ZnO 層が形成されていた．基板によらず，80 mM 水溶液からは(001)ZnO 層, また Fig.1 より ZnO(002)および Au(111)に由来するピークが確認できた．また 8，0.8 mM 水溶液からは ZnO 直立ナノワイヤが形成された．

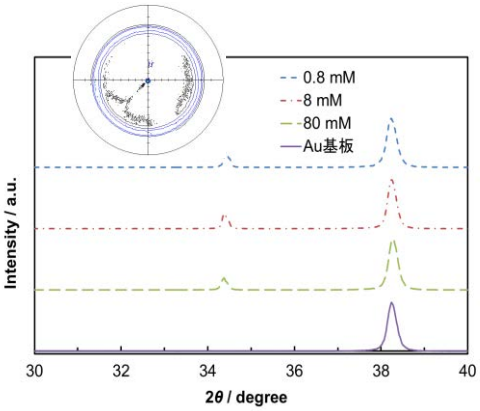


Fig.1. XRD patterns of ZnO films formed at different concentration on Au(111) substrate and pole figure at 8 mM.

3.2 光学特性の評価

ZnO/Au の PL 測定結果を Fig.2 に示す．$Zn(NO_3)_2$ 濃度 80 mM において 2.05 eV ならびに 2.4～2.65 eV において亜鉛欠陥や酸素欠陥による可視光発光が認められる．3.4 eV において ZnO のエキシトン再結合による紫外発光が認められるが，強度は低い．硝酸亜鉛濃度の減少に伴い，欠陥に由来する可視光発光は弱くなり，エキシトン再結合に基づく紫外発光は強くなった．このことは，バンドギャップ内に存在し再結合中心となる欠陥が減少し，エキシトン再結合が促進されたことを示している．GZO 基板においては，硝酸亜鉛濃度が低くなるに伴い, エキシトン再結合による紫外発光は強くなり，欠陥に由来する可視光発光は減少した．

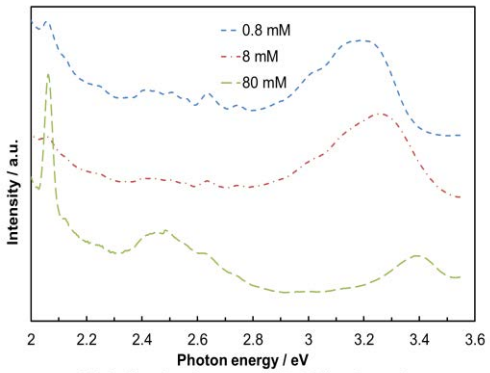


Fig.2. Photoluminescence of ZnO films formed at different concentration on Au(111) substrate

参考文献

1. M. Izaki, et al., Appl. Phys. LKett., 68,2439(1996).
2. M. Izaki, et al., Advanced Materials, 15, 2000(2003).

2Q05

電析法による Co_2MnSn ホイスラー合金の作製

○渡辺宣朗，住吉理愛，佐野克仁，田杉直也，下地一平，小池翔磨，小岩一郎（関東学院大）

Preparation of Electrodeposited Co_2MnSn Heusler Alloys

Nobuaki Watanabe, Rie Sumiyoshi, Katsuhito Sano, Naoya Tasugi, Ippei Shimoji, Shoma Koike and Ichiro Koiwa
(Kanto Gakuin Univ.)

１．はじめに

Co_2FeSn ホイスラー合金は熱力学的不安定相であり，バルク合成の報告例は無い。一方，Fe を Mn で置換した Co_2MnSn は比較的安定でバルク合成も成されている。電析は高過電圧下における反応なので，一般に電析合金は気相成長法や急冷合金と同様に非平衡相あるいは高温相を示す場合が多い。従って，バルクでは不可能な熱力学的不安定相の作製が期待される。本研究では，ホイスラー合金 Co_2MnSn の作製を電析法により試みた結果について報告する．

２．実験

電析浴は，0.001-0.08 mol/L $CoSO_4 \cdot 7H_2O$，0.05 mol/L $MnSO_4 \cdot 5H_2O$，0.001-0.005 mol/L $SnSO_4$ を用い，添加剤として 1.00 mol/L クエン酸，0.1 g/L ペプトン，0.011 mol/L アスコルビン酸，0.3 mol/L ホウ酸を用い，浴温を 20 ℃ に調製した。電析は，３端子法により行った。作用極，対極，参照極に各々Cu 板(20 mm×5 mm)，Pt 板(50 mm ×50 mm)，Ag / AgCl を用いた。電析は -5.0 V から-1.0 V の範囲で定電位により行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に CoMnSn 合金電析における合金組成の電析電位依存性を各錯化剤について示す。電析膜の合金組成は電析電位に依存している。電析電位を卑な方向に変化させると、まず Sn が電析を開始し、次いで Mn、Co が電析を開始する。また錯化剤の種類により組成の電析電位依存性が大きく異なっている。硫安および硫安とグルコン酸ナトリウム添加浴では、ほとんど Mn の析出が観られない。一方、クエン酸三ナトリウム添加浴では、Mn 含有量が 40 at.%に達した。また，特に組成分析の結果から，Sn と Co は電析膜中において含有量に強い相互作用があることを確認した。Co_2MnSn ホイスラー合金の作製にあたっては，錯化剤にはクエン酸三ナトリウムが適していると考えられる。講演では、CoFeSn についても報告する予定である。

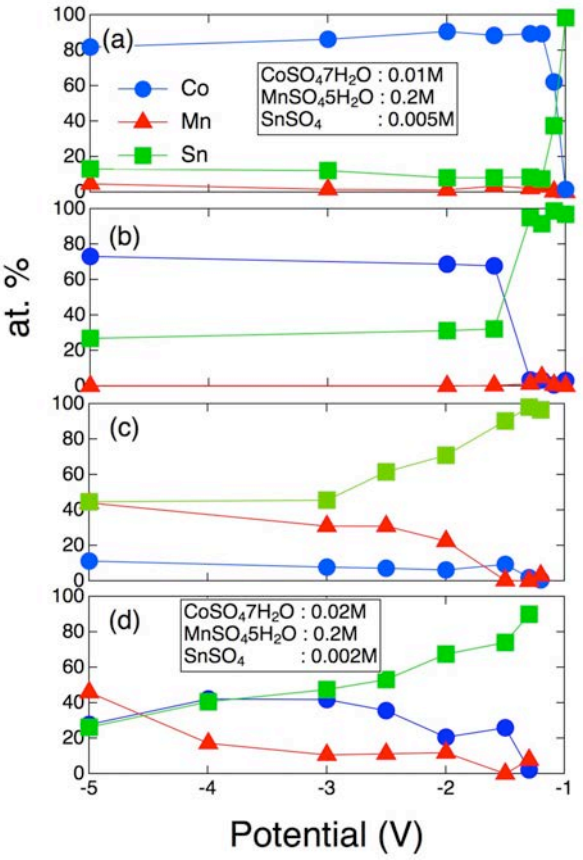


Fig. 1. Deposition potential dependence of Co, Mn and Sn content in the samples: a) ammonium sulfate, b) ammonium sulfate and sodium gluconate, c) trisodium citrate, d) another composition of solution with trisodium citrate.

謝辞

本研究の一部は平成 24 年度採択文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業の研究として行われたものである。

(1) J. Duan and X. Kou, J. Electrochem. Soc. 160, D471- D475 (2013).
(2) 渡辺宣朗,山口大輝，山本晃弘，佐野克仁，田杉直也，小岩一郎；電析法により作製した Co2FeSn ホイスラー合金薄膜の磁気特性，日本物理学会講演概要集、第 69 巻第 2 号第 3 分冊，p.283 (2014).

2Q06

置換析出させた金ナノ粒子を触媒とした無電解 Ni-P めっき膜と Si 基板の界面構造

○厚芝博之[1]，山田直輝[1]，折田由紀子[2]，阪本　進[1,3]，福室直樹[1]，八重真治[1]（兵庫県立大学[1]，ムラタ[2]，日本オイコス[3]）

Interfacial Structure of Silicon Substrate and Nickel-Phosphorus Alloy Film Electrolessly Deposited by Using Displacement Deposited Gold Nanoparticles as Catalysts

Hiroyuki Atsushiba,[1] Naoki yamada,[1] Yukiko Orita[2], Susumu Sakamoto[1, 3], Naoki Fukumuro[1], and Shinji Yae[1]
(U. Hyogo,[1] Murata Co., Ltd.[2], Nippon Oikos Co., Ltd.[3])

１．目的

シリコン（Si）上への金属薄膜形成は LSI などの nm サイズの配線から太陽電池などの mm、dm サイズの電極まで幅広く利用されている。無電解めっきは、非導電性基板に均一に成膜でき、量産性に優れるなどの特徴を持っているが、難めっき材である Si 上に形成しても容易に剥離してしまう。我々は、Si に金ナノ粒子を修飾することで高密着性めっき膜を形成できることを見出した [1)]。銀などの他の金属を用いた場合にはアンカーの形成や熱処理を必要とすることから [2)]、これは金ナノ粒子に特徴的な効果である。本プロセスで得られためっき膜と Si 基板のコンタクト抵抗率は約 1 mΩ cm^2 であり低抵抗な界面の形成が可能である [3)]。前回、基板とめっき膜界面の断面の組織を透過電子顕微鏡(TEM)により観察して報告した [4)]。今回は、X 線光電子分光法(XPS)によりその化学状態を解析した。

２．実験

基板には単結晶 p-Si (CZ(100), 約 0.5 ~ 5 Ω cm)を用いた。0.15 M (M: mol dm^{-3})HF を含む 0.5 mM $HAuCl_4$ 水溶液に基板を浸漬し、金ナノ粒子を無電解置換析出させた。その後、無電解自己触媒めっき浴に基板を浸して Ni-P めっき膜を形成した。XPS と Ar^+イオンエッチングにより試料の深さ方向の化学状態を分析した。

３．結果および考察

試料の断面 TEM 像を Fig. 1 に示す。無電解めっきを施した試料（Fig. 1（a））では、めっき膜/Si 界面と金ナノ粒子/Si 界面でアモルファス層が観察され、一部の金粒子の直下では Au 粒子が Si 基板に達するまで拡がっていた。めっき膜を剥離した Si 基板（Fig. 1（a））では、アモルファス層は観察されず金粒子の一部が残存していた。断面 TEM 試料作製時には 423 K で約 3 h の熱処理を行っている。めっき膜形成直後と熱処理後の試料の XPS 深さ分析結果を Fig. 2 に示す。Ni, Au, Si の順に観測され、めっき直後の試料では Au と Ni がほぼ同時に消失した。熱処理した試料では Au が消失した後にも Ni が観測された。めっき後に 20 日間放置した試料の深さ分析結果は Fig. 2（a）に類似していた。Fig. 1（a）で観測されたアモルファス層は、めっき膜形成直後やその後のエージングではなく、試料を熱処理することで初めて形成される Ni シリサイドであると考えらえる。

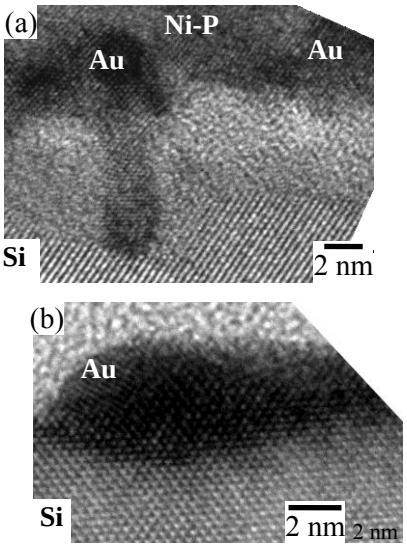


Fig. 1 Cross-sectional TEM image of (a) electroless Ni-P alloy film/gold nanoparticles/Si, (b) Si substrate after peeling of Ni-P alloy film.

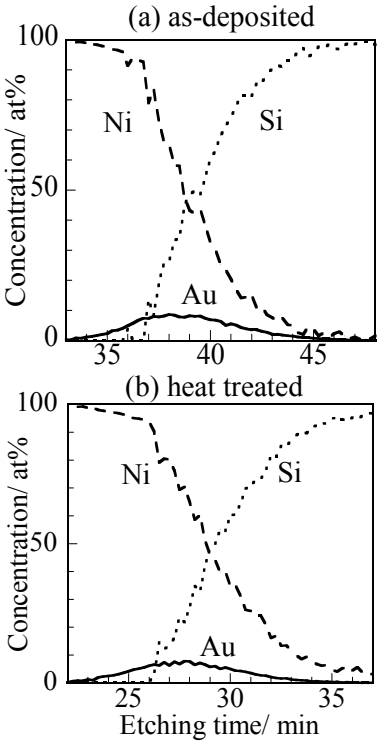


Fig. 2 XPS depth profiles of Ni-P alloy film/gold nanoparticles/Si.

(1) S. Yae, M. Enomoto, H. Atsushiba, A. Hasegawa, C. Okayama, N. Fukumuro, S. Sakamoto, and H. Matsuda, *ECS Trans.*, **53**(6), 99 (2013).
(2) S. Yae, K. Sakabe, N. Fukumuro, S. Sakamoto, and H. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 573 (2011).
(3) Y. Orita, H. Atsushiba, M. Enomoto, T. Kimura, N. Fukumuro, H. Takagami, K. Kato, S. Sakamoto, M. Hirata, S. Yae, *ECS Trans.*, **61**(10), 25 (2014).
(4) 厚芝博之, 八重真治, 折田由紀子, 阪本 進, 福室直樹, 松田 均, 電気化学秋季大会講演要旨集, 151, (2013).

2Q07

非水溶媒を用いた電析法による Al 合金薄膜の作製と評価(1)

○佐野 克仁，田杉 直也，下地 一平，
伊藤 雄弥，山口 大輝，渡辺 宣朗，小岩 一郎，（関東学院大）

Preparation of Al Alloy Film by Electro Chemical Method from Non - aqueous solution

Katsuhito Sano, Naoya Tasugi, Ippei Shimoji, Yuya Itou, Taiki Yamaguti, Nobuaki Watanabe, and Ichiro Koiwa
(Kanto-Gakuin Univ)

１．目的

Al や Al を多く含む合金は析出電位が水素発生電位より卑であるために水溶液を用いた電析法による析出は困難である．したがって，水溶液よりも電位窓の広い有機溶媒やイオン液体を用いた電析が研究されている．本研究ではイオン液体の 1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride(EMIC)に $AlCl_3$ や $MnCl_2$ を金属塩として添加した浴を用い電気化学測定を試み，その結果を報告する．

２．実験

窒素ガス置換したグローブボックス内で金属塩を溶解調整した浴の電気化学測定は，三端子法により行った．浴には，EMIC:$AlCl_3$(10:15 mol%), EMIC:$MnCl_2$(10:1 mol%), EMIC:$AlCl_3$ と EMIC:$MnCl_2$ の混合浴とした．作用極に Pt マイクロディスク電極，対極に Pt 板，参照極に Al 線を用いた．分極曲線の測定条件は，浴温 150 ℃で 30 min.浴の脱水を行った後に，窒素ガス置換を行いながら浴温 90 ℃で電位を 1.0 V から- 3.5 V の範囲で行った．

電気化学測定には電気化学測定システム（HZ-5000 北斗電工社製），溶媒の溶解温度分析には TG（TGA/DSC2 MettlerToredo 社製）を用いた．

３．結果および考察

EMIC 溶媒に Al, Mn および Al+Mn 添加時の分極曲線の測定結果を Fig.1 に示す．Al 添加時では，Al の析出電位を 0 V 付近に確認することができ，- 0.5 V にも分極電位を確認することができた．- 0.5 V の分極電位は $Al_2Cl_7^-$が Al と $AlCl_4^-$ に変化しているためだと考えられる．Mn 添加時では，Mn の析出電位を- 1.3 V 付近に確認することができた．Mn の標準電極電位(- 1.18 V)は Al の標準電極電位（- 1.676 V）よりも貴であるが，EMIC においては逆転していることが確認できた．Al-Mn 添加時では，Al の析出電位を 0 V 付近に確認することができた．同じく- 0.5 V で $Al_2Cl_7^-$が Al と $AlCl_4^-$ に変化していると考えられる．Mn の析出電位が-1.3 V 付近から- 1.5 V 付近にシフトしていることを確認できた [1].

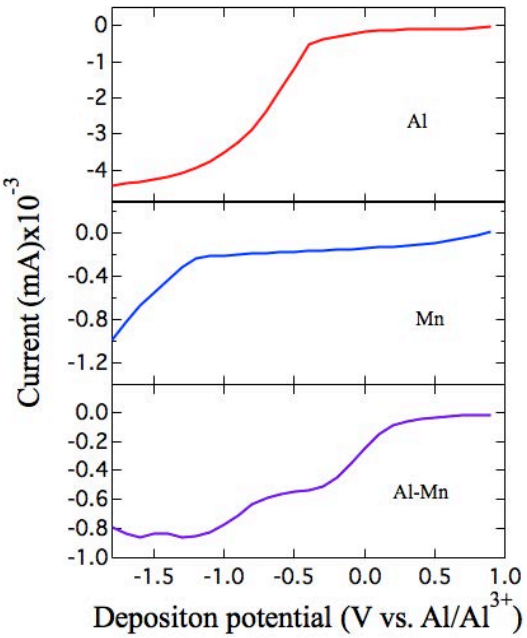


Fig.1 Cathode potential dependence of polarization curve.

謝辞

本研究の一部は，平成 24 年度採択文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業の研究として実施されたものである．

(1) T. Tsuda, C. Hussey, and G. Stafford, *J. Electrochem. Soc.* **152**, C620-C625 (2005).

2Q08

非水溶媒を用いた電析法による Al 合金薄膜の作製と評価(2)

○田杉 直也，佐野 克仁，下地 一平，
伊藤　雄弥，山口大輝，渡辺 宣朗，小岩 一郎（関東学院大）

Preparation and Analysis of Al Alloy Film by Electrochemical Method from Non-aqueous Solution (2)

Naoya Tasugi, Katsuhito Sano, Ippei Shimoji,
Yuya Ito, Taiki Yamaguchi, Nobuaki Watanabe, and Ichiro Koiwa, (Kanto Gakuin Univ.)

１．目的

Al や Al を多く含む合金は析出電位が水素発生電位より卑であるために水溶液を用いた電析法による析出は困難である．したがって，水溶液よりも電位窓の広い有機溶媒やイオン液体を用いた電析が研究されている[1]．本研究ではイオン液体の 1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride(EMIC)に $AlCl_3$ や $MnCl_2$ を金属塩として添加した浴を用い電気化学測定を試み，その結果を報告する．

２．実験

窒素ガス置換したグローブボックス内で金属塩を溶解調整した浴の電気化学測定は，三端子法により行った．浴の組成は，EMIC:$AlCl_3$(10:15 mol%)，EMIC:$MnCl_2$(10:1 mol%)とした．作用極に Pt マイクロディスク電極(φ1.6 mm)，対極に Pt 線(φ0.5 mm)，参照極に Al 線(φ1.0 mm)を用いた．

サイクリックボルタンメトリーの測定条件は，浴温 150 ºC で 30 min 浴の脱水を行った後に，窒素ガス置換を行いながら浴温 90 ºC で電位を-1.3 V から 1.8 V の範囲で，掃引速度 5-50 mVs^{-1} にて行った．

電気化学測定には電気化学測定システム(HZ-7000 北斗電工社製)，溶媒の溶解温度分析には TG(TGA/DSC2 MettlerToredo 社製)を用いた．

３．結果および考察

Fig. 1 に EMIC を溶媒とし，(a) EMIC : $AlCl_3$(10:15 mol%)，(b)EMIC : $MnCl_2$(10 : 1 mol%)の割合で金属塩を溶解させた浴におけるサイクリックボルタモグラムを示した．

Fig. 1(a) において，-0.5V に Al の析出を示す電流の増加が，Fig. 1(b) において，-1.0 V に Mn の析出を示す電流の増加が観られる．Al の還元反応は，ピーク位置が掃引速度の増加とともに卑の方向に移動することから，不可逆過程であることを示している．

講演では，浴の分解温度や脱水温度を TG により熱分析した結果も交えて議論する予定である．

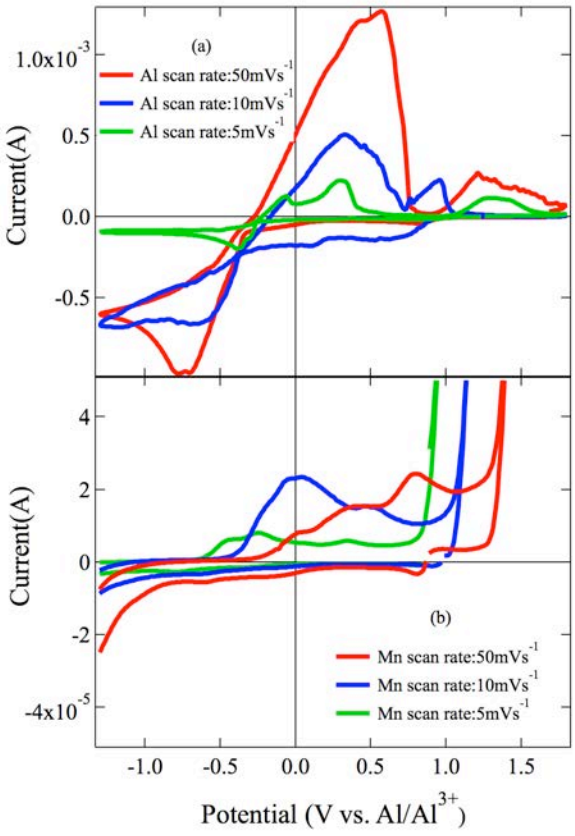


Fig.1　Cyclic Voltammograms recorded at a stationary Pt disk electrode in the EMIC melt.
(a)EMIC:$AlCl_3$(10:15 mol%)
(b)EMIC: $MnCl_2$(10:1 mol%)

謝辞

本研究の一部は，平成 24 年度採択文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業の研究として実施されたものである．

(1) R.T. Carlin, P.C. Trulove, and H.C. DeLong, *J. Electrochem. Soc.* **143**, (9), 2747-2758, (1996).

2Q09

Formation of barrier-type anodic films on magnesium in ethylene glycol-water electrolytes containing fluoride and phosphate

Khurram Shahzad[1], Etsushi Tsuji[1,2], Yoshitaka Aoki[1,2], Shinji Nagata[3], Hiroki Habazaki[1,2] ([1]Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.,[2]Faculty of Engineering, Hokkaido Univ., [3] IMR, Tohoku Univ.)

1. Introduction

Amorphous barrier-type anodic films formed at high current efficiencies have been extensively investigated on many valve metals, such as Al, Ta, Ti and Nb, with the aim of understanding the growth mechanism of these anodic oxides as well as for their practical applications. However, studies on magnesium and its alloys are limited, compared with the above mentioned metals, owing to the difficulty of film formation at high efficiency in aqueous electrolytes, despite their importance for corrosion protection. Recently, Habazaki *et al.* and Hernandez *et al*. reported the formation of fluoride-based barrier-type anodic film on magnesium at high efficiency in organic electrolytes containing fluoride and water[1,2]. The present study examined the influence of water concentration in the ethylene glycol electrolytes containing phosphate in addition to fluoride.

2. Experimental

Thin magnesium films of 220-230 nm were prepared by DC magnetron sputtering on flat anodized aluminum substrate. Anodizing was carried out on sputtered-deposited magnesium at a constant current density of 10 A m^{-2} to the selected voltages in ethylene glycol electrolytes containing 0.1 mol dm^{-3} NH_4F, 0.1 mol dm^{-3} K_2HPO_4 and various concentrations of H_2O at 293 K. Aqueous electrolyte containing 0.1 mol dm^{-3} K_2HPO_4 and 0.1 mol dm^{-3} NH_4F was also used. Surface and cross section morphologies of anodic films were characterized by electron microscopy while the detail analysis of composition and structure of anodized films was carried by RBS, XRD, GDOES and FTIR.

3. Results and discussion

The voltage-time response of the magnesium film showed a linear voltage rise to more than 100 V at any water concentration, including the aqueous electrolyte. This is contrast to the breakdown of the anodic film on magnesium at ~50 V in the phosphate-free aqueous electrolyte containing 0.1 mol dm^{-3} NH_4F. The slope of the voltage rise, however, changes linearly with the water concentration from 0.76 Vs^{-1} at 0.18 vol% water to 0.57 V s^{-1} in the aqueous electrolyte. This is associated with the reduction of film growth efficiency from 100% to approx. 50%, which was estimated from the RBS results. XRD and selected area electron diffraction patterns disclosed the presence of crystalline MgF_2 phase at and above 10 vol.% water, while the anodic film was amorphous at 0.18 Vol.% water.

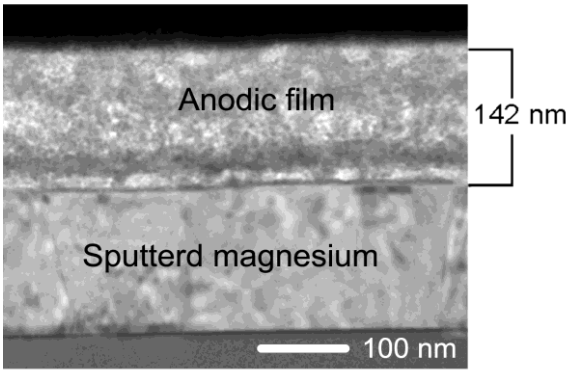


Fig.1 Transmission electron micrograph of an anodic film formed on the sputterd deposited magnesium to 100 V in ethylene glycol electrolyte containing 0.1 mol dm^{-3} NH_4F, 0.1 mol dm^{-3} K_2HPO_4 and 50 vol.% H_2O at 293K.

The cross sections of the anodic films formed to 100 V were observed by FIB-TEM. Fig. 1 shows an example of the anodic film formed at 50 vol.% water. It is obvious that a barrier-type anodic film with flat and parallel metal/film and film/electrolyte interfaces is developed even at such a high water concentration. The thickness of anodic film is 142 nm, corresponding to the formation ratio of 1.4 nm V^{-1}, which is smaller than that at 0.18 vol.% water (1.8 nm V^{-1}). The formation ratio was further reduced to 1.1 nm V^{-1} in the aqueous electrolyte, indicating large influence of water concentration on the formation ratio. Nevertheless, the RBS results revealed that the composition of the anodic films was not largely influenced by the water concentration

(1) H. Habazaki, F. Kataoka and S. Nagata, *Electrochemistry communication*, **46** (2014) 30-32.
(2) J. N. Hernandez, G. E. Thompson, P. Skeldon, *Electrochimica Acta* **138** (2014) 124-131.

2Q10

流路型リアクターを用いたホウ素抽出過程のラマン分光法による in situ 解析

○小柳高宏 [1]，國本雅宏 [2,3]，松尾伸史 [1]，福中康博 [2,3]，本間敬之 [1,2,3]
（早大先進理工 [1]，早大ナノテク研 [2]，JST-CREST[3]）

In situ Raman Spectroscopic Analysis of Boron Extraction using Fluidic Reactor

Takahiro Oyanagi,[1] Masahiro Kunimoto,[2,3] Nobufumi Matsuo,[1] Yasuhiro Fukunaka,[2,3] Takayuki Homma[1,2,3]
(ASE, Waseda Univ.,[1] NTRC, Waseda Univ.,[2] JST-CREST[3])

1. 目的

太陽電池の普及に伴い高純度シリコン材料の需要が一層高まっており，安定供給可能かつ低コストなプロセスが求められている．その一つとして，非晶質シリカからなる珪藻土を原料に水溶液状態で高純度シリカを生成するプロセスが提案されている [1]．珪藻土は埋蔵量が豊富で新たなシリカ源として注目されているが，不純物，特に半導体特性に影響するホウ素など軽元素の効率的な除去が課題である．その解決策の一つとして溶媒抽出法が挙げられる．抽出効率は界面での物質移動に左右されるため，比界面積が大きく拡散距離が短い流路型リアクターを用いることで高効率な抽出が可能となる．我々は流路型リアクターを用いた溶媒抽出法に着目し，抽出剤として 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol (TMPD)を使用し，ホウ素抽出を検討してきた [2]．本検討では，流路型リアクターの最適設計を目的としてラマン分光法を用い，TMPD による流路内ホウ素抽出過程の in situ 解析を行った．

2. 実験

流路型リアクターは Si 基板をエッチングし，ガラス基板と陽極接合して作製した．図 1 に示す流路型リアクター内に Inlet①からホウ酸溶液を，Inlet②から TMPD/Toluene 溶液を導入し，水相-有機相の界面を形成させた．2 相界面でホウ酸と TMPD の反応を進行させ，Outlet A におけるホウ酸溶液のラマンスペクトルを測定した．またその測定結果を，数値流体計算と量子化学計算を併用した理論計算手法による解析結果と比較することにより，反応機構の解析を行った．

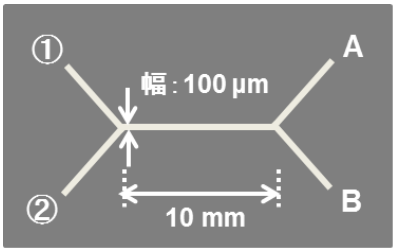


図 1 流路型リアクター模式図

溶液濃度は，ホウ酸溶液，TMPD/Toluene 溶液ともに 0.4 mol・L^{-1} となるよう調整した．ホウ酸溶液の流量を一定値に固定し，流路内で平行層流の 2 相界面が形成されるよう，TMPD/Toluene 溶液の流量を調整した．形成された 2 相界面でホウ酸と TMPD の反応を進行させ，ホウ酸側の Outlet A にレーザーを照射した．ホウ酸濃度の算出には，ホウ酸の B-O 伸縮振動に由来するピーク強度と水由来のピーク強度のピーク比を用いた．

3. 結果および考察

流路内ホウ酸溶液における濃度とラマンスペクトル強度の関係を示す検量線を作成した(図 2)．図 2 より，本検討の測定手法を利用することで，2 相界面の反応によるホウ酸濃度変化の解析が可能であることが示唆された．

次に，ホウ酸溶液と TMPD/Toluene 溶液を流路に導入して 2 相界面を形成し，Outlet A 付近におけるホウ酸のラマンスペクトル強度を測定した．また，測定されたスペクトル強度の比から，図 2 の検量線を用いてその濃度を算出した．算出された濃度を理論解析の結果と比較したところ両者に良好な一致が見られ，今回の測定系により 2 相界面の反応機構を解析できることが示唆された．

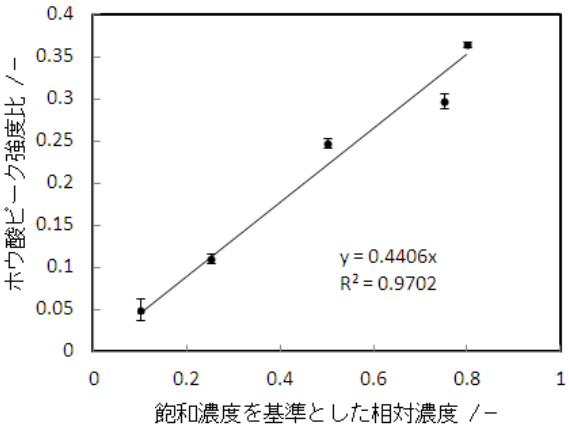


図 2 ホウ酸濃度とスペクトル強度の関係

(1) M. Bessho, Y. Fukunaka, H. Kusuda, and T. Nishiyama, *Energ.Fuel.*, **23**, 4160-4165 (2009).
(2) N. Matsuo, T. Ishihara, T. Oyanagi, K. Nakajima, M. Kunimoto, Y. Fukunaka, and T. Homma, *ECS Trans.*, in press.

2Q11

シリカ溶液精製プロセスにおけるホウ素抽出反応機構の理論的解析

○田村理沙[1]，國本雅宏[2,3]，福中康博[2,3]，中井浩巳[1]，本間敬之[1,2,3]
（早大先進理工[1]，早大ナノテク研[2]，JST-CREST[3]）

Theoretical analysis of extraction reaction mechanism of boron in silica solution

Risa Tamura,[1] Masahiro Kunimoto,[2,3] Yasuhiro Fukunaka,[2,3] Hiromi Nakai,[1] and Takayuki Homma[1,2,3]
(ASE, Waseda Univ.,[1] NTRC, Waseda Univ.,[2] JST-CREST[3])

１．目的

太陽電池市場の急速な拡大に対応した，ソーラーグレードシリコンの安定供給可能なプロセスの確立が求められている．その一つとして我々は資源的に豊富なシリコン源である珪藻土に着目し，これを原料としたシリカ溶液に溶媒抽出法を適用することによる高純度化を検討している．特に，珪藻土由来のシリカ溶液に含まれる不純物の中でも半導体特性に影響を及ぼす軽元素の一つであるホウ素の効率的な除去プロセスの確立に取り組んできた．これまでに，界面反応の効率化に流路型リアクターが有用であること，また水相においてホウ酸として存在するホウ素の除去には 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol (TMPD)を抽出剤として有機相に導入することが有用であることを見出している [1]．本検討では，プロセスの更なる高効率化に際して重要な TMPD によるホウ酸の抽出反応機構の解析を目的に，量子化学計算を用いた理論解析を行った．

２．実験

ホウ酸は水相−有機相界面において TMPD と，Fig. 1 に示すようなエステル化反応を進行させると考えられている．本検討ではこのエステル化反応を，1 分子ずつ脱水する 2 段階反応であると仮定し，その経路におけるエネルギーダイアグラムの算出および詳細な解析を行った．

計算には，交換相関汎関数を B3LYP とする密度汎関数法を用い，化合物を構成する全ての元素の基底関数を 6-31++G**として各種パラメータを算出した．また溶媒モデルとして分極連続体モデル(ε=78.36[-])を適用した．

３．結果および考察

まず溶媒の関与の影響を考慮するため，Fig. 1 の反応に対して水が関与する場合，有機相側の溶媒であるトルエンが関与する場合，いずれも反応に関与しない場合，の 3 つの場合における反応の遷移状態計算を行い，各々のエネルギーを解析した．

その結果，このエステル化反応は，水が関与する場合にそのエネルギー障壁が最も低くなることが示唆された．Fig. 2 は，水が反応に関与する場合の第一の脱水過程における遷移状態構造である．図中には虚数振動数を持つ振動モードを併せて示しており，この構造が遷移状態であることを示している．遷移状態の構造から，溶媒である水が反応におけるプロトンホッピングの遷移状態を安定化させ，この水の効果がエネルギー障壁低下の要因になると考えられる．

これらの結果に基づき，水の影響を考慮しながらホウ酸と TMPD のエステル化反応における活性化エネルギーを算出したところ，水 2 分子の脱水過程のうち，第一の脱水過程における値が第二の脱水過程における値よりも高くなることを見出した．算出された活性化エネルギーの値を基に反応速度定数を算出し，流路型リアクターを用いたラマン分光による in situ 測定を行い，理論解析を実験と比較させることで本検討の結果を検証したところ，実験との間に良好な一致が見られ，本検討で解析された機構で反応が進行するものと考察された．

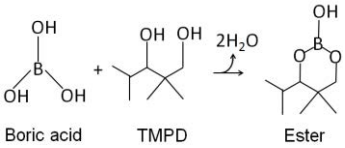


Fig. 1. Esterification reaction of boric acid with TMPD.

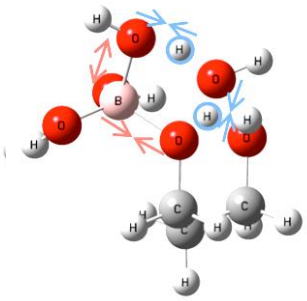


Fig. 2. Transition state structure of boric acid with 1,3-propanediol in case of water contribution.

(1) N. Matsuo, T. Ishihara, T. Oyanagi, K. Nakajima, M. Kunimoto, Y. Fukunaka, and T. Homma, *ECS Trans.*, in press.

2Q12

マイクロ流路を用いた流れによる分子分離

○岩崎弦[1]，松浦伸昭[2]，林勝義[1]，井上鈴代[1]，瀬山倫子[2]，小泉弘[1]
（NTT 先端集積デバイス研究所[1]，NTT デバイスイノベーションセンタ[2]）

Molecular Separation by Transport Velocity Measurement Using Surface Plasmon Resonance

Yuzuru Iwasaki,[1] Nobuaki Matsuura,[2] Katsuyoshi Hayashi,[1] Suzuyo Inoue,[1] Michiko Seyama,[2] and Hiroshi Koizumi[1]
(NTT Device Technology Laboratories,[1] NTT Device Innovation Center[2])

１．目的

マイクロ流路の内壁の屈折率を線状集光光束型表面プラズモン共鳴法（図 1,Surface Plasmon Resonance, SPR）で測定すると、流路を流れるサンプル濃度のその場観測ができる（図 2）。これを用いて、マイクロ流路を層流で流れる溶液の溶質が、拡散係数によって移動速度が異なることを明らかにしてきた。これを応用すると低い加圧と小型デバイス（短い流路）による分離を特徴とするフロースルー型クロマトグラフィーを行うことが期待できる。今回、分離能に圧力（流速）の与える影響を調べるために流体力学計算（CFD）と実測定を行い、本法で小型・簡便な分子分離が可能であることを明らかにした。

２．実験

流路構造は幅 1 mm、長さ 7 mm、高さ 75 μm の直方体溝を PDMS を使ったモールド法で形成した。これを、金薄膜をパターニングしたガラス基板と接着しマイクロ流路とした。この流路に移動相（溶媒）とサンプル（溶液）を連続して流すことのできるインジェクション機構を用い、流路両端の圧力を制御して送流をした。マイクロ流路内の濃度分布は、流路底面の金薄膜を使い Smart SPR(NTT-AT 社製)を用いて内壁面から 200nm 程度の距離の屈折率を測定）し、流路低面の長さ 4.8 mm の部分を 66.7ms の時間分解能で測定した。CFD には OpenFOAM を用いた。実験と同じ断面の流路に、混ざり合う２液が流路内で長手方向に垂直な面で接している状態を初期状態として、一定圧力、１つの相互拡散係数と２つの粘度、ゼロスリップ・流路中心線対称条件を設定し、流路底面の屈折率測定線を含む平面内の２次元で濃度分布の時間変化を計算した。

３．結果および考察

本方法では流路中の溶媒に分離する溶質を含む溶液を接触させて送流する。一体となった液体が層流で拡散しながら流路を進行する。濃度境界（初期濃度の 1/2 になる位置）に注目すると、その移動速度は流路の壁では送液開始時の 0 から加速する。これは、接触時に流路壁ではゼロスリップ条件により液体は移動せず濃度境界は止まっているが、高さ方向の大きな濃度分布により流路中心を先行する溶液からの拡散で溶媒が徐々に溶液に置き換えられ、十分に下流では流路高さ方向の濃度分布がなくなり、粘度で決まる速度に収束するからである。この様子は実測（図 2）を CFD で再現でき、短い流路では拡散係数が大きいほど濃度境界は速く移動する（図 3)。今回設定圧力を変えて中心線流速を変えて実験を行った。長さ 7 mm のマイクロ流路に機械駆動が不要なキャピラリーポンプで実現できる 700 Pa で送液した結果、拡散係数が 10^{-10} m^2/s オーダーの小分子の分離が可能で、小型デバイスで簡便に分子分離ができることがわかった。

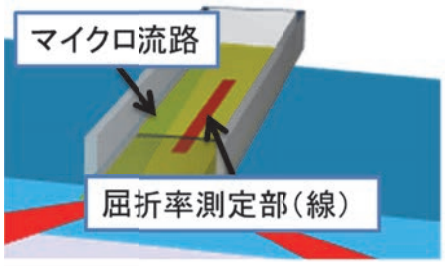


図1 線状集光光束型表面プラズモン共鳴法

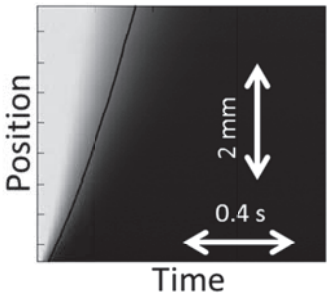


図2 SPR測定による濃度（濃淡）の時間空間分布と濃度境界線（曲線）

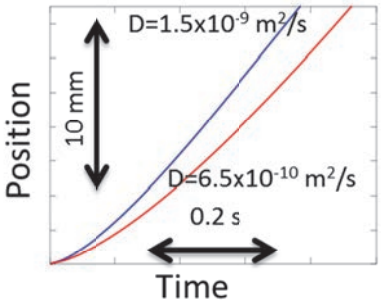


図3 CFDによる濃度境界線の拡散係数依存性

Q　会　場

第　3　日

3Q01-3Q20

3Q01

Pretreatment of Coal by Ionic Liquids towards Coal Electrolysis Liquefaction

Shuai Liu, Wei Zhou*, Fang Tang, Bingfeng Guo, and Renhe Yin* (Shanghai Univ., China）

1. Introduction

Coal electrolysis liquefaction (CEL) is a novel method for coal liquefaction, which applies electrical energy instead of high temperature and pressure to liquefy coal in direct coal liquefaction [1]. However, coal is a material with most of its surface area covered with micropores, which makes hard for the access of active H^* and catalyst to reactive sites inside the coal network [2]. Ionic liquids as highly efficient, green and recyclable solvents can be used to dissolve and swell coal, leading to a loose network structure that can improve the reaction activity on the cathode.
In this study, ILs are used to pretreat coal at optimized temperature. Then, the pretreated coal is electrolyzed on a catalytic electrode (Cu/Ni-W-B) in NaOH + H_2O + tetrabutylammonium bromide mixed electrolyte system.

2. Experimental

2.1 Extract yield and swelling measurements

Extraction experiments of coal with ILs were carried out using water as a back-extractant, which has been reported elsewhere. Volumetric method was used to measure the swelling ratio of the sample.

2.2 Pretreatment of coal

Coal (1.0 g) and IL (10.0 g) were mixed in glass tubes for the pretreatment, which was carried out under controlled temperature, time and stirring. Then the sample was cooled down to room temperature and the mixture was washed by water thoroughly to remove the IL, and then dried in vacuum at 70 ℃ overnight.

2.3 Electrolysis procedure

Electrochemical experiments were carried out using an H-type electrolytic cell, whose compartments were separated by a microporous membrane. Coal is electrolyzed on the catalytic electrode in an oil bath (70 ℃) at −1.7 V for 24 h, then the liquefaction mixture was separated by Soxlet solvent extraction with n-hexane, toluene and tetrahydrofuran (THF) in turn.

3. Results and discussion

Ionic liquid is selected based on the extraction and swelling performance of coal. The results show that [Bmim]Cl exhibits the best performance to extract and swell coal. It is possibly due to the interactions between imidazolium-based ILs with coal particles and larger charge density and electronegativity of Cl^- ions compared with other anions. Therefore, [Bmim]Cl is adopted as the pretreatment agent.

As shown in Fig.1, [Bmim]Cl-pretreated coal exhibits more loose stacking structures. And more small particles are distributed over the surface of the pretreated coal. It is probably due to the fact that interactions between coal particles are broken during the pretreatment, and small particles in the coal network could be released from the network structure.

As shown in Fig.2, cathodic current due to the electrocatalytic reduction of coal is enhanced with the IL-pretreated coal.

A liquefaction yield of 57.6% is obtained after electrolysis of the pretreated coal on the Cu/Ni-W-B electrode for 24 h at −1.7 V

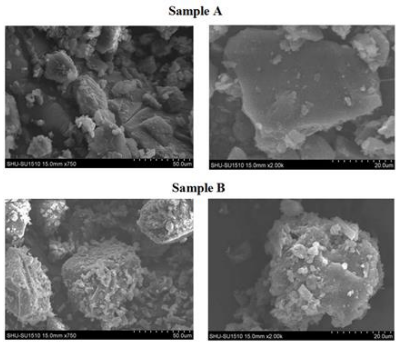


Fig. 1 SEM micrograph of (Sample A) original coal and (Sample B) [Bmim]Cl-pretreated coal.

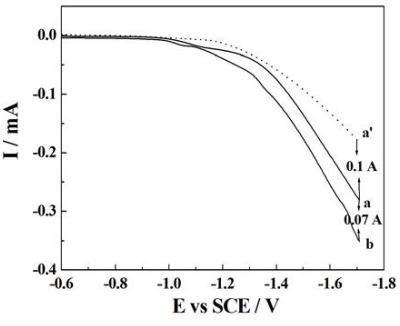


Fig. 2 LSV curves of (a') blank electrolyte (without coal), (a) original coal and (b) [Bmim]Cl-pretreated coal.

(1) S. Liu, W. Zhou, T. Yu, R.J. Chai, L.M. Lu, and R.H. Yin, *Fuel* 2014, 134, 151−158.
(2) I. Mochida, O. Okuma, and S.H. Yoon, *Chem. Rev.* 2014, 114, 1637−1672.

3Q02

メディエータ型水溶性セレン還元反応に基づくセレン回収法の可能性

○赤塚　秀太[1]，越雲　文也[1]，今林　慎一郎[2]（芝浦工業大学院理工[1],芝浦工業大学工[2]）

Possibility of selenium recovery based on the mediated reduction reaction of selenium oxyanions

○Shuta Akatsuka, Fumiya Koshikumo, and Shin-ichiro Imabayashi (Shibaura Institute of Technology)

1. 目的

工業排水中に含まれる毒性の高い水溶性セレン（セレン酸、亜セレン酸）には排出規制がかけられている。一方、元素態セレンはレアメタルであることから、水溶性セレンの除去と元素態セレンの回収が同時に可能な方法が望まれている。我々はメチルビオロゲン（MV^{2+}）を加えることで、水溶性セレン、特に亜セレン酸を元素態セレンに効率良く電極還元できることを見出した。[1] 反応機構解析によって、MV^{2+}が電子メディエータとして働き、緩衝液の共役酸（HA）から H^+の供給を受けて、亜セレン酸（$HSeO_3^-$）やセレン酸を Se に還元していることがわかった（Fig.1）。[2] 本発表では、この反応を利用した水溶性セレンの除去やセレンの回収の可能性について検討した。

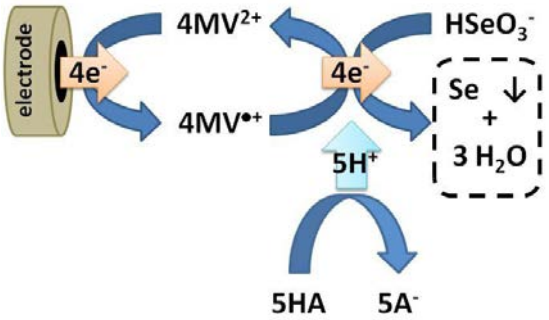


Fig.1 メディエータ型亜セレン酸還元の反応機構

2. 実験

1 mmol dm^{-3} MV を含む 1 mol dm^{-3} リン酸緩衝液（PBS, pH 6.00）に適量の亜セレン酸あるいはセレン酸を加えた電解液（77 mL）中、カーボンフェルト（厚さ 3 mm, 直径 23 mm）を作用極、Ag|AgCl (sat'd KCl)を参照極、白金黒線を対極として電解還元を行った。電極で生成した $MV^{\cdot+}$が亜セレン酸の還元に使用されなくなり、電解液が青色に着色し始めた時点で電解を終了し、原子吸光法あるいは ICP 法で測定した電解液中のセレン残量からセレン除去率を、電解電気量と除去率から電流効率を、析出したセレンの重量あるいは ICP 法で求めた物質量からセレン回収率をそれぞれ見積もった。

3. 結果および考察

いくつかの工業排水から検出された Se 元素の濃度（0.3 ~ 10 mmol dm^{-3}）を考慮して、亜セレン酸 10, 1.0, 0.1 mmol dm^{-3} について電解を行い、除去率、回収率、電流効率を求めた（Fig.2）。10 mmol dm^{-3} では、電流効率 94 %で 99 %の亜セレン酸が除去され、そのほとんどが元素態 Se として回収された。1 mmol dm^{-3} では除去率 99 %が維持されたが、亜セレン酸濃度が減少するにつれて、除去率、回収率、電流効率は低下した。特に、0.1 mmol dm^{-3} の電流効率は 70 %と大きく低下し、亜セレン酸が低濃度の場合、$MV^{\cdot+}$による還元が起こり難いことを示唆する。電解液着色までの時間は 1 mmol dm^{-3} では 1400 秒と 10 mmol dm^{-3} の 13700 秒の約 1/10 であり，亜セレン酸濃度に比例して短縮した。しかし、0.1 mmol dm^{-3} では 700 秒であり、濃度に比例して減少せず、$MV^{\cdot+}$による還元が起こり難いことを反映する。副反応として、$MV^{\cdot+}$の不均化反応が疑われる。0.1 mmol dm^{-3} における除去率から、電解液着色時に 5 μmol dm^{-3} 程度の亜セレン酸が残留していることがわかる。着色後も電解を続ければ排出規制値（1 μmol dm^{-3}）以下にできるが、電流効率はさらに低下した。

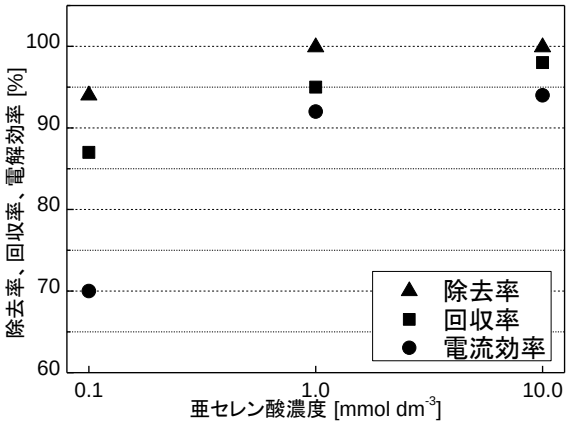


Fig.2 亜セレン酸濃度に依存した除去率、回収率、電流効率の変化

次いで、直接電極還元が難しいと報告されているセレン酸についても、10 mmol dm^{-3} で電解還元を試みた。MV 無添加では電解がほとんど進まなかったが、添加時は電解時間 12000 秒で除去率 12 %程度（無添加時の約 20 倍）が得られた。$MV^{\cdot+}$によるセレン酸の還元は亜セレン酸よりも遅いためか、電解電流は亜セレン酸時の 1/10 程度であり、それに伴って除去率も低くなったと考えられる。

参考文献
(1) F. Koshikumo, W. Murata, A. Ooya, S. Imabayashi, *Electrochemistry*, **81**(5), 350-52 (2013)
(2) 越雲、今林、電気化学会第 81 回大会講演要旨集(1B03)

3Q03

水溶液中の有機酸の酸化におけるダイヤモンド電極と二酸化チタン光電極の応答性比較

○小玉大雄[1]，河野芳海[1]，前田康久[1]，櫻井正俊[2]，羽生博之[2]，（静岡大学院工学[1]，株式会社オーエスジー[2]）

Comparison of anodic response to organic acids between diamond electrode and titanium dioxide photoelectrode in aqueous solution

Daiyu Kodama,[1] Yoshiumi Kohno,[1] Yasuhisa Maeda, [1] Masatoshi Sakurai, [2] and Masayuki Hanyu[2] (Graduate School of Engineering, Shizuoka University,[1] OSG CORPORATION [2])

１．緒言

Boron doped diamond (BDD)電極は高い酸素過電圧を持ち，アノード電極として溶液中の化学物質に対し強い酸化力を示す．また，BDD 電極は物理的および化学的耐久性に優れており，水の浄化，廃水処理への応用が期待されている．水の浄化においては，二酸化チタン光触媒の作用がよく知られており，BDD 電極と二酸化チタン光電極各々の有機物の酸化における応答性の違いを明らかにすることにより，両者を組み合わせた効果的な浄化システムの構築が期待できる．筆者らは水溶液中のタルトロン酸の酸化における両電極の違いを既に報告しているが，今回，乳酸，リンゴ酸，マンデル酸などの酸化プロセスについて検討を行った[1]．

２．実験

(1)電極の調製

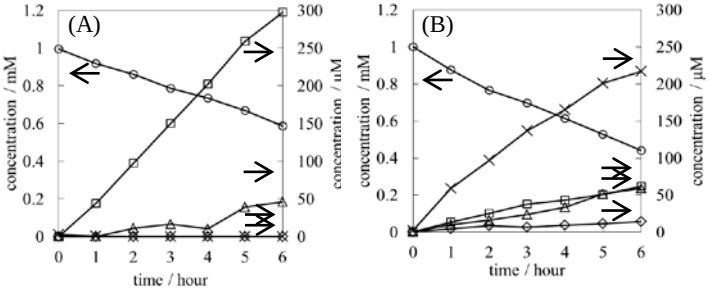
熱 CVD 法によりチタン基板(50×50×0.2 mm^3)上に析出させた．BDD 薄膜(厚さ 12 μm，ボロンドープ量 2×10^4 ppm)にリード線を接続し，BDD 電極とした．二酸化チタン(アナターゼ型)は，チタン板(50×50×0.2 mm^3)を 0.1 M HNO^3 水溶液中で 1 時間陽極酸化後，空気下 500℃で 1 時間熱処理することにより作成し，電極とした．

(2) 有機酸の酸化実験

両電極系ともに対極に白金電極を用い，アノード側とカソード側をイオン交換膜で分けた．アノードとカソードの電解液はともに 1 mM の有機酸水溶液(420 ml)であり，BDD アノードによる有機酸の処理は定電流酸化で行った．TiO_2 光アノードによる有機酸の処理は TiO_2 電極電位を 3 V vs. Ag/AgCl に設定し，紫外光照射(波長 365 nm，光強度 3mW/cm^2)により行った．酸化電気量は両電極の場合に等しくなるように調整した．有機酸の酸化による生成物の検出は，HPLC を用いて行った．

３．結果および考察

Fig.1 は，BDD 電極および TiO_2 光電極を用いた乳酸の酸化における乳酸および中間生成物の濃度と酸化時間との関係である．BDD 電極(A)では，ピルビン酸が主に生成され，6 時間酸化での電流効率は 65%であった．TiO_2 光電極(B)では，主な生成物はアセトアルデヒドであり，その電流効率は 47%であった．この結果は，BDD 電極上では乳酸の OH 基での H^+ 脱離が主に起こるのに対し，TiO_2 光電極上では脱炭酸が主に起こることを示している．有機酸の酸化に対する両電極の応答性の違いはリンゴ酸の場合においても確認され，BDD 電極上での主生成物はオキサル酢酸，TiO_2 光電極上での主生成物は 3-オキソプロパン酸であった．



○lactic acid □pyruvic acid △acetic acid ◇formic acid ×acetaldehyde

Fig. 1. Change of the concentration of lactic acid and its intermediates depending on oxidation time on BDD electrode (A) and titanium dioxide photoelectrode (B).

Table 1 は， 6 時間の酸化後の特性値をまとめたものである．TiO_2 光電極上におけるアセトアルデヒドの量子効率は 3.7%であり，乳酸の光酸化の量子効率は 9.5%であった．また，両電極ともに生成物の濃度から求めた電流効率は 85%であった．

Table 1 Values of amount of charge, concentration of intermediates and current efficiency.

	BDD	TiO_2
amount of charge [C]	37.2	37.2
amount of decomposed lactic acid [μmol]	174	236
amount of pyruvic acid [μmol]	125	25.8
current efficiency [%]	64.9	13.4
amount of acetaldehyde [μmol]	0.141	91.1
current efficiency [%]	0.07	47.3

(1) 小玉，河野，前田，櫻井，羽生　電気化学会第 80 回大会　講演要旨集　1O03 (2012).

3Q04

ボロンドープダイヤモンド電極の大気圧窒素プラズマによる表面処理と評価

○冨田 徹，衣本 太郎，佐藤 麻衣，市來 龍大，津村 朋樹，豊田 昌宏 (大分大工)

Surface Treatment and Charactarization of Boron Doped Diamond Electrode Using Atomospheric-Pressure Nitorogen Plasma Jet

Toru Tomita, Taro Kinumoto, Mai Sato, Ryuta Itiki, Tomiki Tsumura, and Masahiro Toyoda (Oita univ.)

１．目的

物理的・化学的な安定性を有するボロンドープダイヤモンド(BDD)電極の反応表面積の拡大に対し，発表者らは，激しいプラズマ処理である大気圧窒素プラズマジェットを用いる表面処理を検討してきた．本発表では処理時間と表面特性の変化について発表する．

２．実験

Nb 基板 BDD 電極(ペルメレック電極株式会社製，膜厚：2.5 μm，ホウ素ドープ量：9,000 ppm)に，大気圧窒素プラズマジェット発生装置で，プラズマ処理を行った. 処理後の BDD 電極の構造を顕微レーザーラマン分光法(Raman)，X 線回折(XRD)および X 線光電子分光法(XPS)で調べ，表面を電界放出走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察した．また，電気化学特性の調査のため，作用極に未処理およびプラズマ処理 BDD 電極，対極に金メッシュ，参照極に銀｜塩化銀電極を用いた三極式セルにより，電解液に窒素飽和 0.5 M H_sSO_4 水溶液中を用いてサイクリックボルタンメトリーを行った．

３．結果および考察

Figure 1(a)に未処理，(b)に 7 分間処理の FE-SEM 像を示す．未処理では平坦な面が確認された一方で，プラズマ処理により孔や溝の形成が確認された．また，Raman と XRD の結果より，7 分間処理後でもバルクのダイヤモンド構造は破壊されないことが示唆された．さらに，XPS の $N1_S$ スペクトルに N-C の sp^3 結合が確認されたことから，プラズマ処理により BDD 電極へ窒素が導入されることが示された．

Figure 2 に，未処理およびそれぞれの処理時間ごとのサイクリックモルタモグラムを示す. 0.5 V から 0.6 V までの電気二重層容量は，未処理と比較して，処理時間 3 分で約 7 %，5 分で約 10 %，そして 7 分で 約 26 % 増加した．よって，大気圧窒素プラズマ処理により，窒素が導入されることと，電気二重層容量が増加することが明らかになった．

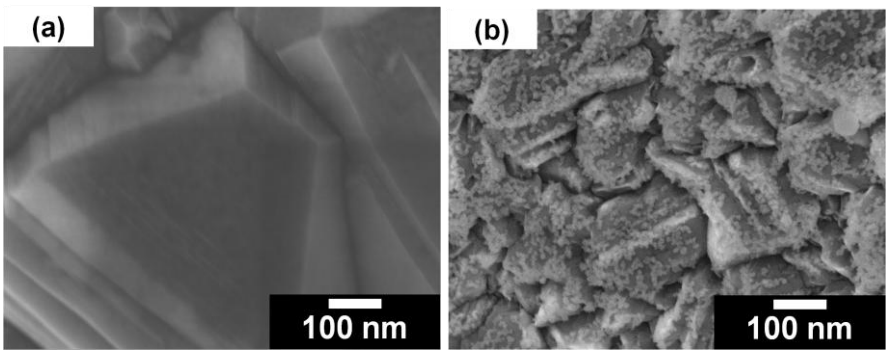


Fig. 1 Typical FE-SEM images of BDD electrodes. (a) Pristine and (b) treated electrode for 7 min.

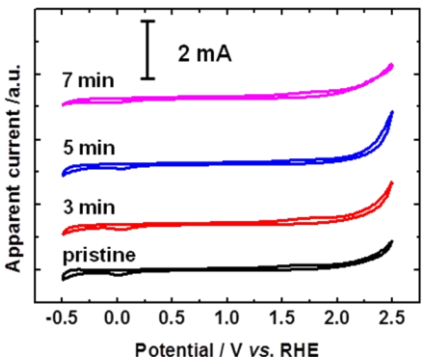


Fig. 2 Cyclic voltammograms of pristiue and nitrogen plasma treated BDD electrodes.

謝辞

BDD 電極をご提供頂いたペルメレック電極株式会社に謝意を表します．

3Q05

トルエン溶存硫酸中での Zr 酸化物添加 IrO_2-Ta_2O_5/Ti 電極の酸素発生過電圧

○永井航平[1]，松前健司[1]，河野雄次[1]，松澤幸一[1]，加藤昭博[3]，錦善則[3]，光島重徳[1, 2]
（横浜国大院工[1]，横浜国大 IAS[2]，ペルメレック電極(株)[3]）

Overpotential of oxygen evolution on IrO_2-Ta_2O_5-ZrO_2/Ti in sulfuric acid with toluene contamination

Kohei Nagai,[1] Kenji Matsumae,[1] Yuji Kohno,[1] Koichi Matsuzawa,[1] Akihiro Kato,[3] Yoshinori Nishiki,[3] and Shigenori Mitsushima[1, 2]
(Eng. Yokohama Nat. Univ.,[1] IAS Yokohama Nat. Univ. ,[2] Permelec Electrode Ltd. [3])

１．目的

トルエン/メチルシクロヘキサン系を用いた有機ケミカルハイドライド法は実用化が期待されている水素貯蔵・輸送技術の一つである。トルエン水素化の方法として、理論的に熱損失が小さく、プロセスが簡便な電解による直接水素化を検討している[1]。トルエンの電解水素化の対極は酸性電解質での酸素発生反応である。酸素発生電極は有機物が共存することで過電圧が上昇したり劣化が加速したりすることが報告されているが[2]、トルエンが共存する系での報告例はほとんどない。本研究では、トルエン混入下での高活性、高耐久化を目指し、二元系で耐久性に優れた酸素発生電極である IrTa 混合酸化物電極に化学的に安定なジルコニアを加え、トルエンが溶存する系での酸素発生過電圧について IrTa 混合酸化物電極と比較検討した。

２．実験

作用極には Ti 基板上に 500℃で IrTa 混合酸化物および IrTaZr 混合酸化物を熱分解被覆した電極、参照極に可逆水素電極（RHE）、対極に Pt コイルを用いた三電極式セルで、1.0 M(= mol dm^{-3}) H_2SO_4 およびトルエン飽和の 1.0 M H_2SO_4 を電解質として電気化学測定を行った。1.0~2.0 V vs. RHE、5 mV s^{-1} で Slow Scan Voltammetry(SSV)により過電圧を評価した。また交流インピーダンス測定の低周波側の円弧から電気二重層容量を、高周波側の位相差が無い抵抗成分で IR 補正を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に 500℃で熱分解被覆した IR 補正後の IrTa 混合酸化物電極および IrTaZr 混合酸化物電極の 1 M H_2SO_4 中の 60℃での分極曲線を示す。トルエン未添加硫酸中での X_{Ir} =70 mol% IrTa 混合酸化物電極に Zr を添加した電極の 1.6 V vs. RHE における電流密度は 141 mA cm^{-2} であり Zr 未添加電極の 47 mAcm^{-2} の約 3 倍だった。X_{Ir} =50 mol% IrTa 混合酸化物電極では Zr の添加により 1.6 V vs. RHE における電流密度が 168 mA cm^{-2} と Zr 未添加電極の 42 mAcm^{-2} から約 4 倍になった。Zr 酸化物を添加した電極の電気二重層容量は X_{Ir} =70 mol%で 30 mF cm^{-2} と未添加の 15 mF cm^{-2} の約 2 倍、X_{Ir} =50 mol%で 56 mF cm^{-2} と未添加の 18 mF cm^{-2} の約 3 倍に増加した。実表面積が増加したのみならず[3]、実表面積あたりの活性も上昇したと考えられる。

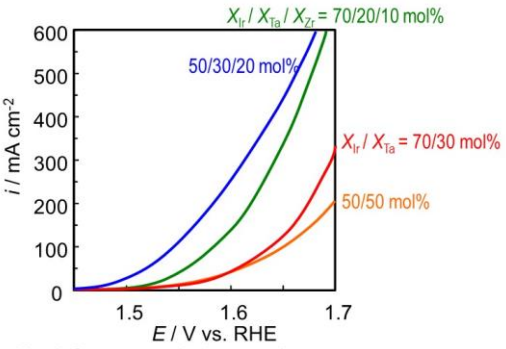


Fig.1 Oxygen evolution reaction current on IrO_2-based electrode as a function of potential in 1 M H_2SO_4 at 60℃.

Fig. 2 に IrTaZr 混合酸化物電極の組成と 1.6 V vs. RHE での電流密度の関係を示す。いずれの電極でも Zr 酸化物を添加すると電流密度は上昇した。トルエンが混入すると電流密度が減少し、IrTa 混合酸化物との差は小さくなるが、どの組成においても Zr を添加した電極は未添加の電極と比べ高い酸素発生能を示した。

IrTa 混合酸化物電極に Zr 酸化物を添加すると実表面積の増加などで酸素発生能が増加した。トルエンが混入した条件下でも IrTa 混合酸化物電極と比べて高い活性を得た。

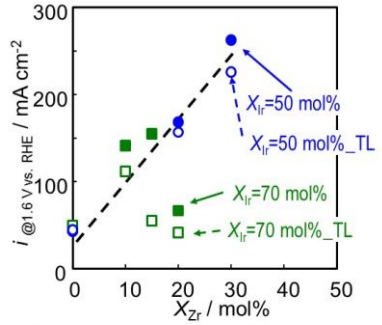


Fig.2 Anodic current at 1.6 V vs. RHE on the Ir, Ta, and Zr ternary oxide electrode as a function of Zr content with(open) and without (close) toluene contamination in 1 M H_2SO_4 at 60℃.

謝辞

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議の SIP（戦略的イノベーション創造プログラム）「エネルギーキャリア」(管理法人：JST)によって実施された。関係各位に感謝する。

(1) S. Mitsushima, Y. Takakuwa, K. Nagai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, *Proceedings of the Grand Renewable Energy 2014*, O-Hf-5-1(2014).
(2) 高橋正雄, *ソーダと塩素*, **39**, 531(1988).
(3) L.A. da Silva, V.A. Alves, M.A.P. da Silva, S. Trasatti and J.F.C. Boodtst, *Electrochem. Acta*, **42**, 272 (1997).

3Q06

トルエン共存時 IrO_2-Ta_2O_5 / Ti 系電極の耐久性評価

○松前健司[1]，永井航平[1]，河野雄次[1]，松澤幸一[1]，光島重徳[1,2]（横浜国大院工[1]，横浜国大 IAS[2]）

Lifetime evaluation of IrO_2-Ta_2O_5 / Ti electrode with toluene contamination.

Kenji Matsumae,[1] Kohei Nagai,[1] Yuji Kohno,[1] Koichi Matsuzawa[1], Shigenori Mitsushima[1,2]
(Eng, Yokohama Nat. Univ,[1] IAS Yokohama Nat. Univ.[2])

１．緒言

再生可能エネルギーは供給が不安定であり，エネルギー密度が低く偏在していることから大規模導入にはエネルギーを大規模に貯蔵，輸送する技術が必要である．エネルギー貯蔵・輸送技術の一つである有機ケミカルハイドライド法の中でもトルエン(TL)-メチルシクロヘキサン(MCH)系は常温で液体であり，石油と同じ取扱いが可能で既存のインフラが使用可能などの利点がある[1]．TL の水素化プロセスで，水素の生成を経由しない直接電解水素化は発熱反応を伴わない平衡論的に高効率なプロセスである．しかし，カソード側の TL がイオン交換膜を透過して酸素発生電極の過電圧の上昇や耐久性の低下が懸念される[2]．一般に Ta を触媒に添加すると IrO_2/ Ti 系電極の耐久性が向上することが報告されている[3]．しかし電極作製条件と TL 混入時の耐久性や活性の評価が十分になされていない．本研究では TL 共存下の IrO_2/ Ti 系アノードの焼成温度と電極触媒の酸素発生電極活性および消耗速度について評価し，耐久性について検討した．

２．実験

Ti 基板に前駆体溶液を塗布し 500-700℃で熱分解被覆した IrO_2-Ta_2O_5 / Ti 電極を作用極とした．TL および TL 酸化体のベンジルアルコールを飽和した 1M 硫酸の二電極式セルで 400 mA cm^{-2} の定電流電解で耐久性を評価した．定電流電解中の適当な時間ごとの性能評価は TL 飽和の 1M 硫酸電解質の三電極式セルを用い，参照極に可逆水素電極(RHE)，対極に Pt 線を用いた．1.0-2.0 V vs. RHE の範囲で Slow Scan Voltammetry (SSV)で過電圧を測定した．この時，電極上の Ir 量を蛍光 X 線膜厚計で評価した．

３．結果および考察

Fig. 1 に電極の触媒中の Ir 量および定電流試験時のセル電圧を示す．どの電極も電解開始直後 Ir 量が急激に減少したが，セル電圧はほとんど変化しなかった．電解を続けると Ir 量の減少速度は小さくなったが，セル電圧は徐々に上昇した．500℃で焼成電極は 240 時間後電圧が急上昇したが，700℃焼成電極は性能評価毎にセル電圧の変動がみられるものの極端なセル電圧の上昇は見られなかった．Fig. 2 に電解前後の電極の Tafel 曲線を示す．500℃焼成電極は，初期活性は高かったが長時間の電解による活性の低下が大きかった．700℃焼成電極は初期の分極曲線からほとんど変化しなかったが，これは性能評価時の前処理の電位走査で活性化された影響を含んでいる．つまり 700℃焼成電極のセル電圧上昇は TL の重合体などが被毒している可能性がある．

本研究は，総合科学技術・イノベーション会議の SIP（戦略的イノベーション創造プログラム）「エネルギーキャリア」(管理法人：JST)によって実施された．関係各位に感謝する．

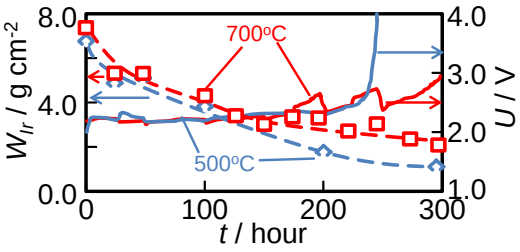


Fig. 1 Iridium loading and cell voltage as a function of time for IrO_2-Ta_2O_5 / Ti with thermal decomposition of coating at 500 and 700°C, during electrolysis at 400 mA cm^{-2} and 60°C in 1M H_2SO_4 with saturated toluene.

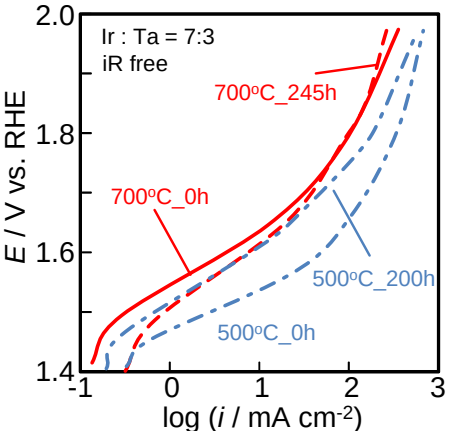


Fig. 2 Polarization curves for IrO_2-Ta_2O_5 /Ti with thermal decomposition of coating at 500 and 700°C before and after electrolysis at 400 mA cm^{-2}, 60°C in 1M H_2SO_4 with saturated toluene.

参考文献

(1) 玉生良孝，水素エネルギー最前線，文部科学省科学技術政策研究所科学技術動向研究センター編、217 (2003).
(2) 高橋正雄，*ソーダと塩素*, **39**, 531 (1988).
(3) S. Trasatti, *Electrochimica Acta*, **45**, 2377(2000).

3Q07

トルエン電解水素化用電解層の分極及び抵抗成分の評価

○澤口裕喜[2]，高桑靖知[2]，河野雄次[2]，松澤幸一[2]，光島重徳[1,2]（横浜国大 IAS[1]，横浜国大院工[2]）

Evaluation of polarization and resistance for a toluene hydrogenation electrolyzer

Yuki Sawaguchi,[2] Yasutomo Takakuwa,[2] Yuji Kohno,[2] Koichi Matsuzawa,[2] Shigenori Mitsushima[1,2]
(IAS Yokohama Nat. Univ.,[1] Eng. Yokohama Nat. Univ.[2])

１．緒言

持続可能な社会を構築するための方法の一つとして再生可能エネルギーの利用が注目を浴びている．再生可能エネルギーの安定供給のためにエネルギーキャリアに変換して貯蔵・輸送するグリーン水素エネルギー社会が提案されている[1]．我々は有機ケミカルハイドライド系の水素エネルギーキャリアの中で，常温で液体で，取扱いが容易なトルエンメチルシクロヘキサン系に着目し，再生可能エネルギーを用いた直接水素化プロセスとして固体高分子形燃料電池と工業電解の技術を融合したシンプルで高効率が期待できる直接電解法について検討している[2-4]．電解槽の高効率化のためには分極の要因解析が必要であるが，本系で要因解析を行った例はない．

本研究では，トルエンの直接電解水素化用電解槽の分極の解析を行うことを目的とし，小型電解槽のアノード側に可逆水素電極を設置し，電解槽の分極の評価を行った．

２．実験

酸素発生用 DSA®電極(ペルメレック電極)をアノードとした．カソードは 0.5 mg cm^{-2} PtRu/C 触媒(田中貴金属工業，TEC61E54E)を Nafion 溶液(デュポン，DE521)とカーボンペーパー(SGL カーボン，35BC)に塗工して用いた．電解質膜には Nafion (デュポン, NRE212CS)を用いた．なお，電極面積は 11.3 cm^2 である．アノードと電解質膜の間隔はスペーサで 25 μm とした．アノード室には 1M(=mol dm^{-3})硫酸水溶液を 10 mL min^{-1}，カソード室にはトルエンを 5 mL min^{-1} で供給し，アノード室内のアノード直近にルギン管を設置し，参照極室に接続した．参照極は可逆水素電極(RHE)とした．60℃での電解槽の分極を評価した．電解質の抵抗は AC インピーダンス法で評価した．

３．結果および考察

Fig.1 に定電位試験時の電流密度と電極電位の関係を示す．横軸は幾何面積基準の電流密度，縦軸は電極電位である．ルギン管の先端をアノード近傍に設置したので実測値を白抜きで，AC インピーダンス法の高周波切片の抵抗を用いてカソード電位の IR 補正した値を塗りつぶしで表記した．また，アノード及びカソードの平衡電位は一点鎖線で示す．トルエンの水素化の過電圧よりも酸素過電圧の方が大きかった．アノード電位は膜の加工による影響が見られなかった．親水加工によりカソードの分極が小さくなった．IR 補正を行っても，親水加工を行った方が分極が低かった．これは親水化により膜に付着する気泡が少なくなり，電解質の抵抗が小さくなっただけでなく電流分布が改善されたことで，カソードの過電圧にも影響を与えたのではないかと考えられる．

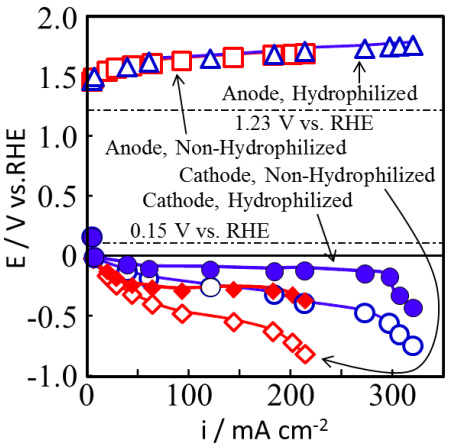


Fig.1 Electrode potentials and internal resistances of the electrolyzer as a function of current density.

本研究は，総合科学技術・イノベーション会議の SIP（戦略的イノベーション創造プログラム）「エネルギーキャリア」(管理法人：JST)によって実施された．DSE®はプログラム参画機関であるペルメレック電極の提供を受けた．関係各位に感謝する．

参考文献

[1] K. Ota, A. Ishihara, K. Matsuzawa, and S. Mitsushima, *Electrochemistry*, **78**, 970 (2010).
[2] N. Itou, *水素エネルギーシステム*, **33**,9 (2008).
[3] K. Miyoshi, Y. Sato, S. Mitsushima, 224th ECS meeting, abstracts, #759, (2013).
[4] S. Mitsushima, Y. Takakuwa, K. Nagai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, Proceedings of the Grand Renewable Energy 2014, O-Hf-5-1(Aug., 2014, Tokyo).

3Q08

ラマン分光測定による Pt 電極上の CO_2 還元体の検出

○底 梦怡[1]，白仁田 沙代子[1]，伊藤 隆[2]，梅田 実[1, 2, 3]（長岡技術科学大学[1]，東北大学[2]，JST ACT-C[3]）

Detection of CO_2 reduced form the Pt electrode by Raman spectroscopy

Mengyi Di ,[1] Sayoko Shironita ,[1] Takashi Ito, [2] and Minoru Umeda[1,2,3]
(Nagaoka Univ. of Technol.,[1] Tohoku Univ.,[2] JST ACT-C,[3])

１．目的

地球温暖化を解決するために，その主要因として考えられる CO_2 の削減が世界中で取り組まれている。我々は，固体高分子形燃料電池に使用される膜電極接合体(MEA)を用いた二酸化炭素の還元を研究している。MEA を用いて理論電極電位近傍で電解した場合，CO_2 還元体は電極に吸着した状態で存在することが示唆されており，その脱離を検討する必要がある。そこで本研究では，固体高分子形燃料電池に使用される白金担持カーボン触媒(Pt/C)上での CO_2 還元体および Pt 電極上に吸着する CO_2 還元体の検出をラマン分光測定にて行うことを目的とした。

２．実験

a:直径 8 mm の Pt フラグを作用極とした。これを Ar 飽和した 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 溶液に浸し，対極を Pt コイル，参照極を Ag/Ag_2SO_4 とした三電極セルで，0.05~1.37 V vs. RHE で電気化学クリーニングを行った。続いて，電解液に CO_2(純度:99.995 %)を通気して，0.05~1.37 V vs. RHE で CV 測定を行い，CO_2 還元体の吸着を確認した。その後，作用極を 0.06 V vs. RHE で 10 分保持した。作用極をセルから取り出したものをカバーガラス上に載せ，ラマン分光測定用サンプルとした。b:親水化処理したカバーガラスに Pt スパッタし，封鎖セルに組み込んだ。その中に，気体メタノールを流したもの。c:比較のために，洗浄したカバーガラスにマイクロシリンジを用いて，メタノール水溶液 4 μL を滴下し，カバーガラスで覆ったもの。以上の a, b, c をサンプルとし，レーザーラマン分光装置(JASCO NRS-7200)で測定した。レーザーの励起波長は 532.11 nm を使用した。レーザーの出力は 6.5 mW，対物レンズは 20 倍を用い観察した。サンプルの露光時間は 2 秒，a の積算回数は 15 回，b, c は 5 回とした。

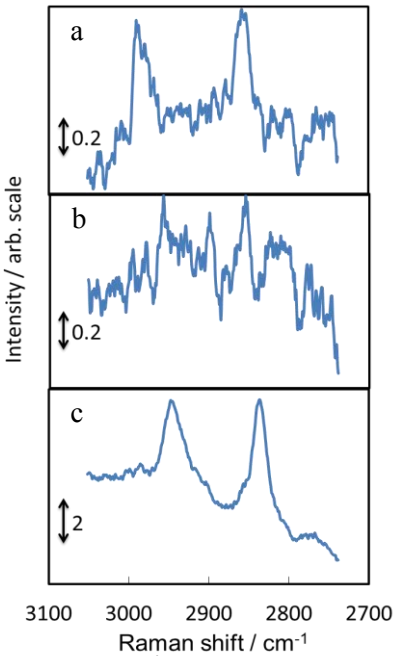


Fig.1 レーザーラマン分光スペクトル．(a)CO_2 還元させた Pt 電極，(b) Pt スパッタしたカバーガラスに気体メタノールを流したもの，(c)カバーガラス上にメタノール水溶液を滴下し，カバーガラスで覆ったもの．

３．結果および考察

Fig. 1 に上記の a, b, c のサンプルを用い，レーザーラマン分光装置を使用し，測定したスペクトルを示す。Fig. 1 の c で二つのピーク 2835 cm^{-1} (C-H の対称伸縮モード)および 2944 cm^{-1} (C-H の変角モード)が観察され，これらは文献値とほぼ一致するためメタノール由来のピークと考えれらる [1)]。Fig. 1 の b から，Pt 上に吸着するメ wr タノールはメタノール水溶液(c)より高波数側にシフトしていることが分かった。Fig. 1 の b と a が類似していることより，Pt フラグ電極上に生成された CO_2 還元体はメタノールであることが示唆される。

4. 参考文献

1) T. Ishiyama, V.V. Sokolov, A. Morita, *J. Chem. Phys.*, **134**, 024509 (2011).

3Q09

種々の金属電極上でのグリセリンの電気化学酸化反応機構の解析

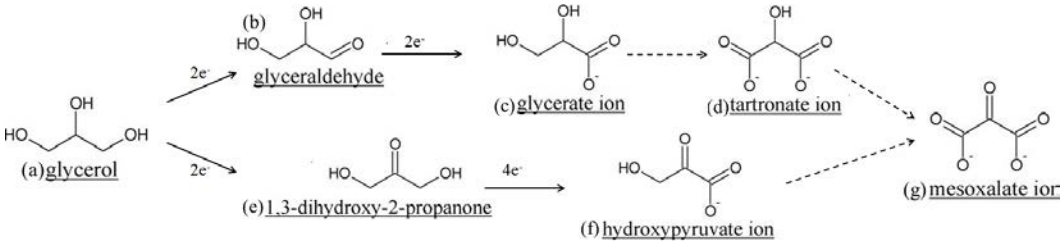
○寺岡夕希，木村承平，知久昌信，樋口栄次，井上博史（阪府大）

Analysis of Electrochemical Oxidation Mechanism of Glycerol on Various Metal Electrodes

Yuki Teraoka, Shohei Kimura, Masanobu Chiku, Eiji Higuchi, and Hiroshi Inoue (Osaka Pref. Univ.)

１．目的

メタノールなどの一級アルコールを燃料とする直接形アルコール燃料電池の研究が精力的に行われてきた。多価アルコールであるグリセリンはバイオディーゼルを合成する際に副生するため、その用途開発が課題となっており、燃料電池の燃料としての利用が検討されている。グリセリンの酸化反応では、分子内にある複数の OH 基の酸化により mesoxalate が生成し(Scheme 1)[1]、さらに C－C 結合の開裂を伴う酸化により CO_2 が生成する。このようにグリセリン酸化反応機構は複雑であり、CO_2 までの完全酸化を効率的に進行させる触媒はまだ知られていない。本研究では、高活性なグリセリン酸化触媒を設計するための前段階として、種々の金属(Pt、Pd、Au、Ag)電極上でのグリセリンならびにグリセリン酸化生成物の酸化活性を調べ、グリセリン酸化反応機構に関する知見を得ることを目的とした。



Scheme 1 Oxidation mechanism of glycerol to mesoxalate.[1]

２．実験

各金属電極(Pt、Pd、Au、Ag)は、アルミナ研磨、洗浄により鏡面にした。参照極に Ag/AgCl、対極に Pt 板を用いた。電解液にはグリセリンあるいは酸化生成物((b)～(g))を含む 1 M KOH 水溶液を用い、電気化学測定前には Ar を吹き込むことにより溶存酸素を除去した。

３．結果および考察

グリセリンを含む KOH 水溶液中での各金属電極のサイクリックボルタモグラム(CV)を図 1 に示す。この図より、グリセリン酸化電流は、Pt 電極を用いた場合に最も負電位側から立ち上がった。Pd 電極では、立ち上がり電位はより正電位側になったが、より大きな酸化電流が流れた。Au 電極では、Pd 電極よりさらに正電位側から立ち上がり、正電位側に掃引するほど大きな酸化電流が流れた。Ag 電極では、測定した電位領域においてグリセリン酸化電流はほとんど流れなかった。

中間酸化生成物(Scheme1 の b – f)の CV より、いずれの電極においても、tartronate(d)の酸化電流が、他の化合物のそれに比べて非常に小さく、この化合物が酸化され難いことが分かった。このことから、グリセリンの完全酸化反応に対する触媒活性を向上させるためには、tartronate の酸化活性を高めるような触媒設計をする必要があることが分かった。

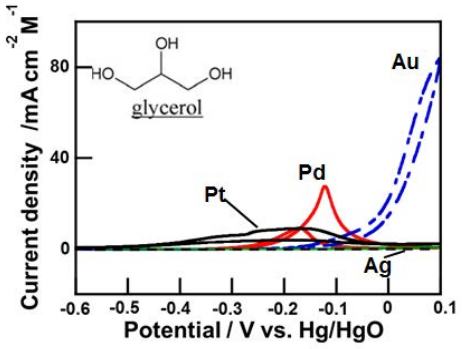


Fig. 1 CVs of various metals in (50 mM glycerol + 1 M KOH) solution.

参考文献

(1) M. Simoes et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, **93**, 354 (2010).

3Q10

アルカリ水電解用アノードとしての ZrO_2 薄膜の触媒能と表面状態の関係

○大石彩加[1]，松澤幸一[1]，河野雄次[1]，光島重徳[1,2]（横浜国大院工[1]，横浜国大 IAS[2]）

Relationship between Catalytic Activity and Surface State of ZrO_2 Thin Film as Anode for Alkaline Water Electrolysis

Ayaka Oishi[1], Koichi Matsuzawa[1], Yuji Kohno[1]and Shigenori Mitsushima[1,2] (Eng., Grad. Sch. Yokohama Nat. Univ.[1], IAS, Yokohama Nat. Univ. [2])

１．目的

水素の製造方法のうち，アルカリ水電解は大型化が可能であり，安価な材料が使用できるといった利点を持つ．Ni 系アノードは定格運転で安定であるが [1]，再生可能エネルギーを動力に用いた場合，激しい電力変動や起動停止に対する耐変動性が懸念される [2]．そこで本研究では，Ni に替わる高耐久新規材料の開発を目指し，酸化ジルコニウム(ZrO_2)薄膜のアルカリ溶液中における酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction; OER)の触媒活性を評価し，触媒活性とその表面酸化物の状態の関係性について検討した．

２．実験

アセトン脱脂した Zr 板(Zr purity: 99.2%, the Nilaco corp.)を 300～700°C，10 分で空気中焼成した．その後，Ar+4%H_2 雰囲気中で 300°C，60 分間再焼成した．

作用極に ZrO_2 電極，対極にグラッシーカーボン板，参照極には可逆水素電極(RHE)を用い，温度 30±1°C，N_2 雰囲気，電解液 0.1 M (= mol dm^{-3}) KOH 中で電気化学測定を行った．前処理の後，電位範囲 1.0 - 2.0 V，走査速度 5 mV s^{-1} で Slow Scan Voltammetry (SSV)を 5 cycle 行い，OER 活性を評価した．幾何面積当たりの電流密度2 μA cm^{-2}での電位を開始電位 E_{onset} と定義し，OER 触媒能の指標とした．電流密度2 μA cm^{-2}は 700°C 空気中焼成以外の全試料においてターフェル領域内であった．

３．結果および考察

Fig. 1 に E_{onset} と焼成温度の関係を示した．550°C 以下の焼成温度域では，焼成温度が増加するほど開始電位は低くなった．再焼成なしの 550°C 以上では E_{onset} はほぼ同程度であった．よって 550°C 以上の焼成温度で活性な ZrO_2 被膜が形成することがわかった．再焼成後の E_{onset} が低くなり，550°C で最低値を得た．再焼成前後で被膜抵抗にあまり変化が見られなかったことから [3]，再焼成によって被膜の OER 活性が向上したと考えられる．

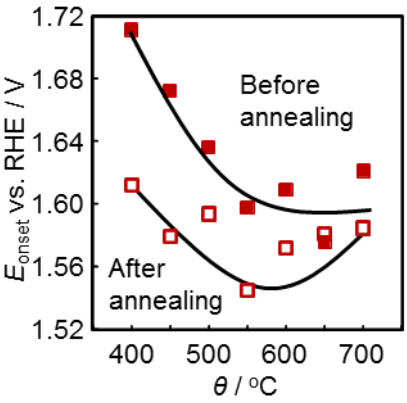


Fig 1. Onset potential for OER on ZrO_2/Zr with and without annealing.

Fig. 2 に OER 活性が最も高かった 550°C 酸化試料の再焼成前後の Zr3d の XPS 結果を示す．再焼成後，Zr3d5/2 のピークは高エネルギー側へシフトした．これは，再焼成によって表面酸化物がより高次へ変化したことを示している．

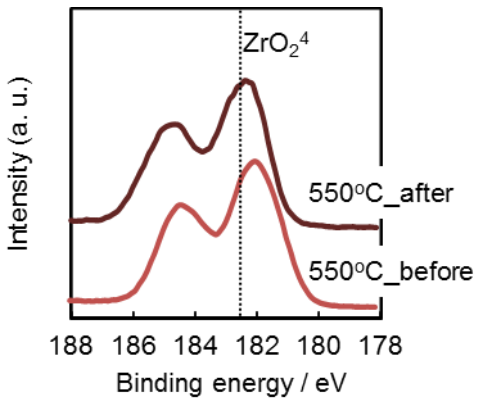


Fig 2. XPS spectra of Zr3d from ZrO_2/Zr before and after annealing.

以上より，再焼成処理により表面状態が変化し，活性が向上した．Zr の酸化状態が活性に起因しているものと考えられる．

参考文献

(1) D. E. Hall, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 41C (1985).
(2) H. Ichikawa. K. Matsuzawa, Y. Kohno, I. Nagashima, Y. Sunada, Y. Nishiki, A. Manabe, and S. Mitsushima, *ECS Trans.*, **58** (33), 9 (2014).
(3) A. Oishi, K. Matsuzawa, Y. Kohno, S. Mitsushima, 第 38 回電解技術討論会講演要旨集, p. 17 (2014)
(4) C. Morant. J. M. Sanz, L. Galan, L. Soriano, *Surf. Sci.*, **218**, 331 (1989).

3Q11

アルカリ水電解用(Li)NiO/Ni 電極の表面酸化物特性と OER 能の関係

○藤田礁[1]，松澤幸一[1]，河野雄次[1]，砂田良雄[3]，永島郁男[4]，錦善則[5]，光島重徳[1,2]
（横浜国大院工[1]，横浜国大 IAS[2]，クロリンエンジニアズ(株)[3]，川崎重工業(株)[4]，ペルメレック電極(株)[5]）

Relationship between Property of Oxide Surface and OER for Li Doped NiO/Ni Anode of Alkaline Water Electrolysis
Sho Fujita,[1] Koichi Matsuzawa,[1] Yuji Kohno,[1] Yoshio Sunada,[3] Ikuo Nagashima,[4] Yoshinori Nishiki,[5] Shigenori Mitsushima[1,2] (Grad. Sch. Yokohama National Univ., Eng.,[1] Yokohama National Univ., IAS,[2] Chlorine Engineers Corp, Ltd.,[3] Kawasaki Heavy Industries, Ltd.,[4] Permelec Electrode, Ltd.[5])

１．目的

安定かつ連続した電力源を用いたｱﾙｶﾘ水電解(Alkaline Water Electrolysis; AWE)では Ni 系ｱﾉｰﾄﾞ電極は数十年以上の寿命を持つが[1]，連続でない場合には起動停止により電極の劣化は避けられない[2]．再生可能ｴﾈﾙｷﾞｰを電力源とすると，さらに激しい起動停止や電位負荷変動などの過酷な条件での Ni ｱﾉｰﾄﾞの劣化が懸念される[3]．従って，再生可能ｴﾈﾙｷﾞｰを用いた水電解では電位変動耐性を有する Ni ｱﾉｰﾄﾞ電極が必要と考えられる．これまで Li ﾄﾞｰﾌﾟ酸化膜で被覆した Ni 電極((Li)NiO/Ni)が活性と安定性を両立することを見出してきたが，(Li)NiO/Ni の組成や構造と活性や安定性の関係は明確にはなっていない．そこで本研究では(Li)NiO/Ni の物性に影響が大きい LiOH の塗布量と表面酸化物の特性および酸素発生(Oxygen Evolution Reaction; OER)能の関係について検討した．

２．実験

作用極には Ni (純度: 99.712% the Nilaco corp.)およびこの Ni 板を修飾した(Li)NiO/Ni を使用した．(Li)NiO/Ni は Ni 板を研磨・洗浄後，所定量の LiOH を塗布乾燥し，大気中 800℃で 60 分焼成して作製した．焼成後の電極の表面の酸化物を XRD により評価した．前処理として電位範囲: 0 - 1.5 V vs. RHE，走査速度 100 mVs^{-1} で Cyclic Voltammetry (CV)を 100 ｻｲｸﾙ行った．OER 能の評価として，電位範囲: 0.7 - 1.8 V vs. RHE，走査速度: 5 mVs^{-1} で Slow Scan Voltammetry (SSV)を 5 ｻｲｸﾙ行った．なお，参照極及び対極には可逆水素電極(RHE)及び Ni ｺｲﾙを用いた．測定温度は 30±1℃とし，7.0 M (= mol dm^{-3})の KOH 水溶液中で測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に焼成温度 800℃で作製した (Li)NiO/Ni 電極の LiOH 担持量と焼成後の重量増加量ΔW (右縦軸)および XRD から得られた Li ﾄﾞｰﾌﾟ NiO のﾒｲﾝﾋﾟｰｸ位置(左縦軸)との関係をそれぞれ示す. ΔW は LiOH 担持量が 0.5 ~1.5 mg cm^{-2} まではほぼ一定値であり，これを超えると急激に増加した．これに対し，ﾒｲﾝﾋﾟｰｸ位置は LiOH 担持量が 1.1 mg cm^{-2} で最大値となった. Li ﾄﾞｰﾌﾟしていない NiO のﾋﾟｰｸ位置は 2θ = 43.4° であり, LiOH 担持によりﾋﾟｰｸ位置は高角度側にｼﾌﾄした。ﾋﾟｰｸ位置は酸化物中の Li 濃度が増加することで高角度側にｼﾌﾄし[4]，ΔW が一定値の部分では LiOH の担持量が増加しても酸化物量が変化しないため、表面酸化物中の Li ﾄﾞｰﾌﾟ量が増加したと考えられる．しかし，LiOH 担持量が 2.0 mg cm^{-2} ではΔW が増加し、ﾋﾟｰｸｼﾌﾄも小さかったことから，表面酸化物が厚く Li ﾄﾞｰﾌﾟ量が少ないと考えられる．

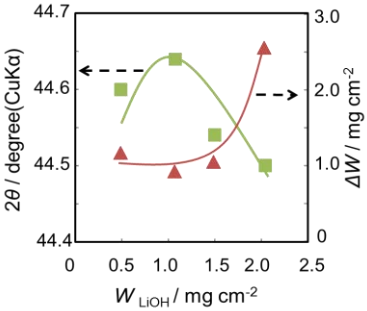


Fig. 1 Relationship between mass variation of LiOH and thin film or degree.

Fig. 2 に (Li)NiO/Ni 電極の Tafel plot を示す． Fig. 1 で示したﾋﾟｰｸｼﾌﾄが比較的大きく，酸化物が薄い LiOH 担持量 0.5 および 1.1 mg cm^{-2} の(Li)NiO では低電流密度領域で勾配が約 55 mV dec^{-1} の Tafel 領域が見られた。この領域は Li ﾄﾞｰﾌﾟ量が多いと考えられる 1.1 mg cm^{-2} のほうが長く, 全ての電流密度領域で低電位であった. 一方, 担持量 2.0 mg cm^{-2} は他の電極よりも高い 1.5 V vs. RHE 付近に表面の酸化ﾋﾟｰｸが存在し、さらに高い電位で勾配が 140 mV dec^{-1} と大きな値を示した．この表面は活性が低いと同時に酸化物の抵抗の影響を受けている可能性がある．以上のように Li 含有量が多く，薄い酸化物を形成することで高性能のｱﾉｰﾄﾞが得られると思われる．

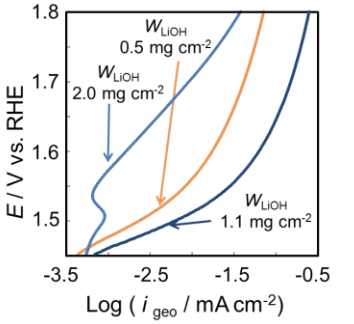


Fig. 2 Tafel plot of (Li)NiO in 7M KOH.

(1) D. E. Hall, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 41C (1985).
(2) S. Trasatti, *Int. J. Hydro. Ener.*, **20**, 835 (1995).
(3) H. Ichikawa, K. Matsuzawa, Y. Kohno, I. Nagashima, Y. Sunada, Y. Nishiki, A. Manabe, and S. Mitsushima, *ECS Trans*, **58**(33), 9 (2014).
(4)W-L. Jang, Y-M. Lu, W-S. Hwang, and W-C. Chen, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 503 (2010).

3Q12

水酸化カリウム水溶液中での気相法炭素繊維の酸素発生反応挙動

○江藤　誠[1]，衣本太郎[1]，小野晃平[2]，津村朋樹[1]，豊田昌宏[1]（大分大工[1]，大分大院工[2]）

Oxygen Evolution Reaction Behavior of Vapor Grown Carbon Fiber in KOH aq.

Makoto Eto, Taro Kinumoto, Kohei Ono, Tomoki Tsumura, and Masahiro Toyoda (Oita Univ.)

１．目的

カーボンのアルカリ水溶液中における標準電極電位は 0.27 V である．一方，酸素発生反応(OER)は 1.23 V であるため，熱力学的にカーボン材料の酸化反応と競争反応になり，OER の開始電位と速度論的解析は難しい．これまでカーボン材料としてカーボンブラックを用いた研究例があるが，アモルファスな構造で比較的酸化に弱く OER の効率は高くない[1]．

そこで本研究では，表面の大部分がカーボン材料の基底面で覆われている気相法炭素繊維(VGCF)をモデルカーボン材料として，定常分極測定中の酸素発生量を溶存酸素計で測定し，OER の開始電位と電流効率を調べた．

２．実験

昭和電工(株)製気相法炭素繊維(VGCF-H)をチタン板上に担持後，(株)トクヤマ製陰イオン交換イオノマー(AS-4)を用いて固定化し，作用電極とした．電解液として水酸化カリウム水溶液を用い,電位範囲 1.4~1.7 V において 0.05 V 毎に 10 時間の定常分極測定をおこないながら，溶存酸素計[メトラー・トレド社製 SevenGo (Duo)pro^{TM} SG9]を用いて各電位における酸素発生量を測定した．測定はフッ素樹脂製の電気化学セル，対極と参照極はそれぞれニッケル網と水銀|酸化水銀電極を用い，窒素を流通させた容器内にセルを設置して行った．また OER の触媒として $LaMnO_3$ を VGCF に担持した材料を作製し，同様の測定を行った．

３．結果および考察

Figure 1 に, VGCF を用いた場合の積算酸素発生量を示す．0.1 M では 1.65 V, 1.0 M では 1.60 V で溶存酸素量は増加し，酸素の発生が確認された．よって，これらの電位が OER の開始電位と考えられ, KOH の濃度が高いほど卑になることが示された．

Figure 2 に各電位における酸素発生量から計算された OER の電流効率を示す．電流効率は，0.1 M では 1.70 V，1.0 M では 1.60 V で最も高くなり，また 0.1 M の場合 1.65 V から 1.70 V にかけて増加したが，1.0 M では 1.60 V 以上で電流効率は減少した．これは，カーボンの酸化反応による電流の割合が増加することを示唆すると考えている．

$LaMnO_3$ を担持した VGCF では，VGCF と比較すると，どちらの濃度においても OER の開始電位は卑になり，0.1 M では 1.65 V と 1.70 V で，1.0 M では 1.60 V で OER の電流効率は高くなるとわかった．

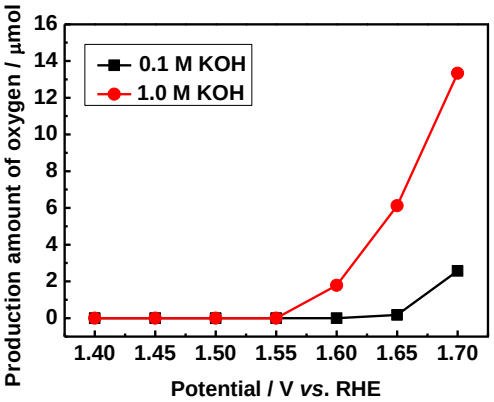


Fig.1 Production amount of oxygen in KOH aq during the steady - state polalization measurements.

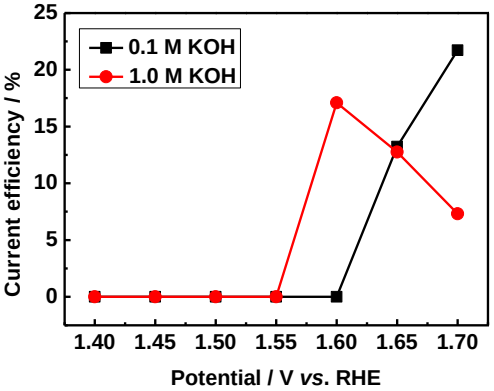


Fig.2 Current efficiencies for OER of VGCF.

謝辞

本研究は，独立行政法人科科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発(ALCA), 水素 / 空気二次電池の開発によって実施された．また VGCF-H は昭和電工(株)，AS-4 は(株)トクヤマからご提供頂いた．謝意を表します．

参考文献

(1) N. Staud and P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1742-1750 (1984).

3Q17

アルカリ水電解用 $LaNiO_3$/Ni 電極の酸素発生能と耐変動性の検討

○畢嘉晋[1]，松澤幸一[1]，河野雄次[1]，光島重徳[1,2]（横浜国大院工[1]，横浜国大 IAS[1,2]）

Catalytic Activity for Oxygen Evolution and Variability-Resistant on $LaNiO_3$/Ni for Alkaline Water Electrolysis

Jiajin Bi,[1] Koichi Matsuzawa,[1] Yuji Kohno,[1] Shigenori Mitsushima[1,2]
(Grad. Sch. Yokohama Nat.Univ.,Eng.,[1] Yokohama Nat. Univ., IAS,[2])

１．目的

再生可能エネルギーを電力源とするアルカリ水電解（AWE）において，激しい起動停止などの過酷条件から，アノードの耐変動性を向上する必要がある[1]．これまで我々は高温焼成した Ni 酸化物系アノードが酸素発生能及び耐変動性に優れていることを見出した[1]．高温で焼結したペロブスカイト型 Ni 系材料も候補材料と考えられるが，耐変動性の検討はなされていない．そこで本研究では，ペロブスカイト型構造を有する $LaNiO_3$/Ni 電極を作製し，酸素発生反応及び電位サイクル試験を行い，耐変動性を検討した．

２．実験

$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ と $(CH_3COO)_2Ni \cdot 4H_2O$ を出発物質とし，800℃，12 h 熱分解して $LaNiO_3$ 粉末を得た[2]．その後，ポリビニルアルコール（PVA）を混合して $LaNiO_3$ をペースト状にし，Ni に塗付し，500～700℃で焼成した．この電極を $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ と $(CH_3COO)_2Ni \cdot 4H_2O$ の溶液に浸して，乾燥し，500℃で仮焼成のサイクルを 6 回繰り返した．最後に 800℃で 1 h 熱処理し，チタン線に溶接し，作用極とした．

電気化学測定は参照極に可逆水素電極(RHE)，対極に Ni coil を用い，30℃，7 M の KOH 溶液中で N_2 雰囲気下において測定した．前処理後，電位範囲:0.5 - 2.0 V，走査速度: 5 mVs^{-1} で Slow Scan Voltammetry (SSV)を行い，酸素発生能を評価した．また，電位範囲:1 - 1.8 V，走査速度: 1 Vs^{-1} で電位サイクル試験を行い，耐変動性を検討した．溶液抵抗，電極の電気二重層容量を評価するため，インピーダンス測定を行った。この測定から得られた電気二重層容量(C)を用いて疑似電流密度 (i^*)を算出し，劣化評価の指標として用いた．

３．結果および考察

電極の焼成温度毎の溶液抵抗補正した幾何面積当たりの電流密度の Tafel plot を Fig. 1 に示す．Ni は 1.3 V vs. RHE までに酸化ピークが見られ，更に高電位から酸素発生が始まる[1]のに対し，$LaNiO_3$/Ni は酸素発生開始後に酸化ピークが認められた．いずれの電極も酸化ピークより高電位での Tafel 勾配はほとんど同じ傾きであった．600℃で焼成した電極が最も大きな電流値を示した．500℃，600℃，700℃焼成の電極のそれぞれの電気二重層容量 C は幾何面積基準で 186，26 及び 17 $mFcm^{-2}$ で焼成温度とともに低下した．従って、600℃と 700℃で焼成した電極の疑似電流密度 i^* (= I/C)はほぼ等しかったが，500℃焼成の電極は低かった．600℃以上で焼成した電極の表面はほぼ同じであると考えられる．

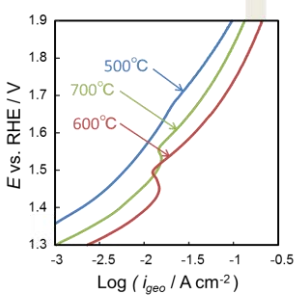


Fig. 1 Polarization curves of OER on $LaNiO_3$/Ni sintered at various temperature.

Fig. 2 に 600℃で作製した $LaNiO_3$/Ni 電極の電位サイクル試験の疑似電流密度 i^*(= I/C)変化を示す(左縦軸)．Ni 電極での電位サイクル試験の結果も併記した(右縦軸)．Ni 電極は $LaNiO_3$/Ni 電極より初期活性は高かったが，サイクル試験では，$Ni(OH)_2$ が主成分の酸化物が成長し，酸素発生能が低くなり，電子伝導性が低下する[1]．一方，$LaNiO_3$/Ni 電極の場合，サイクル試験によって，一部消耗がみられたものの，i^*がほぼ一定で，Ni 電極より安定であった．

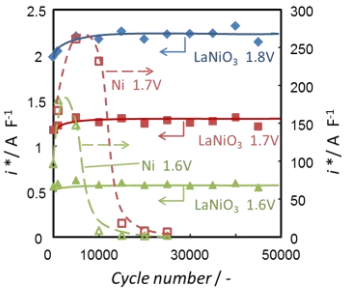


Fig. 2 OER current during potential cycling for $LaNiO_3$/Ni sintered at 600℃.

以上の結果により，$LaNiO_3$/Ni 電極が再生可能エネルギーを電力源とするアルカリ水電解の電極として可能性のある材料であることがわかった．

参考文献

(1) H. Ichikawa, K. Matsuzawa, Y. Kohno, I. Nagashima, Y. Sunada, Y. Nishiki, A. Manabe, and S. Mitsushima, *ECS Trans.*, **58**(33), 9 (2014).
(2) T. Noda, K. Komaki, and T. Kawasaki, *Panasonic Tech. J.*, **55**, 108 (2009).

3Q18

Ni-W,Ni-P 及び Ni-W-P 合金めっき皮膜のアルカリ水電解における電極特性に関する研究

○浅沼健太[1],吉原佐知雄[1],鈴木大介[2],鈴木和芳[2]（宇都宮大[1],㈱バンテック[2]）

A study on the characteristics of the Ni-W, Ni-P and Ni-W-P alloy electrode for alkaline water electrolysis

Kenta Asanuma[1] , Sachio Yoshihara[1] , Daisuke Suzuki [2] , Kazuyoshi Suzuki[2] (Utsunomiya Univ[1] Vantec Co.Ltd[2])

１．目的

本研究は,アルカリ水電解用の高性能な電極の開発を目的としている.SUS 基板上に Ni,W,P を基本組成とするアモルファス合金を電析させる事で,高耐食性,水素発生に関する触媒活性の高く,安価なカソード電極が得られると期待される.実験内容は,各合金めっき作製,LSV,水素発生量,電解電位及び電解電流の測定より合金めっき電極のアルカリ水電解におけるカソード特性の評価を行った.また,SEM,EDX,XRD による表面解析を行った.

２．実験

2.1 合金めっき電極の作製

ステンレス(SUS430)基板に前処理を施した後,作用面積 4 cm^2 とし, めっきを施した.各合金めっき浴組成を下に示す.

(1) Ni-W-P：$NiSO_4$:0.2 mol/dm^3 H_2NaPO_2:0.1 mol/dm^3 Na_2WO_4:0.2 mol/dm^3 $NH_3(C_3H_5O(COO)_3)$:0.4 mol/dm^3

(2) Ni-P：$NiSO_4$:0.76 mol/dm^3 $NiCl_2$:0.19 mol/dm^3 H_2NaPO_2:0.94 mol/dm^3 H_3BO_3:0.57 mol/dm^3

(3) Ni-W：$NiSO_4$:0.11 mol/dm^3 Na_2WO_4:0.21 mol/dm^3 $C_3H_5O(COOH)_3$:0.38 mol/dm^3

2.2 LSV 測定

30wt%KOH 水溶液を電解液,参照電極に飽和 Ag/AgCl 電極,対極に Pt メッシュを用いて 0V~-1.640 V の走査範囲で LSV 試験を行った. また,カソード電流密度が 5 mA/cm^2 を超えた時の電位を水素発生電位とし,水素の理論電解電位との絶対値の差を水素過電圧とし,腐食電位,腐食電流密度をターフェル外挿法より求めた.

2.3 電解試験

30wt% KOH 水溶液を電解液として H 字管を用い対極を Ni 板とし電解試験を行った.予備電解を行った後,条件を電流密度 5 mA/cm^2,電解時間 1 時間とした定電流電解を行った.この時の水素発生量から電流効率,電解時の平均電解電圧から電圧効率を算出し,電流効率と電圧効率の積からエネルギー効率を求めた.

表 1 電解試験結果

	Ni-W-P	Ni-P	Ni-W
電流効率(%)	95.0	95.0	95.0
電圧効率(%)	57.7	64.4	63.7
エネルギー効率(%)	54.8	61.2	60.5

３．結果および考察

電解試験の結果を表 1 に示す. 水素発生量は, 各電極とも等しく, 電流効率は理論値に近い値を示した. 電圧効率は, 電極材料ごとに差が見られ, Ni-P 電極が最も高い値を示した。エネルギー効率は, 電圧効率の差から Ni-P が最も高い値となった. Ni, W, P の三成分を合金化した Ni-W-P に関しては電解性能の向上は認められなかった. 次に, LSV 試験結果のターフェルプロットを図 1 に示す. W を含有した Ni-W は, アノード電流密度が小さく, P を含有した Ni-P はカソード電流密度が小さい傾向を示した. W, P 両成分を含有した Ni-W-P はアノード電流密度, カソード電流密度が共に Ni-P, Ni-W に比べ小さいことから比較電極中で最も高い耐食性を有していると考えられる.

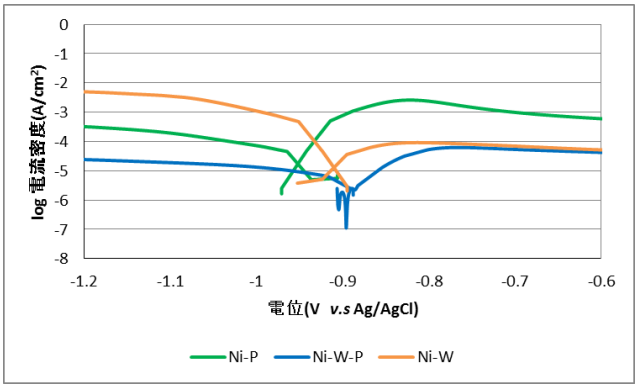


図 1 LSV 測定結果(ターフェルプロット)

3Q19

アニオン交換膜を用いた水電解装置の基礎特性評価

○中村友香[1]，岩﨑真也[1]，伊藤 博[2]，中納暁洋[2]，長谷川裕夫[2]（東工大[1]，産総研[2]）

Performance Characteristics of the Polymer Electrolyte Water Electrolyzer Using an Anion Exchange Membrane

Yuka Nakamura,[1] Shinya Iwasaki,[1] Hiroshi Ito,[2] Akihiro Nakano,[2] and Yasuo Hasegawa[2]
(Tokyo Institute of Technology,[1] AIST.[2])

１．目的

出力変動の激しい再生可能エネルギーの大量導入が計画される中，水素をエネルギー媒体として用いた蓄電システムが注目されている．この実現に向けて安価で高効率な水電解装置の開発が望まれる．本研究においては，プロトン交換膜(PEM)水電解装置が有する広い負荷応答性を維持しつつ，セル・スタックの大幅なコスト削減が期待できるアニオン交換膜(AEM)を用いた水電解装置を試作し，その基礎特性評価を行った．その結果を報告する．

２．方法

Fig.1 に本実験に用いた水電解セルの部材構成を示す．本セルは JARI 標準セルを水電解用に改造したもので，電極面積は 28cm^2 である．電解質膜-電極接合体(MEA)はアニオン交換膜(Tokuyama, A-201)，触媒層，ガス拡散層(GDL)から成り，ここでは MEA 作製にあたり，GDL 側に電極触媒を塗布する CCS (Catalyst Coated Substrate) 法を採用した。CCS はセル組み立て時にアニオン交換膜に圧着される。アノード CCS は，GDL 基体に Ni form を用い、触媒バインダーとしてアイオノマー(Tokuyama, AS-4)及びフッ素樹脂(PTFE)を用いた 2 種類を作製した．アイオノマーを用いた場合，大気乾燥のみを経て，PTFE を用いた場合、焼成工程を経て完成とした．カソード CCS については，GDL 基体にカーボンペーパーを，バインダーにフッ素樹脂(FEP)を用い，焼成工程を経てセルに供した．触媒層の表面を平滑にするため，作成した全ての電極層を実験前にロールプレス機で圧延した．

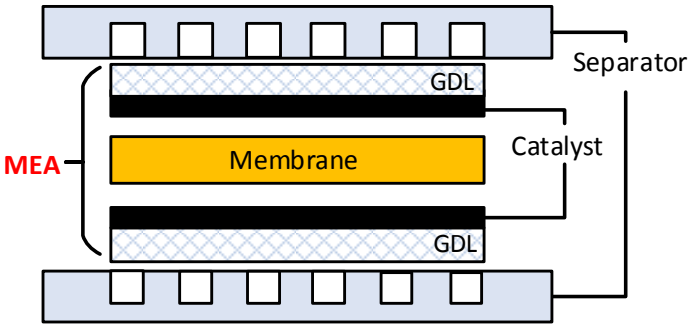


Fig.1 Schematic of the cell for water electrolysis

循環水には 1wt%の K_2CO_3 水溶液を用い，これをアノード側へ流量 20ml/min で供給した．セル温度は 50℃，圧力は常圧で運転した．

３．結果および考察

Fig.2 にアノードに用いた 2 種類のバインダーの電流－電圧特性を比較した結果を示す．Fig.2 から，電解性能はアノード触媒バインダーにアイノマーを用いた場合の方が PTFE を用いた場合よりも優れていることが分かる．この性能の違いは，主にセルオーム抵抗の違いに起因する．バインダーとしての PTFE は，結着性に優れるものの，その電気絶縁性による電極部電気抵抗の増加と，撥水性による膜への水分吸収度の減少によってオーム抵抗を増加させていると考えられる．一方アイノマーをバインダーとした場合，そのイオン導電性と親水性によりオーム抵抗が下がり，比較的良好な性能を示す．ただし結着性が十分でなく，短時間の運転でも触媒が剥離するという問題が見られた．

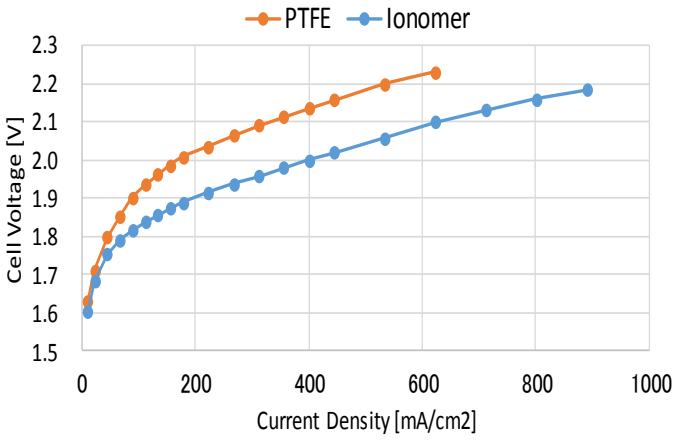


Fig.2 Comparison of the polarization curve between using PTFE and ionomer for anode CCS binder

3Q20

アルカリ水溶液電解による水素発生に及ぼす特級 KOH 試薬中の不純物の影響

○佐々木祐介[1]，加藤善大[1]，吉田哲也[2]，四宮博之[2]，熊谷直和[2]，葛西重信[1]，橋本功二[1]
（東北工業大学大学院[1]，日立造船株式会社[2]）

Influence of Impurities in KOH Reagent on Hydrogen Evolution in Alkaline Water Electrolysis

Yusuke Sasaki,[1] Zenta Kato,[1] Tetsuya Yoshida,[2] Hiroyuki Shinomiya,[2] Naokazu Kumagai,[2] Sigenobu Kasai,[1] and Koji Hashimoto[1] (Tohoku Institute of Technology,[1] Hitachi Zosen Corporation[2])

1．目的

化石燃料の枯渇と、耐え難い地球温暖化を回避するため、再生可能エネルギーを水電解を経てメタンの形で供給するグローバル二酸化炭素リサイクルの研究を 25 年にわたって行っている。高温アルカリ溶液電解による水素製造には、電解液として電気伝導度が最も高い 90℃の 30wt.% KOH 溶液を使用している。カソード分極による水素製造の問題の一つは、如何に高純度試薬を用いても含まれる微量の不純物金属や電解システムから腐食溶解する金属元素が長時間電解の間に陰極に電析し、陰極が不純物金属電極に変質することである。特に水素製造に用いる 6000Am^{-2} 程度の高電流密度での長時間電解の場合、高いカソード電位での分極による不純物金属の電析は深刻な問題である。本研究は水素製造に対する活性の異なる電極を用い、長時間電解における不純物電析と電極活性の変化を調べ、不純物金属除去の必要性について検討を行ったものである。

2．実験

テフロン製 4 つ口フラスコを用い、5ppm 以下の Fe などを含む特級 KOH 30wt.% 溶液 500 mL を 90℃に保って電解液とした。面積 2 cm^2 の陰極として、1.33M Ni^{2+} + 0.018M Co^{2+} + 0.144M Fe^{2+} + 0.5M Lysine 溶液から電析した水素発生に高い活性を示す Ni-Fe-Co-C 合金電極と比較のためエッチングのみを施した Ni 電極を用い、陽極には白金線、白金板を用い、産業規模の電解電流密度である 6000Am^{-2} を通電し、任意の時間間隔で重量およびカソード分極曲線測定を行い、電極活性の変化を調べた。また電解前後に EPMA による定性・定量分析を行い電極表面組成の変化を調べた。

3．結果および考察

Fig. 1 は、KOH 溶液中 6000Am^{-2} で電解し水素発生に用いた Ni-Fe-Co-C 合金陰極の電位変化である。電解開始後 100h 程度までは高い活性を維持しているが、電解を 150h 程度継続すると負の電解電位が上昇し、めっきを施していない Ni 電極とほぼ同様の活性となった。電解後の電極の EPMA 分析によれば、合金構成金属以外に、Cu, Sn, Zn, Pb などが検出された。Cu および Pb の電析電位は、濃厚アルカリ中の水素発生電位より貴であるため、これら金属の電析は避けがたい。また、これらの電析によって活性が低下し、定電流電解における水素発生のための電位が-0.4V 程度まで下がれば、Fe はもとより Zn の電析もおこる。一方、360h 電解を行ったそれぞれの溶液を用い、さらに電解を行った結果、Fig. 2 に示すように、Ni-Fe-Co-C 合金電極は 700h 程度の電解を行っても電極電位の低下は大きくなく、高い活性を保っていた。EPMA 分析によると、この電極からは、合金構成金属以外の金属元素は検出されなかった。一方、Fe の電析電位より水素発生電位が低い Ni 電極では、Fe が検出された。Fe は Ni より水素発生に対する活性が高く、Ni 電極の活性が徐々に向上しているのは、Ni 電極が Fe 電極に変わるためである。

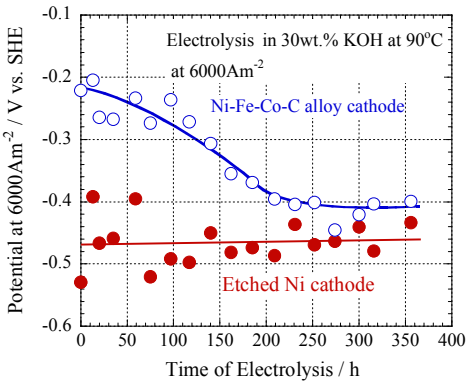


Fig. 1 Potential change during galvanostatic electrolysis

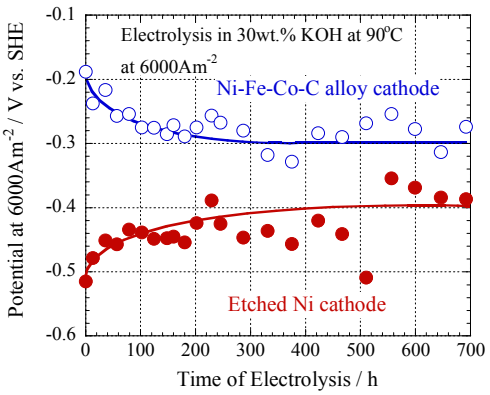


Fig. 2 Potential change during galvanostatic electrolysis after electrolysis for 360h

4. 今後の課題

電析の影響は、溶液量/電極面積比で変わるため、実機での電解前に不純物元素を実際に取り除く必要があるかなお検討する。

この成果は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものである。

R　会　場

第　1　日

1R01-1R32

1R01

溶媒和イオン液体中におけるリチウム溶媒和構造の安定性と溶媒活量

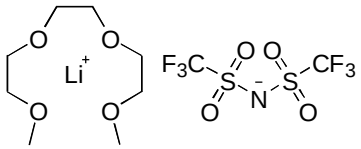
○多々良涼一，上野和英，万代俊彦，獨古薫，渡邉正義（横浜国大）

Stability of Li^+ Solvation Structure and Activity of Free Solvent in Solvate Ionic Liquids

Ryoichi Tatara, Kazuhide Ueno, Toshihiko Mandai, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe (Yokohama Nat. Univ.)

１．目的

これまで我々は、glyme 類(triglyme; G3, tetraglyme; G4)とある種のリチウム塩との等モル混合物(**Fig. 1**)が難揮発性、難燃性といったイオン液体類似の特性を示すことを報告してきた(溶媒和イオン液体)[1]。また近年、この glyme-リチウム塩等モル混合物がイオン液体的な性質を示すか否かについて、対アニオンが及ぼす影響を検討した。系中では glyme とアニオンが競争的に Li^+と相互作用しているが、[OTf]などのルイス塩基性の強いアニオンの場合、glyme 分子よりも強く Li^+と相互作用する。この場合、錯カチオン構造($[Li(glyme)_1]^+$)の安定性が低く、フリーな溶媒分子が存在するため、イオン液体としての性質を示さない。一方、[TFSA]などのルイス塩基性の弱いアニオンでは glyme が Li^+に強く配位できるため、フリーな溶媒分子は検出されず、イオン液体としての諸性質を示すことが明らかとなった[2]。そこで本研究では溶媒和イオン液体中での溶媒和構造の安定性をより詳しく議論するために、等モル混合物中でのフリーな溶媒濃度(活量)の定量化を Raman 分光法及び濃淡電池を用いた電位差測定により検討したので報告する。



[Li(G3)$_1$][TFSA]

Fig. 1 Chemical structure of solvate ionic liquid, [Li(G3)$_1$][TFSA].

２．実験

各 glyme-リチウム塩混合物は精製した glyme 類とリチウム塩をアルゴン雰囲気グローブボックス中で任意のモル比に混合することによって調整した。これら電解液中にリチウム金属を浸漬し、1 mol dm^{-3} Li[TFSA]/G3 溶液中のリチウム金属を参照極として 30 ºC において電位差測定を行った。

３．結果および考察

各 glyme-リチウム塩混合物中での Li/Li^+電位差測定の結果を **Fig. 2** に示す。電極電位は G3 系、G4 系ともに低濃度領域ではリチウム塩濃度の対数に対して線型的に増加する一方、高濃度領域では急激に上昇する挙動を示した。リチウム極の電極反応は溶媒の脱溶媒和過程を考慮すると

$$[Li(glyme)_1]^+ + e^- \rightleftarrows Li + glyme_{free} \qquad E = E^0 + \frac{2.303RT}{F}\log\frac{a_{[Li(glyme)_1]^+}}{a_{glyme\ free}}$$

と書き表される[3]。リチウム塩高濃度領域においてはフリーな溶媒の活量が低下し、対数項の分母が 0 に近づくため、電位が発散すると考えられる。また、アニオンによって電位の発散挙動は異なり、[BETI]や[TFSA]のようなルイス塩基性の弱いアニオンでは高濃度においてより高い電位を示し、逆に[OTf]のようにルイス塩基性の強いアニオンでは比較的低い電位を示した。これは、ルイス塩基性の強いアニオンほど前述のように錯カチオン構造の安定性が低く、フリーな溶媒分子が存在するためであると考えられる。一方で、[TFSA]系の 1:1 混合物においてもある有限の電位が観測されることから、溶媒和イオン液体中においても痕跡のフリーグライムが存在することが明らかとなった。当日は Raman 分光法による測定結果とも併せ、溶媒和イオン液体中のフリーな溶媒濃度(活量)について議論を行う予定である。

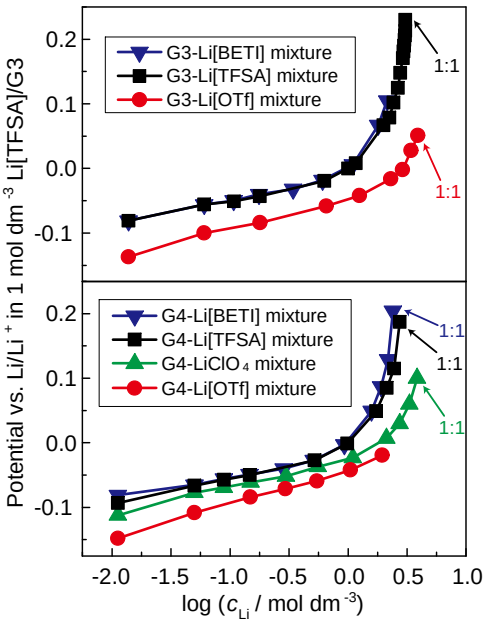


Fig. 2 Li/Li^+ electrode potential in G3-LiX mixtures (top) and G4-LiX mixtures (bottom) vs. a common reference electrode plotted against logarithm of Li salt concentration at 30 °C. Reference electrode was Li/Li^+ in 1 mol dm^{-3} Li[TFSA]/G3.

(1) T. Tamura *et al. Chem. Lett.* **39**, 753 (2010); K. Yoshida *et al. J. Phys. Chem. C*, **115**, 18384 (2011); K. Yoshida *et al. J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13121 (2011). (2) K. Ueno *et al. J. Phys. Chem. B*, **116**, 11323 (2012); C. Zhang *et al. J. Phys. Chem. B*, **118**, 5144 (2014). (3) H. Moon *et al. J. Phys. Chem. C*, **118**, 20246 (2014).

【謝辞】本研究の一部は NEDO 及び JST(ALCA)の委託を受けて実施しました。関係各位に謝意を表します。

1R02

溶媒和イオン液体 Glyme-Li[FSA]の物性と電気化学特性

○池田幸平，多々良涼一，上野和英，獨古薫，渡邉正義（横浜国大院工）

Physicochemical and Electrochemical Properties of Glyme-Li[FSA] Solvate Ionic Liquids

Kohei Ikeda, Ryoichi Tatara, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe (Yokohama National Univ.)

１．目的

これまでに我々はグライム類と Li[TFSA]などのリチウム塩を等モルで混合すると，グライム類と Li^+が錯カチオン$[Li(Glyme)_1]^+$ (**Fig. 1**)を形成し，イオン液体類似の性質を示すことを見出してきた [1]．このグライムーリチウム塩錯体は新たなイオン液体の範疇である「溶媒和イオン液体」として分類されている [2]．また近年，リチウム塩の対アニオンが物性に与える影響を調査したところ，ルイス塩基性の高いアニオンは Li^+との相互作用が大きく，錯カチオン構造$[Li(Glyme)_1]^+$を壊してしまうことから，溶媒和イオン液体として振る舞うためにはルイス塩基性が低いアニオンを用いる必要があることを報告している [3]．このように溶媒ーLi^+ーアニオン間での相互作用のバランスが，溶媒和イオン液体としての特性発現に大きな影響を与えている．

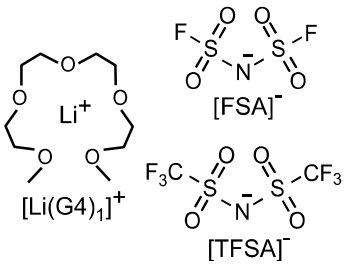


Fig. 1 Chemical structure of $[Li(G4)_1]^+$, $[FSA]^-$ and $[TFSA]^-$.

一方で近年, $[FSA]^-$ (**Fig. 1**)をアニオンとする Li 塩を用いた電解液が非常に優れた電気化学特性を示すことが数多く報告され注目を浴びている [4]．そこで本研究では$[FSA]^-$をアニオンとする Glyme-Li[FSA]電解液が溶媒和イオン液体として振る舞うか否かを議論するとともに, $[FSA]^-$アニオンの特異性について検討した．

２．実験

テトラグライム(G4)とリチウム塩(Li[TFSA], Li[FSA])を任意の割合で混合した溶液を調製し，交流インピーダンス法によりイオン導電率を測定した．また，磁場勾配 NMR 法により Li^+と G4 分子の自己拡散係数 D および見かけの解離度を示す Ionicity ($\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$)を算出した．

３．結果および考察

配位子に G4，アニオンに$[TFSA]^-$, $[FSA]^-$を用いた際の(a)G4 分子と Li^+の自己拡散係数の比(D_{Glyme}/D_{Li^+})，及び(b)イオン導電率の濃度依存性を **Fig. 2** に示す．G4 と Li[FSA]の等モル混合物は，[TFSA]系と同様に G4 と Li^+の自己拡散係数の比(D_{Glyme}/D_{Li^+})が 1 となったことから，溶液中で錯カチオン$[Li(G4)_1]^+$を形成し，溶媒和イオン液体として振る舞うことが示唆された．また，全濃度範囲にわたって[FSA]系電解液は[TFSA]系より高いイオン導電率を示した．電解液の Ionicity ($\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$)を算出したところ，[FSA]系の方が[TFSA]系の場合よりも全濃度範囲にわたって高い値を示したため，Li[FSA]系電解液は解離度が高いことが示唆される.様々な配位子（溶媒）およびリチウム塩を用いた濃厚電解液の物性および電気化学特性を比較検討することにより，配位子およびアニオンの構造が電解液特性に及ぼす影響について議論を行う予定である．

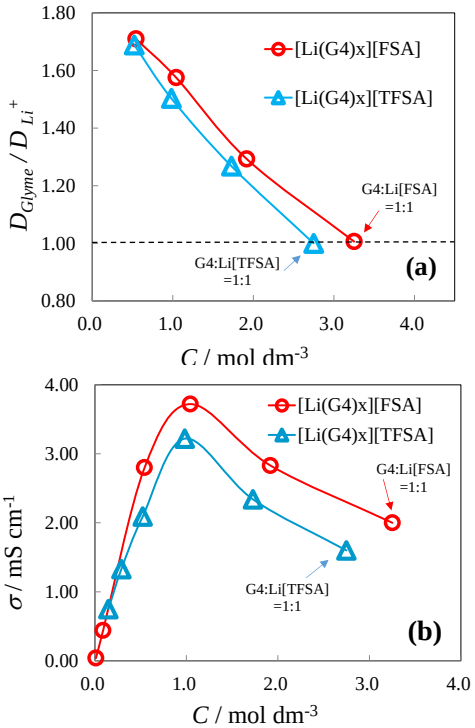


Fig. 2 Concentration dependency of (a) diffusivity ratio, D_{Glyme} / D_{Li^+} and (b) ionic conductivity for G4-Li[FSA] and G4-Li[TFSA] mixtures at 30°C.

謝辞: 本研究は科学技術振興機構(JST)による先端的低炭素化技術開発(ALCA)の助成を受けて実施した．関係各位に謝意を表す．

参考文献: (1) T. Tamura *et al.*, *Chem. Lett.* **39**, 753 (2010); K. Yoshida *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 18384 (2011). (2) C. A. Angell *et al.*, *Faraday Discussion*, **154**, 9 (2011); T. Mandai *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 8761 (2014). (3) K. Ueno *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 11323 (2012); C. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 5144 (2014). (4) H. Matsumoto *et al.*, *J. Power Sources*, **160**, 1308 (2006); M. Yamagata *et al.*, *Electrochim. Acta.*, **110**, 181 (2013); Y. Yamada *et al.*, *Chem. Commun.*, **49**, 11194 (2013); Y. Yamada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039 (2014).

1R03

グライム-マグネシウム塩錯体の基礎物性と電気化学特性

○鈴木聡真[1]，渡辺桂矢[1]，寺田尚志[1]，万代俊彦[2]，上野和英[3]，獨古薫[1,4]，渡邉正義[1]
（横浜国大院工[1]，Chalmers University of Technology[2]，山口大[3]，京大触媒電池[4]）

Fundamental Properties and Electrochemical Properties of Glyme-Magnesium Salt Complex
Soma Suzuki[1], Katsuya Watanabe[1], Shoshi Terada[1], Toshihiko Mandai[2], Kazuhide Ueno[3], Kaoru Dokko[1,4], and Masayoshi Watanabe[1] (Yokohama Nat'l. Univ.[1], Chalmers Univ. of Tech.[2], Yamaguchi Univ.[3], ESICB-Kyoto Univ.[4])

１．目的

現在、リチウム系二次電池に代わる蓄電デバイスとしてマグネシウム系二次電池が提案されている。本研究グループでは、tetraglyme（G4）などのグライム類と Li(TFSA) などのリチウム塩との等モル比混合物、グライムーリチウム塩錯体が室温でイオン液体として振る舞い(溶媒和イオン液体)[1,2]、さらにはリチウム系二次電池の安定な電解質として適用可能であることを報告してきた[3,4]。本発表ではリチウム塩に代わり、マグネシウム塩を混合したグライムーマグネシウム塩錯体の電解液適用を目的とし、G4－$Mg(TFSA)_2$ 混合系の錯体構造、基礎物性および電気化学特性について検討を行ったので報告する。

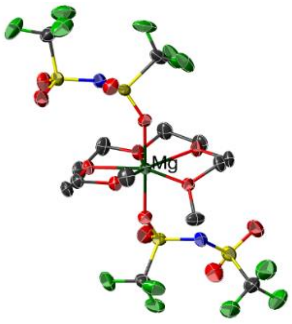


Fig. 1 Crystal structures of $[Mg(G4)](TFSA)_2$. Mg; Dark green, O; red, C; gray, N; blue, S; yellow, F; green. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

２．実験

Ar グローブボックス内で $Mg(TFSA)_2$ (TFSA=bis[trifluoromethanesulfonyl] amide)と G4 を等モル混合し、加熱溶解することで均一な試料$[Mg(G4)](TFSA)_2$ を得た。得られた結晶の単結晶 X 線構造解析をするとともに、30 °C および 140 °C で Raman 分光分析を行うことで結晶及び融解状態での溶媒和構造を解析した。

３．結果および考察

単結晶 X 線構造解析による$[Mg(G4)](TFSA)_2$ の構造を Fig. 1 に示す。これより、Mg^{2+}カチオンに G4 が巻き付くように配位したクラウンエーテル状の 1:1 錯体が形成され、さらに $(TFSA)^-$アニオンが上下から Mg^{2+}に配位することで酸素が 7 配位することがわかった。

次に、結晶構造から DFT 計算で求めた Raman シフトと実際に測定された Raman スペクトルを **Fig. 2** に示す。870-900 cm^{-1} 付近に C-O-C stretching と CH_2 rocking からなる Breathing mode に由来した特異的なピークが観測された[5]。このピークは DFT 計算から求めた Breathing mode と比較的良い一致を示した。140 °C で溶融させた液体状態の場合にも同様なピークが観測されたことから、融解状態でも Mg^{2+}カチオンと G4 の 1:1 錯体が維持されていることが示唆された。発表当日は、熱分析、電気化学測定の結果も併せて報告する。

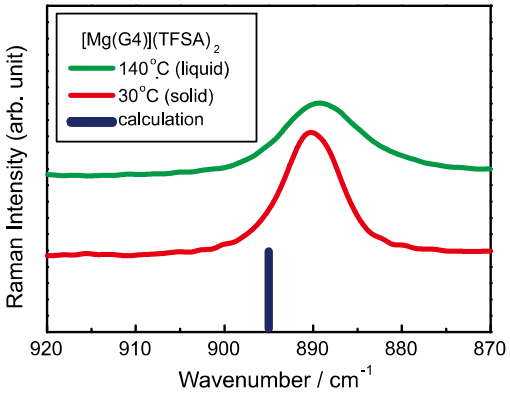


Fig. 2 Raman spectra in the range 870–920 cm^{-1} for $[Mg(G4)][TFSA]_2$ (30 °C and 140 °C). The Raman band calculated using DFT method is also shown in the figure.

４．参考文献

(1) K. Ueno *et al. J. Phys. Chem. B*, **116**, 11323 (2012). (2) T. Mandai *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 8761 (2014). (3) K. Yoshida *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121 (2011). (4) H. Moon *et al. J. Phys. Chem. C*, **118**, 20246 (2014). (5) D. Brouillette *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 6063 (2002).

謝辞：Raman シフトの計算にご協力いただいた独立行政法人 産業技術総合研究所 都築誠二 博士に感謝いたします。本研究の一部は、元素戦略プロジェクト（ESICB）、NEDO 先導的産業技術創出事業および JST-ALCA の援助により実施しました。関係者各位に謝意を表します。

1R04

マグネシウム塩添加イオン液体中での EQCM 応答

○松本　一，大藪 理恵，窪田 啓吾（産総研ユビキタスエネルギー研究部門）

EQCM Responses in Ionic Liquids Containing Mg salts

Hajime Matsumoto, Rie Oyabu, and Keigo Kubota (AIST, UBIQEN)

１．目的　イオン液体中での Mg 金属析出／再溶解挙動についてはいくつか報告があり [1,2]、Li 金属の場合よりもイオン液体の種類によって結果が大きく異なる。本研究では種々のイオン液体中でのサイクリックボルタンメトリーと同時に測定した QCM 応答からまずは周波数応答による定性的な検討を行ったので以下報告する。

２．実験　9 MHz AT cut クォーツに Pt 蒸着および鏡面研磨されたものを作用電極（SEIKO EG&G）に、Pt ワイヤー対極およびヨウ素レドックス含有[C_1C_2im][Tf_2N]中に Pt を浸漬させたものを参照極として用い、Ar ガス雰囲気グローブボックス中（露点 <-90℃, 酸素濃度 < 1ppm）で室温 25℃にて CV(走査速度 10 mV s^{-1}) と QCM の同時測定(SEIKO EG&G QCA922)を検討した。

３．結果および考察　既に円滑な析出／再溶解が可能であることが知られている Ethylmagnesiumbromide THF 溶液(1 mol L^{-1}) について EQCM 測定を行ったところ、Fig. 1 に示すように -2.4 V vs I^-/I_3^- 付近に一対のピークが見られ、水晶振動子の周波数応答もそれに応じて増減したことから、Mg 析出/再溶解が観測されたことが確認できた。電位走査範囲では周波数のベースは変化せず、Pt 電極上には顕著な皮膜成分のようなものは生成していないものと考えられる。また、これまで Mg 析出が報告された 1-butyl-3-methyl-imidazolium ([C_1C_4im]$^+$) イオン液体中 [1] においても電位は異なるものの一対のピークおよび Mg 析出/再溶解に対応すると考えられる周波数応答が観測されたものの、その電位は THF 中で観測された臭化物イオンの酸化電位とほぼ同等の-0.7 V vs I^-/I_3^-であり、また $Mg(CF_3SO_3)_2$ が[C_1C_4im][BF_4]中にほとんど溶解しないことから電池系への応用には適さないと考えられる。

我々は tetraethylammonium ([$N_{2,2,2,2}$]$^+$) と[Tf_2N]$^-$からなるイオン液体中 150℃以上での V_2O_5/Mg の二極作動の可能性について報告したが [3]、既に報告されているように [2]、同じ脂肪族４級アンモニウムである N-propyl-N-methylpyrrolidinium ([C_1C_3pyr]$^+$)の[Tf_2N]塩中では室温 25℃においては Mg 金属析出/再溶解と見られる可逆な応答は得られなかった。（Fig.3）しかしながら、還元電流の立ち上がりと同時に周波数の低下が見られ、なんらかの析出反応が進行しているものと考えられるが室温では再溶解が円滑に進行していないことが示唆された。当日は共振抵抗変化を含めたより詳細な解析結果について報告する予定である。

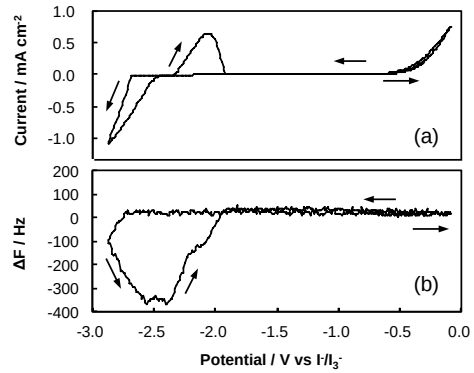


Fig.1 Results for THF containing 1.0 mol L^{-1} ethylmagnesiumbromide.(a) Cyclicvoltamogram；(b) corresponding QCM response (frequency).

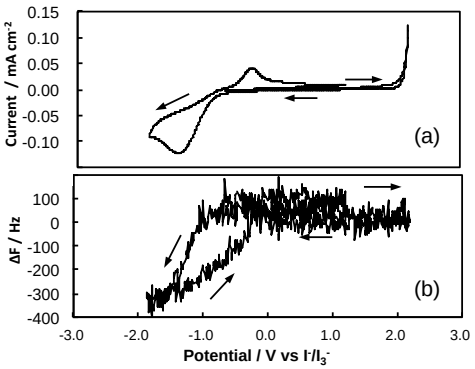


Fig.2 Results for [C_1C_4im][BF_4] containing 0.1 mol L^{-1} $Mg(CF_3SO_3)_2$.(a) Cyclicvoltamogram；(b) corresponding QCM response (frequency).

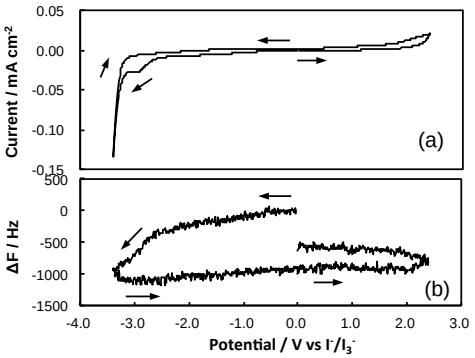


Fig.3 Results for [C_1C_3pyr][Tf_2N] containing 0.5 mol L^{-1} $Mg(Tf_2N)_2$.(a) Cyclicvoltamogram；(b) corresponding QCM response (frequency).

謝辞：本研究は JST ALCA-SPRING の助成を受けて行われました。関係各位に深く感謝致します。

参考文献

(1) Y. NuLi, J. Yang, P. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 8086 (2006).
(2) G. Vardar, A. E. S. Sleightholme, J. Naruse, H. Hiramatsu, D. J. Siegel, C. W. Monroe, *Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 18033 (2014).
(3) 窪田啓吾,松本一, 第 55 回電池討論会講演要旨集, p.566 (2014).

1R05

$Mg[FSA]_2$-$[C_3C_1pyrr][FSA]$イオン液体の合成とマグネシウム二次電池用電解液としての物性

○深山慧[1]，松本一彦[1]，野平俊之[1]，萩原理加[1]（京都大[1]）

Synthesis and properties of the $Mg[FSA]_2$-$[C_3C_1pyrr][FSA]$ ionic liquids as electrolytes for magnesium secondary batteries

Kei Fukayama,[1] Kazuhiko Matsumoto,[1] Toshiyuki Nohira[1], and Rika Hagiwara[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

マグネシウムは比較的卑な Mg^{2+}/Mg 酸化還元電位と高い理論体積容量を有するため、マグネシウム負極を用いた二次電池は高いエネルギー密度が期待できる。しかしながら、マグネシウムを可逆的に析出溶解できる電解液系は限られており、より電位窓が広く、安定な電解液の開発が求められている。我々はこれまでに、Na[FSA]-$[C_3C_1pyrr][FSA]$ (FSA: bis(fluorosulfonyl)amide, C_3C_1pyrr: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium)二元系イオン液体が酸化・還元に対して高い安定性を有し、ナトリウム二次電池に応用出来ることを報告している[1]。本研究では、マグネシウム二次電池用電解液としての応用を目指して $Mg[FSA]_2$-$[C_3C_1pyrr][FSA]$二元系イオン液体を合成し、物理化学的性質を調べたのでこれを報告する。

２．実験

Ar 雰囲気下、アセトニトリルを溶媒として $MgBr_2$ と Ag[FSA]をモル比 1:2 で反応させ、濾過によって AgBr を取り除くことで、$Mg[FSA]_2$ のアセトニトリル溶液を得た。この溶液に$[C_3C_1pyrr][FSA]$を加え、真空乾燥によりアセトニトリルを取り除くことで無色透明の $Mg[FSA]_2$-$[C_3C_1pyrr][FSA]$二元系イオン液体を得た。得られたイオン液体はラマン分光法、蛍光 X 線分析法 (XRF)および元素分析によって同定した。また、モル比が $Mg[FSA]_2$: $[C_3C_1pyrr][FSA]$=10:90 のイオン液体についてイオン伝導率および粘性率を測定した。

３．結果および考察

$Mg[FSA]_2$ は室温で単離しようとすると分解しやすいことが分かったため、上記の方法でイオン液体と混合した電解液として得た。$Mg[FSA]_2$-$[C_3C_1pyrr][FSA]$二元系イオン液体のイオン伝導率および粘性率を温度の逆数に対しプロットした図を Fig. 1 に示す。比較のため、同組成の $Mg[TFSA]_2$-$[C_3C_1pyrr][FSA]$ (TFSA: bis(trifluoromethylsulfonyl)amide)二元系イオン液体の値も併せて示す[2]。この結果から、マグネシウムイオンが同じモル比で含まれるイオン液体でも、アニオン種に TFSA が含まれるものと比べ、アニオンが FSA のみで構成されるものの方が、イオン伝導率が高く、粘性率が低いことが分かった。また、$Mg[FSA]_2$-$[C_3C_1pyrr][FSA]$二元系イオン液体の導電率および粘性率の温度依存性は、アレニウス式には従わず、VTF 式によりフィッティングできた。当日はこの二元系イオン液体の電気化学測定の結果についても報告する予定である。

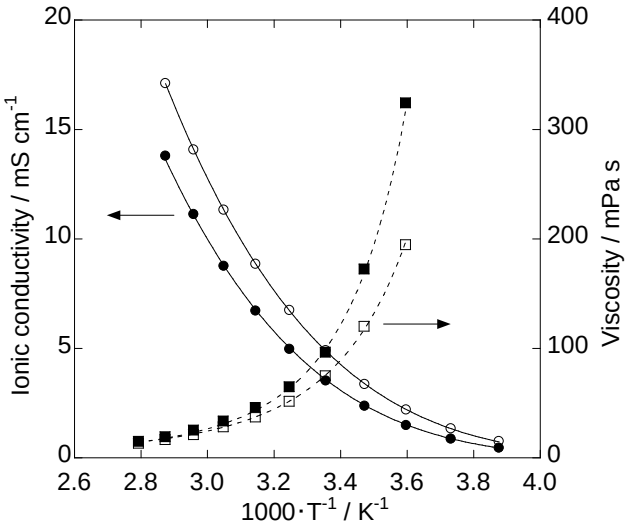


Fig. 1. Temperature dependences of ionic conductivity and viscosity for the $Mg[FSA]_2$-$[C_3C_1pyrr][FSA]$ (molar ratio 10:90, ○: conductivity, □: viscosity), and $Mg[TFSA]_2$-$[C_3C_1pyrr][FSA]$ (molar ratio 10:90, ●: conductivity, ■: viscosity) ionic liquid electrolytes.

参考文献

(1) C. Ding, T. Nohira, K. Kuroda, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources* **238,** 296 (2013).
(2) 竹山隼人、松本一彦、野平俊之、萩原理加、第 46 回溶融塩化学討論会講演要旨集、p.65 (2014).

1R06

Mg[TFSA]$_2$-[C_3C_1pyrr][TFSA]イオン液体の物性とマグネシウム二次電池への応用

○竹山隼人，松本一彦，野平俊之，萩原理加 （京都大）

Properties of binary Mg[TFSA]$_2$-[C_3C_1pyrr][TFSA] ionic liquid and the application to magnesium secondary batteries

Hayato Takeyama, Kazuhiko Matsumoto, Toshiyuki Nohira, and Rika Hagiwara (Kyoto Univ.)

１．目的

マグネシウム二次電池は、マグネシウム金属負極の高い容量とともにマグネシウムの豊富な資源量、高い融点、空気中での安定性から高エネルギー密度・高安全性を有する安価な電池として、大型用途への応用が期待されている。一方、マグネシウムが可逆的に電析できる電解液系は限られており、より電気化学的に安定で安全な電解液の開発が求められている。本研究では、熱的・電気化学的安定性が高いことが期待される Mg[TFSA]$_2$-[C_3C_1pyrr][TFSA] (TFSA: bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, C_3C_1pyrr: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium) 二元系イオン液体に着目し、マグネシウム二次電池への応用を目指し、このイオン液体の物性と電気化学特性を検討したので報告する。

２．実験

Mg[TFSA]$_2$-[C_3C_1pyrr][TFSA]について種々のモル比で混合し、示差走査熱量測定(DSC)を行い、熱挙動を調べた。Mg[TFSA]$_2$:[C_3C_1pyrr][TFSA] = 0:100～30:70(モル比)については、粘性率とイオン伝導率を測定した。電気化学測定は Mg[TFSA]$_2$:[C_3C_1pyrr][TFSA] = 10:90 の組成を用いて、アルゴン雰囲気下で行った。定電位電解による析出物の分析は XRD, SEM-EDX を用いて行った。

３．結果および考察

Mg[TFSA]$_2$:[C_3C_1pyrr][TFSA] = 0: 100～30:70 の組成におけるイオン伝導率の温度依存性を Fig. 1 に示す。イオン伝導率は、Mg[TFSA]$_2$ の割合が大きいほど減少し、また温度が高いほど増大した。一方、粘性率は、Mg[TFSA]$_2$ 割合が増えるとともに増加し、温度上昇とともに減少した。イオン伝導率および粘性率の温度依存性はアレニウス式には従わず、いずれも VTF 式によりうまくフィッティングできた。次に、Mg[TFSA]$_2$:[C_3C_1pyrr][TFSA] = 10: 90 中におけるニッケル電極（卑な電位領域）とガラス状炭素電極（貴な電位領域）のサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示す。この結果から、このイオン液体の電気化学窓は約 5.7 V であることが分かった。-3.1 V における定電位電解の結果、室温では Mg 金属の電析は確認できなかった。当日は Li[TFSA]を添加した系や高温における電気化学挙動についても報告する予定である。

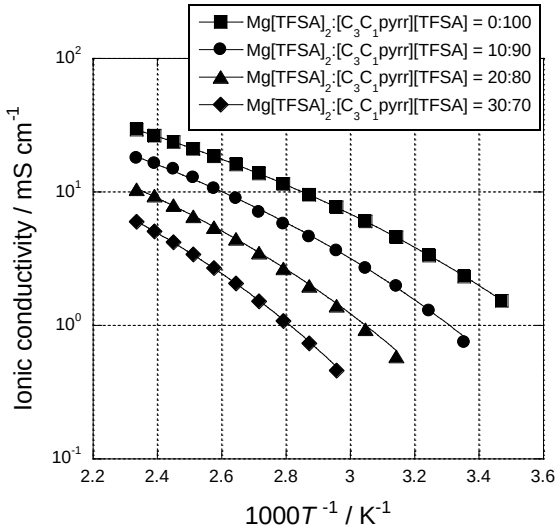


Fig.1 Temperature dependence of ionic conductivities for the Mg[TFSA]$_2$-[C_3C_1pyrr][TFSA] ionic liquids.

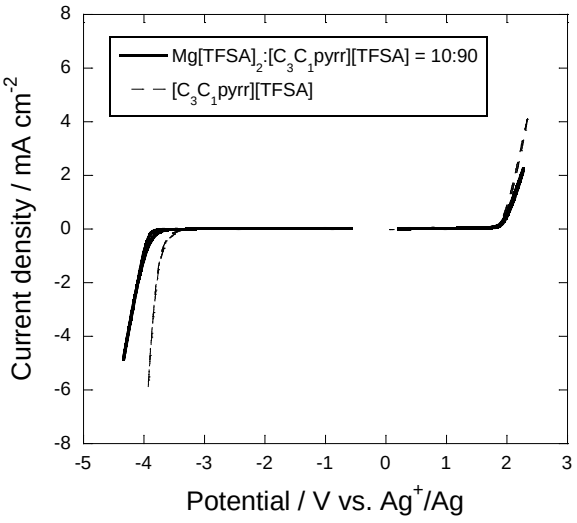


Fig. 2 Cyclic voltammograms of Ni electrode (negative potential region) and GC electrode (positive potential region) in the Mg[TFSA]$_2$:[C_3C_1pyrr][TFSA] = 10:90 ionic liquid at 298 K. Scan rate = 10 mV s^{-1}

1R07

Na 二次電池用電解液としての FSA 系及び TFSA 系イオン液体の比較

○細川誉史[1]，松本一彦[1]，野平俊之[1]，萩原理加[1]，沼田昂真[2]，福永篤史[2]，酒井将一郎[2]，新田耕司[2]
（京大[1]，住友電工（株）[2]）

Comparison of FSA^- and $TFSA^-$ based ionic liquid electrolytes for Na secondary batteries

Takafumi Hosokawa[1], Kazuhiko Matsumoto[1], Toshiyuki Nohira[1], Rika Hagiwara[1],
Koma Numata[2], Atsushi Fukunaga[2], Shoichiro Sakai[2], and Koji Nitta[2]
(Kyoto Univ.[1], Sumitomo Electric Industries Ltd.[2])

１．目的

Na 二次電池は Na 資源の豊富さやエネルギー密度の高さから、大型蓄電デバイスへの利用が期待されている。我々はこれまで、難揮発性・難燃性であるイオン液体を電解質に用いた安全性に優れる Na 二次電池の構築を目指した研究を行ってきた。これまでに、室温でも作動可能なナトリウム二次電池用イオン液体として、特に Na[FSA]–[C_2C_1im][FSA] (FSA^-: bis(fluorosulfonyl)amide, $C_2C_1im^+$: 1-ethyl-3-methylimidazolium)が広い液相温度領域や高いイオン伝導率などの優れた性質を示すことを報告した [1]。一方、過去の研究によると、[C_2C_1im][FSA]と[C_2C_1im][TFSA] ($TFSA^-$: bis(trifluoromethylsulfonyl)amide)では、Li 二次電池用電解液として電気化学的挙動が大きく異なることがわかっている [2,3]。そこで、今回は Na 二次電池用電解液としての[C_2C_1im][FSA]と[C_2C_1im][TFSA]を比較するため、これらのイオン液体の金属 Na に対する安定性や電気化学挙動などについて検討したので報告する。

２．実験

Na[FSA]、Na[TFSA]、[C_2C_1im][FSA]、[C_2C_1im][TFSA]は十分に乾燥したものを使用した。これらをさまざまな組成で混合し、その中に金属 Na 片を 4 週間浸漬させ、目視および紫外可視分光法(UV-VIS)により液体の変化を調べた。また、作用極に Cu、対極に金属 Na、参照極に Ag/Ag^+を用いたサイクリックボルタンメトリーにより、各イオン液体中の電気化学的還元挙動について比較した。

３．結果および考察

各イオン液体に金属 Na を 4 週間浸漬させた結果、[C_2C_1im][TFSA]および Na[TFSA]–[C_2C_1im][TFSA](10:90 モル比)では液が著しく褐色に変化しており、UV-VIS スペクトルにも大きな変化が確認された。また、[C_2C_1im][FSA]単体は、目視では確認できなかったが、UV-VIS スペクトルにわずかな変化が見られた。一方、Na[FSA]–[C_2C_1im][FSA](10:90)では目視および UV-VIS のいずれにおいても変化は認められなかった。以上の結果から、TFSA 系に比べ FSA 系のほうが金属 Na に対する安定性が高いことが確認された。また、液中に Na^+イオンが存在すると金属 Na に対する安定性が更に向上することが示唆された。

次に、サイクリックボルタンメトリーの結果を Fig. 1 に示す。Na[FSA]–[C_2C_1im][FSA](10:90)中では、金属 Na の析出/溶解反応に対応すると思われる一対の還元/酸化電流が観測された。しかし、Na[TFSA]–[C_2C_1im][TFSA](10:90)中では、C_2C_1im カチオンの分解と思われる還元電流しか観測されなかった。当日は、各イオン液体に浸漬させた金属 Na の X 線光電子分光法による表面分析の結果についても報告する予定である。

本研究の一部は、文部科学省元素戦略拠点形成型プロジェクトの支援を受けて行われた。

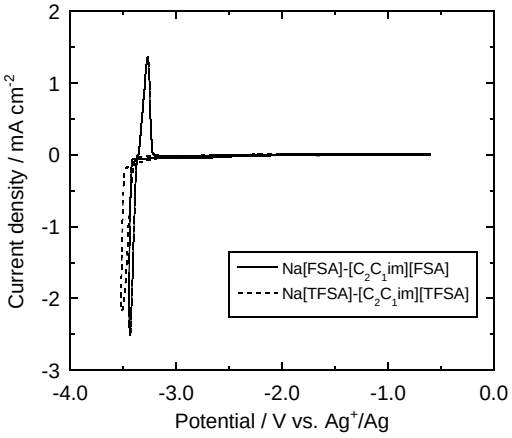


Fig. 1 Cyclic voltammograms of a Cu electrode in Na[FSA]–[C_2C_1im][FSA] (10:90) and Na[TFSA]–[C_2C_1im][TFSA] (10:90) ionic liquids at 298 K.

(1) K. Matsumoto, T. Hosokawa, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **36**, 265 (2014).
(2) M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sourses*, **162**, 658 (2006).
(3) H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikura, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources*, **160**, 1308 (2006).

1R08

TFSA 系室温イオン液体中における天然黒鉛電極の電気化学的挙動の解析

宇井幸一，○佐藤宏樹，十和田　潤，門磨義浩，竹口竜弥（岩手大）

Analysis of Electrochemical Behavior of Natural Graphite Electrodes in TFSA type Room-temperature Ionic Liquids

Koichi Ui, Hiroki Sato, Jun Towada, Yoshihiro Kadoma, and Tatsuya Takeguchi (Iwate Univ.)

１．目的

近年、リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化のみならず、安全性の向上も急務となっている。現行のリチウムイオン二次電池用電解質には、揮発性・可燃性を示す有機溶媒系電解質が使用されており、安全性の面で課題がある。その改善方法の 1 つとして、難揮発性、難燃性、および高い熱安定性を示す室温イオン液体が代替電解質として研究されている。一方、負極材料として実用化されている黒鉛は、作動電位が低く、安価、サイクル特性に優れているという特徴を有している。しかし、bis (trifluoromethanesulfonyl) amide$^-$ (TFSA$^-$)アニオン系室温イオン液体中では黒鉛の充放電特性は不十分であり、その反応機構の詳細は未解明である。そこで本研究では、TFSA$^-$アニオン系室温イオン液体 / 天然黒鉛電極界面における電気化学的挙動を解析するため、充電時に形成される天然黒鉛電極表面上の析出物を分析した。

２．実験

N-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide(P_{13}-TFSA)および *N, N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl) ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide(DEME-TFSA)に lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) amide (Li-TFSA)を溶解させて、1 mol dm^{-3}Li-TFSA / P_{13}-TFSA (P_{13} 系)および 1 mol dm^{-3} Li-TFSA / DEME-TFSA (DEME 系)を調製した。試験極に天然黒鉛(平均粒子径 5 μm)電極、対極に金属 Li 箔、セパレータに Celgard #2500 を用いて、R2032 コインタイプセルを作製した。電気化学的測定として、サイクリックボルタンメトリー(CV)および定電流充放電試験を行った。CV では電圧範囲 5 mV - 3.0 V および走査速度 0.1 mV s^{-1}、定電流充放電試験では電流密度 35 mA g^{-1} (0.1*C* 相当, 1*C* = 350 mA g^{-1}) の条件で、いずれも 25 ºC で測定した。電極の表面分析には EDX、XPS、および ToF-SIMS を用いた。

３．結果および考察

天然黒鉛電極のCVより、P_{13}系中ではDEME系と同様に、1サイクル目の1.5 V以下で、電解質の分解反応と考えられる還元波が観察された。また、Li(I)イオンの挿入・脱離に対応する還元・酸化波が観察されたことから、P_{13}系中でも天然黒鉛電極が充放電反応を発現することが示唆された。P_{13}系中での初回放電容量および初回充放電効率はDEME系中とほぼ同じであった[1]。また、その後のサイクルにおいても大きな差異は見られなかった。よって、P_{13}^+ カチオンおよびDEME$^+$カチオンの比較では、カチオン種の違いが天然黒鉛電極の初期充放電特性に大きな影響を及ぼさないと考えられた。Fig. 1にP_{13}系中に24 h浸漬後(充電前)および初回充電後の天然黒鉛電極のF_{1s}スペクトルを示す。充電前の24 h浸漬後、688 eV(C-F*)にPVdFバインダー由来のFの束縛エネルギーに起因するピークが検出されているが、初回充電後には低下している。また、685.5 eV(Li-F*)にTFSA$^-$アニオン由来と考えられるFの束縛エネルギーに起因するピークが充電後に現れている。以上の結果より、P_{13}系中においてもDEME系[2]と同様、初回充電時にTFSA$^-$アニオンの副反応がおこり、天然黒鉛電極上にTFSA$^-$アニオン由来の被膜が形成されると考えられる。

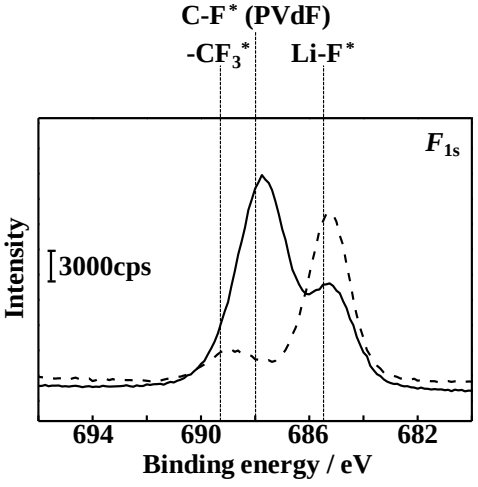


Fig. 1. High-resolution XPS spectra of F_{1s} region for natural graphite electrodes in the P_{13} type; ──: after immersion for 24 h (before charging), －－: after 1st charging.

参考文献

(1) 宇井幸一他, 第 80 回電気化学会, 1L05 (2013).
(2) J. Towada *et al.*, *J. Power Sources*, **275**, 50 (2015).

謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究(C)(No. 25410248)の助成を受けて行われた。関係各位に深く感謝致します。

1R09

室温域アルカリ金属溶融塩中におけるリチウム二次電池用合剤電極の電気化学反応

○窪田 啓吾，松本 一（産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門 電池システム研究グループ）

Electrochemical Reactions of Composite Electrode for Lithium Secondary Battery in Low-Melting Alkali Metal Melts

Keigo Kubota, Hajime Matsumoto (AIST, UBIQEN)

１．目的

低融点化効果の高い非対称アミドアニオン [1] を含む室温域アルカリ金属溶融塩は既存の電解液と比べて高粘度、低イオン伝導率であるにもかかわらずリチウム金属、室温用のリチウム二次電池用合剤電極と組み合わせると同等の充放電レート特性を示す[2]。今回はこの充放電特性の要因を明らかにするため、合剤電極の溶融塩中における界面電荷移動抵抗を電気化学交流インピーダンス(EIS)測定により検討したので報告する。

２．実験

既出の方法[2]によりアルカリ金属 fTfN 塩を合成し、これらの中で最も低融点(33 ºC)の $Li_{0.4}Cs_{0.6}$[fTfN]を調製した。比較例として $LiPF_6$ を EC-DMC 混合有機溶媒に 1 mol·dm^{-3} 添加した有機電解液と $C_1C_2Im[Tf_2N]$イオン液体に Li[Tf_2N]を 1 mol·dm^{-3} 添加したイオン液体電解液を調製した。これらをアルゴン雰囲気グローブボックス([H_2O] < 0.5ppm, [O_2] < 0.5 ppm)内でセパレータと $LiFePO_4$ 合剤正極($LiFePO_4$:AB:PVdF = 84:8:8 wt%)に含浸させ、リチウム金属(Li)と組み合わせて耐熱性ステンレス容器に密閉し電気化学試験セルを構築した。

３．結果および考察

各電解液を用いて Li-$LiFePO_4$ ハーフセルを作製し、理論容量の半分の容量まで充電した状態(Li-$Li_{0.5}FePO_4$ セル)で EIS 測定を行った。Fig. 1(a) に 65 °C の EIS 応答(Cole-Cole プロット)を示す。それぞれの電解液において 2 つの円弧(頂点周波数がそれぞれ約 12 kHz と 43 Hz)が見られた。Li 対称セルを用いた同条件の EIS 測定では頂点周波数が約 10 kHz の円弧一つが見られたとから、高周波数側の円弧がリチウム金属に対する界面抵抗(R_{Li})、低周波数側が $Li_{0.5}FePO_4$ に対する界面抵抗($R_{Li0.5FePO4}$)であると考えられる。有機電解液とイオン液体電解液を比較するとイオン伝導率の低い(Table 1)イオン液体電解液は溶液抵抗(R_s)が大きい。また界面の電荷移動は液体の粘度と関係があり[3]、粘度が高いイオン液体電解液が大きい R_{Li} と $R_{Li0.5FePO4}$ を示すことと一致している。一方で $Li_{0.4}Cs_{0.6}$[fTfN]はこれらの中で特に低いイオン伝導率に対応して R_s は非常に高い。しかしながら R_{Li} は最も小さく、$R_{Li0.5FePO4}$ も有機電解液と大きな差がないため、電極界面においては他の電解液と同等の速度で Li^+が反応すると考えられる。また、$Li_{0.4}Cs_{0.6}$[fTfN]が他の電解液の 100~1000 倍の粘度を持つことを鑑みると、同等の界面抵抗と頂点周波数を示すことは非常に特異である。原因としては $Li_{0.4}Cs_{0.6}$[fTfN]の Li^+濃度が高いこと、有機溶媒、有機カチオンを含まないことから電極上に他の電解液とは異なる被膜を形成していることが考えられる。当日は合剤電極の対称セルを用いて合剤電極側の界面抵抗についてより詳細な検討を行う予定である。

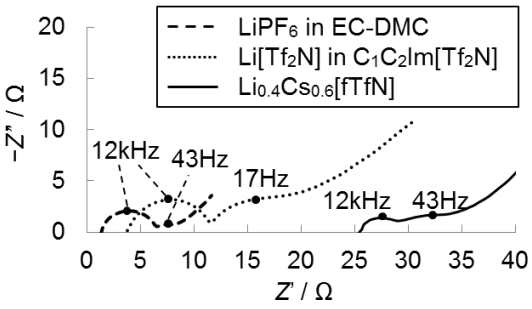


Fig. 1 Cole-Cole plots in Li ‖ $Li_{0.5}FePO_4$ cell at 65 ºC

Table 1 Concentration of Li^+ ([Li^+]), viscosity (η) and ionic conductivity (σ) at 65 ºC.

Sample	[Li^+] / mol·dm^{-3}	η / mPa·s	σ / mS·cm^{-1}
$Li_{0.4}Cs_{0.6}$ [fTfN]	3.1	4600	0.24
Li[Tf_2N] in $C_1C_2Im[Tf_2N]$	1.0	31	10
$LiPF_6$ in EC-DMC	1.0	2.1	22

謝辞　本研究は JSPS 科研費(若手 B)の支援を受けて行われたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

(1) H. Matsumoto, N. Terasawa, T. Umecky, S. Tsuzuki, H. Sakaebe, K. Asaka, K. Tatsumi, *Chem. Lett.*, 37, 1020 (2008).
(2) K. Kubota, H. Matsumoto, *J. Electrocem. Soc.* 161, A902 (2014).
(3) Y. Kato, T. Ishihara, Y. Uchimoto, M. Wakihara, *J. Phys. Chem. B,* 108, 4794 (2004).

1R10

双性イオンの合成と電解質としての評価（Ⅳ）-充放電特性の評価-

○山口征太郎[1,2]，藤田正博[2]，竹岡裕子[2]，陸川政弘[2]（リンテック[1]，上智大[2]）
Synthesis of zwitterions and evaluation as electrolyte (IV)-Evaluation of charge/discharge property-
Seitaro Yamaguchi,[1,2] Masahiro-Yoshizawa-Fujita,[2] Yuko Takeoka,[2] and Masahiro Rikukawa[2]
(Lintec Corp.,[1] Sophia Univ.[2])

１．目的

リチウムイオン電池用の電解質には高いイオン伝導度、高いリチウムイオン輸率、耐酸化還元性等の電気化学的性質が必要とされる。最近、カチオンとアニオンを共有結合で結んだ双性イオン[1]を有機電解液やイオン液体の添加剤として用いることで、固体電解質界面（SEI）の形成やリチウムイオン輸率の向上[2,3]など種々の電気化学特性が改善されている。一方、シアノ基は正極安定性の向上や塩の解離に対して効果[4,5]がある官能基として知られている。そこで、本研究ではシアノ基を有する双性イオンをポリエチレンオキシド（PEO）に添加し、諸特性を評価した。

２．実験

PEO(M_w=1000)のエチレンオキシドユニット、LiTFSA、及び双性イオン(CEOEimps)の物質量比が 8 : 1 : x (x = 0, 0.053, 0.11)となるように配合し、脱水アセトニトリル中で撹拌した。溶媒を留去後、減圧下 60℃で 24 時間乾燥を行い、複合体を調製した。得られた複合体のリニアスイープボルタンメトリー(LSV)により電気化学安定性を評価した。負極に金属リチウム、正極にコバルト酸リチウムを用い、カットオフ電圧 3.0-4.6 V にて定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に LSV の結果を示した。PEO/LiTFSA 複合体は 4.5 V 付近に酸化電位を示した。一方、CEOEimps を添加した複合体は 4.7 V 付近に酸化電位を示した。さらに CEOEimps の添加量を増やしても酸化電位の大幅な上昇は見られなかった。

Fig. 2 に PEO/LiTFSA 複合体および PEO/LiTFSA/CEOEimps 複合体を電解質に用いたセルの放電容量のサイクル特性を示した。PEO/LiTFSA 複合体の放電容量はサイクル数の増加に伴い低下した。一方、CEOEimps (x=0.053)を添加した場合、10 サイクルまでは PEO/LiTFSA 複合体よりも高い放電容量を示した。その後、放電容量は急激に低下した。CEOEimps の添加量を増やしたところ、サイクル数の増加に伴い放電容量は単調に低下するものの、PEO/LiTFSA 複合体よりもサイクル数に伴う容量の低下が抑制された。インピーダンス解析を行ったところ、容量の低下は正極/電解質界面抵抗の増加が要因であることが示唆された。

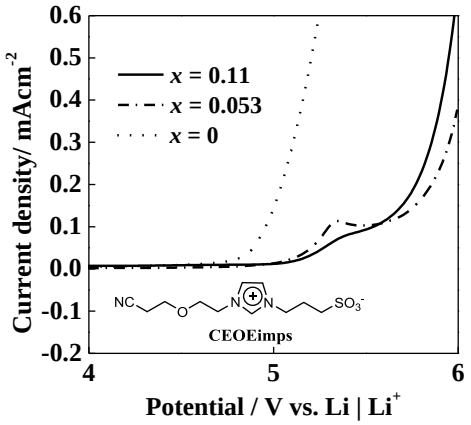


Fig. 1 Linear sweep voltammograms of PEO/LiTFSA and PEO/LiTFSA/CEOEimps composites at a sweep rate of 1 mV s^{-1} at 40°C.

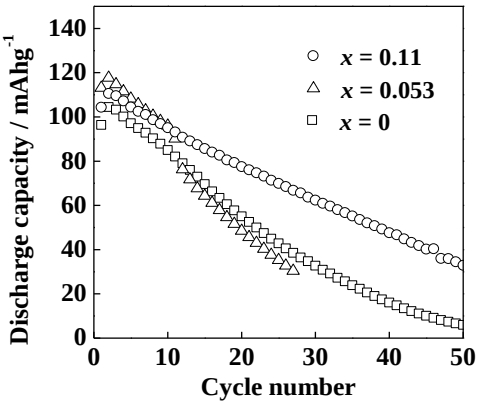


Fig. 2 Discharge capacities during 50 cycles of Li/$LiCoO_2$ cells containing PEO/LiTFSA and PEO/LiTFSA/CEOEimps composites in 3.0-4.6 V voltage range at 40°C.

(1) M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita and H. Ohno, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1057 (2001)
(2) C. Tiyapiboonchaiya, J. M. Pringle, J. Sun, N. Byrne, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Nat. Mater.*, **3**, 29 (2004).
(3) N. Byrne, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Adv. Mater*. **17**, 2497 (2005).
(4) H. Tsutsumi and T. Kitagawa, *Solid State Ionics*, **177**, 2683 (2006).
(5) L. Zhao, J. Yamaki and M. Egashira, *J. Power Sources*, **174**, 352 (2007)

1R11

四級ホスホニウム型イオン液体の空気電池電解質としての可能性

○綱島克彦[1]，藤本隼斗[1]，H.H. Wang[2]，L. Curtiss[2]，K. Amine[2]，水口洋平[3]
（和歌山工業高等専門学校[1]，アルゴンヌ国立研究所[2]，日本化学工業（株）[3]）

Phosphonium Ionic Liquids as Potential Electrolytes for Air Batteries

Katsuhiko Tsunashima,[1] Hayato Fujimoto,[1] Hsien Hau Wang,[2] Larry Curtiss,[2] Khalil Amine,[2] and Youhei Mizuguchi[3]
(National Institute of Technology Wakayama College,[1] Argonne National Laboratory,[2]
Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.[3])

1．目的

イオン液体は，不揮発性，難燃性，高い電気化学的安定性などの特性を有することから，電気化学デバイスの新たな電解質として注目されている．また，豊富なイオン種を選択できることは，電解質設計の有利性の一つである．我々はこれまでに，四級ホスホニウムカチオンを主体とするイオン液体類の物理化学特性および電気化学特性を精査し，リチウム二次電池のような高電圧型電気化学デバイスの電解質に要求される高い化学的および電気化学的安定性を有することを見出してきた.[1] 一方，次世代型ポストリチウムイオン二次電池として金属−空気二次電池の開発が近年急速に進んでおり，イオン液体も当該電解質の候補の一つと目されている．しかしながら，四級ホスホニウム型イオン液体を金属−空気二次電池の電解質として用いる試みは稀少である．そこで本講演では、種々のホスホニウムイオン液体（Fig. 1）中での酸素の電気化学挙動をサイクリックボルタンメトリー（CV）にて解析し，空気電池電解質としてのポテンシャルを調査した結果を報告する．

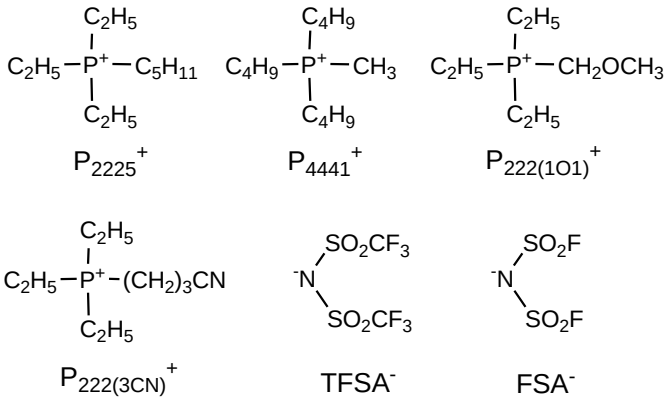


Fig. 1 Ionic conponents of ionic liquids in this work.

2．実験

使用したイオン液体については，純水中におけるイオン交換法により合成した．[1] 真空乾燥させたイオン液体試料を電解液とし，これに酸素ガスを飽和させ，グラッシーカーボン電極（0.07 cm^2）を作用極，白金線を対極，および Ag/Ag^+電極を参照極とする３極式セルを用いて CV 測定を行った．

3．結果および考察

P_{2225}-TFSA および P_{4441}-TFSA いずれにおいても，酸素の 1 電子還元に基づく可逆的な CV 応答が観測された．Fig. 2 に示されているように，P_{4441}-TFSA の場合には N_{4441}-TFSA の場合よりも大きい CV 応答が見られた．これは、酸素拡散および/または酸素溶解度に及ぼすホスホニウムイオン液体の効果を示唆するものである．加えて、置換基が導入されたホスホニウムカチオンのときには CV 応答の可逆性が低いことも分かった．これらの結果により，無置換型ホスホニウムカチオンと TFSA アニオンからなるイオン液体は良好な耐酸素性を有する電解質の一つの候補となりえると考えられる．

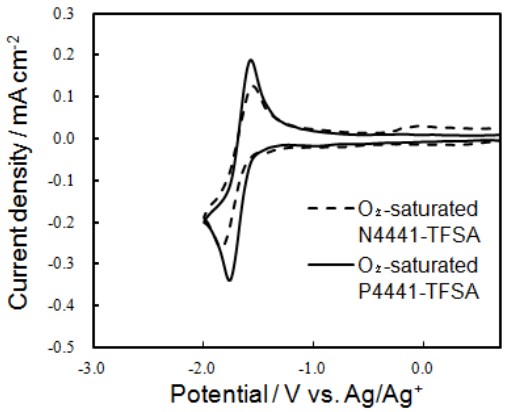


Fig. 2 Cyclic voltammograms measured in O_2-saturated ionic liquids with a 10 mVs^{-1} potential sweep rate.

(1) K. Tsunashima, et al, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2353 (2007); *Electrochemistry*, **75**, 734 (2007).

1R17

溶融塩電解を用いた CO_2 ガス分解による CO ガス生成

○松浦史弥，北村三佳，若松貴文，夏井俊悟，菊地竜也，鈴木亮輔

CO gas production by the decomposition of CO_2 gas with molten salt electrolysis

Fumiya Matsuura, Mika Kitamura, Takafumi Wakamatsu, Shungo Natsui, Tatsuya Kikuchi, and Ryosuke O. Suzuki
(Hokkaido Univ.)

１．目的

近年，温室効果ガスである CO_2 ガスの排出量削減が重要視されている．我々は，O^{2-}を選択的に伝導する ZrO_2 固体電解質および $CaCl_2$-CaO 浴を組み合わせ，CaO 電解･Ca 熱還元一体型還元法(OS 法) を応用して CO_2 ガスの還元を試みた．還元によって得られる CO ガスおよび酸素は，燃料や転炉の吹き込みガスなどの再利用が期待される．本研究では，CO_2 ガスからの CO ガスへの転換率の温度依存性を調査した．さらに純 CO_2 ガスのみならず，鉄鋼業において排出されるガスのように CO_2 ガスを多く含む高炉ガスに見立てた 20vol%CO_2-20vol%CO-Ar 混合ガスに対して電解を行った．

２．実験

Fig.1 に本研究で用いた実験炉の模式図を示す．還元生成物の再酸化を防止すべく，陽極として ZrO_2 固体電解質を用い，反応系外へ O^{2-}を排出させた．また，陰極にはステンレスパイプを用いることで，電極とガスの吹き込み口を一体化させた．MgO 坩堝に $CaCl_2$-2.0mol%CaO を充填し，実験炉内を真空にして 873 K において真空脱水を行った．その後，炉内を Ar 雰囲気にして 1173 K まで昇温し，混合塩を完全に溶解した．陰極のステンレスパイプを通して，20vol%CO_2-Ar 混合ガスを 1.67×10^{-6} m^3/s の流量で溶融塩中に導入し，3.1 V で定電圧電解を行った．電解中に炉外へ排出されたガスの CO_2 ガスおよび CO ガス濃度を測定した．

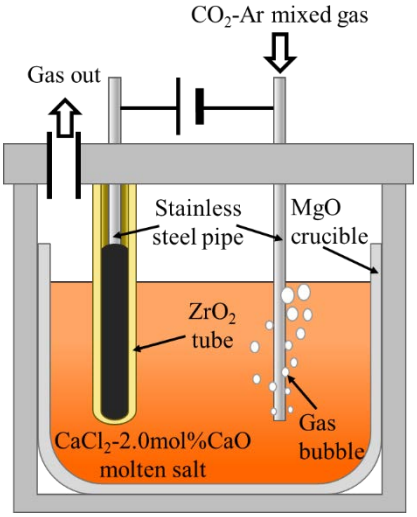


Fig.1 Schematic illustration of the reactor

３．結果および考察

Fig.2 に温度を 1273 K として電解を行った際の電流密度と排ガス中の CO_2 ガスおよび CO ガス濃度の時間変化を示す．電解開始後に大電流が流れるとともに CO_2 ガス濃度が急激に減少したことが分かる．それに伴って，CO ガス濃度は増加したことから，溶融塩電解により CO_2 ガスが CO ガスへ転換されたと推測される．また CO_2 ガス分解量および CO ガス生成量の積算値より，CO_2 ガスからの CO ガスへの転換率は 97.3 %となった．電解温度を高温にすると，転換率は増加し，CO ガスが生成しやすくなる．これはブドワー反応によって，より高温でカーボンソリューションロス反応が進行することが原因であると考えられる．

さらに高炉ガスを模擬した疑似高炉ガスの 20vol%CO_2-20vol%CO-Ar 混合ガスに対して電解を行ったところ，電解開始と共に CO_2 ガス濃度は減少し，CO ガス濃度が最大で 24.6 %まで増加した．よって高炉ガスの CO 富化は可能であるが，CO ガス転換率は 62.9%に留まった．その要因は CO_2 ガスだけでなく，混合ガスに含まれる CO ガスまでもが Ca によって還元されたためであると考えられる．

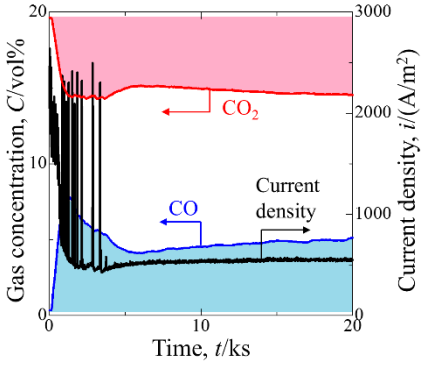


Fig.2 Time dependences of exhaust gas compositions and current density

1R18

溶融フッ化物中における $Fe_{1+\delta}Al_2O_4$ 電極の陽極特性

○田伏　章浩，坂中　佳秀，後藤　琢也，廣田　健，加藤　将樹（同志社大学）

Anodic behavior of $Fe_{1+\delta}Al_2O_4$ electrode in molten fluoride

Akihiro Tabushi, Yoshihide Sakanaka, Takuya Goto, Ken Hirota, Masaki Kato (Doshisha Univ.)

１．緒言

酸化物を原料とした溶融塩電解による金属製造は、原理的には一段階のプロセスで金属回収が行えることに加え、副生成物が酸素のみであるため、二酸化炭素が排出しないカーボンフリープロセスとして注目されている。しかし、一般に陽極材料として利用される炭素電極を用いると、発生した酸素と反応し炭酸ガス CO_x が発生してしまうことや、電解中に消耗した電極の一部が電解浴を汚染するなどの課題がある。そのため、このプロセスの発展には、酸素ガス発生反応のみが安定に進行する陽極材料の開発が必要である。

現在、研究されている陽極材料は大きく 3 つに分類することができ、金属電極、酸化物電極、サーメット電極が挙げられる。特に、酸化物電極では、当研究室の過去の研究で $Ni_{0.75}Fe_{2.25}O_4$ 電極が溶融フッ化物中での安定性が報告されている [1]。そこで、$Ni_{0.75}Fe_{2.25}O_4$ と同様にスピネル構造を持つヘルシナイト($FeAl_2O_4$)が溶融フッ化物中での陽極特性が調査された [2]が、低い電気伝導性が課題となっている。したがって、本研究では、ヘルシナイトのより高い電気伝導性を見出すために、鉄イオンの化学量論組成を意図的に操作した $Fe_{1+\delta}Al_2O_4$ の合成に着手し、その溶融フッ化物中での陽極特性を調査した。

２．実験

原料に ɤ-Al_2O_3(*Ps*:7 nm)と α-Fe_2O_3(*Ps*:100 nm)を用いて、目的の組成となるように秤量し、ボールミルを用いてアルコール中で湿式混合した。混合粉は、粉末を反応させる仮焼、仮焼粉を緻密化させる本焼の 2 段階の N_2-H_2 雰囲気下での熱処理過程によりヘルシナイトを合成した。試料の結晶構造は、X 線回折法(XRD)により分析した。また、得られた試料の電気抵抗率を 4 端子法により測定した。

電解浴には LiF-NaF-KF 共晶塩(46.5:11.5:42.0 mol%)をアルゴン雰囲気下で 500℃まで昇温させ、融解したものを用いた。作用極にはヘルシナイト電極、対極に Al、参照極に Ni(測定電位は、K^+/K 電位基準で較正)を用いた。酸化物イオン源として Li_2O を添加し、サイクリックボルタンメトリー(CV)を行い、ヘルシナイト電極の陽極特性を調べた。また、定電流電解を行い、ヘルシナイト電極の溶融塩に対する化学的安定性を調べた。

３．結果および考察

まず、ヘルシナイトの合成条件の検討を行った。仮焼については、900℃、6 時間、N_2-1.0 vol%H_2 雰囲気で熱処理することにより、単一相の $Fe_{1.25}Al_2O_4$ 仮焼粉が得られた。また、本焼については、1350℃、6 時間、N_2-0.1 vol%H_2 雰囲気で焼結することで、単一相の $Fe_{1.25}Al_2O_4$ が得られた。

合成したヘルシナイト電極の陽極特性として、酸化物イオン源である Li_2O を添加した電解浴中で行った CV で得られたサイクリックボルタモグラムより、Li_2O の添加後では、添加前には見られない酸化電流が観測された。浴中のイオン種と酸化物電極を考慮すると、この反応は、

$$O^{2-} \rightarrow 1/2\ O_2 + 2e^- \qquad (1)$$

であると考えられ、ヘルシナイト電極上での酸素発生が示唆された。

また、この電解浴中で 50 mA、1 時間の定電流電解を行い、その時の電極電位の時間推移を Fig.1 に示す。ヘルシナイト電極の電位は 6 V 付近を安定に推移し、この電解浴中でのヘルシナイト電極の化学的安定性が示唆された。発表当日は、ヘルシナイトの化学量論組成と電気伝導特性の関係についても報告する予定である。

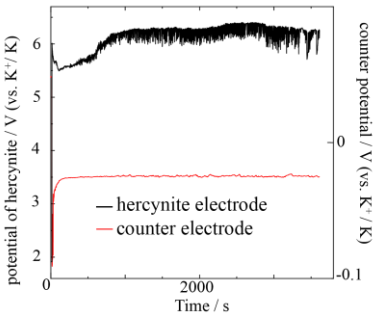


Fig.1 Potential of hercynite and counter electrode during chronopotentiometry

参考文献

1) 及川和彦、後藤琢也、伊藤靖彦、第 43 回 溶融塩化学討論会要旨集、pp.7-8 (2011)

2) 辻井文哉、坂中佳秀、後藤琢也、廣田健、第 46 回 溶融塩化学討論会要旨集、pp.63-64 (2013)

1R19

溶融塩中での可視光応答型チタニアナノチューブの形成

○木下貢[1]，後藤琢也[1]，蜂谷寛[2]（同志社大[1]，京都大[2]）

Formation of Titania Nanotubes with Visible Light Activity in Molten Salt

Mitsugu Kinoshita,[1] Takuya Goto,[1] and Kan Hachiya[2] (Doshisha Univ.,[1] Kyoto Univ.[2])

１．目的

チタニアナノチューブ(TNTs)は、色素増感太陽電池の電極としての使用が期待されている。しかし、現在の有機色素を含浸させる方式の TiO_2 では、耐久性、変換効率などいくつかの問題がある。そこで、TNTs に色素を導入せずに可視光応答化させる新たな電極が現在注目されている。

従来のチタニアの可視光応答化には、主にイオン注入法やプラズマ処理法があるが、複数の装置が必要であり、量産が難しいことや、反応制御が難しいといった問題点がある。一方、溶融塩電解は従来の製造方法よりも簡易なプロセスであることに加え、電気化学パラメータの制御により組成および形態を制御できる可能性がある。

そこで本研究では、新たに以下のように TNTs の化学量論数を制御することによって酸素空孔を作り、可視光活性を持つチタニアナノチューブの形成を提案し、その可能性について検討を加えた。

$$TiO_2\,(\text{nanotubes}) + 2xe^- \rightarrow TiO_{2-x} + xO^{2-} \qquad (1)$$

本発表では、TNTs の電気化学的な還元により、作製した試料の可視光活性に与える酸素空孔と形態の影響について得られた結果を中心に報告する。

２．実験

TNTs の作製は作用極に Ti、対極に Ni を用い、Glycerol + NH_4F(0.5 wt%)中において Ti を 20 V で定電位電解することによって行った[1]。

TNTs 還元の電解浴には 570℃の $CaCl_2$-NaCl(50.0:50.0 mol%)を使用し、すべての実験は大気圧アルゴン雰囲気で行った。作用極には TNTs、対極にはグラッシーカーボン、参照極には銀―塩化銀電極を用いた。まず、サイクリックボルタンメトリー(CV)により、TNTs の還元挙動について検討し、得られた結果を基に電解電位を決定し、定電位電解により酸素欠陥 TNTs の形成を試みた。得られた試料は XRD、SEM、EDS、UV-Vis-IR によって分析した。

３．結果および考察

溶融塩中での TNTs の還元挙動を CV により調べた。その結果、およそ-1.0 V(vs. Ag^+ / Ag)よりも卑な電位で還元電流が観察された。この還元電流は作用極に Ti を用いた際に観察されなかったことを考えると、上記の反応(1)のように TNTs が電気化学的に還元され、酸素空孔を持つ TNTs が形成したと考えられる。またこの電位での還元電流は、同じ塩化物浴である溶融 LiCl-KCl-$CaCl_2$ 浴中での TNTs の電気化学的挙動と一致する[2]。

CV の結果に基づき、-1.0 V よりも卑な電位でパルス電解を行った。-2.3 V, 0.2 s, 2 回のパルス電解によって得られた試料の吸収スペクトルを Fig.1 に示す。-2.3 V でのパルス電解によって得られた試料は、可視光域で大幅な吸収量の増加が見られた。この結果は、-2.3 V の電解によって得られた試料が酸素空孔の形成によって可視光域の光を吸収したことを示す。当日は、さらに電解電位と光学特性との相関について報告する予定である。

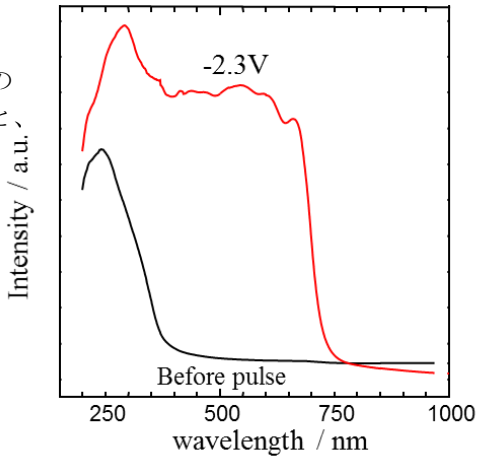


Fig. 1 Absorbing spectra of the samples obtained by pulse electrolysis at -2.3 V for 0.2 s using TNTs.

(1) Jan M. Macak, Patric Schmuki, *Electrochimica Acta* **52**, 1258-1264 (2006).
(2) K.Yasuda, A.Chicov, T.Nohira, N.Kani, R.Hagiwara, and P.Schmuki, *Electrochemical and Solid-State Letters* **11**, C51-C54 (2008).

1R20

溶融 $CaCl_2$-KCl 中における単結晶 Si 基板上への Ca-Si の共析

○高島　崇[1]，坂中　佳秀[1]，後藤　琢也[1]，蜂谷　寛[2]（同志社大[1]，京都大[2]）

Co-deposition of Calcium Silicide on Single-Crystalline Silicon Substrate in a $CaCl_2$-KCl Melt
Shu Takashima,[1] Yoshihide Sakanaka,[1] Takuya Goto,[1] and Kan Hachiya[2] (Doshisha Univ.,[1] Kyoto Univ.[2])

1. 目的

現在の化合物半導体には GaAs，CdTe，InP などがあるが，これらは希少で毒性の高い元素から構成されるため，環境への負荷が懸念される．それらに対して，シリサイド半導体は毒性がなく地殻中に豊富な元素で構成されるため低環境負荷であり，現在の化合物半導体に代わる材料として注目されている．その中でも Ca-Si は，Ca_5Si_3 や Ca_3Si_4，$CaSi_2$ のような準安定相を含む組成の異なる複数の相が存在する化合物で[1]，組成に応じて半導体性質や超伝導特性を発現する可能性があるため，熱電デバイスや光電デバイスのようなエネルギー変換材料としての応用が期待される．

Ca-Si の形成には，成長過程で異なる相が同時形成するといった問題があり[2]，特に，Si を基板に用いた場合，種々の組成の作り分けが困難である．そこで我々は，電気化学パラメータを制御することで，形成物の組成を制御できる可能性がある溶融塩中での Ca と Si の共析による形成法を提案する．

本研究では，溶融 $CaCl_2$-KCl 共晶塩中において，単結晶 Si 基板上に単相の Ca-Si を共析により形成することを目的とし，その際の成膜速度についての検討を行った．

2. 実験

あらかじめ真空乾燥させた $CaCl_2$-KCl(40.0 : 60.0 mol%)共晶塩を実験温度 973 K まで昇温して融解させたものを電解浴として用いた．K_2SiF_6 を Si(IV)源として浴中に添加し，実験はすべて Ar 雰囲気で行われた．作用極に単結晶 Si 板(111)，対極に G.C.電極，参照極に Ag(I) / Ag 電極を用いてサイクリックボルタンメトリーを実施し，Ca(II)及び Si(IV)の電気化学的挙動を検討した．この測定結果に基づいて電解電位を決定し，定電位電解を行った．試料の分析は SEM，EDS，XRD，UV-Vis-NIR 分光光度計により行った．

3. 結果および考察

Ca(II)及び Si(IV)の電気化学的挙動を調べるために得られたサイクリックボルタモグラム(CV)から，K_2SiF_6 添加前の CV において，金属 Ca の析出に起因する 0 V (vs. Ca(II) / Ca)付近の還元電流の立ち上がりと，Ca-Si 化合物の形成に起因する 1.2 V より卑な電位における複数の還元電流の立ち上がりを観測した．一方，K_2SiF_6 1.0 mol%添加後には, Si 析出に起因する 2.0 V より卑な電位における新たな還元電流の立ち上がりが観測された．以上のことから，1.2 V より卑な電位領域では Ca と Si が共析することで，Ca-Si を形成する可能性が考えられる．そこで，カソードに単結晶 Si 板(111)を用いて，-0.04 V で 2.5 時間の定電位電解を行った．

電解により得られた試料の断面 SEM 像(Fig.1)より．Si 基板上に膜厚が約 120 μm の析出物が均一に密着性良く形成されていることを確認した． EDS 分析では，Si と Ca の強度が，ほぼ 2 : 1 であることが確認された．さらに，XRD による分析の結果，菱面体 $CaSi_2$ の回析パターンに一致することを確認した．以上の結果から，電解による Si 基板上への均一な厚みの菱面体 $CaSi_2$ の形成が確認された．また，その成膜速度は約 48 μm / h と見積もられ，気相法に比べて劇的に増大した．

光学特性を評価するために UV-Vis-NIR 反射率スペクトル測定を行ったところ，得られた $CaSi_2$ は約 3.80 eV の光学バンドギャップを持つ直接遷移型半導体であると見積もられた．

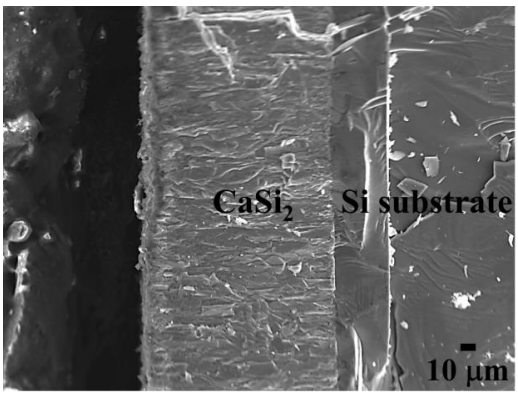


Fig.1 Cross-sectional SEM image of obtained sample.

(1) T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* (second edition) (2001)
(2) H. Matsui, M. Kuramoto, T. Ono, Y. Nose, H. Tatsuoka, H. Kuwabara, *J. Crystal Growth*, **237** (2002), 2121-2124.

1R21

溶融 $CaCl_2$ 中における液体 Si–Zn 合金からの Si 析出挙動

○安田幸司[1],島尾武征[1],楊肖[1],野平俊之[1,2],萩原理加[1],一坪幸輝[3],増田賢太[3],本間敬之[2,4]
（京都大学[1]，JST-CREST[2]，太平洋セメント株式会社[3]，早稲田大学[4]）

Precipitation Behavior of Solid Si from Liquid Si–Zn Alloy in Molten $CaCl_2$
Kouji Yasuda,[1] Takeyuki Shimao,[1] Xiao Yang,[1] Toshiyuki Nohira,[1,2] Rika Hagiwara,[1] Koki Ichitsubo,[3] Kenta Masuda[3] and Takayuki Homma[2,4] (Kyoto Univ.,[1] JST-CREST,[2] Taiheiyo Cement Corp.,[3] Waseda Univ.[4])

１．目的

筆者らは、新しい太陽電池級シリコン製造法として、1123 K の溶融 $CaCl_2$ 中で SiO_2 を Si へ電解還元する方法を提案している[1]。

$$SiO_2\ (s) + 4\ e^-\ (\text{through conductor}) = Si\ (s) + 2\ O^{2-} \quad (1)$$

加えて、最近では連続電解法の構築へ向けて、SiO_2 粉末をセル底部の液体 Zn 陰極で電解還元するプロセスを提案している[2]。このプロセスは、(i)SiO_2 の電解還元により液体 Si–Zn 合金を生成する電解工程、(ii)降温により液体 Si–Zn 合金から Si の一部を析出させて回収する析出工程、(iii)一方向凝固や残留 Zn の揮発除去を行う精製工程、から構成される。本発表では、析出工程において回収が容易な形態の Si を析出させることを目標として、液体 Si–Zn 合金からの Si の析出時の形態制御因子について調べた結果を報告する。

２．実験

るつぼ内へ保持した 1123 K の溶融 $CaCl_2$ へセル上部から Zn 粒を投入し、るつぼ底部で Zn を融解させた。さらに、固体 Si を投入することで液体 Si–Zn 合金を作製し、所定時間静置してから降温を開始した。合金組成と降温速度は Table 1 に示す通りである。室温まで降温した後、るつぼ内上部の $CaCl_2$ を流水により除去してから、金属塊の試料を回収した。

３．結果および考察

いずれの試料からも、試料上部表面に濃灰色の析出物が露出していた。Raman 分光により分析したところ、波数 520 cm^{-1} 付近に強いピークが得られ、析出物が結晶性 Si であることが確認された。Fig. 1 には、4.9at%Si–Zn 合金を 0.25 K min^{-1} で降温した試料(Exp. 3)を切断した断面の写真を示す。上部から中部にかけて、Zn マトリックス中に Si 粒子が析出していることが確認された。析出 Si は柱状構造を有しているものが多いが密な粒子ではなく、内部にある中空部に Zn が取り込まれた状態であった。50 個の析出 Si 粒子について、断面 SEM 画像から長径 d_{long} と短径 d_{short} を測定し、これらから粒径 d_{Si} とアスペクト比 AR_{Si} を評価した結果を Table 1 にまとめた。液体合金中の Si 濃度の増加とともに、Si 粒子の粒径とアスペクト比がともに増加した。また、粒径は、析出を低速で行うことでも増大した。Fig. 1 からわかるように、粒子の長径は概ね金属塊中央の底部方向を向いていることから、析出 Si は金属塊の上部周縁部から降温時の温度勾配の方向に成長していき、アスペクト比が大きくなったものと示唆された。

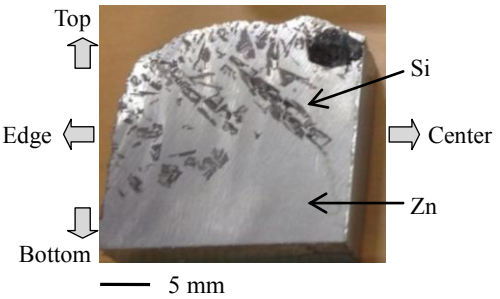


Fig. 1 A cross-sectional photograph of the sample obtained from 4.9at%Si–Zn alloy at the cooling rate of 0.25 K min (Exp. 3).

Table 1 Size of the Si precipitates in the precipitation experiments from liquid Si–Zn alloy in molten $CaCl_2$.

Exp. #	Si conc. in Zn pool, c_{Si} / at%	Cooling rate, dT/dt / K min^{-1}	Size of Si precipitate [a], d_{Si} / μm		Aspect ratio [b], AR_{Si}
			Average	Max	
Exp. 1	1.1	3.2	225	559	1.8
Exp. 2	4.0	3.2	371	935	2.8
Exp. 3	4.9	0.25	629	2054	3.2

a: $d_{Si} = (d_{long} \cdot d_{short})^{1/2}$
b: $AR_{Si} = d_{long} / d_{short}$

[1] T. Nohira, K. Yasuda and Y. Ito, *Nature Materials*, **2**, 397 (2003).
[2] 安田幸司, *溶融塩および高温化学*, **58**, 20 (2015).

1R22

溶融フッ化物中におけるジルコニウムカチオンの局所構造

○松浦治明[1],根津　篤[1],田中昌徳[1],本多裕梨奈[1],武田　遵[1],
Ana Gil Martin[2],Catherine Bessada[2],赤塚　洋[1]（東京工業大[1]，CNRS[2]）

Local structure of zirconium cation in various fluoride melts

Haruaki Matsuura,[1] Atsushi Nezu,[1] Yoshinori Tanaka,[1] Yurina Honda,[1] Jun Takeda,[1]
Ana Gil Martin,[2] Catherine Bessada,[2] and Hiroshi Akatsuka[1] (Tokyo Tech.,[1] CNRS[2])

１．目的

溶融塩炉の核燃料を融かしこむ媒体には、従来開発されてきた人体に対し毒性の強いフッ化ベリリウムの代替として、中性子経済の観点からフッ化ジルコニウムが含まれる塩が検討対象となっている。ジルコニウムはそのおかれた環境によって容易に酸化物を生成するので、ジルコニウムカチオンのフッ化物溶融塩中での各プロセスにおける振る舞いを把握しておかねばならない。近年ジルコニウムカチオンが各種溶融フッ化物中にてどのような局所構造を取るかについて、広域 X 線吸収微細構造法（EXAFS）により系統的に調査を行ってきたので報告する。

２．実験

測定試料はあらかじめ所定の化学量論比で混合し、窒化ホウ素粉末のマトリックスとさらに混合してペレット成型したものを、2 枚の多結晶窒化ホウ素板で挟むことにより準備した。Zr の K 吸収端 17.700 keV 付近の EXAFS スペクトルは透過法により、その準備したセルごと電気炉で種々の温度まで密閉環境で加熱しながら、KEK/PF の BL27B にて取得した。スペクトルの解析では WinXAS 3.02 と FEFF 8.01 を用い、カーブフィッティングにより構造パラメータ導出を行った。

３．結果および考察

図 1 に示すように、溶融フッ化リチウム塩に対するフッ化マグネシウム塩の割合を大きくしていくと、一旦ジルコニウムカチオンとフッ化物イオン間が伸長するが、過剰に加えると短縮している。一方、フッ化カルシウム塩を添加した場合は、マグネシウム塩添加の時のようなイオン間距離が伸びる傾向はなく、ほぼ変わらずむしろ若干短縮傾向にあることが分かった。今一度、トリウムやテルビウムの局所構造におけるこれらの添加傾向 [1] を改めて見直してみたところ、マグネシウム添加によるトリウムカチオン―フッ化物、テルビウムカチオン―フッ化物イオン間距離の伸長の効果は認められ、これはマグネシウムカチオンによって、より大きな原子価のカチオンに配位していたフッ化物が奪われ、イオン間距離を伸長させる効果と、大きな原子価を有するカチオンがフッ化マグネシウムのネットワークに組み込まれることによってイオン間距離を短縮させるという相反する効果の相和によるものと結論付けた。発表では希土類塩が混合された場合どのように局所構造に変化を及ぼしているかについても言及する。

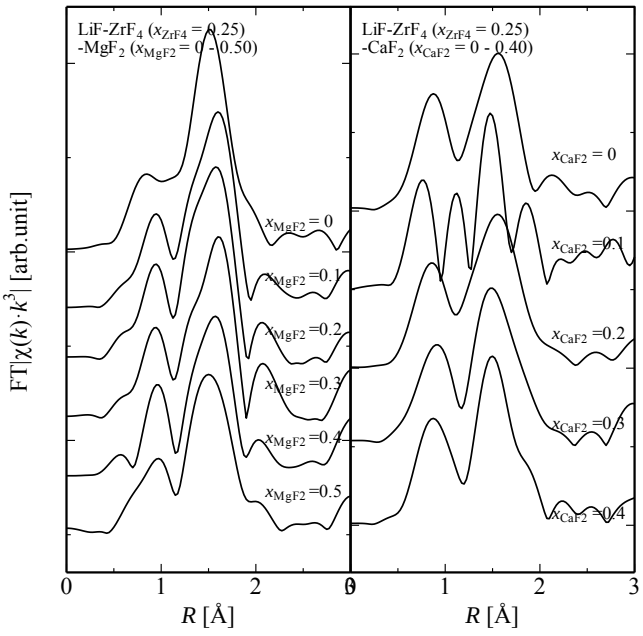


図 1　LiF-MgF_2-ZrF_4 および LiF-CaF_2-ZrF_4 混合塩の 600 °C における Zr 近傍の EXAFS 構造関数

(1) 沼倉正彦博士論文、東京工業大学、2011 年

1R23

二液分離溶融塩 $KNO_3/(Li_{0.435}Na_{0.315}K_{0.25})_2CO_3$ の組成

○小島敏勝、野村勝裕、蔭山博之（産総研）

Compositions of a separated molten salt, $KNO_3/(Li_{0.435}Na_{0.315}K_{0.25})_2CO_3$

Toshikatsu Kojima, Katsuhiro Nomura, and Hiroyuki Kageyama (AIST)

１．目的

水と油のように二液に分離した液体は、産業において分離抽出等に利用されている。また、二液分離した高温の液体としては溶融塩/溶融金属等が知られており、金属精錬に利用され、重要な役割を果たしてきた。これまでイオン性液体である溶融塩について二液分離液体はハロゲン化物、水酸化物、硝酸塩等が知られているが[1]、炭酸塩を含むものは我々の知る限り報告されていない。我々は、ハロゲン系に比べ低温（400−600℃）で取り扱える $KNO_3/(Li_{0.435}Na_{0.315}K_{0.25})_2CO_3$ が二液分離溶融塩であることを見出した。本講演では、各相のキャラクタリゼーションと組成分析、並びに、各相への Cs^+ および Sr^{2+} の分離を検討した結果を報告する。

２．実験

Li_2CO_3、Na_2CO_3、および K_2CO_3 を $(Li_{0.435}Na_{0.315}K_{0.25})_2CO_3$ となるように混合、溶融、固化させた後、KNO_3 と重量比で炭酸塩：硝酸塩＝30g：30g となるように混合した。また、別途 KNO_3: $(Li_{0.435}Na_{0.315}K_{0.25})_2CO_3$: Cs_2CO_3:$SrCO_3$ ＝ 30g:30g:3g:3g となるように混合塩を調製した。500℃の溶融状態において、これらの混合塩の液面付近と容器のアルミナるつぼ底部においてアルミナ管のピペットを用いて溶融塩を採取した。得られた試料について XRD による結晶相の同定、イオンクロマト分析によるカチオンの定量、シュウ酸 0.5M とフェノールフタレインを用いた滴定により炭酸イオンの定量を行った。

３．結果および考察

混合溶融塩 KNO_3-$(Li_{0.435}Na_{0.315}K_{0.25})_2CO_3$ を溶融状態で撹拌すると球状の液滴が内部に見られた（Fig.1a）。また、ガラス容器に入れた際、上下を隔てる界面が見出された（Fig.1b）。分離した液体は冷却し固化した後も境目が明瞭な固体となった（Fig.1c）。上部および下部の液体をそれぞれ採取し、冷却後得られた固体は、上部が KNO_3 に、下部が $(Li_{0.435}Na_{0.315}K_{0.25})_2CO_3$ に類似した XRD プロファイルを示した（Fig.2）。イオンクロマト分析および炭酸イオンの定量結果から、上部融体は $Li_{0.04}Na_{0.09}K_{0.87}(NO_3)_{0.84}(CO_3)_{0.08}$、下部融体は、$(Li_{0.40}Na_{0.28}K_{0.32})_2(NO_3)_{0.18}(CO_3)_{0.91}$ に近い組成であることが分かった。また、Cs^+は、上部硝酸塩リッチ融体：下部炭酸塩リッチ融体にそれぞれ 95：5 のモル比で別れ、一方 Sr^{2+}はほぼ下部炭酸塩リッチ融体中に存在することが分かった。イオン性液体がこのように分離している理由は、炭酸塩融体の構成イオンが強いクーロン力で凝集し、比較的クーロン力の弱い硝酸イオンと主にカリウムイオンからなる硝酸塩融体を締め出したためと考えられる。また、Cs^+および Sr^{2+}はそれぞれのクーロン力に応じて 2 つの融体に振り分けられたと考えられる。

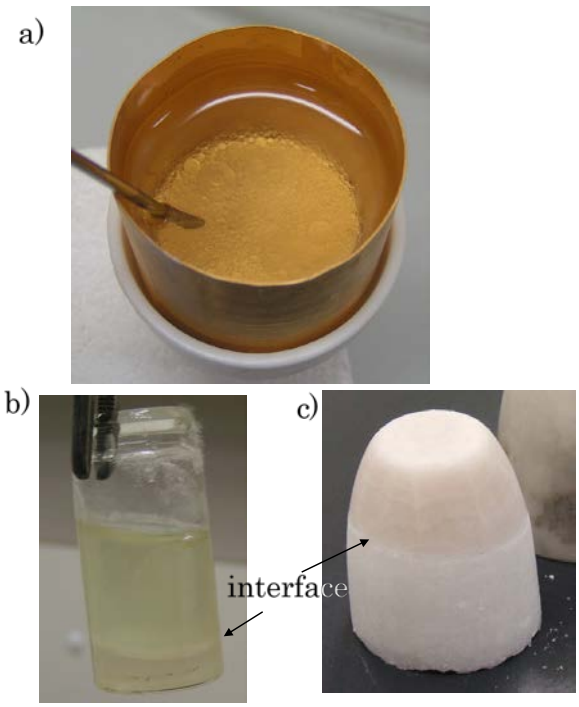


Fig 1. The pictures of the mixture of KNO_3 and $(Li_{0.435}Na_{0.315}K_{0.25})_2CO_3$, a) the melt of the mixture stirred in a gold crucible, b) the melt of the mixture poured into a heated glass bottle, and c) frozen melt.

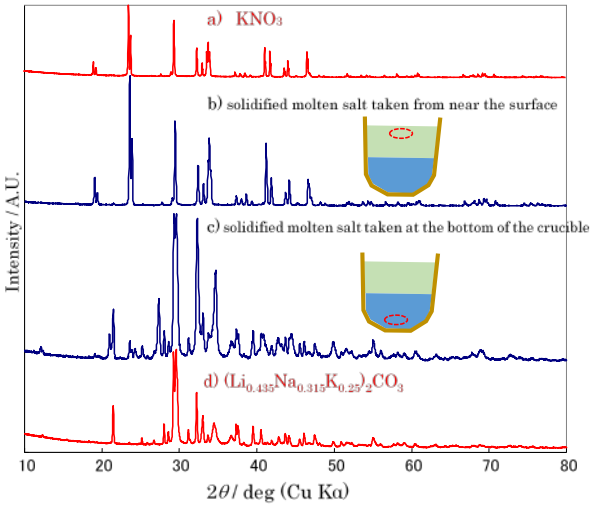


Fig 2. The XRD patterns of a) KNO_3, b) solidified molten salt taken from near the surface, c) solidified molten salt taken at the bottom of the crucible, and d) $(Li_{0.435}Na_{0.315}K_{0.25})_2CO_3$.

(1) G. J. Janz, Molten Salts Handbook, Academic Press, p.97 (1967).

1R24

イオン液体系抽出法による希土類抽出錯体の錯形成状態及び拡散係数評価

○松宮正彦[1]，山田孝大[1]，村上勢菜[1]，綱島克彦[2]（横浜国大院環境[1]，和歌山高専物質[2]）

Evaluation for diffusion coefficients and complexation states of rare earth complexes extracted from ionic liquids

Masahiko Matsumiya,[1] Takahiro Yamada,[1] Sena Murakami,[1] and Katsuhiko Tsunashima[2]
(Yokohama Natl. Univ.,[1] Wakayama Natl. Coll. of Tech.[2])

１．目的

実廃棄物からの Nd 金属の効率回収に向けて、湿式精錬(沈殿分離/溶媒抽出[1])と電解析出の連携プロセスを検討してきた。ここで、従来の有機溶媒と比較した場合、イオン液体系抽出では中性錯体の分配と荷電錯体のイオン交換による二種の抽出機構が発現することから、イオン液体中に金属塩を溶解させた状態とは異なる希土類抽出錯体が形成される。本研究では抽出剤に tri-*n*-butyl phosphate (TBP)及び *N*,*N*,*N*',*N*'-tetraocthyl diglycolamide (TODGA)を適用し、希土類抽出錯体の錯形成状態と拡散挙動を評価することを目的とする。

２．実験

水相は $Nd(TFSA)_3$ を溶解した HTFSA 溶液とし、有機相は溶媒和抽出剤:TBP, TODGA を溶解させたイオン液体$[P_{2225}][TFSA]$とした。両相を同体積(A/O=1.0)で混合後、正抽出試験を実施した結果、以下の抽出平衡式[1]に基づき、希土類抽出錯体として中性錯体及び荷電錯体が形成されることが判明した。

$$[Nd^{3+}]_{aq} + 3[TBP]_{IL} + [P_{2225}][TFSA]_{IL} + 2[TFSA^-]_{aq} \Leftrightarrow [Nd(TBP)_3(TFSA)_3]_{IL} + [P_{2225}^+]_{aq}$$

$$[Nd^{3+}]_{aq} + 2[TODGA]_{IL} + x[P_{2225}^+]_{IL} \Leftrightarrow [Nd(TODGA)_2]^{3+}{}_{IL} + x[P_{2225}^+]_{aq}$$

373K, >24h 真空乾燥後の各種抽出錯体は slope analysis だけでなく、ラマン分光法からも解析した。ラマン分光測定は錯形成状態に応じて適切な Laser 波長:532nm, 785nm, Grating:1800cm^{-1}, 1200mm^{-1} を選定し、積算回数:512 回の条件下で実施した。

また、密度汎関数計算(ADF 計算)では Nd に BP/TZP, その他の原子に BP/DZP の基底関数を適用し、相対論効果を導入して解析した。抽出錯体の最安定化構造に対する部分電荷は Voronoi charge により評価した。

３．結果および考察

各種抽出剤の濃度依存性に対する slope analysis から解析した結果、中性錯体は 1:3, 荷電錯体は 1:2 の結合比であることが判明した。また、中性錯体:$[Nd(TBP)_3(TFSA)_3]$のラマンスペクトルを Fig.1 に示す。[TFSA]は 741cm^{-1} に対称伸縮振動 ν_s(S-N-S)及び面内変角振動 $\delta_s(CF_3)$に基づく鋭利なピークを示し、Nd と溶媒和することで、751cm^{-1} に顕著なピークが発現した。各種ピークの濃度依存性に対して、I_f/c_f vs. c_T/c_M plot から溶媒和数を解析した結果、[TBP]=3,[TFSA]=3 であり、slope analysis に基づく結果と一致した。さらに、密度汎関数計算による最安定化構造を Fig.2 に示す。Nd と配位した酸素の部分電荷は$[P_{2225}]$[TFSA]中と比較して、0.2/e 上昇していた。抽出剤を含まない状態での$[Nd(TFSA)_5]^{2-}$錯体[2]との比較及び拡散挙動については当日報告する。

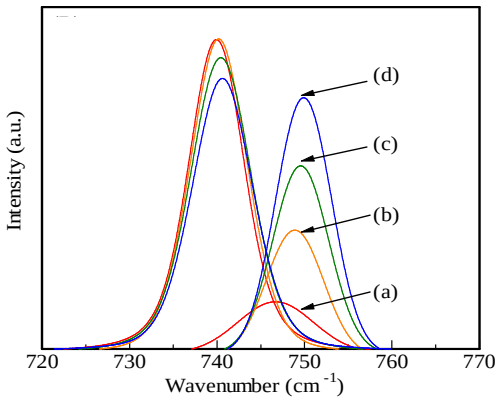


Fig.1 Raman spectra of (a) 0.3, (b) 0.4, (c) 0.5, (d) 0.6 mol dm^{-3} $[Nd(TBP)_3(TFSA)_3]$ after extraction using $[P_{2225}][TFSA]$ with TBP.

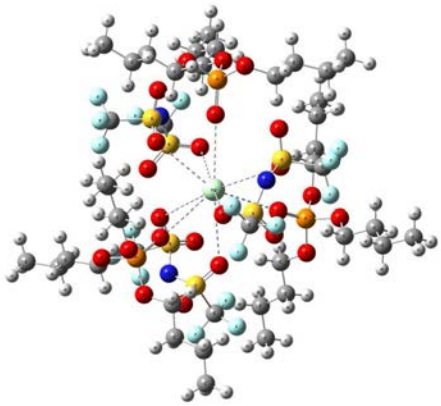


Fig.2 The structure of $[Nd(TBP)_3(TFSA)_3]$ complex extracted by $[P_{2225}][TFSA]$ with TBP.

【謝辞】本研究は平成 26 年度環境省環境研究総合推進費補助金(課題番号:3K123018)により実施された研究成果の一環であり、関係者各位に謝意を表する。

(1) M. Matsumiya, Y. Kikuchi, T. Yamada, and S. Kawakami, *Sep. Purif. Technol.* **130**, 91-101 (2014).
(2) N. Tsuda, M. Matsumiya, K. Tsunashima, and S. Kodama, *ECS Trans.* **50(11)**, 539-548 (2012).

1R25

加温 EQCM 法の適用性評価及びイオン液体系での Nd(III)還元挙動解明

○笹屋なお子[1]，松宮正彦[1]，綱島克彦[2]（横浜国大院環境[1]，和歌山高専物質[2]）

Evaluation for applicability of EQCM method with elevated temperatures and investigation on reduction behavior of Nd(III) in ionic liquids

Naoko Sasaya[1], Masahiko Matsumiya[1], and Katsuhiko Tsunashima[2]
(Yokohama Natl.Univ.[1], Wakayama Natl. Coll. of Tech.[2])

１．目的

我々はイオン液体(IL)の高イオン導電性、耐還元性に着目し、IL 電析法による希土類金属(特に Nd, Dy)回収技術を提唱している。本研究の主目的は、EQCM を用いた IL 中での Nd(III)還元挙動の詳細な追跡である。Nd(III)の IL 電析は過電圧を低下させた加温系のため、本研究では加温系 EQCM 法の適用性も評価した。

２．実験

EQCM 装置には他励式の Seiko EG&G QCA922、W.E.には Pt 蒸着 AT カット水晶振動子(φ=5mm)、C.E.及び Q.R.E.には Pt wire を用いた。電解液は Nd(III) in [P_{2225}][TFSA]とした。348, 363, 378K、Ar flow:20mL min^{-1} の条件の下 0.05M 溶液で CV/EQCM を測定した。定電位電解(CPE)/EQCM は 0.05, 0.10M 溶液を電解液とし、378±1.5K、Ar flow:20mL min^{-1} の条件下で行った。以下の理論式[1-3]に基づき、共振周波数変化 Δf(Δf=Δf_m+$\Delta f_{\eta\rho}$)及び共振抵抗 R から、電極表面の重量変化:Δm 及び電極界面の溶液の粘度･密度:$\eta\rho$ を算出した。

$$\Delta f_m = -\frac{2f_0^{\,2}\Delta m}{A(\mu_q\rho_q)^{1/2}},\quad \Delta f_{\eta\rho} = -f_0^{\,3/2}\left(\frac{\eta\rho}{\pi\mu_q\rho_q}\right)^{1/2},\quad R = \frac{A(2\pi f_0\eta\rho)^{1/2}}{k^2}$$

さらに、M_{app}=(Δm/ΔQ)×F から電極反応を評価した。我々が目的とする Nd(III)/Nd(0)の場合、M_{app}=48.1 である。

加温系への適用性は、粘度・密度の異なる溶液として 0～0.50M の Nd(III) in [P_{2225}][TFSA]を用い、粘度計・密度計により別で測定した粘度･密度(η_L･ρ_Lと表記)と EQCM の $\Delta f_{\eta\rho}$及び R 応答の関係を、上述の理論式と比較することにより評価した。

３．結果及び考察

363K 付近の加温系において、$\Delta f_{\eta\rho}$, R は $\eta_L\rho_L$ に対して良好な比例関係を示し、上述の理論式に従った。また、電気機械結合係数 k は溶液の $\eta_L\rho_L$ に依存せず一定であることが確認された。以上より、IL 系かつ加温系でも他励式 EQCM が適用可能であることが示された。

加温系他励式 EQCM を用いて、Nd(III) in [P_{2225}][TFSA]の CV(**Fig.1**)を測定した。Area A では Nd(III)/Nd(II)、Area B では粘弾性のある薄膜状の副生成物形成が推察された。Area C では顕著なピークとともに M_{app} が 57.0 (at 363 K), 41.3g mol^{-1}(at 378 K)の Δm が観測されたことから、Nd(III)/Nd(0)が示唆された。Area D の挙動は C.E.での IL 分解の影響であると推測される。

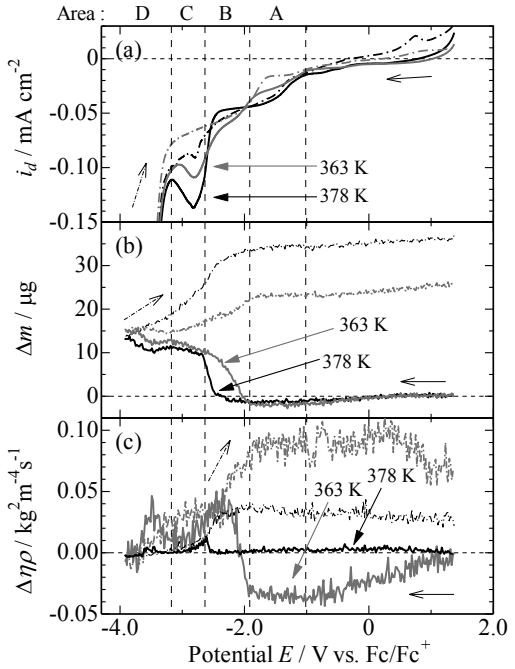


Fig. 1 EQCM results of 0.05 M Nd(III) in [P_{2225}][TFSA] at 363 and 378 K with 2 mV s^{-1}; (a) voltammogram, (b) Δm and (c) $\Delta\eta\rho$.

378K の加温条件下にて-3.1V で CPE/ EQCM を実施した結果、Nd(III)/Nd(0)の電析反応を意味する重量増大(M_{app}~48.1, $\Delta\eta\rho$ 変化なし)が、0.05M では約 0.1C cm^{-2} まで、0.10M では約 0.5C cm^{-2} まで観測された。本結果から、Nd(0)電析に対する電極近傍の濃度依存性が示唆された。また、得られた電析物の EDX 分析により、Nd 元素の析出が確認された。

【謝辞】本研究は平成 26 年度環境省環境研究総合推進費補助金(課題番号:3K123018)により実施された研究成果の一環であり、関係者各位に謝意を表する。

(1) K. Keiji Kanazawa et al., *Anal. Chem.* **57**, 1770 (1985). (2) A. Bund et al., *Electrochim. Acta* **45**, 370 (2000).
(3) H. Muramatsu et al., *Anal. Chem.* **60**, 2142 (1988).

1R26

エーテル酸素原子がイオン液体中での Zn 電析に与える影響

○吉井一記，高松克一，立川直樹，片山　靖（慶大理工）

The effect of ether oxygen atom for electrodeposition of zinc in ionic liquids.
Kazuki Yoshii, Katsuichi Takamatsu, Naoki Tachikawa and Yasushi Katayama (Keio Univ.)

１．目的

bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ($TFSA^-$) をアニオンとする非プロトン性のイオン液体は，疎水性，難燃性，広い電位窓などの特徴を有するため電析浴への応用が検討されている．我々はこれまでに，1-butyl-1-methylpyrrolidinium (BMP^+) TFSA 中における様々な金属種の電気化学反応および電析反応の検討を行い，イオン液体中での金属種の溶存状態が電気化学反応に与える影響について報告している [1]．本研究では，エーテル酸素原子がイオン液体中での金属種の溶存状態に与える影響に着目し，BMPTFSA 中での Zn 電析において，テトラグライム(G4)を添加した際の影響について検討した．また，側鎖にエーテル酸素原子を有するピロリジニウム系イオン液体である 1-methoxymethyl-1-methylpyrrolidinium ($MOMMP^+$) TFSA を用いた検討も行ったので併せて発表する．

２．実験

BMPTFSA および MOMMPTFSA はそれぞれ既報に従って合成した [1,2]．ZnO と HTFSA の反応によって $Zn(TFSA)_2$ を合成した．電解液はこれらのイオン液体に $Zn(TFSA)_2$ および G4 を添加することで調製した．電解液中の Zn^{2+}の溶存状態は全反射減衰(ATR)法フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いた赤外吸収スペクトル測定により評価した．電気化学測定には三電極式のセルを使用し，作用極にはグラッシーカーボン(GC)，対極には Zn，参照極には 100 mM $AgCF_3SO_3$/BMPTFSA に浸漬した Ag 線を用いた．

３．結果および考察

$TFSA^-$をアニオンとするイオン液体中において Zn^{2+}は$[Zn(TFSA)_3]^-$の状態で存在していることが報告されている [3]．$TFSA^-$は Zn^{2+}に対してシス体で溶媒和するため，IR スペクトルのν(SNS)および$\delta(CF_3)$の強度から溶媒和数を見積もることができる．100 mM の $Zn(TFSA)_2$ を溶解した BMPTFSA に G4 を添加すると，シス体に帰属されるピークが減少した．これは Zn^{2+}が G4 と錯形成しているためであると考えられ，エーテル酸素原子を持つ G4 の錯形成能が $TFSA^-$よりも強いことを示唆している．また，MOMMPTFSA 中における $TFSA^-$の Zn^{2+}への溶媒和数を算出すると 3 よりも小さい値になり，この場合も側鎖のエーテル酸素原子と Zn^{2+}の相互作用によって，Zn^{2+}と $TFSA^-$の錯形成が弱められていると考えられる．

Fig. 1 にそれぞれの電解液を用いて測定したサイクリックボルタモグラムを示す．いずれの電解液においても Zn の析出および溶解の電流が観測された．G4 を添加した BMPTFSA および MOMMPTFSA は，BMPTFSA の場合と比べて還元電流の立ち上がりが貴になった．これはエーテル酸素原子と Zn^{2+}との相互作用により核生成の過電圧が減少したためであると考えられる．また，−50 μA cm^{-2} で定電流陰極還元を行った際の定常電位は MOMMPTFSA，BMPTFSA，G4 を添加した BMPTFSA の順に貴な電位を示した．MOMMPTFSA では析出時の電極表面にイオン液体のエーテル酸素原子が存在するために，Zn イオンの脱溶媒和過程が促進され過電圧が小さくなったと考えられる．一方，G4 を添加した BMPTFSA で電位が卑になった原因は，$[Zn(G4)_x]^{2+}$の方が$[Zn(TFSA)_3]^-$よりも熱力学安定性が高いためであると考えられる．

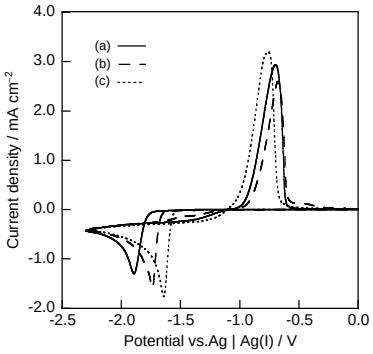


Fig. 1. Cyclic voltammograms of GC electrode in (a) 100 mM $Zn(TFSA)_2$ / BMPTFSA, (b) 100 mM $Zn(TFSA)_2$ + 75 mM G4 / BMPTFSA and (c) 100 mM $Zn(TFSA)_2$ / MOMMPTFSA at 25 ºC. The scan rate was 10 mV s^{-1}.

4．参考文献

(1) Y. Zhu, Y. Katayama and T. Miura, *Electrochim. Acta.* **55**, 9019 (2010).
(2) M. Kanakubo, H. Nanjo, T. Nishida and J. Takano, *Fluid Phase Equilib*., **302**,10 (2011).
(3) K. Fujii, T. Nonaka, Y. Akimoto, Y. Umebayashi and S. Ishiguro, *Anal. Sci*., **24**, 1377 (2008).

1R27

Influence of Current Density and Potential on Electrodeposition of Cadmium and Formation of Cadmium Nano-particles in an Amide-type Ionic Liquid

Shimul Saha, Takuho Taguchi, Naoki Tachikawa, Kazuki Yoshii, and Yasushi Katayama

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa 223-8522, Japan

1. Introduction

Cadmium (Cd) is electrodeposited for a wide variety of application particularly in the marine and automobile field due to its high corrosion resistance. Although electrodeposition of Cd is possible in aqueous solutions, hydrogen evolution is always encountered [1, 2]. Thus, aprotic room-temperature ionic liquids are expected to be used as the alternative electrolytes for electroplating without hydrogen evolution [3]. Moreover the physical and chemical properties of metals, which are highly influenced by the size and crystal structure, can be varied by changing the electrodeposition parameters. In the present study, the influence of current density and potential on electrodeposition of cadmium and formation of cadmium nano-particles were investigated in an amide-type ionic liquid**,** 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (BMPTFSA).

2. Experimental

BMPTFSA was prepared as described in literature [3]. $Cd(TFSA)_2$ was obtained by interacting CdO (Kanto Chemical, 99%) with HTFSA (Morita Kagaku, >99%) in deionized water at room temperature under agitation for 24 h, filtrated to eliminate the unreacted inorganic salts, and then dried under vacuum at 140 °C for 24 h. Electrochemical measurements and electrodeposition were conducted with an air-tight three-electrode cell. A glassy carbon (GC, 3 or 14 mmϕ) disk electrode was used as a working electrode. A platinum wire or Cd sheet was used for counter electrode. A silver wire immersed in BMPTFSA containing 0.1 M $AgCF_3SO_3$ was used as a reference electrode.

3. Results and discussions

The cyclic voltammetry of a glassy carbon (GC) electrode in BMPTFSA containing 0.05 M $Cd(TFSA)_2$ gave cathodic and anodic current peaks around –1.4 and –0.5 V, which were assignable to deposition and dissolution of Cd, respectively. Electrodeposits obtained by galvanostatic and potentiostatic electrolysis were confirmed to be metallic Cd by x-ray diffraction and energy dispersive x-ray analysis. The surface morphology of the electrodeposited Cd were found to be dependent on current density and the applied potential. In case of galvanostatic electrodeposition of Cd, spongy-like deposit was obtained at the lower (–30 μA cm^{-2}) current density whereas flower-like deposit was found at higher (–80 μA cm^{-2}) current density. Both, the nucleation process and the morphology of the electrodeposited Cd were found to be dependent on the applied potential, probably due to the change in the electric double layer structure caused by the accumulation of BMP^+ at the negatively polarized electrode surface. Formation of Cd nano-particles was observed at a reduction potential of –2.6 V and the nano-particles were dispersed and stabilized in the ionic liquid (Fig. 1).

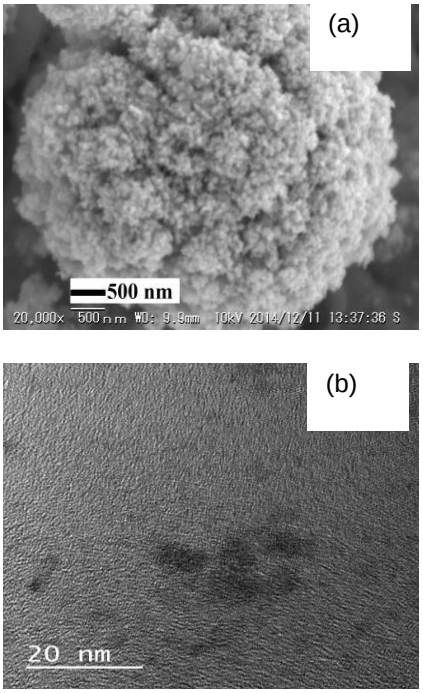


Fig. 1 (a) SEM and (b) TEM images of the Cd deposit and nano-particles, respectively, obtained by potentiostatic cathodic reduction on a GC electrode in 0.05 M $Cd(TFSA)_2$ / BMPTFSA at –2.6 V (Temperature: 30 °C, Electric charge: 3 C).

Acknowledgments

A part of this work was financially supported by Keio Leading-edge Laboratory of Science and Technology (KLL).

References

[1] A. Dolati, A. Afshar, H. Ghasemi, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 23 (2005).
[2] S. Jayakrishnan, *Bull. Electrochem.*, **18**, 19 (2002).
[3] Y. Katayama, R. Fukui, T. Miura, *J. Electrochem.Soc.*, **154**, D534 (2007).

1R28

イオン液体中におけるパラジウムアセチルアセトナト錯体の電極反応とナノ粒子の電解生成

○押野洋輔，立川直樹，吉井一記，片山 靖(慶大理工)

Electrochemical behavior of $Pd(acac)_2$ and preparation of Pd nanoparticles in some ionic liquids

Yosuke Oshino, Naoki Tachikawa, Kazuki Yoshii, and Yasushi Katayama (Keio Univ.)

１．目的

Pd は高い触媒能から工業的に広く利用されている．我々はこれまでに，1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (BMPTFSA)中で $PdBr_4^{2-}$を陰極還元することで Pd ナノ粒子が得られることを報告している[1]．しかし，金属ハロゲン化物を用いると，電解後のイオン液体にハロゲン化物イオンが残留することが問題となる．そこで，本研究ではハロゲン化物以外の Pd 源としてアセチルアセトナト錯体($Pd(acac)_2$)に着目し，その BMPTFSA 中における電極反応について検討した．また，定電位陰極還元により Pd ナノ粒子の析出を試みた．

２．実験

1-メチルピロリジンおよびブチルブロマイドをアセトニトリル中で反応させることで，BMPBr を合成した．イオン交換水中における BMPBr および LiTFSA の複分解反応によって BMPTFSA を得た．得られた BMPTFSA は減圧乾燥した後，カールフィッシャー法より水分含有量が 10 ppm 以下であることを確認した．電気化学測定には，作用極にグラッシーカーボン(GC)，参照極に Ag | Ag(I)，対極に Pt を用いた 3 電極式セルを使用した．電解後の電解液を透過型電子顕微鏡(TEM)観察用のグリッドに滴下し，アセトニトリルで余剰のイオン液体を除去した後 TEM 観察した．

３．結果および考察

Fig. 1 に 5 mM $Pd(acac)_2$ / BMPTFSA 中における GC 電極のサイクリックボルタモグラムを示す．–2.0 および–2.4 V に還元電流ピーク，–0.4 V に酸化電流ピークが観測された．–2.0 V におけるカソードピーク電流密度は走査速度の平方根 $v^{1/2}$ に比例したことから(Fig. 2)，イオン液体中の溶存種の還元に対応すると考えられる． –1.9 V において GC 電極を用いて定電位陰極還元を行ったところ銀白色の金属光沢のある電着物が得られ，X 線光電子分光(XPS)スペクトルからこの電着物は Pd 金属であることが確認された．以上の結果より，–2.0 V における電極反応はイオン液体中の $Pd(acac)_2$ の Pd(0)の析出に対応するといえる．また，電解前後で電解液は黄色から黒褐色に変化した．Fig. 3 に–2.0 V において定電位陰極還元をした後の電解液中に生成したナノ粒子の TEM 像および電子線回折像を示す．電子線回折像から求めた格子面間隔は 0.235 nm であり，これは Pd(111)の面間隔 0.225 nm に近いことから，得られたナノ粒子は Pd(0)であるといえる．また，Pd ナノ粒子の平均粒径は 2.8 nm であった．

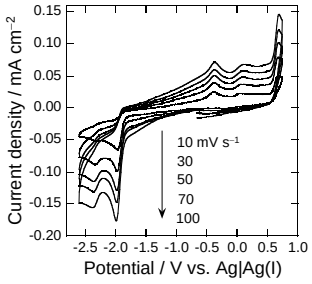


Fig. 1 Cyclic voltammograms of a GC electrode in BMPTFSA containing 5 mM $Pd(acac)_2$.

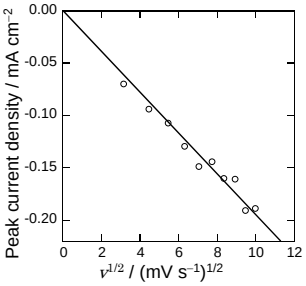


Fig. 2 Relation between the cathodic peak current density and the square root of scan rate for the CVs of a GC electrode in BMPTFSA containing 5 mM $Pd(acac)_2$.

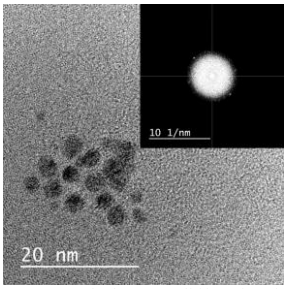


Fig. 3 TEM and electron diffraction images of nanoparticles obtained by potentiostatic electrolysis of a GC electrode at –2.0 V.

参考文献

[1]市橋 直晃，片山 靖，美浦 隆 電気化学会第 76 回大会講演要旨集，3K23(2009).

[2]Y. Bando, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta,* **53**, 87-91(2007).

1R29

イオン液体中における n 型二酸化チタン薄膜電極での鉄化学種の光増感酸化反応

○三上　亮，立川　直樹，吉井　一記，片山　靖（慶大理工）

Photo-assisted oxidation of Fe species with an n-type titanium dioxide thin film electrode in an ionic liquid

Ryo Mikami, Naoki Tachikawa, Kazuki Yoshii, and Yasushi Katayama (Keio Univ.)

１．目的

n 型半導体電極における電解液中のレドックス対の還元体の光増感酸化反応を負極反応，対極における酸化体の還元反応を正極反応とする光電池を再生型光電池という．再生型光電池の起電力は，半導体電極のフラットバンドポテンシャルとレドックス対の平衡電位との差で与えられる．非プロトン性イオン液体は電位窓が広いため，大きな起電力を持つ再生型光電池の構築が可能になる．しかし，イオン液体中における半導体電極の光電気化学反応に関する報告は少ない．本研究では，イオン液体 1-ブチル 1-メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメチルスルフォニル)アミド(BMPTFSA)中における n 型二酸化チタン薄膜電極における鉄化学種の光増感酸化反応について検討した．

２．実験

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて，ITO 基板上に n-TiO_2 薄膜電極（膜厚約 240 nm）を作製した．電解液には 25 mM $[Fe(bpy)_3](TFSA)_3$ (bpy = 2,2'-bipyridine) および$[Fe(bpy)_3](TFSA)_2$を溶解した BMPTFSA を用いた．作用極に Pt または n-TiO_2 薄膜電極，対極に Pt，参照極に 0.1 M $AgCF_3SO_3$ / EMITFSA に浸漬した Ag を用いた三電極式セルを用いて電気化学測定を行った．光源には Hg-Xe ランプを用い，n-TiO_2 薄膜電極の裏面から光を照射した．

３．結果および考察

Fig. 1 に Pt 電極を用いた$[Fe(bpy)_3]^{3+}$と$[Fe(bpy)_3]^{2+}$を含む BMPTFSA 中におけるサイクリックボルタモグラムを示す．既報の通り[1]，0.3 V 付近に，$[Fe(bpy)_3]^{2+}$の酸化および$[Fe(bpy)_3]^{3+}$の還元に対応する電流ピークが観察された．

この電解液中において，n-TiO_2 薄膜電極に光を断続的に照射しながら測定したリニアスイープボルタモグラムを Fig. 2 に示す．光照射時に光アノード電流が観察され，光を照射しないときには電流は観測されなかった．光アノード電流の立ち上がりは–0.5 V 付近であることから，n-TiO_2 薄膜電極のフラットバンドポテンシャルは–0.5 V 付近であると考えられ，この電解液を用いた再生型光電池の開回路起電力は 0.8 V 程度になると考えられる．また，光の強度を変化させると光アノード電流値の大きさが変化する傾向も見られた．光の強度によって変化することから，光増感反応はホール供給律速になっていると考えられる．

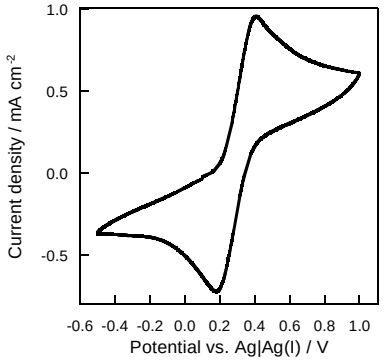


Fig. 1 Cyclic voltammogram of a Pt electrode in BMPTFSA containing 25 mM $[Fe(bpy)_3](TFSA)_3$ and $[Fe(bpy)_3](TFSA)_2$. Scan rate: 100 mV s^{-1}.

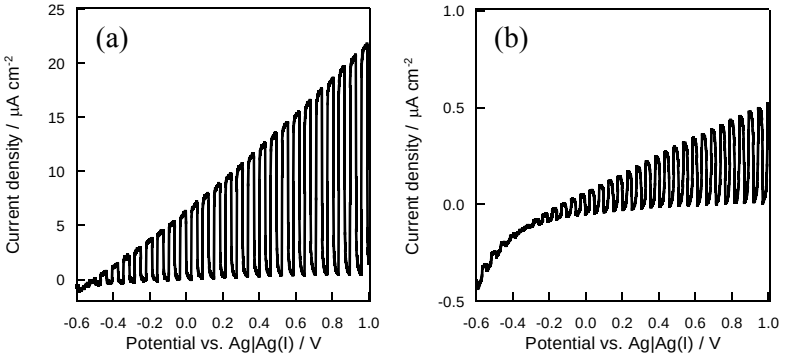


Fig. 2 Linear sweep voltammogram of an n-TiO_2 thin film electrode in BMPTFSA containing 25 mM $[Fe(bpy)_3](TFSA)_3$ and $[Fe(bpy)_3](TFSA)_2$ under intermittent irradiation of UV light. Light intensity: (a) 80 and (b) 1 mW cm^{-2}. Scan rate: 10 mV s^{-1}.

(1) N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, F221 (2007).

1R30

イオン性流体中のフェロセンおよびイオン性フェロセンの電気化学反応特性

○西山勝彦[1,3]，松本大和[1]，上田博幸[1]，吉本惣一郎[2,3]，山田太郎[4]（熊本大院自然科学[1]，熊本大院先導機構[2]，熊本有機薄膜技術高度化支援センター[3]，東大院工[4]）

Electrochemical Reactions of Ferrocene and Ionic Ferrocenes in Ionic Liquids under High Vacuum

Katsuhiko Nishiyama[1,3], Yamato Matsumoto[1], Hiroyuki Ueda[1], Soichiro Yoshimoto[2,3], Taro Yamada[4]

([1]Graduate School of Science and Technology and [2]Priority Organization for Innovation and Excellence, Kumamoto Univ. [3]Kumamoto Institute for Photo-Electro Organics. [4]School of Engineering, The University of Tokyo.)

１．目的

イオン性流体は、熱安定性や化学的安定性等種々の特徴があり[1,2]、特に、蒸気圧が極めて低いことから超高真空下での電気化学溶媒として使用可能である。超高真空下の電気化学反応は、”極めて清浄な環境”という特徴に加えてスパッタあるいは蒸着などのドライプロセスと組み合わせることが可能であるため、長寿命かつ高性能の有機 EL や有機太陽電池などの有機デバイス作製プロセスとしての応用が期待される。本研究では超高真空下、単結晶電極を用いて典型的な有機化合物であるフェロセン(Fc)、およびその誘導体であるカチオン性のフェロセニルメチルトリメチルアンモニウム (FcN$^+$)、アニオン性のフェロセンスルホン酸ナトリウム(FcS$^-$)のレドックス特性を４種類のイオン性流体中において検討した。

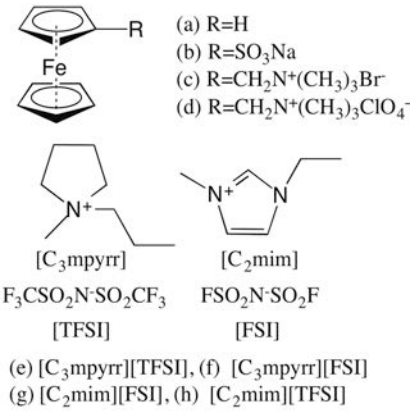


Fig. 1. Chemical structures of (a) Fc, (b) FcS$^-$, (c) FcN$^+$Br, (d) FcN$^+$P, and ionic liquids used (e-h).

２．実験

Fig. 1 に用いたイオン性流体およびフェロセン誘導体の構造を示した。電極の作製法および測定法に関しては、以前の報告[3]と同様である。

３．結果および考察

Fig. 2 に大気中及び高真空下における、 [C$_3$mpyrr][TFSI]中の 2 mM Fc の Au(111)単結晶電極上での CV(掃引速度は 500 mV s^{-1})を示した。大気中と真空中でのピークセパレーションはどちらの場合も約 107 mV であり、CV のシミュレーションにより得られた電子移動速度は 2.8×10^{-3} cm s^{-1} と比較的速いことがわかった。一方、この条件下の真空中におけるピーク電流値は大気中の 58 %であった。濃度の減少を確認するために UV スペクトルを測定したところ、真空排気後の吸光度は大気中の吸光度の 69 %であり、ピーク電流の減少は Fc の濃度減少のみでは説明できないことがわかった。一方、アニオン性の FcS$^-$場合、ピーク電流の減少は 9 %、カチオン性の FcN$^+$Br の場合は 6 %の減少であり、イオン性の Fc 場合、中性の Fc よりピーク電流の減少は抑制されるが、この場合も Fc 誘導体の濃度減少のみでは説明できないことが示され、真空排気によるイオン性流体の粘度の変化を考慮する必要があることがわかった。また、真空排気によるピーク電流の減少は今回用いた全ての Fc 誘導体において、[C$_2$mim][FSI]で最大、[C$_3$mpyrr][TFSI]の場合最小となった。

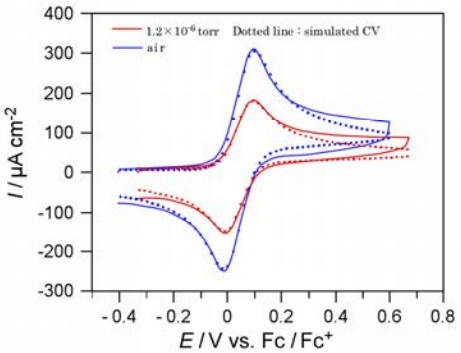


Fig. 2. CV profiles of 2 mM Fc in [C$_3$mpyrr][TFSI] at Au(111) under air (blue line) and 1.2×10^{-6} torr (red line). Scan rate : 500 mV s^{-1}. Dotted line: simulated CV.

(1) P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2238.
(2) H. Ohno, “Electrochemical Aspects of Ionic Liquids”, *John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ,* **2005.**
(3) 西山勝彦他、2014 年電気化学会秋季大会予稿集

1R31

イミダゾリウム系イオン液体中のメタロセンの電気化学挙動

○上田 博幸(D2, 137d9201@st.kumamoto-u.ac.jp)[1]，西山 勝彦[1,2]，吉本 惣一郎[2,3]
（熊本大院自然科学[1]，くまもと有機薄膜技術高度化支援センター[2]，熊本大院先導機構[3]）

Electrochemical Behavior of Metallocenes in Imidazolium-based Ionic Liquids
Hiroyuki Ueda (D2, 137d9201@st.kumamoto-u.ac.jp),[1] Katsuhiko Nishiyama,[1,2] and Soichiro Yoshimoto[2,3]
(Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ.,[1] Kumamoto Institute for Photo-Electro Organics,[2] Priority Organization for Innovation and Excellence, Kumamoto Univ.[3])

１．目的

イオン液体は，低揮発性や難燃性，広い電位窓などの特徴を合わせ持ち，電気化学分野において二次電池やキャパシタなどへの応用研究に利用されている[1]。特にイオン液体は，カチオン・アニオンのみから成るため，純粋なイオン液体中で溶媒かつ電解質の役割を果たす。この特徴は，水・有機溶媒系と大きく異なる点であり，その結果，従来の Stokes-Einstein 式がイオン液体中のメタロセンにおいて成立しない事が報告されている[2]。 本研究では，上述の様なイオン液体の特性解明の一環として，イオン液体がメタロセンの拡散係数・拡散の活性化エネルギー・Stokes 半径に与える影響を系統的に理解するために，メタロセンの電気化学挙動をカチオンのアルキル鎖長が異なる 5 種類のイミダゾリウム系イオン液体中において調査した。

２．実験

作用極として Au(111)電極を用い，20-70 ˚C の温度範囲（誤差は，±1 ˚C）において，サイクリックボルタンメトリー(CV)およびクロノアンペロメトリー(CA)を行った。イオン液体には，cobaltocenium (Cc^+)または ruthenocene (Rc)が 10 mM 溶解した 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide ([$C_n$mim][TFSI], n = 2, 4, 6, 8, 10)を用いた。作用極の電位は，ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+)に対して補正された。CA の結果から，Cottrell 式により，各温度におけるメタロセンの拡散係数を用いた後，Arrhenius プロットにより，拡散の活性化エネルギーを求めた。Stokes 半径の算出には，下記の式[2]を用いた。

$$D = k_B T/(\theta\pi\eta\alpha), \qquad \theta = 6\,(1 + 2\eta/\beta\alpha)/(1 + 3\eta/\beta\alpha) \qquad \text{(Eq. 1)}$$

ここで，D は拡散係数，k_B は Boltzmann 定数，T は絶対温度，η は粘度，α は Stokes 半径，β は摩擦係数($0 \le \beta \le \infty$)，θ は Sutherland 定数($4 \le \theta \le 6$)を示す。

３．結果および考察

Fig. 1 に Cc^+および Rc の[C_2mim][TFSI] (20 ˚C)中の CV の結果を示す。Cc^+は拡散律速の 1 電子酸化還元反応を示したが，Rc の場合は，過去に Compton らが報告している様な不可逆な酸化反応[3]が，今回用いた全てのイオン液体中において観測された。Table 1 に各イオン液体中における Cc^+の拡散の活性化エネルギーおよび Stokes 半径を示す。拡散の活性化エネルギーは，カチオンのアルキル鎖長の増大とともに増加した事から，主にイオン液体の粘度に依存している事が示唆された。一方，Stokes 半径は，摩擦係数が各イオン液体中で同一であると仮定すると，[C_4mim][TFSI]の時に最小となり，その後は，カチオンのアルキル鎖長の増大とともに増加した。この結果から，Cc^+の Stokes 半径は単純に粘度に依存せず，[$C_n$mim]$^+$の影響を受ける事が示された。また，各温度での D vs. $T/(\theta\pi\eta\alpha)$のグラフは原点を通る直線となり，傾きがほぼ Boltzmann 定数に一致したため，イオン液体の種類に依らず，Eq. 1 が成立すると示唆された。

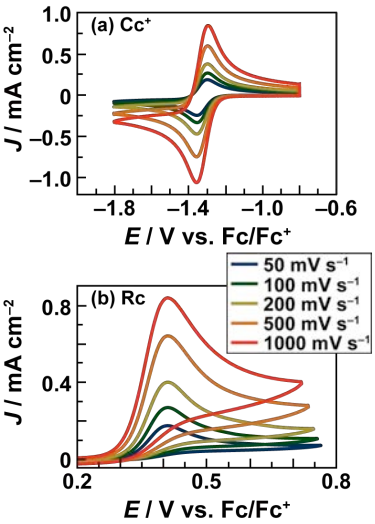


Fig. 1. CV profiles of (a) 10 mM Cc^+ and (b) 10 mM Rc in [C_2mim][TFSI] at 20 ˚C.

Table. 1. Activation energies for the diffusion (E_a) and Stokes radii (α) of Cc^+ in [$C_n$mim][TFSI].

Ionic liquid	E_a [kJ mol^{-1}]	α [Å]	
		θ = 6	θ = 4
[C_2mim][TFSI]	28.2	3.1	4.6
[C_4mim][TFSI]	34.5	1.8	2.7
[C_6mim][TFSI]	32.0	1.9	2.8
[C_8mim][TFSI]	39.1	2.5	3.8
[C_{10}mim][TFSI]	45.7	3.1	4.6

(1) P. Hapiot and C. Lagrost, *Chem. Rev.*, **108**, 2238 (2008).
(2) M.A. Vorotyntsev, V.A. Zinovyeva, and M. Picquet, *Electrochim. Acta*, **55**, 5063 (2010).
(3) E.I. Rogers, N.S. Lawrence, and R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, **657**, 144 (2011).

1R32

ビオロゲン部位を持つレドックス活性イオン液体のボルタンメトリー応答の解析 ーイミダゾリウム連結型を含めた検討

○古江 祐太郎，田原 弘宣，相樂 隆正（長崎大院工）

Voltammetry of viologen-bearing redox-active ionic liquids including imidazolium derivative type

Yutaro Furue, Hironobu Tahara, Takamasa Sagara (Grad. School Engnr., Nagasaki Univ.)

１．目的

固体電極/イオン液体（IL）界面におけるカチオンやアニオンの電位応答挙動、特に、レドックス活性な IL 構成イオン自身が電極と電子授受する過程のボルタモグラムを分子レベルで理解することは電気化学デバイスへの応用のため重要である。我々は二段階で一電子還元するレドックス活性を有するビオロゲン（V）型 IL を新たに多数合成し、固体電極/VIL 界面挙動の検討を進めている[1-3]。図 1 に示した三つのタイプ、すなわち、(a) 既存 IL への V 希釈タイプの混合塩、(b) V のみをカチオンとする IL 及び(c) 既存 IL カチオンと V を連結させたものを比較検討し、特徴的な CV 波形を与える因子の解明を本研究の目的とした。

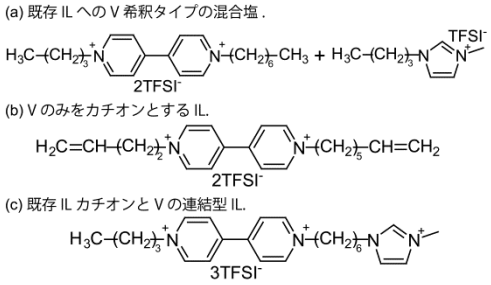


図 1. 用いたビオロゲン型イオン液体の構造: (a)~(c)は本文参照.

２．実験

用いた IL は、$C_4V^{2+}C_7$･2TFSI$^-$と[BMIM][TFSI]の混合塩（モル比 1:1）（図 1-a）、$oC_4V^{2+}oC_7$･2TFSI$^-$(図 1-b)、$C_4V^{2+}C_6$-IMC$_1$･3TFSI$^-$(図 1-c)である。鏡面研磨した多結晶金電極表面（0.0201 cm^2）を室温で溶融している IL の液体相で覆い、0.1 M K･TFSI 水溶液に浸漬して「poly-Au 電極/VIL/0.1 M K･TFSI 水溶液」を測定対象系として構成した。温度制御下で、種々の電気化学測定を行った。参照極には水相中の Ag/AgCl/sat'd KCl を用いた。

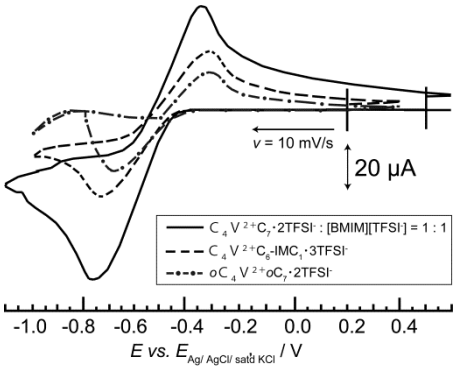


図 2. Poly-Au 電極/VIL/0.1 M K･TFSI 水溶液での CV 曲線.

３．結果および考察

図2に、多結晶金電極/VIL/0.1 M K･TFSI水溶液中でのCVを示す。いずれのILとも、VIL相の厚みや水相中電解質濃度を変えても波形が大きく変わらなかったことと、ピーク電位間隔ΔE_pが掃引速度vに依存したことから、大きなオーミック降下だけでなく、Au/VIL界面過程の律速への関与を示している。$C_4V^{2+}C_7$･2TFSI$^-$と[BMIM][TFSI]の混合塩のCVにおいて、電流値は他の二種のILよりも大きかった。これは混合塩の粘度が他のILよりも小さいことに由来するものと考えた。三つのILのうち、$oC_4V^{2+}oC_7$･2TFSI$^-$では、E < −0.7 Vで急激に電流値が低下した。交流ボルタンメトリーで評価したnegative側掃引時の擬似抵抗Rも同じ電位から急上昇した。これは電極表面近傍の$V^{\bullet+}$濃度が閾値（溶解度限界）を超え、電極/VIL界面近傍に高抵抗な$V^{\bullet+}$のダイマーの固相が出現したためであると推定した。一方、混合塩と$C_4V^{2+}C_6$-IMC$_1$･3TFSI$^-$では、v < 20 mV･s^{-1}のCV波形は、拡散の律速への関与を示した。Stokes-Einstein式から見積もった拡散係数Dは$oC_4V^{2+}oC_7$･2TFSI$^-$で7.49×10^{-14} cm^2/s、$C_4V^{2+}C_6$-IMC$_1$･3TFSI$^-$で2.73×10^{-14} cm^2/sと非常に小さい。$C_4V^{2+}C_6$-IMC$_1$･3TFSI$^-$においては、Dから算出される電気量を大きく超える反応量が観測された。IL中の電子移動が$V^{\bullet+}$の物理拡散[3]より速いことを物語っている。

参考文献

[1] 古江祐太郎, 田原弘宣, 相樂隆正、第 65 回コロイドおよび界面化学討論会 要旨集、3B03 (2014). [2] 古江祐太郎, 田原弘宣, 相樂隆正、第 60 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会 要旨集、1P12 (2014). [3] N. Bodappa, P. Broekmann, Y. Fu, J. Furrer, Y. Furue, T. Sagara, H. Siegenthaler, H. Tahara, S. Vesztergom, K. Zick, T. Wandlowski, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 1067-1077.

R　会　場

第　2　日

2R01-2R12

2R01

金属イオンを含むイオン液体への電子線照射による金属微小構造体の作製

○入江晴康[1]，南本大穂[1]，上松太郎[1]，津田哲哉[1]，今西哲士[2]，関 修平[1]，桑畑 進[1]
（阪大院工[1]，阪大院基礎工[2]）

Electron beam irradiation onto ionic liquids containing metal ions to fabricate metal micro/nano structures

H. Irie, H. Minamimoto, T. Uematsu, T. Tsuda, A. Imanishi, S. Seki, and S. Kuwabata (Osaka University)

１．目的

室温イオン液体(RTIL)はきわめて揮発しにくく、高真空を必要とする装置にも導入することが可能である。これまでに我々は、重合性イオン液体を量子ビーム描画装置に導入し、量子ビーム照射によって発生するラジカルや溶媒和電子などの活性種が引き起こす化学反応を利用することで、微小な立体構造をもつ高分子構造体の作製に成功している[1,2]。本研究は、シリコン基板上に金属イオン含有イオン液体を塗布し、それへ量子ビームの一種である電子線をパターン照射することによって、任意の構造をもつ金属微小構造体の作製を試みた。

２．実験

ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド銀 (Ag[Tf_2N]) が飽和したトリメチルプロピルアンモニウムビス（トリフルオロメチルスルフォニル）アミド ([$N_{1,1,1,3}$][Tf_2N]) をエタノールで 5 倍に希釈し、アミノプロピルトリエトキシシランで修飾したシリコン基板（1 cm × 1 cm、n 型）上にスピンコートした。基板上のイオン液体に対して電子線をパターン照射した後、反応媒体であるイオン液体をアセトンで除去した。作製した構造体の評価は、SEM、EDX、AFM を用いて行った。

３．結果および考察

Figure 1 は、さまざまな線幅の直線パターンを、電子線の走査方向に対して平行に照射して生成した銀構造体の SEM 画像である。照射線幅が 100 nm 以下の場合、構造の両端に欠損が見られたのに対し、200 nm を超える場合、内側が空くとともに、周囲に拡がる様子が観察された (Fig. 1a)。このような構造の乱れは、活性種の拡散による逸失や銀イオンの供給不足が複合的に絡み合って発生すると推測される。そこで、銀イオンの供給を十分に行うために、照射パターンを 90 度回転させ、走査方向に対して垂直な直線を描くことで、乱れの少ない良好な線状構造体を得ることに成功した (Fig. 2a)。析出物の EDX スペクトルを Fig. 2(b)に示す。構造体の炭素含有量は 20 at%以下であり、気相の有機金属化合物を利用した他法[3]に比べて高い純度の金属構造体を作製できることが分かった。媒体として使用した脂肪族系イオン液体の[$N_{1,1,1,3}$][Tf_2N]が放射線に対して比較的安定である[4]ことに加え、たとえ析出の際に炭素成分が生じたとしてもイオン液体に溶解し、洗い流された可能性がある。以上のように析出形態を考察することによって、高純度の銀パターンを作製することに成功した。

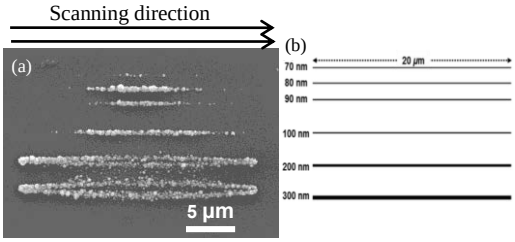


Fig. 1(a) SEM image of silver structures prepared by scanning direction parallel to the structures under the dose condition of 20 mC/cm^2 and (b) the irradiation design.

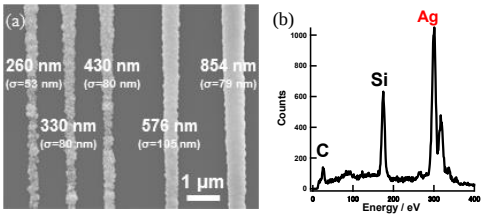


Fig. 2(a) SEM image of silver structures prepared by scanning direction perpendicular to the structures under the dose condition of 20 mC/cm^2 and (b) EDX spectrum of the silver structures.

1) S. Kuwabata, H. Minamimoto, K. Ionue, A. Imanishi, K. Hosoya, H. Uyama, T. Torimoto, T. Tsuda, and S. Seki, *Sci. Rep.*, **4**, 3722 (2014).
2) H. Minamimoto, H. Irie, T. Uematsu, T. Tsuda, A. Imanishi, S. Seki, and S. Kuwabata, *Langmuir* (ASAP) (2014).
3) A. Botman, J. J. L. Mulders, C. W. Hagen, *Nanotechnology,* **20**, 372001 (2009).
4) J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 3225 (2010).

2R02

イオン液体－金属スパッタリング法による金属粒子単層膜の作製とそのナノ構造制御

○杉岡大輔[1]，亀山達矢[1]，桑畑進[2]，鳥本司[1]（名大院工[1]，阪大院工[2]）

Facile Preparation and Structural Control of Metal Nanoparticle Monolayer by Using Ionic Liquid-Metal Sputtering Technique

Daisuke Sugioka,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Susumu Kuwabata,[2] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

燃料電池の実用化に向けて、Pt の使用量を低減させてより安価な電極触媒の開発が活発に行われている。Pt の使用量低減には、Pt の比表面積を大きくして Pt 使用量あたりの活性を向上させる必要がある。このためには、Pt 系電極触媒のナノ構造を精度よく制御する手法の開発が必須である。これまでに、当研究グループでは蒸気圧が極めて低いイオン液体に貴金属をスパッタ蒸着することにより貴金属ナノ粒子を合成することに成功している[(1),(2)]。本研究では、カチオン構造内に水酸基を持つイオン液体に対して、Au をスパッタ蒸着することで、イオン液体表面に Au ナノ粒子膜を作製しそのナノ構造の制御を試みた。つづいて、この膜に対して、さらに Pt をスパッタ蒸着することで Au ナノ粒子膜表面を Pt で修飾し、Pt 表面積の高い電極触媒の開発を目指した。

２．実験

イオン液体 1-(2-ヒドロキシエチル)-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロボレートをスライドガラス上に均一に塗布し、スパッタ電流 10 mA、Ar ガス 20 Pa の条件でイオン液体に Au を 150 秒間スパッタ蒸着した。これにより、イオン液体表面に Au ナノ粒子単層膜を作製した。この Au ナノ粒子単層膜に、スパッタ電流 10 mA、Ar ガス 20 Pa の条件で Pt を 5 分、20 分、40 分間スパッタ蒸着することで Au ナノ粒子膜表面に Pt 担持を行った。作製した Au-Pt 複合ナノ粒子膜を HOPG 基板電極に担持し、0.5 mol/dm^{-3} 硫酸水溶液中でサイクリックボルタンメトリー測定を行うことで、Au-Pt 粒子表面の金属組成割合を評価した。

３．結果および考察

Au スパッタ蒸着によりイオン液体は無色から赤紫色に呈色した。この呈色はイオン液体表面でのみ起こっており、イオン液体表面に Au 薄膜が形成された(Fig.1a)。TEM 観察から、Au 薄膜は平均粒径 3.9 ±0.8 nm の球状 Au 粒子が密に集合した構造をしており、粒子どうしの重なりのない単粒子膜を形成していた(Fig.1b)。

この Au ナノ粒子単層膜に Pt をスパッタ蒸着すると、膜を構成するナノ粒子の粒径は Pt 蒸着時間とともに増加し、Pt スパッタ蒸着時間 40 分で 4.7±0.8 nm まで増加した。このことは、Au 粒子と Pt が複合化したことを示唆しており、Pt スパッタ蒸着により Au ナノ粒子単層膜に Pt を担持することができたと考えられる。

各時間 Pt をスパッタ蒸着した Au-Pt ナノ粒子膜を HOPG 電極に担持し、硫酸水溶液中でサイクリックボルタンメトリー測定を行った(Fig.2)。すべての Au-Pt ナノ粒子膜において、1.1 V vs. RHE 付近に Au の酸化被膜還元に由来するピーク電流が、0.02 V vs. RHE と 0.5 V vs. RHE 付近に Pt の水素脱離と酸化被膜還元に由来するピーク電流が観察された。このとき、Pt スパッタ蒸着時間が長くなるにつれて Au の酸化被膜還元のピーク電流値は減少していき、逆に Pt の水素脱離と酸化被膜還元のピーク電流値は増加した。このことは、Pt スパッタ蒸着により Au ナノ粒子表面が Pt で被覆され、粒子表面の Pt 割合が大きくなったことを示している。以上のことから、Pt スパッタ蒸着により Au ナノ粒子膜表面に Pt を複合化させ、その蒸着時間により触媒粒子表面の Pt 割合を制御することができた。

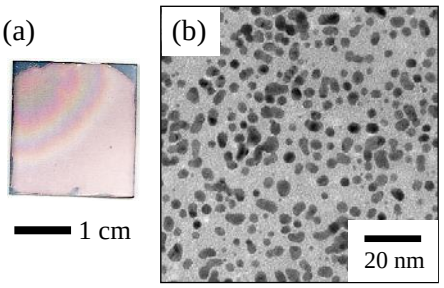


Fig.1 (a) Top view photograph of Au film and (b) TEM image of Au nanoparticle monolayer.

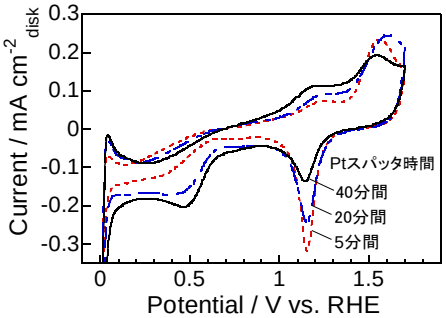


Fig.2 Cyclic voltammogram of Au-Pt nanoparticle monolayer prepared each Pt sputter-deposition time.

参考文献

(1) T. Torimoto, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 243117 (2006).
(2) K. Okazaki, et al., *Chem. Commun.*, **6**, 691-693 (2008).

2R03

逐次金属スパッタリングにより作製した Au-Ir ナノ粒子の電極触媒活性

○板谷和哉[1]，亀山達矢[1]，桑畑 進[2]，鳥本 司[1]（名大[1]，阪大[2]）

Preparation of Au-Ir Nanoparticles by Sequential Metal Sputter Deposition and Their Electrocatalytic Activities

Kazuya Itadani,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Susumu Kuwabata,[2] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

合金ナノ粒子は、その大きな比表面積に加え、金属の組成や混合状態によって変化する特異な物理化学特性を示す。このことから、近年では機能性材料として、触媒・光学材料などの様々な分野に応用が期待されている。我々の研究グループでは、これまでに蒸気圧が極めて低いイオン液体に対して、同時に二種類以上の金属をスパッタすることで（イオン液体／金属スパッタリング法）、副生成物を生じることなく合金ナノ粒子を作製することに成功した[1]。また、この手法で作製した Au-Pd 合金ナノ粒子が、電極触媒としてエタノール酸化反応に対して高い活性を示すことを報告している[2]。本研究では、イオン液体／金属スパッタリング法において、2 種類の異なる金属を逐次スパッタすることにより Au-Ir 合金ナノ粒子の作製を試み、得られた粒子の酸素還元反応（ORR）に対する電極触媒活性を評価した。

２．実験

イオン液体として 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（EMI-BF4）（0.60 cm^3）を用いた。Ar 雰囲気下、Au はスパッタ電流 10 mA、圧力 2 Pa、Ir は 20 mA、3 Pa の条件で、このイオン液体に Au、Ir の順で逐次的にそれぞれ 5 分間スパッタリングして金属ナノ粒子を作製した。得られたナノ粒子分散イオン液体にケッチェンブラック（KB）を加えて加熱することで、KB に担持された Au-Ir 合金ナノ粒子を得た（Au-Ir/KB）。Au-Ir/KB を回転ディスク電極上に固定化し、酸素飽和させた 0.5 mol dm^{-3} KOH 中で、対流ボルタンメトリーにより、ORR に対する電極触媒活性を評価した。

３．結果および考察

Au および Ir ターゲットを逐次的にスパッタしたイオン液体を KB と混合し、150 度で 30 分間加熱すると、平均粒径 3.2 nm の球状粒子が KB 上へ高密度に担持されている様子が観察された（TEM 像：図 1）。単一金属のみをスパッタリングにした場合には、KB に担持される Au ナノ粒子あるいは Ir ナノ粒子の平均粒径は、それぞれ 5.1 nm および 0.9 nm となることから、Au-Ir 逐次スパッタリングにより得た粒子は複合粒子であり、Au あるいは Ir ナノ粒子の純粒子の単なる混合物ではないことがわかった。Au-Ir 複合粒子の XRD パターンは fcc 構造の Au のピークからわずかに fcc 構造の Ir 側へシフトした位置に現れた。また XPS スペクトルにおいて、Au-Ir 複合粒子の $4f_{7/2}$ シグナルは、純 Au のものと比較して、低エネルギー側へシフトした。これらの結果は、KB 上に担持された複合粒子が、Au-Ir 合金であることを示唆する。

図 2 に Au-Ir/KB の酸素飽和 KOH 電解質水溶液中で行った、対流ボルタモグラムを示す。Au-Ir/KB の酸素還元電流は 0.89 V vs. RHE よりも負電位で観測された。この電位は純 Au（0.84 V vs. RHE）や Ir（0.74 V vs. RHE）よりも正側にあり、合金化することで酸素還元反応の過電圧が減少したことが示唆された。また、反応電子数を見積もったところ、純 Au では 2 電子反応に近い値が得られたのに対し、Au-Ir の反応電子数は 3.54 と 4 電子反応に近い値であった。以上のことから、本手法で作製した Au-Ir 複合ナノ粒子は、純 Au や Ir に比べて合金化により酸素還元活性が大幅に向上したことがわかった。

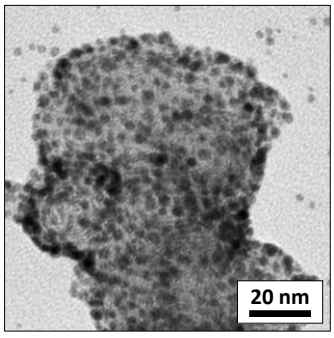


図 1 ケッチェンブラック上に担持した Au-Ir ナノ粒子の TEM 像

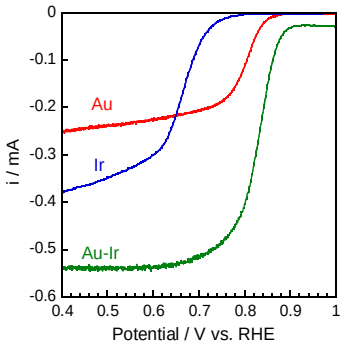


図 2 イオン液体/スパッタリング法により作製した金属ナノ粒子（Au、Ir、Au-Ir）を担持した KB 粉末の酸素飽和 KOH 水溶液中での対流ボルタモグラム。

参考文献：(1) T. Torimoto, *et al.*, *Chem. Commun.*, 2008, 691., (2) Torimoto, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 7286.

2R04

カソード電位印加下におけるイオン液体拡散層内での Ag^+イオンの拡散機構と Li^+イオン添加効果

○楠本将平[1]，廣垣匡紀[1]，津田哲哉[2]，桑畑進[2]，福井賢一[1]，今西哲士[1]（阪大院基礎工[1]，阪大院工[2]）

Diffusion Mechanism of Ag^+ ion in Ionic Liquid under Cathodic Potential and the Effect of Li^+ ion Addition

Shohei Kusumoto , Masaki Hirogaki, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata,
Ken-ichi Fukui, and Akihito Imanishi (Osaka Univ.)

１．目的

近年、イオン液体はその特異な性質から様々な機能性デバイスの新たな電解質として注目を集めている。しかし、電極近傍の微視的な知見はまだ不十分であり、デバイスの更なる性能向上を目指すにはこれが不可欠である。電極上に形成される電気二重層に加え、その外側に形成される拡散層は電極反応を大きく左右するが、未解明な点も多い。我々は、電気化学 X 線光電子分光装置(EC-XPS)を開発して電極近傍に形成された拡散層を直接観察し、溶質金属の拡散過程の解明を行ってきた [1)]。その結果、電極近傍においては、イオン液体の粘度に依存しない（Einstein-Stokes 式にのらない）特徴的な拡散メカニズムが働き、Ag^+イオン濃度が低くなる領域では、拡散速度が極端に速くなることが分かった。この結果とシミュレーションをもとに、ホール理論をベースにした新しい拡散メカニズムを提案した。今回は、異なる金属イオンが共存するときに、拡散過程がどのような影響を受けるか調べるために、Ag^+/BMI-TFSA 系の溶液にリチウムイオンを添加した場合の拡散挙動について調べた。

２．実験

イオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifuoromethylsulfonyl)amide(BMI-TFSA)に Ag-TFSA と Li-TFSA を加え Ag^+/Li^+/BMIT-TFSA 溶液を調製し、電解液とした。Pt 板、Pt メッシュ、銀線をそれぞれ作用電極、対極、擬参照電極として用いた。拡散律速になるようなアノード電位印加時における Ag^+イオンの拡散挙動をクロノアンペロメトリーおよび EX-XPS を用いて調べ、その理論的解釈を試みた。

３．結果および考察

Fig.1 に 1.5 ～ 45.6 ｍM Ag^+/BMI-TFSA および、これに 101 mM の Li-TFSA を加えた電解液中における Ag^+イオンの拡散係数の濃度依存性を示す。Ag^+/BMI-TFSA 中では、低濃度領域で Ag^+イオンの拡散係数が急激に立ち上がるのに対し、Li^+イオンを添加することにより、拡散係数の増加が抑制され、立ち上がり濃度も低濃度側にシフトしている。我々が提案しているイオン液体中での拡散モデルでは、イオン液体中に形成される空隙(ホール)を介して銀イオンが通常よりも早い Hopping-like な拡散をする。Fig.1 の結果は、Li^+イオンがホールを占有することにより、ホッピング拡散を抑制したことによると思われる(Fig.2)。当日は、逆に Ag^+イオンの濃度が高い領域での結果も合わせ、Li^+イオン共存下における拡散挙動について詳しく検討する。

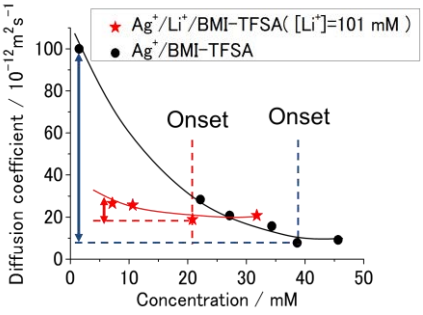


Fig.1 Ag^+の拡散係数の濃度依存性

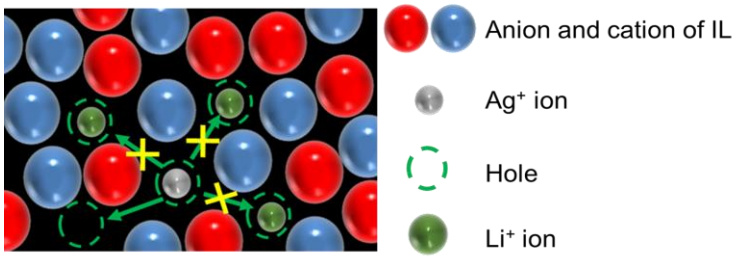


Fig.2 Li^+イオンが共存するイオン液体中での Ag^+イオンのホッピング拡散抑制のモデル

(1) K.Fukui, Y. Yokota, A. Imanishi, *Chem. Rec*. **14**, 964-973 (2014).

2R05

イオン液体中の電極反応に見られる酸化体と還元体の拡散係数比：電気化学表面プラズモン共鳴法と微小電極サイクリックボルタンメトリーによる評価

○池田陽一、西　直哉、天野健一、作花哲夫（京大院工）

Diffusion coefficient ratio of oxidant and reductant observed at electrode reaction in ionic liquid : evaluation by electrochemical surface plasmon resonance and microelectrode cyclic voltammetry.

Yoichi Ikeda, Naoya Nishi, Ken-ichi Amano, and Tetsuo Sakka (Kyoto Univ.)

１．目的

外圏型電子移動反応の酸化体および還元体はサイズが等しいにもかかわらずそれらの拡散係数比はイオン液体(IL)中で 1 とならず[1]、流体力学では説明できない。この要因として溶質と IL 構成イオンのサイズが同程度で無構造溶媒の近似が崩れていることや、それらの間に働く近接的なクーロン静電相互作用が非常に強いことが考えられる。我々はこれまでに電気化学表面プラズモン共鳴(ESPR)測定を用いて、IL｜電極界面における電気二重層構造のダイナミクス[2]および酸化還元反応[3]を調べてきた。ESPR 測定における ferrocene(Fc)および Fc 誘導体の酸化還元挙動から拡散係数比が 1 からずれることが示唆された[3]。本研究では、この現象をさらに検証するために、微小電極サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行うことで酸化体および還元体の拡散係数を測定し、拡散係数比を求めた。ESPR 測定および微小電極 CV 測定の結果から、IL の構成イオンおよび酸化還元種の帯電状態が拡散係数比に影響を及ぼすことが示唆された。

２．実験

IL の構成カチオンには 1-butyl-3-methylimidazolium(C_4mim^+)および trioctylmethylammonium($TOMA^+$)、構成アニオンには bis(trifluoromethanesulfonyl)amide($C_1C_1N^-$)を用いた。IL に 2.5×10^{-2} mol kg^{-1} の濃度で Fc もしくは +1 価の荷電官能基を持つ(ferrocenylmethyl)trimethylammonium($FTMA^+$)の $C_1C_1N^-$塩を溶解させた。ESPR 測定には、作用電極に金薄膜(膜厚 50 nm、表面積 0.070 cm^2)を蒸着した SF15 ガラス基板、対極に白金線、疑似参照電極に Ag/AgCl 線を用いた三電極式セルを使用した。電位を掃引しながら CV と同時に波長 670 nm における共鳴角の変化(SPR 曲線)を記録した。微小電極 CV 測定には、作用電極に Pt 微小電極(φ 10 μm)、参照電極として Ag/AgCl 線を用いた二電極式セルを使用した。

３．結果および考察

SPR 曲線は Fc^+/Fc および $FTMA^{2+}/FTMA^+$の中点電位付近で共鳴角が変化するシグモイド型であった。この共鳴角の変化量を Table 1 に示す。Fc^+/Fc では、$C_4mimC_1C_1N$ よりも $TOMAC_1C_1N$ の方が 2 倍大きかった。共鳴角の変化量と酸化還元種の電極表面濃度を関連づける理論式を導出しこの傾向を考えると、酸化体の拡散係数に対する還元体の拡散係数の比(D_{Red}/D_{Ox})は、$C_4mimC_1C_1N$ よりも $TOMAC_1C_1N$ の方が大きいことが予測された。一方、$FTMA^{2+}/FTMA^+$の場合で共鳴角の変化量を比較すると 2 つの IL でほぼ同じであり、D_{Red}/D_{Ox} もほぼ同じであることが予測された。そこで、微小電極 CV とそのデジタルシミュレーション(DS)により、D_{Ox} および D_{Red} を独立に決定し、D_{Red}/D_{Ox} を求めた。得られた拡散係数を Table 1 に示す。Fc^+/Fc の場合では $TOMAC_1C_1N$ の方が D_{Red}/D_{Ox} が大きく、$FTMA^{2+}/FTMA^+$の場合では D_{Red}/D_{Ox} はほぼ同じであり、共鳴角の変化量から予測される傾向と一致した。IL 構成イオンが大きく($TOMA^+ > C_4mim^+$)、酸化還元種が中性種/帯電種の場合に、D_{Red}/D_{Ox} がより 1 からずれる傾向がある。また、$TOMAC_1C_1N$ は Fc^+/Fc および $FTMA^{2+}/FTMA^+$の両方で拡散係数が掃引速度に依存する非ニュートン流体の特性を持っており、さらにその依存性は中性種と帯電種で異なった。

Table 1. 共鳴角の変化量とD_{Red}/D_{Ox} (掃引速度 : 50 mV s^{-1}).

IL	酸化還元種	共鳴角の変化量 (mdeg.)	D_{Red}/D_{Ox}
$C_4mimC_1C_1N$	Fc^+/Fc	27	1.3
	$FTMA^{2+}/FTMA^+$	35	1.4
$TOMAC_1C_1N$	Fc^+/Fc	54	7.5
	$FTMA^{2+}/FTMA^+$	31	1.1

(1) E. I. Rogers, D. S. Silvester, D. L. Poole, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C* **112**, 2729 (2008).
(2) N. Nishi, Y. Hirano, T. Motokawa, T. Kakiuchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 11615 (2013).
(3) 池田陽一, 西　直哉, 天野健一, 作花哲夫; 第 60 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, p229 (2014).

2R06

疎水性イオン液体と水との液液界面を反応場とした金ナノ構造の析出：イオン液体構成アニオンの影響

○柿並達也，西 直哉，天野健一, 作花哲夫（京大院工）

Reductive deposition of gold nanostructures at the interface between hydrophobic ionic liquid and water: effect of anions of the ionic liquids

Tatsuya Kakinami, Naoya Nishi, Ken-ichi Amano, and Tetsuo Sakka (Kyoto Univ.)

１．目的

金属ナノ構造はバルクと異なる光学的性質や触媒活性を示すことから注目され、様々なサイズ・形状を持つ金属ナノ構造の合成例が報告されている。我々は塩化金と還元剤 tri-*p*-tolylamine(TPTA)を用いて疎水性の高いイオン液体（IL）である triocthylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl) amide([$TOMA^+$][$C_4C_4N^-$])と水(W)との間の液液界面において自発的に金のナノファイバーが析出することを見出している[1]。このように異方性の非常に高い金ナノファイバーの液液界面における形成メカニズムはほとんどわかっていないが、金属ナノロッド合成時における界面活性イオンの面選択的な吸着挙動から類推して、このイオン液体を構成する界面活性イオンである $TOMA^+$および $C_4C_4N^-$の金表面への吸着が一要因と考えた。イオン液体構成カチオンを界面活性能のないものに変えても金ナノファイバーは形成されることがわかった[2]。今回はアニオンの界面活性能を変化させることによる金ナノ構造の構造変化について調査を行った。金ナノファイバー形成のプロセスを電気化学測定に基づいて検討し、IL｜W 界面に析出した金を SEM で観察した。

２．実験

本研究では triocthylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide【$TOMAC_4C_4N$】, trihexyltetradecyl phosphonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide 【$THTDPC_4C_4N$】, triocthylmethylammonium tetrakis[3,5-bis (trifluoromethyl)phenyl]borate【TOMATFPB】を疎水性イオン液体に採用した。$TOMA^+$と $C_4C_4N^-$は界面活性能のあるイオンであり、$THTDP^+$と $TFPB^-$には界面活性能がない。また、析出した金ナノ構造がイオン液体の影響であることを決定するために比較対象としてジクロロメタン(DCM)を用いた金ナノ構造析出も行った。金イオンには $AuCl_4^-$を用いた。還元剤には、tri-*p*-tolylamine(TPTA)を用いた。先端内径10 μm のミクロピペットを用いてミクロ液液界面電荷移動サイクリックボルタンメトリー(CV)を行い、液液界面を横切るイオン移動および電子移動過程を調べた。マクロ界面での自発的還元析出は内径 12 mm のサンプル管中にて無電解条件で行い、生成した析出物の構造と組成を SEM および蛍光 X 線によって解析した。

３．結果および考察

CV から界面を横切るイオン移動($AuCl_4^-$)と電子移動($AuCl_4^-$還元と TPTA 酸化)がカップリングして非分極性界面の挙動を示していることが示唆された。金が還元反応する際の全反応式は以下のようになると考えられる。

$$4AuCl_4^-\,(W) + 3TPTA(IL) \rightleftarrows Au(interface) + 3AuCl_4^-\,(IL) + 4Cl^-\,(W) + 3TPTA^+\,(IL) \quad -(1)$$

実験したいずれの系においても自発的に還元が進み液液界面上に金が析出した。Fig. 1 に示す SEM 画像から、疎水性イオン液体において金ナノファイバーが形成されているが、DCM ではファイバー形成は起こらずデンドライト状の金が生成していることがわかる。Fig. 1(a)では界面活性能を持つ $TOMA^+$を、(b)では界面活性能のない $THTDP^+$をイオン液体構成カチオンに採用した結果だが、いずれの場合においても下図に示しているような金ナノファイバーが得られた。このことから、カチオンの界面活性能の強弱は金ナノファイバーの形成に対して影響を与えないことがわかった。当日は[$TOMA^+$][$TFPB^-$]|W 界面の結果も合わせて報告する。

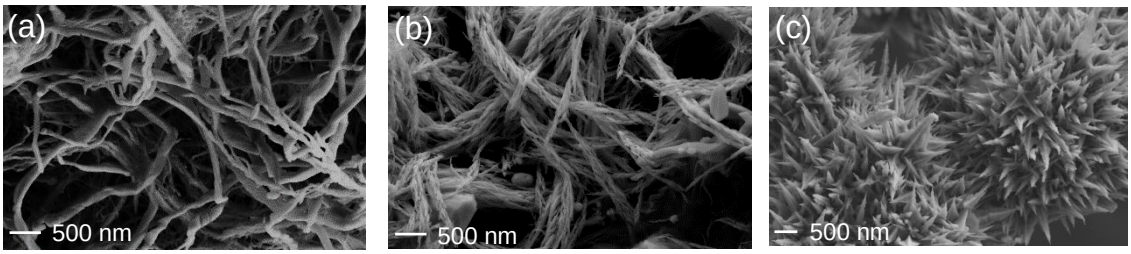


Fig. 1 (a) [$TOMA^+$][$C_4C_4N^-$]|W 界面, (b)[$THTDP^+$][$C_4C_4N^-$]|W 界面に析出した金ナノファイバーと (C) DCM|W 界面に析出したデンドライト状の金の SEM 画像.

(1) 柿並達也，西　直哉，天野健一，作花哲夫，電気化学秋季大会要旨(2014) 1E26.
(2) 柿並達也，西　直哉，天野健一，作花哲夫，第 5 回イオン液体討論会要旨集(2014) 1O11.

2R07

中性子反射率法によるイオン液体の電気二重層構造の研究

○西　直哉[1]，池田陽一[1]，片倉誠士[1]，日野正裕[2]，小田達郎[2]，山田悟史[3]，天野健一[1]，作花哲夫[1]
（京大院工[1]，京大原子炉[2]，高エネ機構[3]）

Study on electrical double layer of ionic liquid using neutron reflectometry

Naoya Nishi,[1] Yoichi Ikeda,[1] Seiji Katakura,[1] Masahiro Hino,[2] Tatsuro Oda,[2] Norifumi L. Yamada,[3] Ken-ichi Amano,[1] and Tetsuo Sakka[1] (Grad. School Eng., Kyoto Univ.,[1] RRI, Kyoto Univ.,[2] KEK[3])

１．目的

イオンのみからなるイオン液体の電気二重層構造において、イオン多層構造形成、電場の過剰遮蔽、格子飽和など、従来の電解質溶液の電気二重層理論には含まれない現象が理論予測されている[1]。実験的にこれらの現象を分子レベルの空間分解能で調べるのは困難だが、X 線反射率法（XR）や原子間力顕微鏡によって部分的に明らかにされている。本研究では、中性子反射率法（NR）によりイオン液体の電気二重層構造を調べることを目的とした。イオン液体を構成するカチオンとアニオンは、XR では電子密度、NR では散乱長密度（SLD）の違いに基づいて識別される。後者は前者よりコントラストがつきやすく、高感度に電気二重層内のカチオン・アニオンの局所濃度およびその電位変化を調べられると考えた。

２．シミュレーションと実験

実験系を構築する前に、電気二重層構造を高感度に調べることのできる系を反射率プロファイル（log$R$ vs. Q プロット；R は反射率、Q は散乱ベクトルの界面法線方向）のシミュレーションにより探索した。その結果得た方針を列挙する。(1)イオン液体のカチオン・アニオンには、SLD のコントラストが大きいものを選ぶ。(2)電極の表面ラフネスを小さくするために、シリコン基板の研磨面上に電極薄膜を作成する。(3)薄膜の材料にはシリコンやイオン液体の SLD に近いものを選ぶ。(4)薄膜の膜厚は、測定可能な Q の範囲内で反射率プロファイルに複数のフリンジがでるように選ぶ。(5)対極表面からの反射光の混入を防ぐため、対極の表面ラフネスは大きくする。

NR 測定のためのサンドイッチ型の二極式電気化学セルを設計・作製した。シリコンブロック（50×50×10 mm）の研磨面に Bi を蒸着し、作用極とした。対極にはシリコンのアズスライス面にスパッタした Al_4Ti 薄膜を用いた。調製・精製したイオン液体を作用極と対極で挟んだ。短絡を防ぐために中性子線の通らない箇所に薄板ガラス（厚さ 50 μm）を置いた。NR 測定は J-PARC の BL16 に設置された SOFIA パルス中性子反射率計を用いて行った。得られた反射率プロファイルにボックスモデルをフィッティングさせ、SLD プロファイル（SLD vs. z プロット；z は表面法線方向の位置）を得た。

３．結果および考察

まず、イオン液体がない状態（Si/Bi 薄膜/air）で NR 測定を行った。反射率プロファイルには、Bi 薄膜に由来するフリンジが見られた。モデルフィッティングにより、Bi 薄膜の厚さが 270 nm であること、Bi 薄膜の密度が膜厚の増加に伴い低くなっていることがわかった。

イオン液体に tetradecyltrihexylphosphonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide を用いた場合、セル電圧に応じてフリンジ周期が変化し、作用極をより正電位にするほどフリンジ周期が短く、つまり、みかけの Bi 膜厚が厚くなった。このみかけの膜厚変化は、正電位の界面において SLD の大きいアニオンが濃縮し SLD の小さいカチオンが枯渇することで電気二重層領域の SLD が増加し Bi の SLD に近づく、という考えで定性的に説明できる。みかけの膜厚の差は、正電位（電圧+2.0 V）と負電位（−3.0 V）で比べると 30 Å であり、このイオン液体の表面で形成されるイオン多層構造におけるイオン層厚さ（15 Å）[2] と比較すると、イオン層二層分に相当する。みかけの膜厚と SLD の積の変化量として電気二重層内の表面電荷密度のセル電圧依存性を見てみると、正負どちらの方向でも電圧の絶対値が大きいときに傾きが増加しており、静的微分容量の増加[3] ならびにイオン層の高密度化[4] が示唆された。より詳細な解析を当日発表予定である。

(1) M.V. Fedorov and A.A. Kornyshev, *Chem. Rev.* **114**, 2978(2014).
(2) N. Nishi, T. Uruga, H. Tanida, and T. Kakiuchi, *Langmuir* **27**, 7531(2011).
(3) N. Nishi, A. Hashimoto, E. Minami, and T. Sakka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 5219(2015).
(4) N. Nishi, J. Uchiyashiki, R. Oogami, and T. Sakka, *Thin Solid Films* **571**, 735(2014).

2R08

分子動力学法による四級アンモニウム系イオン液体｜電極界面構造の研究

○片倉誠士，西　直哉，小林和弥，天野健一，作花哲夫（京大院工）

A molecular dynamics study of the structure at the interface between quaternary ammonium based ionic liquid and electrode

Seiji Katakura, Naoya Nishi, Kazuya Kobayashi, Ken-ichi Amano, and Tetsuo Sakka (Kyoto Univ.)

１．目的

イオン液体(IL)が持つ優れた特徴として難燃性、不揮発性や広い電位窓が挙げられる。こういった特徴を生かして、IL をリチウムイオン電池などのデバイスの電解液として応用する研究がなされている。このような応用のためには、IL｜電極界面構造を知ることが重要である。四級アンモニウム系 IL はイミダゾリウム系 IL 以上に電気化学的に安定だが、その界面構造はほとんど明らかになっていない。我々はこれまでに四級アンモニウム系 IL である[$TOMA^+$][$C_4C_4N^-$] (trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide)およびその類縁体について、気液界面におけるイオン多層構造形成[1]、金電極界面における 100 s オーダーの超緩慢緩和[2]および構造の電位依存性[3]を見出してきた。本研究では四級アンモニウム系 IL 界面構造を分子レベルで解明することを目的とし、分子動力学シミュレーション(MD)を用いて研究を行っている。今回、これまで行ってきた四級アンモニウム系 IL 表面の MD[4]を発展させ、IL｜電極表面構造の研究を行った。

２．方法

MD 計算は DL_POLY を用いて行った。四級アンモニウム系 IL として tributylmethylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([$TBMA^+$][$C_1C_1N^-$])を用い、力場には all atom モデルである CL&P[5]を使用した。バルクの MD および真空界面の MD を行い、これらの結果を利用して電極界面の MD を行った。電極は炭素原子を規則的に配置し、構成原子の座標を固定した graphene シートで、力場には Amber の LJ パラメータを用いた。電極は q = −12.2, 0, +12.2 μC cm^{-2} 相当の電荷密度で帯電させた。また制御温度は 423 K、比誘電率(電子分極成分)は 2 と設定して計算を行った。

３．結果および考察

電極の帯電状況に応じて $TBMA^+$, $C_1C_1N^-$両方の構造が大きく変化した。$TBMA^+$は電極非帯電時に電極近傍に集積し、その多くは 2 本ないし 3 本のブチル基を電極表面に寝かせた配向を取った。2 本のブチル基を寝かせた場合、もう 1 本のブチル基は電極に対して垂直方向に立てるように配向していた。一部には前述の 2 つの配向以外に、N 原子周りの帯電部位が電極から離れており、ブチル基末端を電極に接触させている配向も見られた。電極を負に帯電させると、第 1 層の $TBMA^+$集積量が増大し、イオン数層におよぶ層構造化が見られた。第 1 層における $TBMA^+$の配向は非帯電時と同様、ブチル基を電極表面に寝かせた配向だったが、2 本のブチル基を寝かせた配向が増加していた。これは、$TBMA^+$が電極占有面積の小さい配向を取ろうとしたためであると考えられる。電極を正に帯電させると、$TBMA^+$は電極から遠ざかったが、第2層は $TBMA^+$リッチになった。これは第1層のアニオンによる電場の過剰遮蔽によるものだと考えられる。この第2層の $TBMA^+$はブチル基末端を電極に接触させた配向を取っていた。

$C_1C_1N^-$も $TBMA^+$と同様、電極非帯電時に電極近傍に集積し、電極を正に帯電させると第 1 層の集積量が増大し、負に帯電させると遠ざかって第 2 層を形成した。電極を正に帯電させたとき、$C_1C_1N^-$は電極に対して水平に配向し、CF_3 基を電極から遠ざける方向に向けていた。電極を負に帯電させたときは、$C_1C_1N^-$は第2層を形成し、正に帯電させたときほど顕著ではないものの、同様の配向を示した。$C_1C_1N^-$は金属カチオンに対して O 原子を向けて溶媒和することが知られているが、正に帯電した電極や IL カチオン層に対しても同様の配向を取ることが分かった。

電極帯電時、カチオン層とアニオン層が交互に現れるイオン多層構造を 10 層近く確認することができたが、第 3 層以降の内部層では上記のような特異な配向は見られず、層形成が必ずしも配向の特異性を生まないことが示唆された。

[1] N. Nishi, Y. Yasui, T. Uruga, H. Tanida, T. Yamada, S. Nakayama, H. Matsuoka, T. Kakiuchi , *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 164705.
[2] N. Nishi, Y. Hirano, T. Motokawa, T. Kakiuchi , *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 11615.
[3] 南 和也, 西 直哉, 作花哲夫, 本林健太, 大澤雅俊, 電気化学会第 80 回大会(2013) 1L28.
[4] 片倉誠士, 西 直哉, 小林和弥, 天野健一, 作花哲夫, *分析化学*, in press.
[5] J. N. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 16893.

2R09

古典分子動力学法を用いたイオン液体/基板界面の構造評価

○横田泰之，宮本洋雄，今西哲士，稲垣耕司，森川良忠，福井賢一（阪大）

Structural Properties of Ionic Liquid/Solid Interfaces Revealed by Molecular Dynamics

Yasuyuki Yokota, Hiroo Miyamoto, Akihito Imanishi, Koji Inagaki,
Yoshitada Morikawa, and Ken-ichi Fukui (Osaka Univ.)

１．目的

近年，蓄電デバイス等への応用が可能なことから，イオン液体(IL)/固体界面の研究が活発に行われている．しかしながら，IL/固体界面では複雑な IL の層状構造が形成することが分かっており，そのデバイス特性との関係を明らかにすることが急務となっている [1]．我々は，周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いた実験により，グラファイトやマイカの界面において IL の固体的な構造が形成することを明らかにしている [2]．一方で，有機単結晶やイオン結晶上の IL は弱い溶媒和層を形成することが分かっており [3–6]，界面における IL の挙動は不明な点が多い．層状構造の由来について分子レベルで検討するため分子動力学計算(MD)を行ったので報告する．

２．計算

AMBER11 を用い，IL (BMI-TFSI)/グラファイト及び IL/マイカ界面(Fig. 1)の MD 計算を行った(400 K, 5 ns)．IL の力場は Sieffert らに倣って既報のものを使用し [7]，グラファイト及びマイカの力場についても既報のものを使用した．

３．結果および考察

Fig. 1 に各基板における基板表面から 20 Å までの数密度分布を示した．基板表面においてカチオンを表面第一層とした IL 層状構造の形成が明らかとなり，この結果は Payal らの計算結果と良い一致を示した [8]．またピーク強度の比較からマイカではグラファイトに比べてより強い層状構造が形成することが分かった．この結果は，FM-AFM による実験結果と矛盾しない．表面近傍のスナップショットからは，グラファイト表面における IL がランダムな配列をするのに対して，マイカ表面の場合は不均一な電荷分布に起因してカチオン，アニオンが交互に並んだ規則正しい配列をとることが明らかとなった．これは，IL の固体界面での層状構造形成における静電相互作用の重要性を強く示唆している．発表では各基板におけるより詳細な構造および配向の議論を行う予定である．

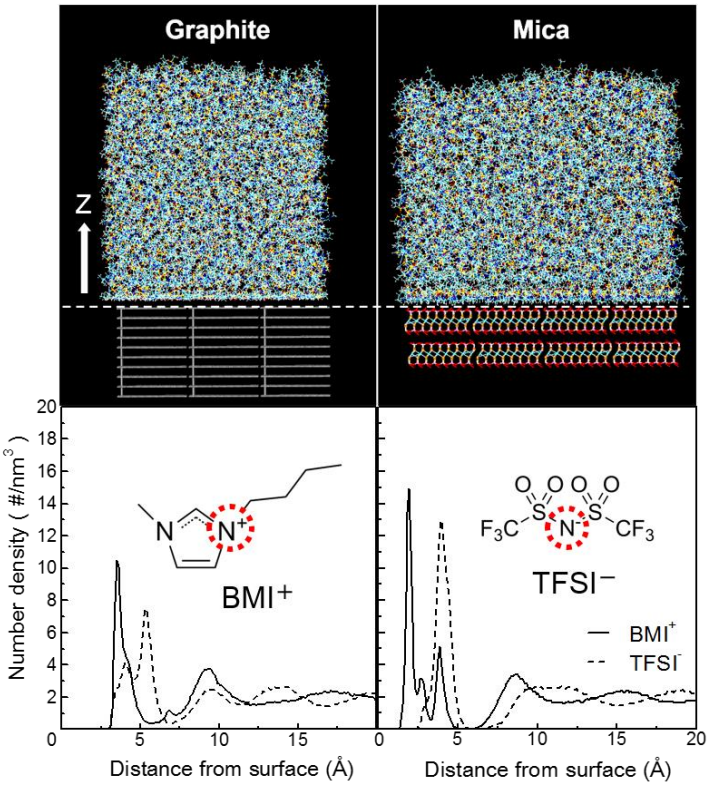


Fig. 1. Snapshots (upper panel) and the number density profiles (lower panel) of IL at IL/graphite and IL/mica interfaces. The marked nitrogen atoms were used to represent the position of the cation and the anion, respectively.

(1) F. Endres, O. Hofft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1724 (2010).
(2) Y. Yokota, T. Harada, and K. Fukui, *Chem. Commun.* **46**, 8627 (2010).
(3) Y. Yokota, H. Hara, T. Harada, A. Imanishi, T. Uemura, J. Takeya, and K. Fukui, *Chem. Commun.* **49**, 10596 (2013).
(4) Y. Yokota, H. Hara, Y. Morino, K. Bando, A. Imanishi, et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 263102 (2014).
(5) Y. Yokota, H. Hara, Y. Morino, K. Bando, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* DOI: 10.1039/C4CP06041E (2015).
(6) T. Ichii, M. Negami, and H. Sugimura, *J. Phys. Chem. C* **118**, 26803 (2014).
(7) N. Sieffert and G. Wipff, *J. Phys. Chem. B* **111**, 7523 (2007).
(8) R. S. Payal and S. Balasubramanian, *ChemPhysChem* **13**, 1764 (2012).

2R10

ナフタレン置換シリカート錯体の合成とイオン液体への応用

○中島優太，南条真佐人（鳥取大）

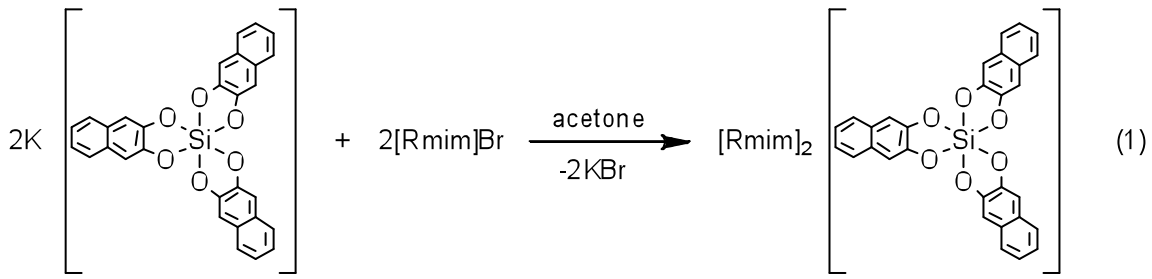
Synthesis of Tris(naphthalene-2,3-dialkoxido)silicate complexes and their application to ionic liquids

Yuta Nakashima and Masato Nanjo (Tottori Univ.)

１．目的

6 配位シリカートは安定な 2 価の陰イオンであり，適当な陽イオンと組み合わせることで電池などの電解質材料への応用が期待されている．当研究室ではこれまでにベンゼンジアルコキシドシリカートとハロゲン化イミダゾリウムを反応させることにより，常温で液体のイミダゾリウム塩の合成に成功している．本研究では，ベンゼン環をさらに嵩高くしたナフタレン環を用いて新規シリカートの合成を行い，イオン液体への応用及び電気化学的測定を行ったのでここに報告する．

２．結果及び考察



1

2

a: R = Bu, **b**: R = Pen, **c**: R = Hex

ジカリウム トリス(ナフタレン-2,3-ジアルコキシド)シリカート(**1**)はテトラメトキシシラン，カリウムメトキシド，2,3-ナフタレンジオールをイソプロピルアルコール中で 1 時間加熱還流させることにより合成した．ナフタレンシリカート **1** はアセトンで再結晶することにより精製し無色結晶として得た．得られた **1** と臭化アルキルメチルイミダゾリウム([Rmim]Br, R = Bu, Pen, Hex)をアセトン中でイオン交換させることによりビス(アルキルメチルイミダゾリウム) トリス(ナフタレン-2,3-ジアルコキシド)シリカート(**2**)を得た(式 1)．得られたシリカート **2** は室温でいずれも無色結晶であったが **2a** の DSC を測定したところ 70 °C に融点をもつことが分かった．また同様に **2b**, **2c** の融点はそれぞれ 54 °C, 50 °C でありいずれも 100 °C 以下に融点をもつイオン液体であることが分かった．化合物 **2a**，**2b**，**2c** はいずれも空気中で安定であった．TG を測定したところ **2a** の 5%重量減少点は 265 °C であり，この値はブチルメチルイミダゾリウムを対イオンとするベンゼンシリカートの値(250 °C)よりも 15 °C 大きく，ナフタレン環を導入することにより熱安定性が向上したと言える．また，電極に銅を用いて 140 °C における **2a** の CV を測定した(Fig. 1)． -5～5 V の範囲で **2a** の分解反応は全く見られなかった．**2b**，**2c** もこの範囲で安定であった．発表では **2a**，**2b**，**2c** の導電率についても併せて報告する．

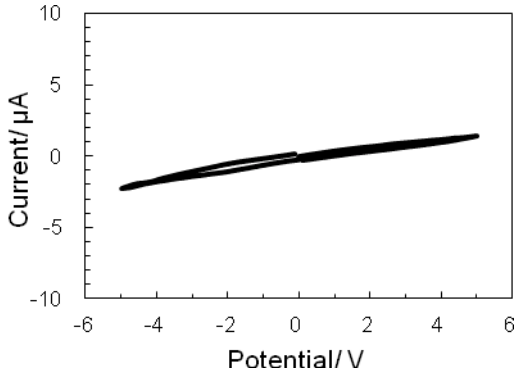


Fig. 1. Cyclic voltammogram of **2a** at 140 °C (10 mV/s).

2R11

導電性ブリッジメモリ用イオン液体の開発

○原田 晃典[1,2], 山岡 弘貴[1], 緒方 涼介[1], 渡邉 浩平[1], 岸田 悟[1], 木下 健太郎[1], 伊藤 敏幸[1]
（鳥大院工[1], 関東電化工業[2]）

Development of ionic liquids for the Use of Conducting-Bridge Random Access Memory

Akinori Harada[1,2], Hiroki Yamaoka[1], Ryosuke Ogata[1], Kouhei Watanabe[1], Satoru Kishida[1], Kentaro Kinoshita[1], Toshiyuki Itoh[1] (Tottori Univ.[1], Kanto Denka Kogyo[2])

1．目的

導電性ブリッジメモリ(CB-RAM)は抵抗可変型メモリの一種で，次世代メモリとして最近大きな注目を浴びており，金属酸化物(HfO_2 等)を活性電極(Cu 等)と不活性電極(Pt 等)で挟んだ構造を持つ(Fig.1)．一定の電圧を印加する事により，抵抗状態が可逆的に変化して記録媒体として動作し，シンプルな構造である為微細化による高集積，高速応答，高抵抗比などメモリとして優れた性質が期待されている．しかしながら，動作安定化，動作電圧の低減など課題が残されている．近年明らかになってきたメカニズムによると，まず正の電圧印加により活性電極から溶出した金属イオンが金属酸化物内のナノ細孔内を移動し，不活性電極表面上に順次還元析出することにより導電性フィラメントを形成し，高抵抗状態から低抵抗状態に変化する(forming)．ついで，負の電圧を印加するとフィラメントが断裂し再び高抵抗化する(reset)．その後，正の電圧を印加する事によってフィラメントが再生し，低抵抗となるプロセス(set)を繰り返す(Fig.2)．

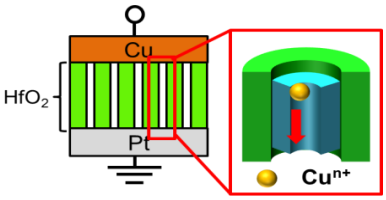


Fig.1 CB-RAM の構造

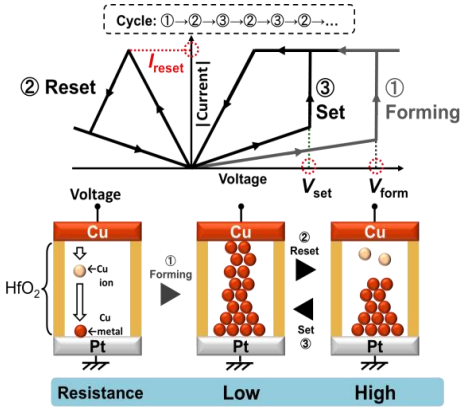


Fig.2 推定動作メカニズム

この時，ナノ細孔中に毛細凝縮されている微量の H_2O が金属イオンの移動を促進する事が報告されている[1,2] (Fig.1)．この為，金属酸化物層間に H_2O を添加する事によって動作電圧を低減できるが，H_2O は状態変化を起こしやすく，電気化学的にも不安定であり，素子を破壊するという深刻な問題点が明らかになった．そこで今回，難揮発性であり電気化学的に安定なイオン液体(IL)を添加した場合の CB-RAM の動作機能を検討した．

2．実験

評価は Cu-probe/HfO_2/Pt で構成される素子で行った[1]．電圧は Pt 上に接地した Cu-probe より供給し，少量の H_2O および IL を HfO_2 上に滴下し，HfO_2 表面に Cu-probe を接触させて抵抗変化を調べた．IL には 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([bmim][Tf_2N])を用いた．

3．結果および考察

Fig.3 に動作電圧の分布図を示す．Forming 電圧(V_{form})の平均値は IL 3.8V，水 4.3V，大気(Air) 7.0V となり IL が最も低い値となった．Set 電圧(V_{set})についても同様の順序であり，平均値が IL 1.1V，水 2.0V，大気 2.6V となり，IL が H_2O を凌駕する Cu イオン移動促進効果を示すことがわかった．さらに，IL を用いた場合は H_2O 添加時とは異なり，電圧を印加しても素子が破壊されなかった(Fig.4)．当日にはさらなる動作安定化，動作電圧低減を目指した IL の開発についても議論を行いたい．

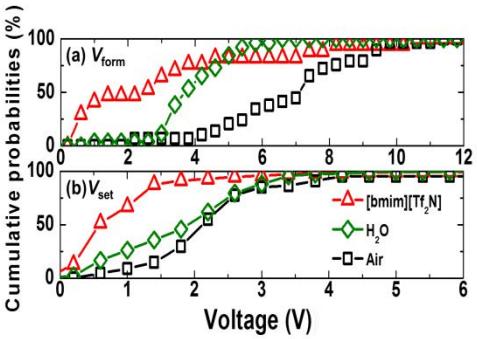


Fig.3 V_{form} と V_{set} の動作電圧分布

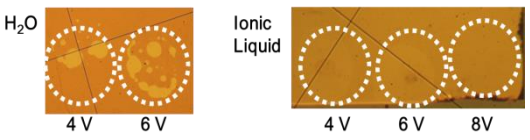


Fig.4 電圧印加後の HfO_2 表面

(1) Hasegawa et al., *ECS Trans.* **50**, 61 (2013).
(2) Tsuruoka et al., *Adv. Func. Mat.* **22**, 70 (2012).

2R12

炭酸塩により修飾されたリチウムシリケートの二酸化炭素吸収挙動と固相表面活性化による反応促進

○水畑 穣,神吉 恭平,牧 秀志（神戸大）

CO_2 absorption behavior of lithium silicate modified by carbonates and its reaction promotion with activation of solid surface

Minoru Mizuhata, Kyohei Kanki, and Hideshi Maki (Kobe University)

１．目的

近年，温室効果ガスの排出量削減を目的として，様々な CO_2 吸収材が提案されている．高温領域における CO_2 吸脱着平衡を示すセラミック吸収材の一種であるリチウムオルトシリケート(Li_4SiO_4)は 36.7 wt %という高い吸収容量を持ち，約 993 K において CO_2 吸収の平衡反応を示すことが知られているが，低温領域における CO_2 吸収を目的としてアルカリ炭酸塩の添加及びボールミリング粉砕処理による吸収温度の低温化が報告されている [1]．本研究では，Li_4SiO_4 にアルカリ炭酸塩である炭酸カリウムを添加した系についてボールミリング粉砕処理を行い，低温域での吸収効率の変化に関する考察を行った．

２．実験

Li_2CO_3 及び SiO_2 を 473 K , 20 h 真空乾燥させ，モル比で Li:Si = 4:1 となるよう混合した．その後，空気雰囲気下 973 K にて 20 h 焼結を行った. この試料に K_2CO_3 を 0-40 mol% 添加し, Ar 雰囲気下 250 rpm にて 0, 30, 60,90 及び 120 min. ボールミリング粉砕処理を行った．試料の評価には, ESR, N_2 isotherm, TG-DTA, SEM, SEM-EDX 及び XRD を用い，シリケート表面物性に対する CO_2 吸収反応の依存性について検討を行った.

３．結果および考察

Li_2CO_3 及び SiO_2 を焼成し調製した Li_4SiO_4 及び, 5-40 mol% K_2CO_3 を加えた系の TG 測定により K_2CO_3 を加えた系全てにおける CO_2 吸収開始温度が 773 K 付近となり，CO_2 吸収開始温度の低温化が確認された．ここでは K_2CO_3 の添加量の増大に伴う CO_2 吸収の理論容量の低下を抑制するため，添加量のより少ない 5 及び 10 mol%の系について検討を行った. Li_4SiO_4 に 0-10 mol% K_2CO_3 を加えた試料に 0-120 min の粉砕処理を施した系のうち，5mol% K_2CO_3 を加えた場合の TG の測定を行ったところ， CO_2 吸収に際し，2 種類の吸収過程が存在することが確認された．この 2 種類の反応プロセスは，300-700K の低温域において試料の表面で起こる吸収と，700K 以上の高温域において CO_2 の拡散に伴いバルクで起こる吸収であると考えられる．ESR 測定からも，このことが示唆される結果が得られた．そこで，この 2 つの過程を等温熱分析した結果を Fig.1 に示した。この結果に対し吸収量 $V = A\exp(-k_1t) + B\exp(-k_2t) + C$ となる Double exponential model を用いてフィッティングし, Eyring 式より活性化パラメーターを算出した [2]. Fig.2 に示すように炭酸塩の添加及び粉砕処理により 873 K における活性化自由エネルギー ΔG の減少が確認された．この系における反応定数 k_1, k_2 はそれぞれ Li_4SiO_4 表層における CO_2 吸収および Li_4SiO_4 内部への吸収に起因する. これらのことから K_2CO_3 との共存下における k_1 の増大が顕著であることから，ボールミル粉砕による表面積の増大・活性化のみならず，共存する K_2CO_3 の CO_2 の吸収により Li_4SiO_4 内部への浸透が促進され，K_2CO_3 の共存により CO_2 吸収速度が向上することが明らかとなった.

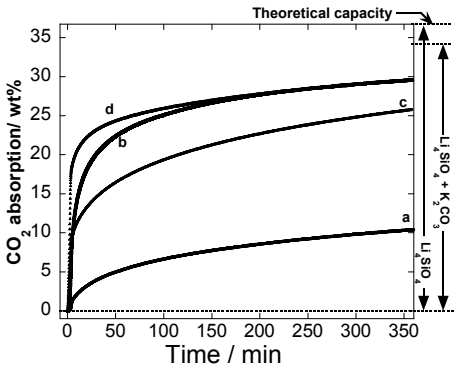


Fig.1 Activation free energy of CO_2 absorption in double exponential model ($y = A\exp(-k_1t) + B\exp(-k_2t) + C$) for (a) as-prepared Li_4SiO_4, (b) ball-milled Li_4SiO_4 for 120 minutes, (c) 5 mol% K_2CO_3 added Li_4SiO_4, and (d) 5 mol% K_2CO_3 added Li_4SiO_4 ball-milled for 120 minutes at 873 K.

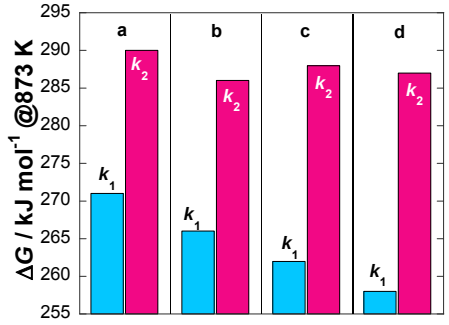


Fig.2 Activation free energy of CO_2 absorption in double exponential model ($y = A\exp(-k_1t) + B\exp(-k_2t) + C$) for (a) as-prepared Li_4SiO_4, (b) ball-milled Li_4SiO_4 for 120 minutes, (c) 5 mol% K_2CO_3 added Li_4SiO_4, and (d) 5 mol% K_2CO_3 added Li_4SiO_4 ball-milled for 120 minutes at 873 K.

(1) S. Choi, et al., *ChemSusChem*, **2**, 796 (2009).
(2) J. Ortiz-Landeros et al., *J. Therm. Anal. Calorim.*,**108**, 647 (2012).

S 会 場

第 1 日

1S17-1S34

1S17

酸化あるいは還元作用を有する各種溶液の環境化学的応用

苅野　仁[1]，本田　祐美[2]，○田村　健治[3]（(有）イオン化学[1]，環美健ライフ研[2]，首都大産技高専品川[3]）

Environmental Chemistry Applications of Variously Solutions with Oxidation or Reduction Power

Hitoshi Karino,[1] Yumi Honda,[2] and Kenji Tamura[3] (Ion-Kagaku, Lid.,[1] Kanbiken Life Labo.,[2] TMCIT[3])

１．目的

環境負荷低減技術の開発に関する研究の一環として，機能性を有する溶液等の研究を行ってきた．特に，活性種の存在寿命が長く，酸化作用あるいは還元作用（すなわち抗酸化作用）を発現する溶液等についてそれぞれ開発し，応用利用を検討した研究成果について報告する．

２．イオン半導体[1]による還元作用（抗酸化作用）の発現[2]と応用[3]

イオン半導体[1]は，人畜無害で消費電力をはじめとする環境負荷が著しく小さい環境適合型装置である.各種溶媒あるいは雰囲気に対して本半導体を作用させることにより，安全・簡便な方法で非常に強力な還元作用すなわち抗酸化作用が発現されることを明らかとしてきた[2]．本半導体および関連技術由来の強力な抗酸化作用は，①各種二次電池用バッテリー活性強化剤，②各種二次電池再生技術を基盤とするエネルギー貯蔵システム，③空調あるいは冷凍・冷蔵設備等熱交換機を指向した消費電力削減システム，④食品揚げ加工工程における食用油劣化防止システム，⑤食品の鮮度保持・選択的熟成促進を実現する冷凍・解凍システム，⑥自動車の燃費向上と排気ガスの清澄効果をもたらす燃油あるいはエンジンオイル用添加剤等について開発し実用化段階まで研究が推進されている[3]．これらの効果は，本半導体および関連技術により発現される存在寿命が長い活性種に由来するものであり，その成果の概要と試験分析結果・フィールドデータについて報告する．

３．高精度流体制御法による製造装置[4]由来の安定化次亜塩素酸水[5]の調製と酸化作用の応用[6]

電子機器制御技術と試行錯誤法により構築した独自の流体制御技術（高精度流体制御法：式 1）を駆使した製造装置[4]を開発し，安定化次亜塩素酸水[5]の連続的な調製方法を確立した．本法では，塩素ガスの使用や発生を伴わず，さらに塩酸を共存させることなく弱酸性領域において調製することが可能で，なおかつ有効塩素濃度および水素イオン指数（pH）について，可変設定値範囲内における任意の設定値に著しく高精度に保持した状態で連続的に調製することを実現し，従来法（式 2）による次亜塩素酸とその調製方法に伴う多くの問題点を解消した。長期保存可能な本品の強力な酸化作用は，人畜無害な低温殺菌，消臭等の効果を発現し，各種衛生管理や防疫対策等への応用利用を容易にしている[6]．成果の概要と試験分析結果について報告する．

$$H^+ + Cl^- + NaClO \rightarrow \boxed{HClO + Na^+ + Cl^-}$$ （高精度流体制御法による調製） 1

安定化次亜塩素酸水の主成分：$HClO + Na^+ + Cl^-$

可変設定値：

①流量：450 L/hr ＜ 流量 ＜ 800 L/hr

②有効塩素濃度：10 ppm ＜ 有効塩素濃度 ＜ 200 ppm

③水素イオン指数：5.0 ＜ pH ＜ 6.8

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow H^+ + Cl^- + HClO$$ （従来法：塩素の水に対する溶解平衡） 2

参考文献等

(1) a) N. Yamanoi, H. Karino, *Japan Kokai Tokkyo Koho*, JP2002-069476, (2002). b) *idem*, *Japan Tokkyo Koho*, JP3463660, (2003). (2) a) H. Karino, K. Tamura, *2nd Int. Symp. Org. Elec. Trans. Chem.*, PP-22, Yokohama, (2007). b) *idem*, *ISESS-SEST2007*, P03, Shizuoka, (2007). (3) a) *idem*, *1st Asian Conf. Electrochem. Power Sour.*, 1P17, Kyoto, (2006). b) K. Tamura, Research aid by *"Kieikai Research Foundation 2012"*. c) H. Karino, K. Tamura, *World Cong. Oleo Sci. 2012*, P-123, Sasebo, (2012). d) K. Tamura, Research aid by "*Nissui Research Fund 2006"*. e) *idem*, *Int. Food Mach. Tech. Exh.*, 1, Ariake, (2011). f) *idem*, *7th Asian Conf. Electrochem. Power Sour.*, 2P-51, Osaka, (2013). (4) a) H. Henmi, S. Henmi, *Japan Kokai Tokkyo Koho*, JP2002-273452, (2002). b) H. Henmi, S. Henmi, A. Nagaoka, *Japan Tokkyo Koho*, JP3438880, (2003). (5) a) K. Tamura, *59th Ann. Meet. Jpn. Water Works Ass.*, 4-53, Sendai, (2008). b) *idem*, Research aid by *"Kieikai Research Foundation 2011"*. (6) a) *idem*, *SETAC Asia Pacific 2012 Meet.*, 2P-11-3, Kumamoto, (2012). b) *idem*, *Int. Food Mach. Tech. Exh.*, 44, Ariake, (2014).

1S18

電解沈降を用いた Mg-Al 系層状複水酸化物イオノマーの物性評価

○北口　雄也，山田　裕久，片倉　勝巳（奈良高専）

Study on Ion conductivity in Mg-Al Layered Double Hydroxides by electro-coprecipitation technique.

Yuya Kitaguchi, Hirohisa Yamada, and Katsumi Katakura (NIT, Nara College)

１．目的

層状複水酸化物(Layered double hydroxide , LDH)は触媒、イオン交換体、ドラッグデリバリー、吸着材、プラスチック添加剤など多様な分野で研究されている陰イオン性粘土鉱物である。LDH は 2-3 価金属水酸化物の正八面体基本層およびアニオンと層間水から構成される中間層が交互に積層した構造をもっており、その層間にアニオン交換能を有するため、アルカリ型の燃料電池や空気電池用の電解質材料とイオノマーとして期待されている [1)]。

LDH の合成法として共沈法などがあげられるが [2)]、本研究では電極に直接 LDH 薄膜を形成することができる電解沈降法に着目した。電解沈降法を用いた LDH の合成として現在までに、Mn-Al 系において LDH の合成を確認している [3)]。そこで本研究では、電解沈降法を用いて Mg-Al LDH を合成し、そのイオン伝導機構について検討を行った。

２．実験

Mg–Al LDH の合成には、共沈法と電解沈降法を用いた。共沈法では、0.075M $Mg(NO_3)_2$ + 0.025M $Al(NO_3)_3$ 溶液を Ar 雰囲気下で撹拌しながら 2M NaOH 溶液を用いて pH = 10 に調整し、80°C で 18 時間水熱処理を行った。電解沈降法では、作用極に 1.5×1.5 cm の白金板、対極として Pt 被覆チタン板を用いた。また、Ar 脱気した 0.075M $Mg(NO_3)_2$ + 0.025M $Al(NO_3)_3$ + 2M $NaNO_3$ 水溶液を電解液として用いた。調整した電界液に浸漬し、-16 mA cm^{-2} で定電流電解することで白金電極上に Mg-Al LDH を析出させた。作製した試料は XRD を用いて同定し、その形態について SEM 観察した。また、LDH のイオン伝導度は、60°C、80%RH の条件下で電気化学インピーダンス法を用いて測定した。

３．結果および考察

Fig. 1 に電解沈降法と共沈法で合成した試料の XRD パターンを示す。LDH 特有の倍角ピーク 11°(003)、22°(006)がどちらの試料においてもみられており、それぞれの合成法において LDH が合成可能であることがわかった。一方、電解沈降法ではピークがブロードになっているため、アモルファスな LDH が形成している可能性が示唆された。Fig. 2 に共沈法を用いて合成した試料と電解沈降法を用いて合成した試料の SEM 画像を示す。ともにプレート状の粒子が確認できる。Fig. 3 に測定した伝導度を示す。両方の合成法において、同程度の伝導性を示し、Al 比 x = 0.25 (Mg_{1-x} - Al_x LDH)の際に伝導度が高くなることがわかった。

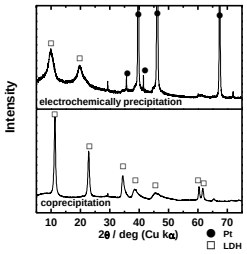


Fig. 1 XRD patterns of electro-coprecipited sample and coprecipitated sample.

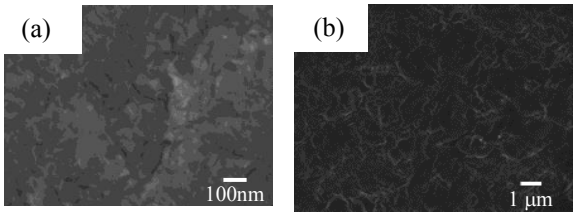


Fig. 2 SEM images on
(a) Coprecipitated sample.
(b) Electro-coprecipitated sample.

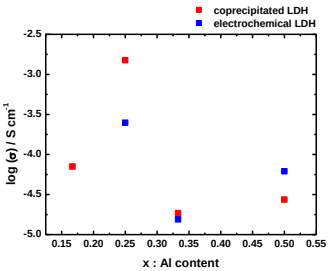


Fig. 3 Ion conductivity on coprecipitated LDH and electro-coprecipitated LDH at 60°C under 80%RH.

参考文献

1) Yoshihiro Furukawa, Kiyoharu Tadanaga, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago, *Solid State Ionics* **192**(2011) 185-187.
2) Federica Prinetto, Giovanna Ghiotti, Patrick Graffin, Didier Tichit, *Microporous and Mesoporous Materials* **39** (2000)229-247.
3) Chihiro OBAYASHI, Mituru ISHIZAKA, Takayoshi KONISHI, Hirohisa YAMADA, and Katsumi KATAKURA, *electrochemistry*, **80**(11), 1-4(2012).

1S19

濃厚炭酸系における亜鉛の電気化学的挙動

○石田 智也，中田 薫徳，辻本 祥子，片倉 勝己（奈良高専）

Electrochemical behavior of Zn in concentrated of carbonate solutions

Tomoya ISHIDA, Shigenori NAKATA, Shoko TSUJIMOTO, and Katsumi KATAKURA (Nara Inst.)

１．目的

安価で高エネルギー密度を有する亜鉛-空気二次電池は、次世代を担う水溶液系二次電池として期待されているが、空気極からの CO_2 混入や亜鉛極からのデンドライト形成の問題のため実用化が困難とされてきた。デンドライト抑制を目的として、低亜鉛溶解性電解質の利用 [1] やイオン交換膜による表面修飾 [2] などの研究報告がなされているが、いずれも実用化には至っていないのが実情である。我々は、濃厚な K_2CO_3 水溶液系電解質を用いることでデンドライト生成が抑制できることを見いだすことに成功した [3]。本研究では、炭酸カリウムを主体とする濃厚な水溶液電解質中における亜鉛の電気化学的酸化還元挙動を調べ、本系の二次電池負極としての可能性について検討した。

２．実験

低濃度から高濃度の K_2CO_3 水溶液、高濃度 K_2CO_3 と KOH の混合水溶液の pH、電導度、亜鉛溶解度をそれぞれ、ガラス電極法、電導度計、ICP 発光分光法を用いて評価した。亜鉛の電気化学的酸化還元挙動は、作用極に 0.05μm アルミナ粒子で鏡面研磨した Zn 板(0.8×10×10 mm)、対極に Zn 板(0.8×20×20 mm)、参照極に 1M Hg/HgO を用いた 3 電極からなる開放系の電気化学セルを構築して調べた。分極特性の評価とともに電気化学インピーダンス法、及び QCM 法による膜物性の評価を行い、酸化後の亜鉛表面を XRD, SEM 等を用いて分析した。

３．結果および考察

種々の濃度の KOH, K_2CO_3, KOH+5M K_2CO_3 混合水溶液中における亜鉛イオン溶解度は、いずれの溶液でも溶質濃度が高くなるにつれて増加したが、K_2CO_3 系は 5M KOH 中に比べて著しく小さく、5M K_2CO_3 溶液中で比較すると 1/500 以下であった（Fig.1）。

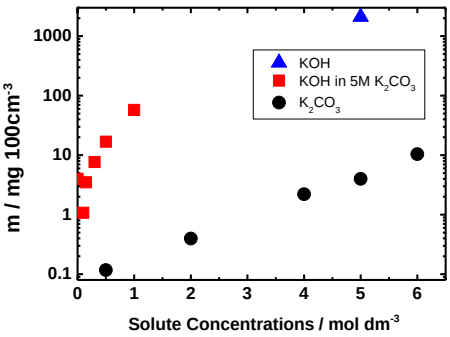


Fig. 1 Solubility of ZnO in alkaline solutions at 25℃.

一方、各電解液中での亜鉛の CV(Fig.2)では、4M 以上の K_2CO_3 で急激に酸化還元電気量が増大し 5M K_2CO_3 で最大値を示したが [3]、KOH を添加すると著しく抑制され、0.15M KOH 添加時に最低値を示した後、さらに濃度を増やすと増大に転じることがわかった。なお、観察された電流は、0.5M KOH+5M K_2CO_3 の場合 0.5M K_2CO_3 中と同程度であった。K_2CO_3 水溶液中および KOH を添加した K_2CO_3 水溶液中における電流抑制は、亜鉛酸化時に表面に形成する皮膜が原因と考えられ、5M K_2CO_3 水溶液中での電流増加は生成した皮膜の物理的な剥離によるものと推定された。

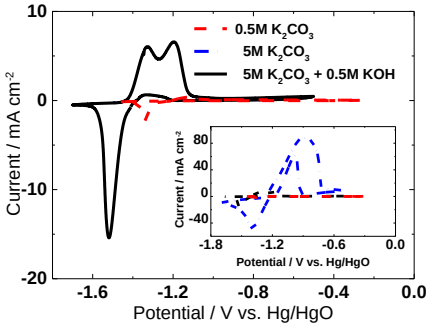


Fig.2 Cyclic voltammograms of Zn electrode in 0.5M, 5M K_2CO_3 and 0.5M KOH + 5 M K_2CO_3 at the scan rate of 20 mV s^{-1}.

また、CV の酸化波と還元波の電気量より充電効率を求めたところ、0.5M KOH+5M K_2CO_3 水溶液で 93 %を示し、0.5M K_2CO_3 中の 92%や 5M K_2CO_3 中の 39%に比べて高くなることがわかった。KOH と 5M K_2CO_3 混合水溶液系おける亜鉛の特徴的な酸化還元挙動は、亜鉛表面に生成する酸化皮膜の諸物性と関係しているものと推定された。

４．参考文献

1) T. C. Adler, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns,J. Electrochem. Soc. 289, **140**(1993)
2) K.Miyazaki, Y.S.Lee, T.Fukutsuka, and T.Abe, Electrochemistry,725,**80**(2012)
3) 片倉ら、電気化学会第 80 回大会要旨集,40(2013)

謝辞 本研究は、JST ASTEP(探索タイプ)、長岡技術科学大学技学イノベーション推進センター、中西金属奨学会の支援を受けて実施されたものである。

1S20

RRDE 法を用いた Pt/C 触媒上の酸素還元反応ならびに過酸化水素還元反応の解析

○川上望美 [1], 山田裕久, [1] 小林貴宣, [1] 城間純, [2] 片倉勝己, [1] 稲葉稔 [3]（奈良高専 [1],産総研 [2],同志社大 [3]）

Stuties on Oxygen and Hydrogen Peroxide Reduction Reaction on Pt/C catalysts by RRDE technique
Nozomi Kawakami,[1] Hirohisa Yamada,[1] Takanori Kobayashi [2] ,Zyun Siroma[3],Katsumi Katakura[1],and Minoru Inaba[2]
(NIT, Nara College[1], AIST[2], Doshisha Univ.[3])

１．目的

固体高分子型燃料電池(PEFCs)では燃料を水素とした場合、水のみが生成することが一つの特徴である。しかしながら、空気極で起こる酸素還元反応(ORR)では最終生成物としての水に加えて、中間体の過酸化水素が生成することが報告されている[1,2)]。また、PEFCの実用化に際してカソード触媒の更なる高活性化と高耐久化が必要とされている。過酸化水素は強酸化性であるため、触媒の自蝕を加速させる可能性があることに加え、過酸化水素は2電子反応であるため、ORRの活性低下の要因となりえる。そこで、本研究では回転リングディスク電極法(RRDE)を用い、Pt/C触媒の担持密度を変化させたときの酸素還元電流および過酸化水素の還元電流を評価し、過酸化水素の生成機構について考察した。

２．実験

Pt/C を担持した GC 電極の酸素還元挙動は RRDE 法を用いて解析した[1)]。直径 6mm の GC ディスク電極に、キャスト法により超音波で分散させた Pt/C(TKK 社製, TEC10E-50E)触媒懸濁液を所定量塗布し、電極を作製した。リング電極は白金であり、対極には Pt 線、参照極には可逆水素電極(RHE)を用いた。電解液には 0.1 M $HClO_4$ を用い、ORR 測定は酸素雰囲気、また過酸化水素還元反応は Ar 雰囲気下で各濃度の過酸化水素を添加し、ディスク電極電位をそれぞれ 0.05～1.0 V、0.05～1.5 V の範囲で貴な電位方向に走査した。ORR 測定では、同時にリング電極電位を過酸化水素の酸化が拡散限界に十分に達する 1.2V に保持し、ディスク電極上で生成した過酸化水素をリング電極上で検出した。このとき、電極の回転数は 400-3000 rpm とした。

３．結果および考察

それぞれの Pt/C 担持密度でキャストした電極上での CV で得られた電流値を Pt 質量あたりに換算して Fig. 1 にまとめた。どの電極においても Pt に特徴的な CV が得られたことに加え、Pt 質量あたりの電流値は同程度であり、ECSA もほぼ一定となったことから、各担持密度で正確に触媒が担持されていることがわかる。Fig. 2 に RRDE 測定結果より得られた過酸化水素の生成率を示す。Pt/C の担持密度が低下するとともに過酸化水素の生成率が増加することがわかる。Fig .3 に電解液に過酸化水素を加えた場合の LSV 測定結果を示す。過酸化水素濃度の増大とともに還元電流も増していった。発表ではこれらの挙動が酸素還元反応、ならびに過酸化水素の分解反応へ及ぼす影響について検討し、考察した結果を報告する。

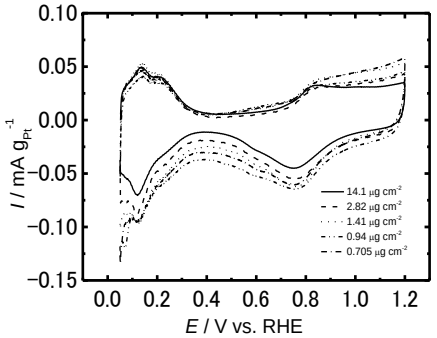


Fig. 1 CVs on 46wt% Pt/C catalysts dispersed at different catalyst loading on GC in Ar saturated 0.1 M $HClO_4$. Scan rate : 50 mV s^{-1}.

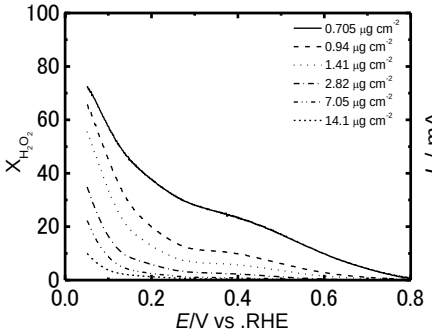


Fig. 2 The ratio of H_2O_2 formation upon ORR at 46wt% Pt/C loaded with different amount on GC in O_2 saterated 0.1 M $HClO_4$. Rotating rate : 1600 rpm.

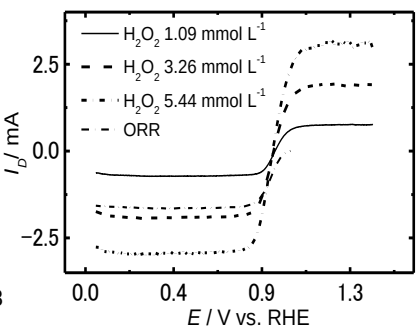


Fig.3 Hydrodynamic voltammograms for ORR at 46wt% Pt/C 14.1μg cm^{-2} in Ar saturated 0.1 M $HClO_4$ and H_2O_2. Rotating rate : 1600rpm.

4. 参考文献

1) M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga and A. Tasaka, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7 (12)**, A474-A476 (2004).
2) M. Inaba, H .Yamada, R. Umebayashi, M. Sugishita and A. Tasaka, *Electrochemistry*, 75 (2),207-212(2007).

1S21

亜鉛含有ハイドロキシアパタイトプラズマ溶射被覆材の機能性評価

○菅野陽平[1]，武成祥[1]，糸井康彦[1]（小山高専[1]）

Evaluation of the functionality for Zn doped HAp Plasma Spray Biocompatible Coatings

Yohei Sugano[1], Seisho Take[1], Yasuhiko Itoi[1] (NIT, Oyama College[1])

１．目的

ハイドロキシアパタイ[HAp:$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]は人の骨や歯を構成する無機質の主成分であり、骨組織と直接結合し生体軟組織と優れた親和性を示す。近年、骨形成を促進させる亜鉛を含有させた HAp 被覆材の作製を行ってきた。本実験ではステンレス基亜鉛含有 HAp 被覆材を作製し、その耐久性(耐食性)、Hanks 生理食塩水における亜鉛イオンの溶出状況(機能性)および下地金属との密着性を評価した。

２．実験

HAp 粉末に 5wt%ZnO を混合し、高温焼結(10h, 1150℃)を行った後、焼結体を粉砕し粒径が 75 ㎛以下になるように調整した。金属下地として浸漬実験にステンレス丸棒(SUS316L,Φ3×50 ㎜)、密着性の評価用のチタン板(99.9%, 1.5×5×50 ㎜)を用いた。各試料をサンドブラストにより表面を粗化させ、プラズマ溶射で Ti の中間層を施した後に上記の Zn-HAp 混合粉体を用いプラズマ溶射によりコーティングを作製した。グルコースを加えない Hanks 生理食塩水に丸棒試料を浸漬させ一週間ごとに交流インピーダンス測定と浸漬液の採取を行った。交流インピーダンス測定の条件として、対極は Pt 板、参照電極は飽和 Ag/AgCl 電極(SSE)、周波数範囲は 10^{-2}Hz～10^{5}Hz、電圧の振幅は 10mV であった。採取した浸漬液は ICP 発光分析法により測定し各種イオンの濃度を調べた。Ti 基亜鉛含有プラズマ溶射 HAp 被覆材の密着性を PosiTest AT-A(密着性評価試験器)により測定した

３．結果および考察

Fig.1 に示すように約 3 ヶ月浸漬している間インピーダンスに大きな変化はみられず高い値を示していることから、SUS316L 基亜鉛含有 HAp 被覆材の耐食性が良く長期的に安定していることが分かる。また、ICP 発光分析の結果(Fig.2)から、生理食塩水中の Zn^{2+}イオン濃度は浸漬初期から一定となり、浸漬時間の経過に伴う溶出の増加が見られなかった。これはコーティングの表層に含まれていた Zn が溶出し、その後の溶出は殆どなかったことを意味する。浸漬後の EDS による元素分析の結果、Zn がコーティング層に均一に分布していることが分かった。

今まで 3 点曲げ試験により亜鉛含有 HAp プラズマ溶射被覆材の密着性を評価したが、今回国際標準規格に適している密着性評価試験器により密着性を評価した。Ti 基亜鉛含有プラズマ溶射被覆材に対して測定した結果、平均 30MPa 以上の剥離強度も持っており非常に優れた密着性を有することが分かった。

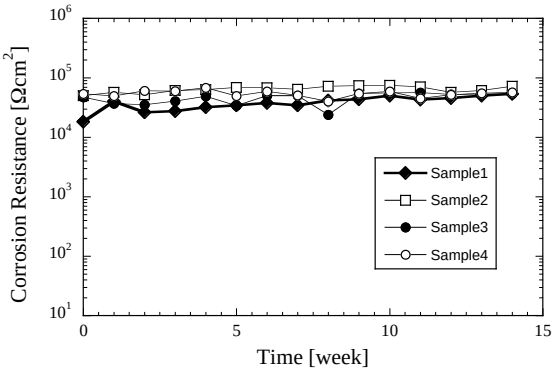


Fig.1. Changes in corrosion resistance for Zn doped HAp plasma spray coatings on SUS316L in Hanks' solution at 37℃.

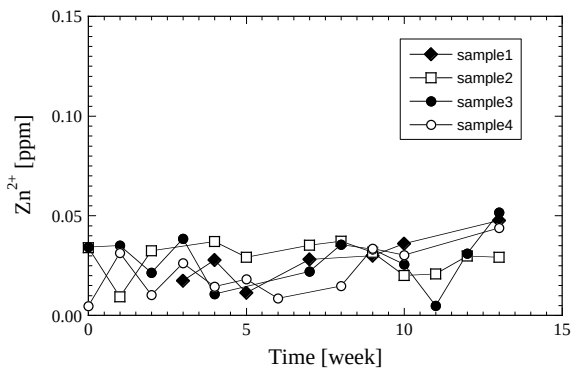


Fig.2. Changes in Zn^{2+} ion concentration in Hanks solution by ICP analysis for Zn doped HAp plasma spray coatings on SUS316L.

1S22

Fe_3O_4 担持マクロポーラス TiO_2 を用いた水環境中の鉛イオン光電析除去とその回収

○野崎拓弥[1]，金崎稜[1]，小林靖和[1]，佐藤一則[2]（東京工業高等専門学校[1]，長岡技術科学大学[2]）

The removal of lead ions from water by Fe_3O_4-added macroporous TiO_2 photocatalyst

Takuya Nozaki[1], Ryo kanasaki[1], Yasukazu Kobayashi[1] and Kazunori Sato[2] (Tokyo National College of Technology[1], Nagaoka University of Technology[2])

１．緒言

工場排水や埋立地からの浸出水に含まれる鉛は水環境を汚染するため、水中から鉛イオンを高濃度で除去する必要がある。加えて、除去された鉛の再利用を考えた場合、効率的かつ選択的に鉛を回収することが望ましい。本研究では、磁性を有する TiO_2 光触媒を用いた光電析法により水中の鉛イオンを高効率で除去・回収することを試みた。触媒活性の向上を目的として、高表面積を有するマクロポーラス TiO_2 の調製を行った。触媒の磁性化には、調製したメソポーラス TiO_2 にマグネタイトである Fe_3O_4 を逐次含浸することで実現した。

２．実験

マクロポーラス TiO_2 は PMMA を鋳型に用いるテンプレート法により合成した[1]。粒径の異なる PMMA (0.15 - 1.5 μm)を用いて、細孔径と比表面積が異なる四種類のマクロポーラス TiO_2 を合成した。焼成は 500℃で 5 時間行った。磁性を有する Fe_3O_4/TiO_2 触媒は Fe 前駆体を逐次含浸により TiO_2 表面に担持した後、アンモニア水と熱処理により調製した。

活性試験はバッチ式反応器で行った。500 ppm の鉛イオン溶存水溶液 2 mL に調製した触媒 0.01 g を加え、攪拌しながら 6 時間紫外線光照射(6 W×2)した。紫外線光照射後、遠心分離によりろ液を回収し、ICP 測定により残存する鉛イオン濃度を測定した。活性試験後の TiO_2 は酢酸・水処理を施され、TiO_2 表面に析出した PbO_2 の除去を行った。

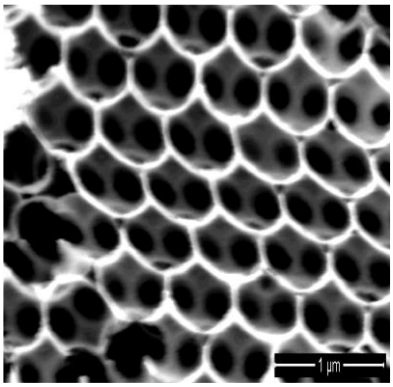


Fig.1 0.8 μm PMMA を用いて合成したマクロポーラス TiO_2 の SEM 像

３．結果および考察

Fig.1 に示す SEM 観察と XRD 測定の結果より、比較的均一な細孔を有するアナターゼ型 TiO_2 多孔体が合成された。粒径の異なる PMMA を用いて調製したマクロポーラス TiO_2 の BET 比表面積および活性試験の結果を Fig.2 に示す。粒径が小さい PMMA を用いて合成した触媒ほど大きな BET 比表面積と多い鉛イオン除去量を与えた。最も高い活性を示した粒径 0.15 μm の PMMA を用いて調製したマクロポーラス TiO_2 は P25 (JRC-TIO-4 (2), 触媒学会参照触媒部会提供)の約２倍の鉛イオン除去量を示した。

XRD と XPS 測定の結果より、本研究で合成した Fe_3O_4/TiO_2 触媒表面にはマグネタイトである Fe_3O_4 が存在していることが示唆された。水中に同試料を分散させた懸濁液を含むビーカーに磁石を近づけると、２０分ほどで磁石周辺に粉体試料が集まり、液は透明になった。このことから本研究で調製した触媒を用いることで、活性試験後 PbO_2 が析出した触媒を迅速に回収できると考えられる。

触媒表面に析出した PbO_2 の回収を目的に、活性試験後の Fe_3O_4/TiO_2 触媒の酢酸・水処理を行った。処理前後の触媒の XPS 測定から、PbO_2 に帰属されるピークの大幅な減少が見られた。また、Fe_3O_4 に帰属されるピークに変化は見られなかった。このことから、酢酸・水処理によって触媒表面に析出した PbO_2 のみを選択的に再イオン化することが可能であることが示唆された。

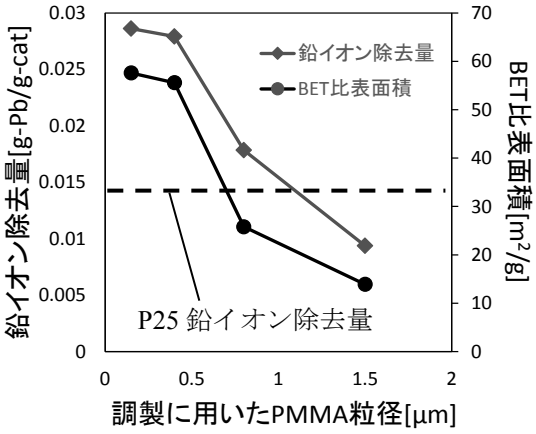


Fig.2 マクロポーラス TiO_2 の比表面積と鉛イオン除去量の関係

４．参考文献

[1] 岩本正和 他、触媒調製ハンドブック、株式会社 NTS (2011) P310-311.

謝辞　本研究は「高専－長岡技科大共同研究助成」の支援を受けて実施した。関係者各位に感謝申し上げます。

1S23

フミン酸の銅イオン結合に対する温度依存性の検討

◯岩瀬 鉄也, 倉澤 裕己, 庄司 良（東京高専）

Analysis of the temperature dependence of copper ion adsorption onto humic acid

Tetsuya Iwase, hiroki Kurasawa, and Ryo Syoji (TNCT)

１．目的

生物の死骸などが分解され生成するフミン酸は土壌や河川に含まれ、溶存有機物の 7～9 割を占める[1]。フミン酸は重金属と錯形成するため、土壌や河川における生物に対する重金属の毒性を変化させる[2,3]。フミン酸の重金属結合性は pH、イオン強度など生成後の環境によっても大きく変化することが知られている。また、土壌への重金属吸着量は、吸着温度によって変化することが知られていることから、土壌中における主な重金属吸着物質であるフミン酸への重金属の結合性も温度によって変化すると考えられる。日本においては季節や地域によって約 30℃程度の水温差があり、このような温度変化によってフミン酸の重金属結合性が変化する場合、生物に対する毒性を過小または過大に評価してしまう可能性がある。

よって本研究では河川・土壌由来の 2 種類のフミン酸を用いて温度を変化させた銅イオン滴定を行い、フミン酸に対する銅イオン結合の温度依存性を明らかにすることを目的とした.

２．実験

多摩川底質（緯度:35.639497, 経度:139.296856）及び八王子市の畑土壌 （緯度: 35.67303, 経度: 139.29806）から採取した土壌から、国際腐植学会の IHSS（International Humic Substances Society）法[4]に準拠してフミン酸を抽出した。得られたフミン酸を供試試料（PTHA, PFAHA）とした。

フミン酸濃度が 1000 mg/L かつ 1.0 mol/LNaCl 水溶液を用いてイオン強度が 0.005 mol/L になるように調製したものを試験液とした。作製した試験液を 0.1 mol/L HCl を用いて pH3.5 にし、30 分間窒素バブリングした後、pH5, 7, 9 になるように 0.1 mol/L NaOH 水溶液を用いて調整した。ここに 0.01 mol/L 硝酸銅水溶液を滴下し、低下した pH を元の pH に戻すために 0.1 mol/L NaOH 水溶液を少量滴下した。この操作を銅イオン活量が十分上昇するまで繰り返した、各滴下量における温度、pH および銅イオン活量を記録した。上記の方法でそれぞれ水溶液温度を 20、25、30℃にウォーターバスで変化させて銅イオン滴定を行った。

３．結果および考察

銅イオン滴定結果に対して NICA-Donnan Model を適用し、特に温度による変化が大きく吸着量の算出に大きく影響を与えると考えられる安定度定数の温度依存性を検討した。本研究においては、銅イオンの結合種として 2 価の銅フリーイオン(Cu^{2+})と 1 価の水酸化銅イオン($CuOH^{+}$)の 2 種類を考慮してそれぞれのカルボキシル基、フェノール基に対する安定度定数を算出した。

Fig.1 より土壌由来フミン酸である PFAHA の安定度定数と温度の逆数の間には van’t Hoff 式に従うような直線的な関係が見られた。特にフェノール基に関する安定度定数で温度による変化が大きく、温度依存性が高いことが確認された。これは、結合種である $CuOH^{+}$と競合する Cu^{2+}の濃度が温度の上昇にともなって減少したことにより、$CuOH^{+}$がフミン酸に対してより結合しやすくなったため、温度の上昇にともなってフェノール基に対する $CuOH^{+}$の安定度定数が増加したためと考えられる。

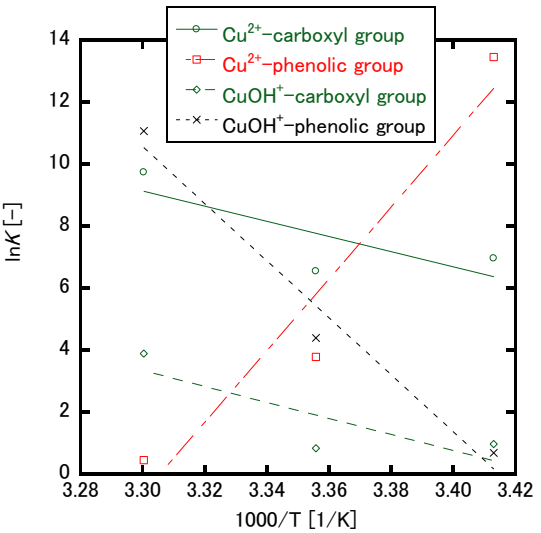


Fig.1 Van’t Hoff plot of the stability constants of humic acid(PFAHA) for Cu^{2+} and $CuOH^{+}$

(1) 石渡ら,日本腐食物質学会 巻 2-7, (2007)
(2) R.Shoji, *Aquatic Toxicol*, **87**, 210-214,(2008).
(3) 庄司ら, *J, Japan Soc, Wat, Environ* , **36**, 1-9 (2013).
(4) R.S.Swift, *Soil Sci, Soc, America*: Madison, WI, 1018-1020,(1996).

1S24

酸化マンガンナノシート/ナノカーボン複合体の合成と空気極触媒としての性能評価

○高坂晋平[1]，塚田千晶[1]，鈴木啓志[1]，齋藤守弘[1]，城石英伸[2]，田中優実[3]，関 志朗[4]
（東京農工大工[1]，東京高専[2]，東京理科大[3]，電中研[4]）

Synthesis and Electrochemical Evaluation of MnO_2 Nanosheet/Nano-Carbon Composites as Air-Electrode Catalyst

Shinpei Kosaka[1], Chiaki Tsukada[1], Hiroshi Suzuki[1], Morihiro Saito[1], Hidenobu Shiroishi[2], Yumi Tanaka[3], Shiro Seki[4]
(Tokyo Univ. of Agri. and Tech.[1], Tokyo National College of Tech.[2], Tokyo Univ. of Sci.[3], CRIEPI[4])

１．緒言

近年、ポストリチウムイオン電池として更なる高エネルギー密度化が可能とされる Li 空気二次電池(LAB)への関心が高まっている。しかしながら、現状の LAB では空気極の充放電反応における過電圧が大きくエネルギー効率が低いため、酸素還元反応(ORR)と酸素発生反応(OER)の双方に対し高活性を示す空気極触媒が切望されている。また、LAB では充電時に 4 V vs. Li/Li^+を超える貴な電位に晒されるため、同時に高い酸化腐食耐性を持つことも求められる。一方、種々のマンガン酸化物は、資源量が豊富である上にアルカリ水溶液中で高い ORR 活性を示すことが知られている[1]。また、電極触媒としては比表面積が大きく電子伝導性が高いことが重要である。本研究では、これらの条件を満たすべく、マンガン酸化物として高比表面積を有する酸化マンガンナノシート(MnNS)を採用し、これと種々のナノカーボン材料を複合化した新規空気極触媒の作製と、その電気化学特性について検討した。

２．実験

MnNS は室温一段階溶液法[2]により合成し、このコロイド溶液にカーボンナノチューブ(CNT, 20-30 nm)またはケッチェンブラック(KB, EC600JD)を混合した後、LiCl 添加することで MnNS を再積層させ、MnNS/ナノカーボン複合体を得た。また、MnNS の結晶化度やナノカーボン材料との接合性の向上のため、空気中で 400°C 熱処理した試料の合成も行った。得られた試料のキャラクタリゼーションは、X 線回折(XRD)分析により結晶構造の同定を、透過電子顕微鏡(TEM)にて表面形状の観察を行った。また、回転リングディスク電極装置を用いたサイクリックボルタンメトリー(CV)および対流ボルタンメトリー(HV)測定により、0.1 M KOH 水溶液中における ORR および OER 活性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に、400°C にて熱処理した各複合体試料の TEM 像を示す。図より、いずれの複合体においても MnNS と CNT あるいは KB が均一に分散し複合化されていることが確認される。これらの触媒試料に対して 0.1 M KOH 水溶液中における ORR 活性を評価したところ(Fig. 2(a))、特に MnNS/KB 複合体において MnNS 単体や MnNS/CNT よりも高活性を示すことがわかった。これは CNT および KB の各ナノカーボン単体の触媒活性と比較して KB の方が高活性であることにも由来するが、ORR 電流の大幅な増加から、MnNS と KB を複合化するとより微細な KB 粒子が MnNS のシート間により均一に分散し、MnNS の触媒活性を向上するものと推測される。しかしながら、OER 活性の評価(Fig. 2(b))では、同様により高活性であるものの MnNS/KB 複合体や KB では 1 V *vs.* RHE 付近より大きな KB の酸化電流が確認され、酸化腐食耐性としては MnNS/CNT の方が有利であることが示唆された。すなわち、比表面積の大きな KB では触媒活性に対し、黒鉛化度の高い CNT では酸化腐食耐性に対し、より優れていることが明らかになった。当日は、熱処理が触媒活性に及ぼす影響の詳細についても報告する。

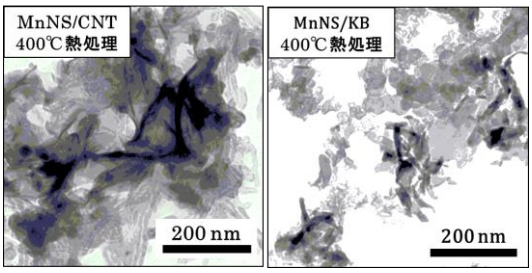


Fig. 1. TEM images of the MnNS/nano-carbon composites heat-treated at 400°C in Air.

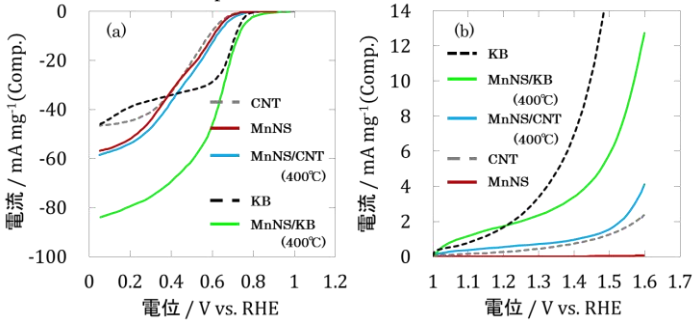


Fig. 2. HV curves of (a) ORR and (b) OER for the MnNS/nano-carbon composites heat-treated at 400°C in Air, MnNS, KB and CNT in O_2 saturated 0.1 KOH at 50°C.

謝辞：本研究は、JST テニュアトラック事業および科研費若手研究(B)(25870899)の助成を受けて行われた。また、アニオン樹脂バインダーをご提供いただきました(株)トクヤマに感謝の意を表します。

[1] N. Ohno et.al. , *J. Springer*, **52**, 903 (2009). [2] K. Kai et.al. , *J. AM. CHEM. SOC.*, **130**, 15938 (2008).

1S25

大気圧パルス放電プラズマを用いた単層カーボンナノチューブの表面修飾

○田中 泰彦，川口 佑磨，猪原 武士，大島 多美子（佐世保高専）

Surface Modification of Single Walled Carbon Nanotube by Atmospheric Pulsed Discharge Plasma
Yasuhiko Tanaka, Yuma. Kawaguchi, Takeshi. Ihara, Tamiko Ohshima (Natl. Inst. of Technol., Sasebo Col.)

１．目的

単層カーボンナノチューブ（CNT）は，炭素原子の六角網面で構成される平面を円筒状に丸めた構造体である。無極性の炭素原子のみから構成されているため，CNT 表面は疎水的でかつ化学的に不活性である。CNT 壁面同士のファンデルワールス力による結合で束状構造（バンドル）を形成している。CNT のバンドルは物性評価する上でのボトルネックとなる。一般に，CNT 同士のバンドルをほどき分散状態にするは，溶媒中での超音波照射によりバンドルを解くと同時に，界面活性剤ミセルで埋包する，高分子鎖で包み込む，芳香族系化合物を表面へ吸着させるなどの手法により CNT を溶媒中に分散させる。しかし超音波照射により，CNT の表面破壊により CNT そのものの性能を損ねてしまう。

本研究では，ナノ秒パルス電圧による大気圧プラズマを照射することによって CNT の低欠損型の表面修飾を目指す。本発表ではナノ秒パルス電圧による大気圧プラズマの CNT への照射実験を行い，官能基およびプラズマ中のラジカル種の評価を行った結果を報告する。

２．実験

反応容器に，粉末状の CNT を置き，その上部 3 mm の位置に針電極を，容器の外に接地電極をそれぞれ設置した。プラズマを生成する電源には，自作した全固体素子で構成されたパルス電源を用いた。最高出力電圧 8.8 kV，パルス幅（FWHM）100 ns，最高繰り返し数 100 pps である。

CNT の評価には，X 線光電子分光器（XPS），発光分光器をそれぞれ用いて CNT 試料表面の電子状態やプラズマ中のラジカル種の同定を行った。

３．結果および考察

XPS による CNT に生成された官能基の評価を行った。CNT へのプラズマ照射時間を変化させた場合の XPS による測定した。1 分と 15 分の典型的な結果を図 1 に示す。図中の 284.5，286，および 290 eV のピークはそれぞれグラフェンに観測される C-C 結合，C-O 結合，C=O 結合である[1]。照射なしの状態と比べ，照射後には各ピークが検出され，CNT に官能基が生成されたことが確認された。

発光分光法によるプラズマ中のラジカル観測を行った。CNT へのプラズマ照射の有無による発光分光の結果を図 2 に示す。図よりプラズマ中に He，C2，O ラジカルが生成されていることが確認された。C2 スペクトルは CNT から C 原子が離脱することが示唆された。本実験によって CNT に大気圧パルス放電プラズマを照射することで，CNT への官能基の生成が確認された。

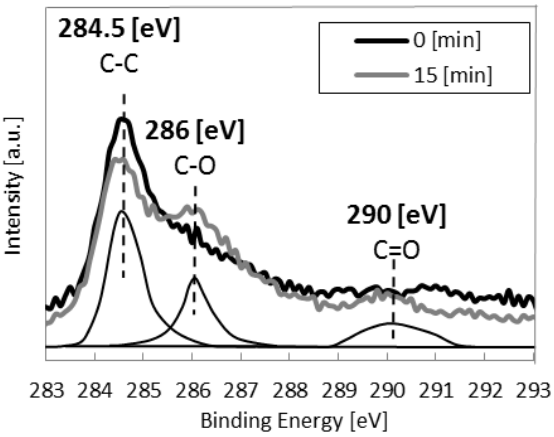


図 1. プラズマ照射前後の CNT の XPS スペクトル

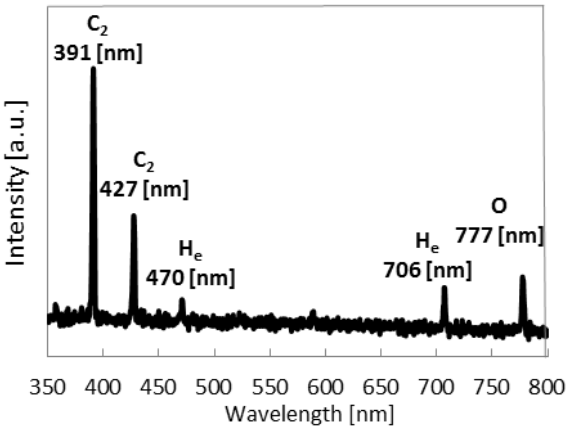


図 2. CNT の発光分光スペクトル

参考文献
[1] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis *Carbon* **2008**, 46, 833-840.

1S26

MnO_2 担時メソポーラス TiO_2 による水中に存在する微量鉛イオンの選択的光電析除去

○金崎稜[1]，野崎拓弥[1]，小林靖和[1]，佐藤一則[2]（東京工業高等専門学校[1]，長岡技術科学大学[2]）

Selective removal of lead ions from water by MnO_2-added mesoporous TiO_2 photocatalyst

Ryo Kanasaki[1], Takuya Nozaki[1], Yasukazu Kobayashi[1] and Kazunori Sato[2] (Tokyo National College of Technology [1], Nagaoka University of Technology[2])

1．緒言

工場廃水には多種の重金属が含まれている。廃水処理段階から各重金属を選択的に除去・回収することで水環境汚染を防止すると共に、回収した重金属の再利用がしやすくなる。本研究では光触媒作用により水中の鉛イオンを触媒表面上に酸化物として析出させる光電析による鉛イオンの効率かつ選択的除去を試みた。光触媒には紫外線光照射により高い触媒活性を示すと報告されている酸化チタンを用いる。一般的な光触媒では、表面積が大きいほど触媒活性が良いとされるため、表面積を高める目的でメソポーラス構造を持つ酸化チタンを合成した。また、鉛イオンに対する吸着能が高いと報告されている MnO_2 に注目し[1]、TiO_2 表面への添加を検討することで、鉛イオン吸着能向上を図った。

2．実験

メソポーラス TiO_2 (*m*-TiO_2)は界面活性剤 P123 を鋳型に用いるテンプレート法により合成した[2]。MnO_2 を添加した触媒(MnO_2/*m*-TiO_2)は 400℃焼成した *m*-TiO_2 に Mn 前駆体を逐次含浸することで調製した。

活性試験は回分式反応器で行った。合成した MnO_2/*m*-TiO_2 0.01 g と 500 ppm 鉛イオン溶存水溶液 2 mL の懸濁液を攪拌しながら、UV 照射(6 W×2)を 6 時間行った。5 成分共存系（Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}）の実験では、各イオンを 100 ppm ずつ含む水溶液を用いた。UV 照射後の懸濁液は遠心分離(15000 rpm, 10 時間)により触媒とろ液に分離され、ろ液中の残存鉛イオン濃度を ICP 発光分光分析法によって測定した。

3．結果および考察

MnO_2 添加量を変えて合成した MnO_2/*m*-TiO_2 を用いて行った活性試験の結果を Fig. 1 に示す。MnO_2 添加量が増加するにしたがって鉛イオン除去量は増加し、20 wt%で最大となった。20 wt%以上の MnO_2 を添加した触媒は、光照射なしでは鉛除去量は変化せずほぼ一定値を示したが、光照射ありでは MnO_2 添加量の増加に従って鉛除去量は減少する傾向がみられた。これらのことから、20 wt%以上の MnO_2 を添加した触媒では過剰の MnO_2 が光触媒活性点を被覆してしまい、光照射時の活性が減少したと考えられる。

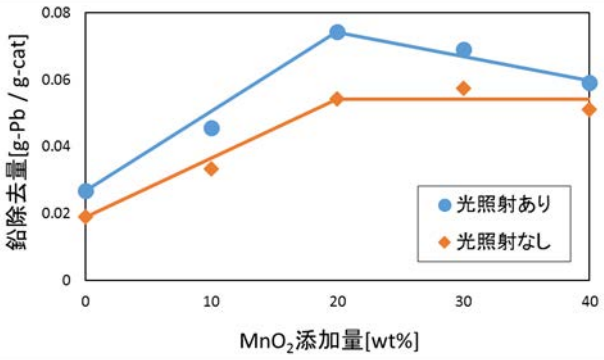


Fig. 1 MnO_2添加量と鉛除去量の関係

20wt%MnO_2/*m*-TiO_2 と MnO_2 無添加の *m*-TiO_2 を用いて行った 5 成分共存系実験の結果を Fig. 2 に示す。*m*-TiO_2 を用いることで、水溶液中に存在する Pb^{2+}は高選択的に除去された。20 wt% MnO_2 / TiO_2 を用いると、溶液中に存在する鉛イオンの 97 %が除去されたが、同時に Cu^{2+}も除去される結果が得られた。後者については、MnO_2 に対する吸着能が鉛に次いで銅も大きいことが原因であると考えられる[1]。

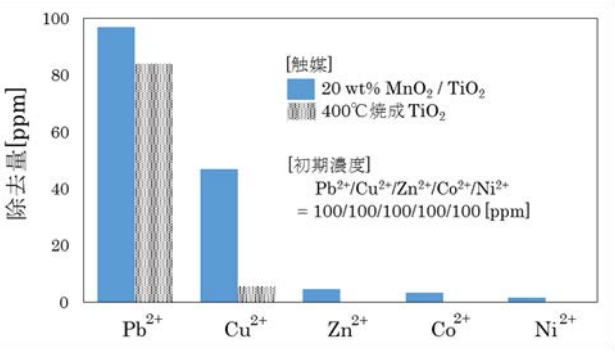


Fig. 2 5成分共存系における各イオン除去量

4．参考文献

[1] RM McKenzie, The Adsorption of Lead and Other Heavy Metals on Oxides of Manganese and Iron, *Aust. J. Soil Res.*, 18(1) (1980) 61-73.

[2] 岩本正和 他, 触媒調製ハンドブック, 株式会社 NTS (2011) p.298-299.

謝辞 本研究は「高専－長岡技科大共同研究助成」の支援を受けて実施した。関係者各位に感謝申し上げます。

1S27

和歌山県の特産品を活用した創造化学教育

○綱島克彦，奥野祥治
（和歌山工業高等専門学校物質工学科）

Creative Chemical Education Using Special Products in Wakayama

Katsuhiko Tsunashima, Yoshiharu Okuno
(Department of Materials Science, National Institute of Technology Wakayama College)

１．目的

創造教育とは，人間の自発性や創造性を教育の原動力とする教育思想および教育システムである．化学分野においても創造教育は重要な要素となっており，特に化学実験科目において学生の自由な発想に基づく自由実験研究の実施は，創造力を涵養する教育的観点から極めて効果的である．

一方，和歌山工業高等専門学校では，和歌山県の地域環境および地域社会との共生に関する理解および倫理観を身につけ，公共の安全や利益に配慮したものづくりの考え方を理解できることを主眼として，エンジニア育成のための工学教育プログラムを実施している．また，当校物質工学科では，エンジニア育成のための基礎教育と実践教育を主眼として，和歌山県の特産品を活用した創造化学実験プログラムを推進してきた．本講演では，その一環として実施されている学生実験の自由研究活動として実績のある最近のいくつかの教育事例を報告する．

２．方法

和歌山工業高等専門学校物質工学科で実施している学生実験科目の中から，第３学年・物質基礎実験におけるグループワークを検討対象とした．和歌山県の特産品を用いた独創的な研究展開を考案させ，夏季自由研究課題として推進した．教育的効果を検証するために，第３学年の学生を対象に適宜アンケートを実施した．

３．結果および考察

まず，色素増感型太陽電池を研究課題とする学生グループは，和歌山県産の備長炭が高い電気伝導性を有することに注目し，これを色素増感型太陽電池の電極に用いることを考案した．当初は，酸化チタン光アノードの作製過程において，酸化チタンペーストに粉砕した備長炭を混合して用いたところ，電流電圧特性を向上させることはできなかった．そこで，ITO 電極上に導電性高分子であるポリアニリンを電解重合させる過程において，電解液に備長炭粉末を懸濁させることにより，ポリアニリン/備長炭複合電極材を得ることに成功した．これを色素増感太陽電池の対極に用いたところ，電流電圧特性の向上が観測された．

Fig. 1 色素増感型太陽電池の電流電圧特性を解析中の学生グループ．

さらに，別の学生グループは，和歌山県産の南高梅を原料とする梅干しの製造工程で大量に排出される梅調味廃液（梅酢）の有効利用を構想した．梅調味廃液中の主要成分として，クエン酸やリンゴ酸等の多価カルボン酸が挙げられる．そこで，梅調味廃液に金属イオンを含有させて多価カルボン酸アニオンと錯形成させ，これを利用して金属回収に用いることを考案した．特に，希土類金属であるネオジムやサマリウムイオンを梅調味廃液に加えたところ，当該金属のクエン酸錯体が沈降し，分離回収できることを見出した．さらに，希土類金属イオンと鉄族金属イオンとの混合系から選択的に希土類金属を分離回収できる可能性も示唆された.[1]

以上の学生自由研究課題はいずれも高校化学グランドコンテストにて表彰され，当該学生グループの独創性が評価された．

(1) 綱島，宮崎，前川，*J. Technology and Education*, **20**, 1 (2013).

1S28

非水溶媒中の Pt 電極に対する希薄塩素の影響

○中川省吾，西村基，小寺史浩（旭川工業高等専門学校）

Effect of diluted chlorine for platinum electrode in non-aqueous solvent

Shogo Nakagawa, Hajime Nishimura, and Fumihiro Kodera (National Institute of Technology, Asahikawa College)

１．目的

近年，H_2-Cl_2 PEFC に関する報告が度々なされている[1,2]．この理由のひとつとして，H_2-O_2 PEFC の O_2 還元の高い過電圧，すなわち O_2 還元の反応速度が遅いことが挙げられる．確かに Cl_2 はその問題を解決するが，一方で Cl_2 の毒性や副成する HCl といった重い課題が残されたままである．そこで，我々は，Cl_2 の代替として固形化塩素に着目した．固形化塩素は Cl_2 の固定材として開発された経緯があり，安全性が高く，持ち運びや，長期保管も可能である．これまでの研究から，実際に固形化塩素の分解ガスを PEFC に用いると開回路電圧が向上することがわかっている．本研究では，固形化塩素から発生する希薄塩素の電極反応と電極への影響について検討したので報告する．

２．実験

非水溶媒に固形化塩素を溶解，または固形化塩素の分解ガスを任意の時間通気し測定・解析した．H_2O の影響を考慮し，溶媒には Acetonitrile（AN），支持電解質には Tetrabutylammonium Tetrafluoroborate ($TBABF_4$) を選択した．電気化学計測には，HZ-5000 (HAG-1512m，北斗電工製) を用い，Pt micro-disk (ϕ = 20μm) を作用極とする 3 電極式により実施した. 電解における電極の影響を調べるため, 作用極に Pt bar, 参照極に Ag/Ag^+，対極に Pt-flag で構成した電解セルにて任意の電位で定電位電解を行った．電解液は，前処理後，原子吸光光度計(偏光ゼーマン ZA-3000 日立ハイテク製)によるファーネス分析をおこない，溶解量など電極の影響を解析した.

３．結果および考察

固形化塩素を AN 中に添加・溶解させ，Pt micro-disk を用いて測定した電流-電位曲線を Fig.1 に示す．Fig.1 より，固形化塩素添加量に伴い還元電流が増大していることから，固形化塩素の溶解物質は電極活性を有することが示された．Fig.2 に固形化塩素の分解ガスを AN 中に通気・溶解させた際の電流-電位曲線を示す．Fig.2 より，通気時間による大きな差は確認されなかった．このことは，本実験条件において AN 中の固形化塩素分解ガス溶存量が上限に達していることを示唆している．Fig.3 に固形化塩素を添加・溶解させた AN に不活性ガスを通気させた際の電流-電位曲線を示す．Fig.3 より，不活性ガスを通気させると固形化塩素由来の還元電流が容易に減少したことから，固形化塩素を溶解させた際の溶存物質は，分子状の形態を有していると推測された．さらに，固形化塩素の分解ガスが電極材にどのような影響を及ぼしているのかを調査するために，電解法および原子吸光分析による検討を進めた.

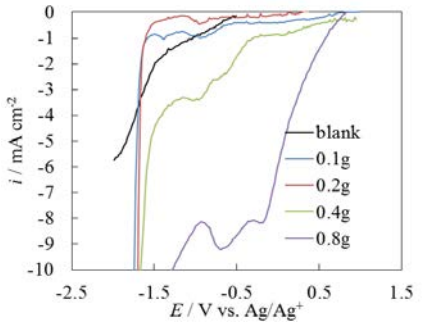


Fig.1 i - E curves of AN samples containing solid chlorine at Pt micro-disk.

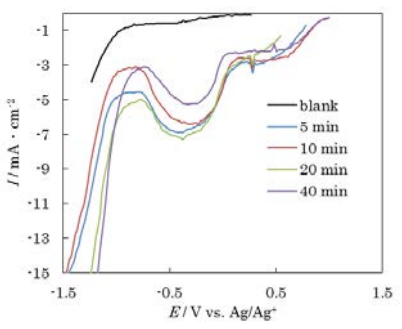


Fig.2 i - E cutves of AN samples containing cracked gas from solid chlorine at Pt micro-disk.

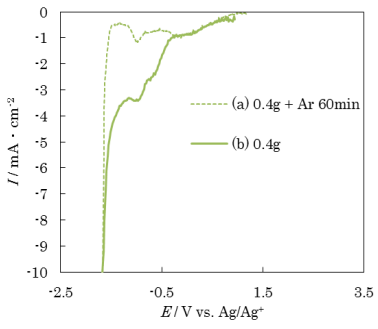


Fig.3 Effect of Ar aeration to dissolved chlorine species in AN. (a) 0.4 g solid chlorine + Ar gas, (b) 0.4 g solid chlorine.

1) M. Thomassen, B. Børresen, G. Hagen, R. Tunold, *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 9 (2003).
2) J. Rugolo, B. Huskinson, M. J. Aziz, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, B133 (2012).

1S29

鉄コバルト錯体担持多層カーボンナノチューブ触媒の酸素還元触媒活性に与える分散法の影響

青柳 朔海[1]，○高橋 勝國[1]，城石 英伸[1]，齋藤守弘[2]，田中 優実[3]
（東京高専[1]，東京農工大[2]，東京理科大[3]）

Effect of dispersion methods on the oxygen reduction reaction activity of multi-wall carbon nanotube supported iron cobalt complex catalysts

Sakumi Aoyagi[1], Masakuni Takahashi[1], Hidenobu Shiroishi[1], Morihiro Saito[2], Yumi Tanaka[3]
(Tokyo National College of Technology[1], Tokyo University of Agriculture and Technology[2], Tokyo University of Science[2])

１．目的

回転リングディスク電極(RRDE)法は，触媒の酸素還元能を定量的に評価できるため，よく用いられる測定法である．この方法を用いてナノ微粒子触媒の活性を正確に評価するためには，触媒層をディスク電極上に均一に塗布しなければならない．従来，超音波を用いて調製したナノ微粒子触媒懸濁液を，ディスク上にキャストし，乾燥する方法が一般的であったが[1,2]，使用する触媒によっては必ずしも均一とはいえない状況があった．本研究では，触媒として非白金系カーボン触媒を用い，超音波の代わりに振盪機により分散させる振盪法を採用して，触媒修飾 Pt リング-グラッシーカーボン(GC)電極を作製し，作製した触媒修飾電極の酸素還元触媒活性を比較するとともに，分散法が触媒表面に与える影響を XPS 測定により検討した．

２．実験

2.2 mL スクリュー管に，酸素還元触媒(6 wt% FeCo(phen)/MWCNT 触媒)2.00 mg に対し 0.1 wt% Nafion-メタノール溶液 1 mL を加えた. 振盪法では, ジルコニアボール 3 個(φ3 mm)をスクリュー管に加え, 1000 rpm で, 振盪機(MS3 D S1，IKA)を用いて振盪時間，速度を変化させて分散液を調製した(以後試料名を SK-振盪速度-振盪時間と称す)．超音波法では，超音波 (AS482，AS ONE)を 30 分照射することによって分散液を調製した(以後試料名を US-振盪時間と称す)．得られた触媒分散液を Pt リング- GC ディスク電極の GC ディスク(φ5 mm)上に合計 10 μL(5 μL×2)キャストし，触媒修飾電極を作製した．電極表面はデジタル顕微鏡(MSP-3080, PANRICO)により観察を行った．作製した触媒修飾電極を作用電極，参照電極を RHE，対極を Au 線として使用し，電解液に 0.1 M $HClO_4$ を用いて三電極系で RRDE 法を用いて窒素および空気下で酸素還元能を測定した．XPS は Phi-Tools(ULVAC-PHI)を用いて，触媒分散液を銅テープ上にキャスト後風乾したサンプルについて測定を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に振盪法と超音波法で作製した修飾電極の 0.7 V における酸素還元電流密度を示す．振盪速度が 1000 rpm の場合，酸素還元電流は振盪時間が 1 時間で頭打ちとなった. 酸素還元電流は分散法によらずほぼ一定であったが, 超音波法より振盪法のほうが，再現性が高いことが明らかとなった．また，振盪速度を速くしたほうが，標準偏差が小さく，精度がよいことが示された．XPS 測定により得られた，触媒の分散前後の炭素，窒素，酸素の表面濃度を Table 1 に示す．振盪法を用いた場合では表面化学種濃度に変化が見られなかったが, 超音波法を用いた場合では窒素の減少, 酸素の増加が確認された．超音波を照射すると部分的に数千℃になるとともに，キャビテーションによって OH˙ラジカルが生じることが知られている[3]．これらの現象によって，触媒表面の酸化および構造が変化し, 窒素の脱離が生じたと考えられる．窒素や酸素原子の一部は，本研究で触媒として用いた FeCo(phen)/MWCNT 触媒の触媒活性点を構成しており，超音波照射によって, これらの活性中心の構造がダメージを受けたことが，超音波法でのばらつきの要因の一つであると考えられる．

(1) T. Okajima, *Electrochemistry*, **81**, 717 (2013).
(2) 衣本 太郎，山田 裕久，*Electrochemistry*, **79**, 116 (2011).
(3) 副島 潤一郎，*Electrochemistry*, **76**, 306 (2006).

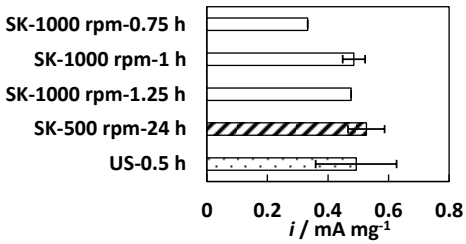


Fig. 1. Relationship between current density at 0.7 V and dispersing conditions for 6 wt % FeCo/MWCNT catalyst in 0.1 M $HClO_4$ at 25°C under air atmosphere. Rotating speed: 600 rpm. Scan rate: 5 mVs^{-1}. Error bar shows ±σ.

Table 1. Surface concentrations of chemical species for 6 wt% FeCo(phen)/MWCNT catalyst at various dispersing conditions by XPS analysis.

Sample name	C / %	N /%	O / %
FeCo(phen)/MWCNT	91.7	4.5	3.8
	±1.1	±0.6	±0.5
SK−1000 rpm−1 h	91.3	4.7	3.8
	±1.1	±0.6	±0.5
SK−500 rpm−24 h	92.1	4.1	3.8
	±0.4	±0.3	±0.2
US−30 min	91.2	3.6	5.2
	±0.4	±0.2	±0.3

1S30

水熱合成法による非導電性ナノ炭素質微粒子型新規プロトン導電体の合成(2)

○小林 昌広[1]，城石 英伸[1]，木島 匡彦[2]，田中 優実[2]，桑野 潤[2]
(東京高専[1]，東京理科大学[2])

Synthesis of nanoparticle-type new proton conductor by the water heat composition method (2)

Masahiro Kobayashi[1], Hidenobu Shiroishi[1], Masahiko Kijima[2], Yumi Tanaka[2], Jun Kuwano[2]
(Tokyo National College of Technology[1], Tokyo University of Science[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)に使用されている Nafion®は，プロトン導電率が極めて高いだけでなく，化学的安定性に優れ，寿命も長いという特徴がある．しかし，コストが高いことから，Nafion®を代替する低価格固体電解質の開発が期待されている．我々は，D-グルコースを原料とし，水熱合成法と硫酸によるスルホ化処理を組み合わせることにより，非導電性ナノ炭素質微粒子型新規プロトン導電体(Nanoparticle-type proton conductor, NPPC)を合成し，燃料電池の固体電解質として機能することを報告してきた[1]．本研究では，プロトン導電率の向上を目指し，スルホ化処理の時間依存性を検討した．また，水熱合成時に硫酸を共存させることにより炭素質微粒子サイズの制御も試みた．

２．実験

0.5 M D-グルコース-硫酸(0 M～0.1 M)水溶液 50 mL を調製し，オートクレーブを用いて 193°C で 6 時間水熱合成を行った．生成物をデカンテーションによりアセトンと Milli-Q 水で洗浄後，真空乾燥を行い，球状のナノカーボン微粒子を調製した．それを 9 M の硫酸で，一定時間(7.5 h，16 h，24 h)還流し，スルホ基を導入した．これらの生成物は Milli-Q 水で洗浄後，真空乾燥して非導電性ナノ炭素質微粒子型プロトン導電体試料とした(以後，NPPC-水熱合成時硫酸濃度-水熱処理温度-スルホ化時間-スルホ化時硫酸濃度と称す)．NPPC のスルホ基の導入量は NaOH による酸塩基滴定により求め，TG/DTA-GC/MS(TG/DTA 部: TG-DTA2500，NETZSCH，GC/MS 部: GCMS-QP2010 Ultra，(株)島津製作所)により熱分析ならびに FE-SEM(FEI，Quanta 250 FEG)による観察を行った．また，25 wt%の PTFE(TFW-3000，セイシン企業)と NPPC を混合し，ペレット化した後，プロトン導電率を交流二端子法(80°C~200°C，10 mol%水蒸気-窒素下)により測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に NPPC へのスルホ基の導入量に対する硫酸中での還流時間依存性を示す。9 M 硫酸を用いたときには，16 時間程度の誘導期がみられ，その後，スルホ基の導入量が増加した．誘導期には，1)NPPC 表面のスルホ化，2)炭素-炭素結合の酸化(カルボニル基やカルボキシル基の導入)が進行していると考えられる．NPPC-0 M-193°C-24 h-9 M は，NPPC-0 M-193°C-7.5 h-18 M よりもスルホ基の導入量が 1.1 倍増加した．また，インピーダンス測定の結果，80°C における NPPC-0 M-193°C-24 h-9 M のプロトン導電率は，8.6×10^{-4} S / cm となり，18 M で 7.5 h スルホ化処理したときに比べて 1.9 倍程度プロトン導電率が向上した．スルホ基の導入量に対してプロトン導電率が大幅に向上しているのは，スルホ基の局所的な導入が起こったためであると考えられる．

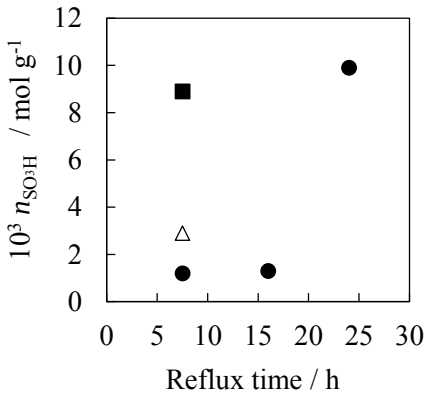


Fig. 1 Dependence of the amount of sulfonic acid in NPPCs on reflux time. NPPC-0 M-193°C-9 M (●), NPPC-0 M-193°C-7.5 h-12 M (△) and NPPC-0 M-193°C-7.5 h-18 M (■).

水熱処理時に硫酸を共存させた場合についても，球形炭素質粒子が生成することが確認された．また，それらの粒子径は硫酸の濃度が高くなるほど肥大化することがわかった．0.1 M 硫酸で熱処理を行った試料の平均粒径は，5.8 ± 2.0 μm であり，硫酸を共存させないときと比べておよそ 16 倍となった．これより，水熱合成時の硫酸濃度を調製することで粒子径を制御できることが示された．

参考文献

[1] 小林昌広，城石英伸，福島奈津子，松島賢太郎，桑野潤，2014 年電気化学会秋季大会講演要旨集(1A20).

1S31

チタン錯体を前駆体とした非白金系酸素還元触媒の開発

○松下悠貴[1]，青柳朔水[1]，髙橋勝國[1]，城石英伸[1]，齋藤守弘[2]，田中優実[3]
（東京高専[1]，東京農工大[2]，東京理科大[3]）

Development of non-platinum oxygen reduction catalyst using a titanium complex as a precursor

Yuki Matsushita[1], Sakumi Aoyagi[1], Masakuni Takahashi[1], Hidenobu Shiroishi[1], Morihiro Saito[2], and Yumi Tanaka[3]
(Tokyo National of College Technology[1], Tokyo University of Agriculture and Technology[2], Tokyo University of Science[3])

１．目的

固体高分子形燃料電池の触媒として用いられている白金は高コストであり，資源量も少ないため，白金代替触媒の開発が盛んに行われている．本研究では，吉澤らが報告した新規水溶性チタン錯体[1]を出発物質として 2,2-ビピリジン(bpy)を配位子とするチタン錯体を合成し，これを多層カーボンナノチューブ(MWCNT)に担持した後，アンモニア気流下および水素/窒素混合ガス気流下で焼成することで，チタン系酸素還元触媒を調製した．これらの触媒の酸素還元能を RRDE 法を用いて評価するとともに，X 線光電子分光法や X 線回折測定を通して酸素還元メカニズムについて検討した．

２．実験

30% H_2O_2 と 23% NH_3aq をモル比で約 5 : 2 で混合させた溶液に，Ti 粉末を加え溶解させた後，Ti に対してモル比が 1:2 の 2,2'-ビピリジン(bpy)を混合し，40°C および 70°C で 1 時間加熱した．この溶液に，金属担持量が 10 wt%となるように MWCNT を加え，40°C および 70°C で 24 時間撹拌した後，蒸発乾固した．得られた前駆体は，アンモニア気流下で 600°C，1 時間熱処理した後，10% H_2-N_2 雰囲気下で種々の温度(600°C～1000°C)で 1 時間焼成することにより，酸素還元触媒とした(以後 10 wt%Ti(bpy)/MWCNT-[熱処理温度または None(10% H_2-N_2 焼成なし)]と称す)．XRD(D8 Advance, Bruker)および XPS(Phi-Tools, ULVAC-PHI)を使用して触媒のキャラクタリゼーションを行った．

修飾電極は，振盪法(1000 rpm，1 h)を用いて調製した 2.0 mg mL^{-1}-0.1 wt% Nafion-メタノール触媒懸濁液を Pt リング-グラッシーカーボン(GC)ディスク電極の GC 電極上に 10 μL キャストし，1 時間室温で乾燥させることにより得た．電解液に 0.1 M $HClO_4$，対極と参照極にそれぞれ Au 線及び RHE 電極を用いて回転リングディスク電極法にて酸素還元活性を評価した．触媒の加速劣化試験は窒素雰囲気下にて，矩形波(1.2 V(1 s) → 0. 1 V(1 s))を印加することによって行った．

３．結果および考察

調製した触媒の 4 h の加速劣化試験前後での分極曲線と 4 電子還元率(%H_2O)を Fig. 1(a)および(b)にそれぞれ示す．加速劣化試験前後とも，酸素還元電流の立ち上がり電位は MWCNT ＜ アンモニアおよび H_2-N_2 雰囲気下で熱処理した触媒 ＜ アンモニア雰囲気下で熱処理した触媒の順で高かった．また，加速劣化試験によって，酸素還元電流の立ち上がり電位並びに，酸素還元電流密度とも改善することが明らかになった．H_2-N_2 雰囲気下で焼成した触媒の 4 電子還元率は，80%以上に改善した．これらの原因を XPS 測定結果を基に考察した結果ならびに 10% H_2-N_2 雰囲気下，700°C 以上で熱処理した触媒の酸素還元能については当日報告する．

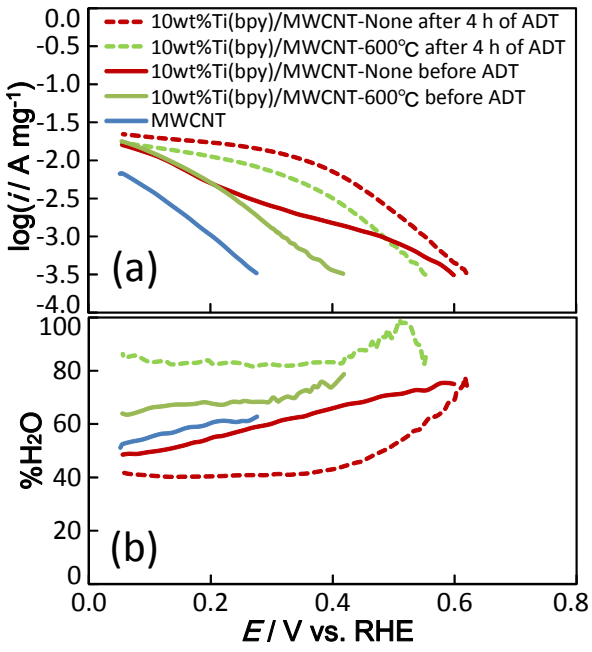


Fig. 1 (a)Polarization curves and (b) efficiency of 4-electron reduction of oxygen (%H_2O) using 10 wt% Ti(bpy)/MWCNT catalysts before and after accelerated durability test (ADT) in 0.1 M $HClO_4$ at 298 K.

(1) M. Yoshizawa, M. Kobayashi, V. Petrykin, H. Kato, and M. Kakihana, *J. Mater. Res.*, **29,** 90 (2014).

1S32

B サイト置換 $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ 触媒による光化学的水の酸化・プロトン還元能の研究

○高橋　優[1]，羽生　真也[1]，城石　英伸[1]，齋藤　守弘[2]，田中　優実[3]
（東京高専[1]，東京農工大学[2]，東京理科大学[3]）

Study of photochemical water oxidation and proton reduction using B site-substituted $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ catalysts

[1]Yu Takahashi[1], Shinya Hanyu[1], Hidenobu Shiroishi[1], Morihiro Saito[2], and Yumi Tanaka[3]
(Tokyo National of College Technology[1], Tokyo University of Agriculture and Technology,[2]
Tokyo University of Science.[3])

1．目的

堂免らによって 2006 年に報告された可視光半導体を用いた水の光分解では，Pt や Rh 等の貴金属に Cr_2O_3 シェルを被覆したコアシェル助触媒が用いられている [1]．水の光分解の実用化のためには，より安価で高活性な貴金属代替助触媒の開発が求められている．我々は，パイロクロア型の $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ がより安価でかつ水の可視光分解を達成する助触媒として有望であることを報告してきたが [2-3]，貴金属触媒に比較して活性が低く，更なる改善が必要であった．そこで本研究では，B サイトを Fe^{3+} に置換した $Pb_2Ru_{2-x}Fe_xO_{7-\delta}$ を合成し，XPS，XRD，BET 等を用いて触媒のキャラクタリゼーションを行うとともに，犠牲的電子供与体または電子授与体存在下における増感剤を用いた水の光分解系において，本触媒のプロトン還元および水の酸化触媒能の評価を行った．

2．実験

$RuCl_3 \cdot 3H_2O$，$Pb(NO_3)_2$，$Fe(NO_3) \cdot 9H_2O$ を所望のモル比で，25 mL のイオン交換水に溶解させた後，1 M KOH を加えて pH 13 に調整した．その後，酸素下で 24 時間還流した．Milli-Q 水による洗浄後，24 時間，60°C で真空乾燥し，$Pb_2Ru_{2-x}Fe_xO_{7-\delta}$ を得た．合成後，空気下，500°C で 1 時間焼成を行ったものは，サンプル名の後に-500dry と表記する．触媒のプロトン還元能は以下のように測定した．ガスクロバイアル中に合成した触媒と Na_2EDTA を加え，増感剤として 2.5 mM トリス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム(III) 溶液を，電子伝達体として 2.5 mM メチルビオロゲン溶液を加え，リン酸緩衝溶液(pH 7)を加えて全体を 5 mL とした．ガスクロバイアルを 30 分間 Ar ガスで置換した後，光量を 0.714 kW m^{-2} に固定した LED ライトで光を照射し，30 分ごとにガスクロマトグラフ(GC-8A，島津製作所)を用いて発生した水素の定量を行った．

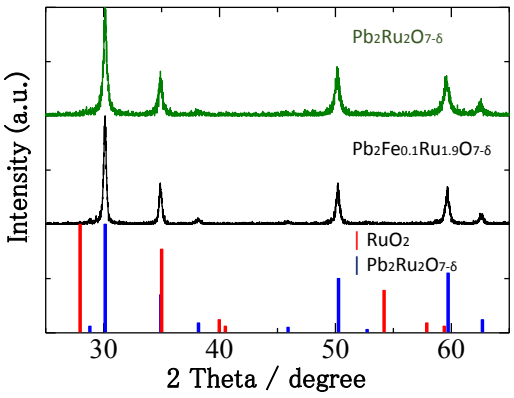


Fig. 1. XRD patterns of $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ and $Pb_2Fe_{0.1}Ru_{1.9}O_{7-\delta}$.

Table 1. Summary of XPS analysis.

atom	O	Fe	Ru	Pb
average[%]	51.9	1.78	24.9	21.4
standard deviation[%]	2.0	0.21	2.7	1.1

3．結果および考察

合成した触媒の XRD 測定結果を Fig. 1 に示す．合成した触媒がパイロクロア型構造を有していることが確認された．B サイトに Fe^{3+} が置換されていた場合，ピークが高角度側にシフトすることが考えられるが，明確なシフトは見られなかった．そこで，XPS 測定をしたところ，Fe は 1.78±0.21%しか含まれていなかったため，XRD のシフトが明確に起こらなかったと考えられる．

合成した触媒のプロトン還元および水の酸化触媒能の測定結果については当日報告する．

(1) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7806 (2006).
(2) N. Mori et al., *Key Eng. Mat.*, **388**, 297 (2009)
(3) 羽生真也，城石英伸，齋藤守弘，田中優実，太陽/風力エネルギー講演論文集, 183 (2014).

1S33

低温焼結型(ZrO_2-1.6P_2O_5)-(ZnO-2P_2O_5)ハイブリッド電解質のプロトン導電率

○大屋彼野人[1]，城石英伸[1]，齋藤守弘[2]（東京工業高等専門学校[1]，東京農工大学[2]）

Proton conductivity for low-temperature sintering-type (ZrO_2-1.6P_2O_5)-(ZnO-2P_2O_5) hybrid electrolytes

Kayato Ooya[1], Hidenobu Shiroishi[1], and Morihiro Saito[2]
(Tokyo National College of Technology[1], Tokyo University of Agriculture and Technology[2])

１．目的

我々は，75～250˚C の温度域において ZrO_2–1.6P_2O_5 電解質を用いた中温作動燃料電池(ITFC)が良好な発電特性を有することを報告してきた[1]．しかしながら，その実用化のためには電解質の耐水性や機械的性質の改善が必要である．そこで本研究では ZrO_2–1.6P_2O_5 電解質を，粉末状にした ZnO-2P_2O_5 ガラスに混合して 300~900˚C で熱処理を施すことによりハイブリッド型ガラス電解質を作製し，プロトン導電率の温度依存性，耐水性及びこれを用いた ITFC の発電特性について評価を行った．

２．実験

ZrO_2-1.6P_2O_5 電解質は，$(NH_4)_2HPO_4$ と $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ を化学量論比にて混合し，これを 10 mol%水蒸気-空気下 500˚C で熱処理することにより合成した．また，ZnO-2P_2O_5 ガラスは，Zn 粉末と 86 wt% H_3PO_4 と CaO を化学量論比にて溶解し，900˚C で均一に溶融したことを確認した後，金属板上で延伸・急冷することで作製した．得られた ZnO-2P_2O_5 ガラスを粉末化し，所望量の ZrO_2-1.6P_2O_5 電解質と均一になるまで混合した後，3 MPa で加圧成形を行った．この混合物を 300~900˚C で熱処理し，金属板上で延伸・急冷することで無機-無機ハイブリッド型ガラス電解質(試料名を(ZnO-2P_2O_5)-*x* wt%(ZrO_2-1.6 P_2O_5) (熱処理温度)と称す)を作製した．キャラクタリゼーションは XRD 分析を用いて行った。プロトン導電率はインピーダンスアナライザ(HP 4192A,Yokogawa)を用いて 125~300°C の温度範囲にて乾燥窒素下で交流 2 端子法を用いて測定した。また，耐水性試験は板状の試料の側面をニトフロンテープでマスキングした後，25˚C の 200 mL 水中に試料を含浸させ，プロトン溶出量を pH メータ(三商, IWC-5)により評価した．ITFC 発電試験は，本電解質を 2 枚の 46 wt% Pt/C(TEC10E50E，田中貴金属)を担持したカーボンペーパーにて挟み込み測定用セルに設置した後，アノードに水素，カソードに酸素を各々50 mL min^{-1} 供給し，測定を行った．

３．結果および考察

(ZnO-2P_2O_5)-10 wt%(ZrO_2-1.6P_2O_5) (*x*˚C)(*x*= 300, 400, 500, 600, 900)は，熱処理温度が高いほど耐水性は向上したが，400°C 以上でプロトン伝導率は低下し，トレードオフの関係であった．そこで以後は熱処理温度を 500°C で固定して実験を行った．また ZnO-2P_2O_5 ガラスに 0.3 M CaO を添加した(ZnO-2P_2O_5-0.3 M CaO)-10 wt%(ZrO_2-1.6P_2O_5) (500˚C)は無添加のものと比較して約 4 倍耐水性が向上し，ZrO_2-1.6P_2O_5 電解質の配合比を 30 wt%まで増加させることができた．作製した(ZnO-2P_2O_5-0.3 M CaO)-30 wt%(ZrO_2-1.6P_2O_5) (500˚C)の発電試験の結果を Fig. 1 に示す．OCV は 150˚C のとき 0.53 V 程度であったが，稼動温度が 200˚C を越えると 275˚C のときを除き約 0.60 V で安定した．これは，温度の上昇に伴ってハイブリッド型ガラス電解質が膨張し，電解質の細孔やガスケットと電解質の間からのガスクロスオーバーが抑制されたためであると考えられる．また稼動温度の上昇に伴って電力は増加し，275°C のとき最大 1.8 mW に達した．

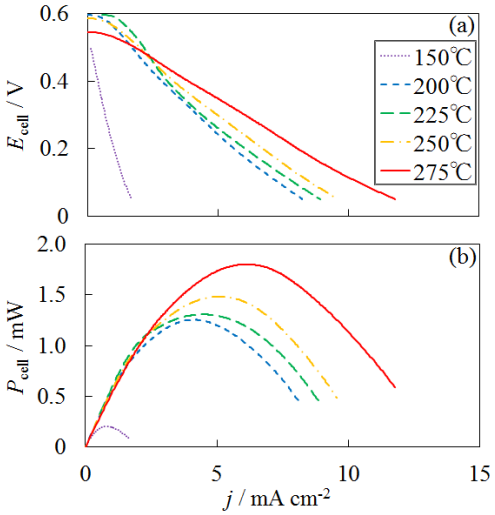


Fig. 1. Single cell performances for H_2/O_2 fuel cells with the (ZnO-2P_2O_5-0.3 M CaO)-30 wt%(ZrO_2-1.6P_2O_5) (area : 0.196 cm^2, thickness : 0.89 mm) using a spray method (0.73 mg cm^{-2} Pt / C) under dry N_2. (a) *j* - *V* curve and (b) power density.

参考文献

(1) M. Yonekawa et al., *Key Eng. Mater.*, **485**, 145 (2011).

謝辞

本研究は科研費若手 B(23760704)の援助を受けて実施いたしました。関係各位に感謝申し上げます。

1S34

マイクロバブル-ソリューションプラズマ法によって調製した白金ナノ粒子の酸素還元能

○近岡　優[1]，堀口元規[1]，城石英伸[1]，中島達朗[2]，松田直樹[2]（東京高専[1]，産総研九州センター[2]）

Oxygen reduction characteristics of platinum nanoparticles synthesized by micro bubble-solution plasma processing

Y. Chikaoka[1], G. Horiguchi[1], H. Shiroishi[1], T. Nakashima[2], and N. Matsuda[2] (Tokyo National College of Technology[1], National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Kyushu[2])

１．目的

ソリューションプラズマ法とは液相中でプラズマを発生させ，金属ナノ粒子を合成する方法である．従来の方法では，1 kV，15 kHz という高電圧・高周波数を印加するため，消費電力が大きく，電源装置も高価なものが必要であった．我々は，低電圧・低周波数を印加することによって低消費電力かつ低コストで約 7 nm の白金ナノ粒子を合成できることを報告した[1)]。

本研究では，マイクロバブルを使用したマイクロバブル-ソリューションプラズマ法(MBSP)によって，数 nm 程度の白金ナノ粒子を調製し，その酸素還元能を，回転リングディスク電極法を用いて評価した．

２．実験

フローセル中に電極として 1 本または 2 本の Pt 線(ニラコ, φ0.5 mm)及び W 線(ニラコ, φ1 mm)を電極間距離 0.2 mm で対向させた．45℃ に加熱した様々な濃度の KNO_3 水溶液中で，マイクロバブル発生装置(OK エンジニアリング[2)], OKE-MATRIX-MB01)を用いてマイクロバブル懸濁液を調製し，フローセルへ 24 mL/min の流速で供給した．電源トランス(豊澄電源機器, SD41-02KB)を用いて電極間に半波整流した 220 V の電圧を任意の時間印加し， 液中プラズマを発生させることで白金ナノ粒子の合成を行った. 100 nm メンブランフィルターで濾過した白金ナノ粒子を含む溶液中に，Vulcan XC-72R を加え，一晩撹拌させ，濃縮，遠心分離，真空乾燥を行うことで白金混合カーボン触媒を得た(以後 Pt/XC-72R(MBSP)-粒子径と称す).

白金ナノ粒子の酸素還元能は以下のように評価を行った．0.1 wt% Nafion-MeOH 溶液 1 mL に 2 mg の白金触媒を振盪法(1000 rpm，1 h)で懸濁し，Pt リンググラッシーカーボン(GC)ディスク電極の電極部へキャストし, 1 h 風乾することにより，触媒修飾電極とした．0.1 mol/L $HClO_4$ 溶液中で参照電極を RHE 電極, 対極を Au 線として，回転リングディスク電極法を用いて電気化学測定を行った．劣化加速試験は FCCJ 電位サイクル試験法 1/2(1.5 V – 1.0 V 三角波)に基づいて実施し，以下の式により見かけの寿命 τ[h]を算出した．

$$i = i_0 \exp(-t / \tau) + i_c \quad (1)$$

ここで i[A]は 0.95 V での酸素還元電流，i_0[A]は劣化部位の酸素還元電流値の最大値，i_c[A]は非劣化部位の酸素還元電流である．

Table 1. Result of lifetime analysis of catalysts.

Sample Name	i_0 / mA cm^{-2}	i_c / mA cm^{-2}	τ/ h	R^2
20% Pt/XC72 (E-TEK)	0.0189±0.0012	0.0424±0.0011	1.41±0.26	0.984
5.46% Pt/XC72R(MBSP)	0.112±0.0011	0	35.9±5.4	0.957
11.5% Pt/XC72(MBSP)	0.181±0.014	0.0637±0.016	2.77±0.57	0.993

３．結果および考察

MBSP を用いて種々の条件下で調製した白金ナノ粒子と市販触媒の酸素還元電流の劣化加速試験依存性を Fig. 1 に示す．酸素還元電流は，初期の ECSA で規格化してある．MBSP で調製された白金ナノ粒子は市販白金触媒と比べて初期実表面積あたりの酸素還元能が高かった．また，見かけの寿命の解析結果(Table 1)より，見かけの寿命は市販触媒(20% Pt/XC72(E-TEK))よりも長いことが明らかになった．

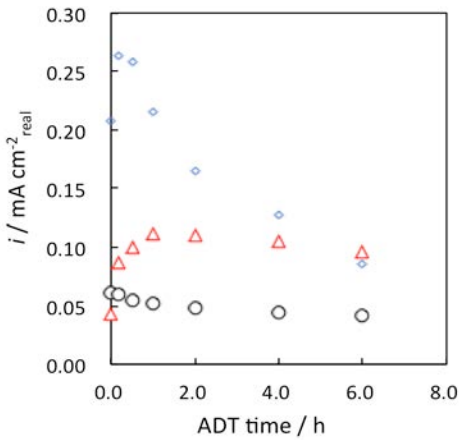


Fig. 1. Dependence of ORR current density normalized by initial ECSA at 0.95 V on ADT time in 0.1 mol/L $HClO_4$ under N_2 at 298K. ◯: 20% Pt/XC72(E-TEK), △: 5.46% Pt/XC72R(MBSP)- 3.25±0.12 nm, ◇: 11.5% Pt/XC72(MBSP)- 3.93±0.09 nm.

謝辞　(有)OK エンジニアリング 松永様, (独)産業技術総合研究所 亀田直弘博士にはマイクロバブルに関するアドバイスや粒子径の測定をして頂きました．心より感謝申し上げます．

[1]堀口元規，城石英伸，中島達朗，松田直樹，2014 年電気化学会秋季大会要旨集(1A17).
[2]OK エンジニアリング, HP: http://www. k3.dion.ne.jp/~matrix/

ポスターセッション
(会場:第一食堂)

1日目(3月15日)
PS01～PS93

PS01

輝石型 $LiFeSi_2O_6$ の電極特性の改善と結晶構造

○坂爪 一匡[1]，石田 直哉[1]，北村 尚斗[1]，井手本 康[1]（東理大[1]）

Improvement of Cathode Peformance of Pyroxene Type $LiFeSi_2O_6$ and Crystal Structure Analysis

Kazumasa Sakatsume[1], Naoya Ishida[1], Naoto Kitamura[1], and Yasushi Idemoto(Tokyo Univ. of Science[1])

１．目的

Li イオン電池の正極材料として実用化されているオリビン型構造の $LiFePO_4$ は、その結晶構造が強固であることから高温においても熱安定性が高いという利点がある。$LiFePO_4$ は天然で知られるオリビンの化学組成 $ABSiO_4$ において Si を P に置換した材料であり、実容量約 160mAh/g、エネルギー密度約 550Wh/kg といった特徴がある。オリビン型構造は優れた熱安定性を持ち、ケイ酸塩である輝石型構造も同様に熱安定性に優れる [1)]。近年、輝石型構造の正極材料として $LiFeSi_2O_6$ が報告されたが、構造が強固なことにより導電性が低く理論容量まで充放電容量が引き出せていない点、また Fe の価数が 3 価であり充電時の Li 脱離による価数の変化を Fe の価数の変化で補償できない点などの問題がある [2)]。そこで本研究では、導電性の向上を目的としたカーボンコーティングと、3 価と 4 価の混合価数を示す遷移金属として Co, Ni, Mn を Fe サイトに置換した試料の充放電測定、放射光 X 線回折を用いた結晶構造解析を行うことで、輝石型構造の電極特性を改善することを目的とした。

２．実験

試料の合成は水熱合成法を用いた。$LiOH \cdot H_2O$, $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$, SiO_2 を所定比となるよう精秤し、H_2O を 25ml 加えた後、オートクレーブで 200℃,72 時間加熱した。得られた前駆体を 100℃, 24 時間乾燥させ、粉砕して 500℃,大気中, 6 時間仮焼し、950℃,大気中, 12 時間本焼した [3)]。また、3 価と 4 価の混合原子価を示す Co、Ni、Mn を Fe に対してそれぞれ 10%置換した試料を合成した。得られた試料について XRD により相の同定を、SEM により粒子形態の観察を、EDX により元素マッピングを、そして 20℃と 60℃において HS セルを用いた充放電試験を行った。充放電試験は電圧範囲 4.8～1.5V (vs. Li/Li^+)、正極は活物質:導電材(アセチレンブラック):結着剤(PTFE)を 5:5:1 の合剤電極を用いて、負極は Li、電解液は 1M-$LiPF_6$/EC:DMC(1:1)、セパレーターはポリプロピレンを用いて行った。また、試料の導電性を改善するために、遊星ボールミルを用いて試料と導電材の混合を行った。これらの試料と充電後、及び放電後の電極について、放射光 X 線回折(BL02B2, SPring-8)測定を行い Rietveld 法(RIETAN-FP)により結晶構造解析を行った。

３．結果および考察

得られた試料について粉末 X 線回折測定を行った結果、主要なピークは単斜晶系で帰属され、輝石型構造の試料が得られたことが確認された。合成した $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}Si_2O_6$ の放射光 X 線回折パターンをリートベルト解析した結果、主相は輝石型の *C*2/*c* で良好な解析結果(R_{wp}=6.26%, R_e=1.78%)を示した(Fig. 1)。Fe サイトに Co、Ni、Mn をそれぞれ 10%置換した試料は、XRD よりいずれの試料でも格子体積が減少していることが確認された。Co, Ni, Mn はイオン半径(6 配位)の違い (Fe^{3+}=0.065nm, Co^{3+}=0.061nm, Ni^{3+}=0.060nm, Mn^{4+}=0.053nm)から Fe に対してそれぞれ置換されていると考えられる。$LiFeSi_2O_6$ と Ni 置換体の 60℃における充放電試験の結果、$LiFeSi_2O_6$ の初期放電容量が 38mAh/g であったのに対して、Ni 置換体では 78mAh/g であった。また、充放電後の電極を Rietveld 法により結晶構造解析した結果、充電後と放電後のそれぞれにおいて輝石型構造が保たれていることが明らかになり、Fe の BVS は充電後の 2.95 から放電後は 2.69 へと減少していた。これらより放電時に Fe が 3 価から 2 価へと還元されたことで容量が増加したと考えられ、遷移金属の置換による特性の向上が確認された。

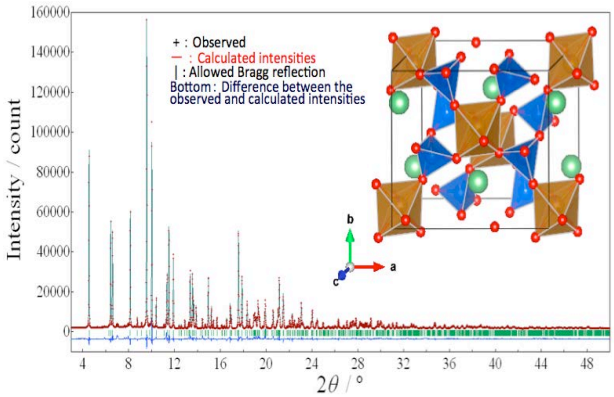


Fig.1 Rietveld refinement patterns of the as-prepared $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}Si_2O_6$.

(1) J. Ni, Y. Kawabe, M. Morishita, M. Watada, N. Takeichi and T. Sakai, *J. Power Sources*, **195**, 8322-8326 (2010).
(2) M. Zhang, G. J. Redhammer, E. K. H. Salje and M. Mookherjee, *Phys. Chem. Minerals*, **29**, 609–616 (2002).
(3) S. Zhou, G. King, D. O. Scanlon, M. T. Sougrati and B. C. Melot, *Journal of The Electrochemical Society*, **161**, 1642-1647 (2014).

PS02

TiO_2 分散 Al めっき皮膜の作製とその陽極酸化処理

○高橋歩，三宅正男，平藤哲司 (京都大)

Electrodeposition and Anodization of Al-TiO_2 Dispersion Coatings

Ayumu Takahashi, Masao Miyake, Tetsuji Hirato (Kyoto Univ.)

１．目的

二酸化チタン (TiO_2) は、紫外線の照射によって有機物などを分解する光触媒作用を持つ。また、アルミニウム (Al) は、軽量で耐食性に優れた金属であり、材料表面に Al めっきを施すことによって材料の高機能化・長寿命化を図ることができる。したがって、TiO_2 と Al を組み合わせた皮膜が得られれば、高い耐食性を持ちながら、光触媒作用により汚れを分解できるような新しい材料が実現すると考えられる。

本研究では、Al 電析が可能な有機溶媒浴であるジメチルスルホン ($DMSO_2$) / $AlCl_3$ 浴に TiO_2 粒子を分散させて電析を行うことによって、TiO_2 分散 Al めっき皮膜を作製した。さらに、皮膜に陽極酸化処理を施し多孔質の酸化皮膜を形成することにより、光触媒能の向上を試みた。

２．実験

電解浴には、$DMSO_2$ と $AlCl_3$ をモル比で 10 : 2 の割合で混合し 110°C で溶解した上で、TiO_2 粒子 (チタン工業製 ST-111) を分散させたものを用いた。Ar 雰囲気のグローブボックス内で、作用極に純 Cu 板、対極に純 Al 板を用い、電流密度 60 mA cm^{-2} で定電流電析を行った。その後、得られた皮膜に対して 0.3 mol l^{-1} シュウ酸水溶液中で陽極酸化処理を行った。光触媒能の評価は、Al / TiO_2 皮膜をメチレンブルー (MB) 水溶液に浸漬して紫外線を照射し、MB 濃度の経時変化を測定することにより行った。

３．結果および考察

電析によって、灰色の皮膜が得られた。得られた皮膜の表面および断面 SEM 像を図○に示す。Al 膜内に TiO_2 が分布している様子が確認された。皮膜の TiO_2 含有率は浴への TiO_2 添加量の増加とともに増大し、最大で 31.9 vol.% の TiO_2 を含有した。断面の EDX 分析により、膜内に均一に TiO_2 が分布していることが確認された。

陽極酸化処理を施した Al / TiO_2 皮膜の断面 FE-SEM 像を図○に示す。皮膜の表面近傍に、厚さ約 8 μm の酸化物層が形成されている様子が見られた。この層は、皮膜表面から基板に向かって伸びる直径約 100 nm のチューブ状構造から成る。TiO_2 分散 Al めっき皮膜においても、陽極酸化処理による多孔質構造の形成が可能であることが示された。

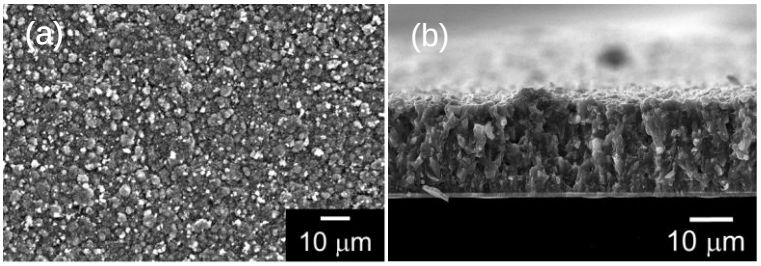


図 1 作製した Al / TiO_2 皮膜の (a) 表面および (b) 断面 SEM 像

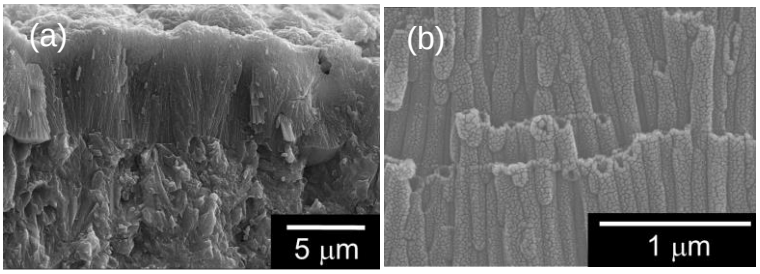


図 2 陽極酸化処理を施した Al / TiO_2 皮膜の断面 FE-SEM 像
(b) は拡大写真

PS03

固体窒素源を用いる GaN 合成と光電気化学特性

○佐野達哉，萬関一広，杉浦　隆（岐阜大）

Synthesis of GaN using a solid nitrogen source and its photoelectrochemical property

Tatsuya Sano, Kazuhiro Manseki and Takashi Sugiura (Gifu Univ.)

１．目的

窒化ガリウム(GaN)は発光ダイオードや太陽電池等の電子デバイスで重要な半導体材料である。バンドギャップは 3.4 eV で光触媒としても興味深い材料である。また、GaN と ZnO の固溶体が可視光に応答し水の光触媒分解が可能であることでも注目されている。GaN の合成は主に窒素源としてアンモニア(NH_3)ガスが利用されてきた。本研究室では常温で固体である窒化リチウム(Li_3N)を窒素源として各種窒化物の新規合成法を報告してきた[1,2]。腐食性の NH_3 ガスを使用する方法に比べ、短時間で低温、低環境負荷で合成可能となる。本研究では Ga 源としてこれまで用いてきた市販の酸化ガリウム(Ga_2O_3)に代えて、塩化ガリウム($GaCl_3$)から水熱合成によって Ga_2O_3 を合成し、これを用いた GaN の合成について検討した。合成した Ga_2O_3 と GaN の形態や構造、さらに光電気化学特性を評価した。

２．実験

水、エチレングリコール、2-ブタノールの混合溶液に $GaCl_3$ を溶解し、NaOH 水溶液を加え pH=9 とし、水熱反応を行った。得られた粉末を電気炉で加熱(500℃、1 時間)して Ga_2O_3 を得た。さらに Ga_2O_3 と Li_3N をモル比 Ga : N = 1 : 2 で混合し、電気炉に入れて、真空中、200℃で乾燥させた後、窒素雰囲気で 600℃、2 時間加熱し窒化した。得られた粉末は 5 M 硝酸および超純水で洗浄し、X 線回折測定、SEM、TEM 観察、拡散反射スペクトル測定により評価した。またペースト電極を作製して光電気化学特性評価を行った。

３．結果および考察

水熱合成で得られたGa_2O_3粉末およびこれを Ga 源として窒化した粉末は X 線回折測定からそれぞれ α−Ga_2O_3 および GaN が得られることがわかった。合成した Ga_2O_3 の粒子は Fig. 1(a)に示すように針状の粒子とロッド状の粒子の混合物であった。また、この Ga_2O_3 を用いて合成した GaN 粉末は、(b)に示すように長さ約 0.7 ~ 1 μm、幅約 0.3 μm のロッド状であった。このことから原料の Ga_2O_3 のロッド形状を保ちつつ、GaN の合成に成功したと考えられる。合成した GaN 粉末を用いてペースト電極を作製し光電気化学測定を行った。Fig. 2 に示すように、紫外光照射に対して約–0.6 V vs SCE から立ち上がるアノード光電流が観測されたことから、n 型半導体の挙動を示すことがわかった。

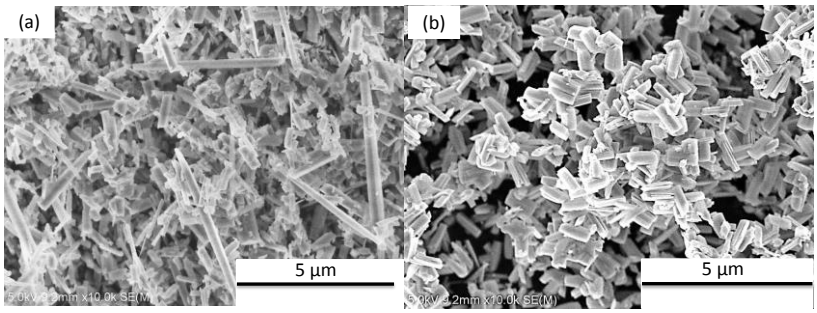


Fig. 1 SEM images of Ga_2O_3(a) and GaN(b)

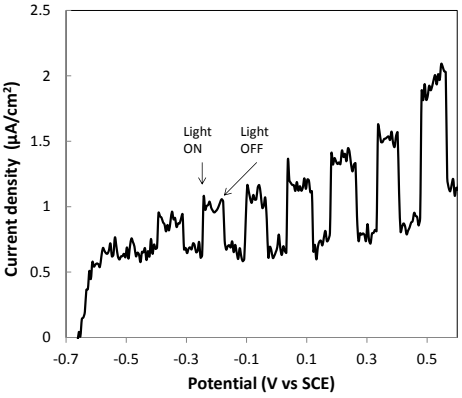


Fig. 2 Current-voltage curves for GaN particulate film electrodes under intermittent UV irradiation.
Light source: mercury lamp
Electrolyte：0.1 M　Na_2SO_4

(1) T. Zhang, A. Mabuchi, T. Sugiura, and H. Minoura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **33**(4), 1277(2008).
(2) T. Zhang, A. Kouyama, M. Miura and T. Sugiura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*,**36**(3), 513(2011).

PS04

固体型色素増感太陽電池における導電性高分子の光電気化学重合と非真空対極製膜の効果

○平野智也，萬関一広，杉浦隆（岐阜大）

Solid-state dye-sensitized solar cells employing photoelectropolymerized conductive polymers and effects of non-vacuum depositions of counter electrodes

Tomoya Hirano, Kazuhiro Manseki and Takashi Sugiura (Gifu Univ.)

１．目的

メゾスコピック太陽電池の新材料開拓が進む一方で、材料界面のキャリア輸送制御に関する高性能化技術を相互に開発することが重要である。本研究では、非真空プロセスで作製可能な固体型色素増感太陽電池（ss-DSSC）の要素技術の確立を目的として光アノード/ホール輸送層/対極の逐次形成プロセスに注目した。酸化チタン光アノードのメゾ空間内に、*In-situ* 光電気化学重合法を利用してポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）をホール輸送層として導入する ss-DSSC[1]に着目した。PEDOT の電解重合条件、添加剤濃度、色素種等を系統的に変え、銀ペーストによる非真空対極製膜[2]の積層効果について調べた。

２．実験

酸化チタンペースト（日揮触媒化成製）を FTO 基板上に焼結製膜し、種々の色素を吸着させ多孔質光電極を作製した。[2]の手法を基に、Bisethylenedioxythiophene 溶液に電極を浸漬し、三電極系で光照射下(λ > 520 nm)、定電流電解を行い PEDOT の重合反応を制御した。反応後、Lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI) および *tert*-butylpyridine (TBP)を導入し、銀ペースト（藤倉化成製）を塗布した。I-V 測定（1 Sun 擬似太陽光下）、IPCE 測定等で電池機能を評価した。

３．結果および考察

Z907 色素を用いて作製した ss-DSSC の I-V カーブと各パラメータを Fig. 1 および Table 1 に示す（例として、LiTFSI 濃度の最適化について示す）。本研究と同様の PEDOT 重合法を利用し、Au 蒸着で対極を形成した ss-DSSC[1]（色素：Z907）の性能と比較した結果、非真空プロセスである銀ペーストの塗膜でも、光電変換効率は低下しないことがわかった。

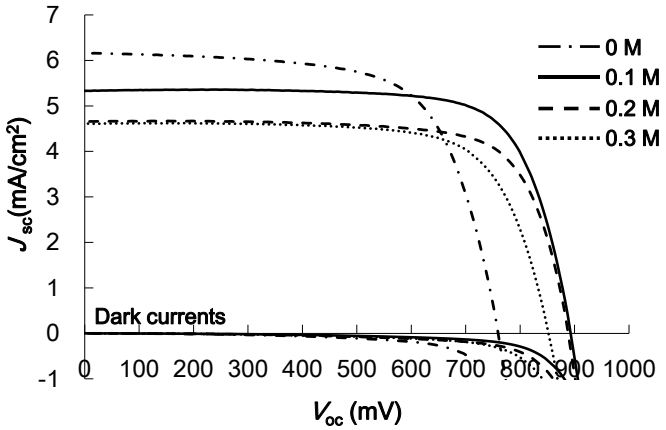


Fig. 1 非真空対極製膜により作製した ss-DSSC の I-V カーブ（LiTFSI の濃度依存性）色素: Z907、酸化チタン膜厚: 4 μm

また、Table 1 のように、添加剤として導入した LiTFSI の効果は特に V_{oc} および FF の増大に顕著に現れた。LiTFSI の最適濃度は 0.1M であり、3.55%の光電変換効率を得た（V_{oc} は約 130 mV 増大）。Au 蒸着系では TFSI アニオンの添加で、酸化チタン伝導帯から PEDOT への電子再結合反応が効果的に抑制でき V_{oc} 増大につながることを示した[1]。一方、本研究のセルでは Au 蒸着系の 750 mV よりも大幅に向上することが判明し、現在、電気化学インピーダンス測定を導入して高性能化因子の明確化を進めている。当日、インドリン色素の評価結果についても合わせて報告する。

Table 1 I-V測定による評価結果*（色素: Z907）

対極	LiTFSI(M)	J_{sc}(mA/cm^2)	V_{oc}(mV)	FF	η(%)
Ag paint	0	6.16	755	0.675	3.14
Ag paint	0.1	5.33	887	0.751	3.55
Ag paint	0.2	4.65	883	0.748	3.07
Ag paint	0.3	4.61	845	0.727	2.83
Au**	0.2	5.3±0.6	750±50	0.73±0.02	2.85±0.2

*[TBP] = 0.2 M, **Ref. [1]

[1] S. Yanagida, Y. Yu and K. Manseki, *Acc. Chem. Res*., **2009**, 42, 1827.
[2] K. Manseki et al., *Chem. Commun*., **2011**, 47, 3120.

PS05

二酸化炭素雰囲気下における銅ナノ微粒子融着電極の電気化学的挙動

○川田慶，金井塚勝彦，栗原正人（山形大院理工）

Electrochemical behavior of copper-nanoparticle fused electrodes under carbon dioxide atmosphere

Kei Kawata, Katsuhiko Kanaizuka, and Masato Kurihara (Yamagata Univ.)

１．目的

近年、世界的な化石燃料使用量の増加に伴い、大気中の CO_2 濃度の上昇と資源の枯渇が懸念されている。そのため、今後は CO_2 を再資源化するための技術が必要となり、本研究では、金属電極触媒による CO_2 の電気化学還元に注目した。現在までに、金属電極触媒に銅を用いた際に、メタンやエチレンといった有用な低炭素資源の生成が報告されているため、この手法による CO_2 の再資源化が期待される。しかしながら、現時点では、過電圧が大きいことによる電気化学分解過程でのエネルギーコストの増大や、CO_2 の還元生成物の低選択性など、多くの技術的達成課題を抱えており、それらの解決が急務となっている。これらの課題に対して、Kanan らは表面に酸化銅の電解還元により作製したナノ構造を有する電極が、一酸化炭素とギ酸の生成にかかる過電圧を低下させることを発見し、電極の表面形状の CO_2 還元生成物への関与について報告したが、その詳細は明らかとなっていない。[1]本研究では、新たに銅ナノ微粒子塗布電極を作製し、それを触媒として用いることによって、過電圧の低下と CO_2 還元生成物の選択性の向上を目指した。

２．実験

新規に合成した銅ナノ微粒子分散液を銅板上にバーコート法によって塗布し、種々の条件下で焼結することで銅ナノ微粒子融着電極を作製した。これらの銅ナノ微粒子塗布電極と、比較試料である市販の銅板(Nilaco Co.99.96%.)を用いて、0.5 M に調整した $KHCO_3$ 水溶液を電解液として二酸化炭素雰囲気下で電気化学測定を行った。電気化学測定中に生成された気相成分はガスクロマトグラフィーを用いて同定を行った。また、測定に使用した各種の電極に対して、XRD や SEM による表面構造解析を行った。

３．結果および考察

銅ナノ微粒子塗布電極と銅板に対して同様の条件下で電気化学測定を行ったところ、銅板で触媒電流が増大し始める電位が-1.57 V であるのに対し、銅ナノ微粒子塗布電極では-1.07 V から触媒電流が増大し始めており、触媒電流に対する過電圧の大幅な低下が確認できる(Fig. 1)。[2]これら二つの基板に対して表面構造解析を行った。XRD 測定結果からは、結晶配向性のピーク強度は異なっていたが、どちらも同様の多結晶の銅であることが分かった。しかし、SEM により基板の表面形状を観察すると、銅板は平滑構造であるのに対し、銅ナノ微粒子塗布電極表面は 100～250 nm の粒径の銅ナノ微粒子が融着し、凹凸構造を形成していることが分かった。[2]今回確認した過電圧の低下には、この表面のナノ構造が寄与しているのではないかと考えられる。次に、生成物の同定を行ったところ、銅板からはメタンやエチレンなどの生成を確認したが、銅ナノ微粒子塗布電極は大部分が水素発生で、炭化水素の生成は極めて僅かであった。[2]これは、過電圧が低下したことで、異なる還元メカニズムが進行し、銅ナノ微粒子塗布電極では水の還元が優位に進行したためではないかと考えられる。

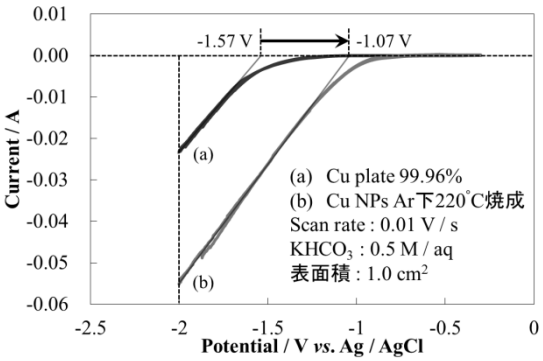


Fig. 1　各基板の CV 測定結果.

Ref.1. Christina W. Li and Matthew W. Kanan, *J. Am.Chem.Soc*.2012,134,7231-7234
Ref.2. 特願 2014-2257

PS06

種々の炭素源に由来する規則性メソポーラスカーボン CMK-1 と EDLC 容量の関係

○黒田直人，三木俊宏，中尾太一，稲垣怜史，窪田好浩（横浜国大）

Investigation of electric double-layer capacitance of ordered mesoporous carbon CMK-1 prepared from various carbon sources

Naoto Kuroda, Miki Toshihiro, Taichi Nakao, Satoshi Inagaki, Yoshihiro Kubota (Yokohama National Univ.)

１．目的

規則性メソポーラスシリカのレプリカとして調製される規則性メソポーラスカーボンは高比表面積を有し、さらにシリカの壁厚を反映した均一で貫通したメソ孔が存在するため、活性炭に比べてイオン・分子の拡散に有利な構造である。我々は、この炭素材料を活性炭に代わる新たな電極材料として電気二重層キャパシタ（EDLC）へ適用すべく検討を進めてきている [1, 2]。また、易黒鉛化炭素源であるアセナフテン由来のカーボンレプリカでは、グラフェンドメインがメソ孔に対して垂直に配向していることが報告されている [3]。そこで本研究では、易黒鉛化炭素源（アセナフテン）ないし難黒鉛化炭素源（フルフリルアルコール、スクロース）を用い、炭素質の異なる規則性メソポーラスカーボン CMK-1 を調製してその EDLC 容量を比較・検討した。

２．実験

既知の方法 [4] で合成したメソポーラスシリカ MCM-48 および Al/MCM-48 のメソ孔内にアセナフテン（AN）、フルフリルアルコール（FA）、またはスクロース（SU）を導入した後、電気炉を用いて減圧下 900ºC で炭化した。次に、鋳型であるメソポーラスシリカをフッ酸によるエッチングで除去することにより、対応するメソポーラスカーボン CMK-1 を得た。各試料の構造評価のために粉末 XRD 測定、窒素吸脱着測定を行った。

次に、調製した各 CMK-1 にアセチレンブラック、polyvinylidene difluoride（PVDF）を加えて混練し、アルミ箔上に塗布した後、円形に成型した。対極に活性炭電極、参照電極に Ag 金属を用い、$Et_4N^+BF_4^-$ の propylene carbonate（PC）溶液（1 mol kg^{-1}）を電解液として三極式セルを構成し、電位範囲–1.0～+1.0V vs. Ag/Ag^+ で定電流充放電試験を行い、EDLC 容量を算出した。

３．結果および考察

シリカ鋳型である MCM-48 および Al/MCM-48 に導入する炭素源を変えることで、炭素質の異なるカーボンレプリカ CMK-1 が得られた（Table 1）。炭素源にアセナフテンを用いた場合、スクロースまたはフルフリルアルコールに比べてグラファイト構造の（002）面に由来する XRD ピーク（G002）が $2\theta = 25º$～$28º$ 付近に顕著に現れた。MCM-48 および Al/MCM-48 を鋳型として調製した CMK-1_AN および CMK-1_{Al}_AN の c 軸方向の結晶子径 L_c を見積もるとそれぞれ 1.4、1.5 nm であった。これはグラフェンシートの積み重ね方向（c 軸方向）にグラファイト構造が発達したためと考えられる。

次にこれらの CMK-1 を電極とし、電流密度 1～10 A g^{-1} の範囲で定電流充放電試験を行ったところ、他の炭素源の場合と比較してアセナフテン由来の CMK-1 では高い面積比容量が見られ、中でも CMK-1_{Al}_AN は最大で 11.1 μF cm^{-2} であった（Fig. 1a, b）。これまでにグラファイトの edge plane（50～70 μF cm^{-2}）が basal plane（3 μF cm^{-2}）よりも大きな EDLC 容量を示すことが報告されている [5]。このことから、CMK-1_{Al}_AN ではメソ孔壁にグラフェンドメインの edge plane が露出したことで電解質イオンの吸着量が増加したために EDLC 容量が向上したものと推測した。

Table1 Textural properties of porous silica and carbons used in this work

Sample	S_{BET} / m^2 g^{-1}	V_{micro} / cm^3 g^{-1}	V_{meso} / cm^3 g^{-1}
MCM-48	1194	0.00	1.29
Al/MCM-48	1254	0.00	1.27
CMK-1_SU	2261	0.21	1.25
CMK-1_FA	1799	0.25	0.78
CMK-1_AN	605	0.07	0.39
CMK-1_{Al}_AN	722	0.07	0.73

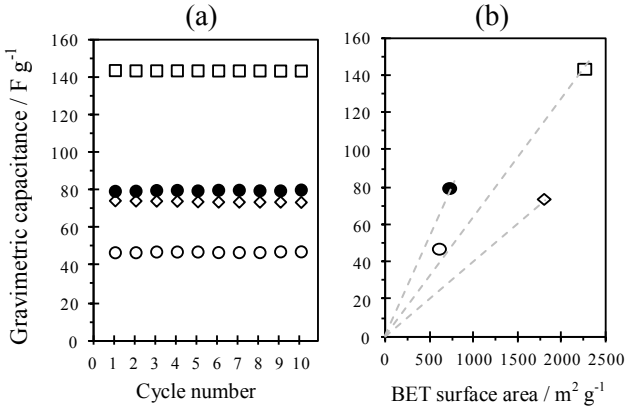


Fig. 1 Gravimetric capacitance of CMK-1 at 2 A g^{-1} of the current density as a function of the cycle number (a) and their BET surface area (b). □, CMK-1_SU; ◇, CMK-1_FA; ○, CMK-1_AN; ●, CMK-1_{Al}_AN.

参考文献

(1) S. Inagaki *et al*., *Chem. Lett*., **38**, 918 (2009).
(2) S. Inagaki *et al*., *Micropor. Mesopor. Mater*., **179**, 136 (2013).
(3) T.W. Kim *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed*., **42**, 4375 (2003).
(4) R. Ryoo *et al*., *J. Phys. Chem. B*., **103**, 7435 (1999).
(5) J. P. Randin, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 711 (1971).

PS07

低温焼成易黒鉛化炭素単繊維負極におけるナトリウムの吸蔵・放出（移動）速度

○久保田成海[1]，木佐賢人[1]，鈴木純二[1]（松江高専[1]）

The Mass Transfer Rate of Sodium in a Single Low Temperature Fired Mesophase Carbon Fiber

Narumi Kubota[1], Kento Kisa[1], and Junji Suzuki[1] (NIT Matsue College[1])

１．目的

近年，電気自動車の普及に伴い，安価で高性能な二次電池が求められている．そこで Na を用いた Na-ion 二次電池（SIB）の研究が行われている．SIB 負極材には黒鉛を用いることができず，難黒鉛化炭素（Hard Carbon : HC）が有力視されている．HC に似た構造を持つ低温焼成易黒鉛化炭素（Low Temperature Fired Soft Carbon：LFSC）は焼成温度によって高い格納性を持つ可能性がある．そのため，SIB の高容量負極材として期待される．LFSC 単繊維中の Li 移動速度の詳細な検討は既に報告されている[1]が，Na については行われていない．そこで，PSCA により LFSC 中の Na 移動速度を見かけの拡散係数 D_{app} として見積もり LFSC の SIB 負極としての可能性を評価し，Na と Li の移動速度の違いを明らかにすることを目的とした．

２．実験

試料は，焼成温度の異なるメソフェーズピッチ系 LFSC（平均繊維直径：10 μm，Petoca Materials Ltd.製）を用いた．前処理として約 0.5 気圧で 300 ℃－1 hr. の加熱を行った．Cottrell の拡散方程式で D_{app} を見積もるためには，電極が幾何的にシンプルである必要がある．このため，フェルト試料から炭素繊維を一本取り出し，Ni 線にカーボンペーストで固定し試験極とした．測定には二電極式セルを用い，試験極を電解液に約 5 mm 垂直に浸漬した．対極・参照極として Na の測定では金属 Na を用い，電解液には 1 M の $NaClO_4$ を含む PC を用いた．Li の測定では金属 Li 箔を用い，電解液には 1 M の $LiClO_4$ を含む PC を用いた．電気化学的測定は電位走査法（CV）および PSCA を行った．PSCA は，先ず十分な時間 5 mV で電位を保持し，5 ～ 700 mV の範囲で 100 mV 毎に高電位方向へステップを行った．得られた電流時間曲線を Cottrell Plot に変換し D_{app} を求めた．

３．結果および考察

結果の一例として 800 ℃焼成 LFSC について述べる．PSCA によって得られた電流時間曲線の一部をそれぞれ Fig. 1 (a) および Fig. 1 (b) に示す．Na では得られる電流値が Li に比べ，約一桁小さく，Na の放出速度が Li より遅いことが示唆される．この電流時間曲線から Cottrell Plot を作成し，Cottrell の有限平板拡散方程式により Na および Li の D_{app} を算出した（Fig. 2）．Na は Li に比べ LFSC 中の移動速度が遅いことが拡散係数からも明らかになった．その値は Na では 10^{-11} ～ 10^{-13} cm^2/s，Li では 10^{-9} ～ 10^{-10} cm^2/s となった．また Na と Li の 5 ～ 300 mV での電位依存性が異なることがわかる．これは Na が配向相に吸蔵されにくいことを意味している．異なる焼成温度について検討するとその傾向が明らかになった．また LFSC にいくつかの表面処理を施すと，Na の D_{app} が増大することも見出した．

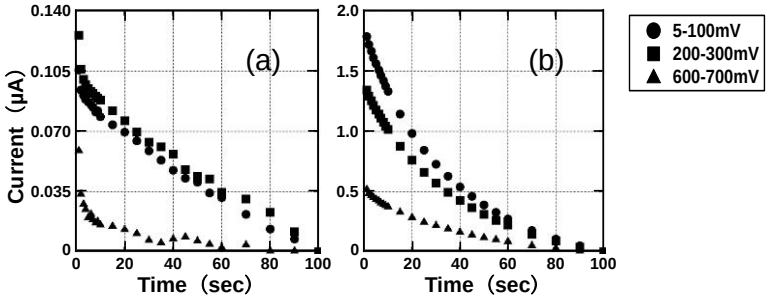


Fig. 1　J-t curves of a mesophase carbon fiber (Melblon 800). (a) in $NaClO_4$/PC, (b) in $LiClO_4$/PC.

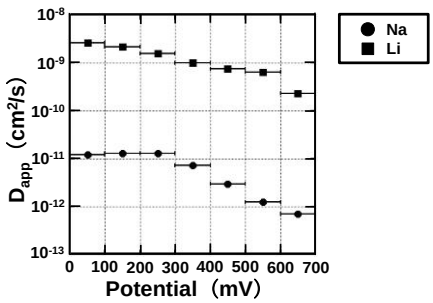


Fig. 2　Apparent diffusion coefficient (D_{app}) in a mesophase carbon fiber (Melblon 800).

(1)　O. Omae, J. Suzuki, T. Katsuta, K. Yamaguchi, F. Kikuchi, K. Sekine, T. Kawamura, T. Takamura, *Solid State Ionics*, **152-153**, 105-110, (2002).

PS08

窒素・ホウ素ドープカーボンブラックの酸素還元活性とその発現要因

○根岸純平，成塚久美，真家卓也，神成尚克，尾崎純一（群馬大学）

An explanation of the enhanced activity of a carbon black for oxygen reduction reaction by doping of born and nitrogen

Junpei Negishi, Kumi Narizuka, Takuya Maie, Naokatsu Kannari and Jun-ichi Ozaki (Gunma Univ.)

１．目的

水素エネルギー社会実現には、固体高分子形燃料電池（PEFC）のコスト低減が必要である。そのためには非白金カソード触媒の開発が喫緊の課題となっている。当研究室では、PEFC カソード用カーボンアロイ触媒の開発を進めている。その一つとして窒素・ホウ素（BN）ドープカーボンアロイ触媒がある。これまで我々は、BN ドープによりカーボンの酸素還元（ORR）活性が向上することを報告している[1]。しかしながら、BN ドープによる活性発現の要因は未解明である。本研究では、BN ドープがもたらす ORR 活性発現の要因を、ORR 活性の電解液 pH 依存性および触媒表面の酸塩基特性の視点から探ることを目的とした。

２．実験

カーボンブラック、Vulcan XC-72R をカーボンアロイ触媒の基材として用いた。これを un-XC とする。un-XC に対し N ドープと B ドープを順次行うことにより、BN ドープカーボンブラック（BN-XC）を調製した。N ドープは un-XC をアンモニアと酸素の混合ガス（30 % NH_3/ 6 % O_2/ N_2 balance）流通下で、600℃、2 h 加熱する、アンモオキシデーション（AO）処理により行った。得られた N ドープ XC への B ドープは、重量比 20 % で H_3BO_3 を水溶液から含浸担持し、これを 1000℃で 1 h 熱処理することで行った。調製した BN-XC と対照試料としての un-XC の酸素還元活性を、酸素で飽和した 3 種類の pH の異なる電解液（0.5 mol/L H_2SO_4 水溶液、pH7.5 リン酸バッファー溶液、0.1 mol/L KOH 水溶液）を用い、回転ディスク電極法により評価した。また、調製した触媒の表面塩基性度を、1 mmol/L の KCl 水溶液を分散媒とするスラリーに対する、酸塩基滴定により評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に 0.5 mol/L H_2SO_4 および、0.1 mol/L KOH 水溶液中で測定した un-XC と BN-XC の ORR ボルタモグラムを示す。un-XC、BN-XC ともに、H_2SO_4 水溶液中よりも、KOH 水溶液中で高い ORR 活性を示す。また un-XC と BN-XC の ORR 開始電位の差は、H_2SO_4 水溶液中で得られた値の方が大きい。すなわち、BN ドープの効果は酸性条件下で顕著になることが示された。この現象の説明として BN ドープが un-XC 表面に塩基性点を導入し、ORR の起こる表面近傍の pH を上昇させ、その結果として反応速度が増加すると考えた。これは、カーボン触媒の ORR 活性が、塩基性条件下で大幅に上昇することに基づく。

BN-XC を水に分散させた溶液の pH と塩基量を滴定により求めた。その結果、BN-XC 浸漬時の pH は un-XC より高い 7.5 であり、表面が塩基性であることが示された。次に、un-XC の ORR 活性を pH7.5 のリン酸バッファー溶液中で評価した。その結果、ORR 開始電位は Fig. 2 に示すように、BN-XC が酸性水溶液中で示す値に一致した。つまり、BN-XC で見られた ORR 活性の増加は、その表面近傍の局所的 pH が上昇し、疑似的に塩基性雰囲気が形成され、その結果として ORR 活性が増加したものと結論した。

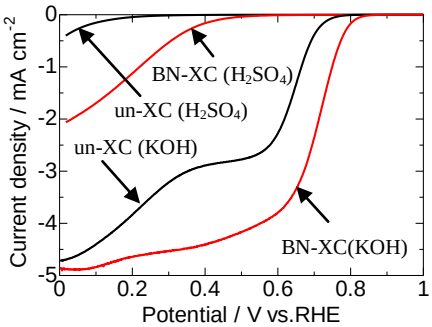


Fig. 1 H_2SO_4 および KOH 水溶液中の un-XC と BN-XC の ORR ボルタモグラム

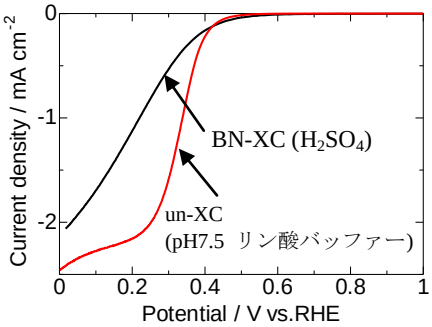


Fig. 2 H_2SO_4 水溶液の BN-XC と pH7.5 リン酸バッファー中の un-XC の ORR ボルタモグラム

(1) J. Ozaki et al., *Carbon* **45** (2007) 1847-1853.

PS09

鉄と銅を用いて調製したカーボンアロイカソード触媒の酸素還元活性

○浜野幹也，真家卓也，神成尚克，尾崎純一（群馬大学）

Oxygen reduction activity of carbon alloy cathode catalyst prepared with iron and copper

Mikiya Hamano, Takuya Maie, Naokatu Kannari and Jun-ichi Ozaki (Gunma Univ.)

１．目的

当研究室では、固体高分子形燃料電池の非白金系カソード触媒としてカーボンアロイ触媒を開発している。ポリマーを金属種存在下で炭素化することにより多様なカーボンアロイ触媒が得られる。Fe や Co を添加した場合には、酸素還元反応(ORR)活性を有するナノシェル含有カーボン(NSCC)が生成する。また、Cu を用いた場合には、高い窒素導入量をもつカーボンアロイ触媒が得られる。カーボンアロイ触媒が ORR 活性を示すためにはナノシェル構造と窒素導入が重要であることが知られている [1,2]。そこで、本研究では、Fe フタロシアニンを含む NSCC 原料に Cu フタロシアニンを添加することで、高い窒素含有量をもつ高活性 NSCC カソード触媒を得る可能性を検討した。

２．実験

炭素前駆体をアセトン中でノボラック型フェノール樹脂、Fe フタロシアニン、Cu フタロシアニンを混合、乾燥し調製した。ここで、金属(Fe+Cu)量はフェノール樹脂に対して 5%とし、Fe/Cu 比を 0、0.5、1 の 3 水準とした。得られた前駆体を窒素流通下 800℃で炭素化し、試料表面に残存する金属を除去するために酸処理を行った。得られた試料をそれぞれ Cu-CA 、FeCu-CA、Fe-CA と表記する。

得られた炭素化試料の ORR 活性を、酸素で飽和した 0.5 mol / L H_2SO_4 水溶液を電解液とする室温でのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)により評価した。炭素化試料の炭素構造を透過型電子顕微鏡(TEM)により、また、表面の元素組成を X 線光電子分光(XPS)法によりそれぞれ評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に各試料の酸素還元ボルタモグラムを示す。0.8 V vs. RHE における電流密度($i_{0.8}$)で ORR 活性を評価した(Table 1)。Fe と Cu を添加し調製した FeCu-CA は、Cu または Fe 単味金属を用いて調製した Fe-CA および Cu-CA よりも高い ORR 活性を示した。つまり、Cu の添加に対し相乗的な活性増加が得られた。

Cu の添加により積層構造の発達が抑制され、かつ表面の窒素量を増加させることが確認された。これらの因子が ORR 活性向上をもたらしたと考えた。

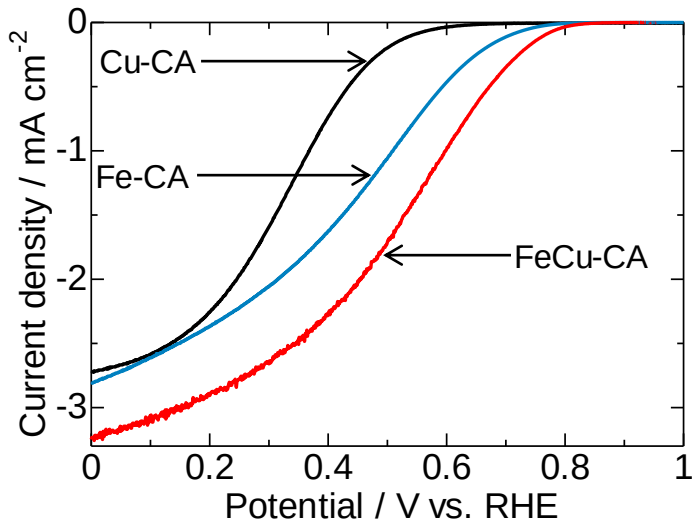


Fig.1 Oxygen reduction voltammograms of the prepared samples.

Table 1 Current density at 0.8 V vs. RHE of the prepared samples.

Samples	$i_{0.8}$ / μA cm^{-2}
Cu-CA	3.64
FeCu-CA	30.9
Fe-CA	7.36

(1) J. Ozaki et al., *Electrochim. Acta* **55** (2010) 1864–1871.
(2) J. Ozaki et al., *Carbon* **45** (2007) 1847–1853.

PS10

タングステン系カーボンアロイ触媒の調製と水素発生反応活性

○山田啓太，近藤　匡，真家卓也，神成尚克，尾崎純一（群馬大学）

Preparation of tungsten-carbon alloy catalysts for hydrogen evolution reaction

Keita Yamada, Masashi Kondo, Takuya Maie, Naokatsu Kannari, Jun-ichi Ozaki (Gunma University)

１．目的

水素は地球温暖化や大気汚染の抑止、そしてエネルギーセキュリティーの観点から、その実用化が望まれているエネルギーキャリアである。しかし、水素は天然には単体として存在せず、化合物より抽出する必要がある。その抽出法のひとつとして水電解法がある。固体高分子型水電解法ではカソード触媒に希少かつ高価な白金系材料が使用されている。炭化タングステンは白金と同様の触媒能を持つ [1] 導電性の物質である。しかし、炭化タングステン(WC)には水素発生反応(HER)活性はない。炭化タングステンの分散性を向上し、かつ表面状態を制御することで HER 活性を有する材料が得られると考えた。本研究では常温で水に易溶のタングステン化合物であるリンタングステン酸を選び、それを導電性カーボンブラックに担持し、熱処理することで分散性の向上と表面状態の制御を行い、白金系材料に替え HER 触媒を得る方法の開発を目的とした。

２．実験

金属源としてリンタングステン酸 $H_3[PW_{12}O_{40}]\cdot nH_2O(n\fallingdotseq30)$(PW)を蒸留水に溶解し、カーボンブラック(Vulcan XC-72R、XC)を W:XC 比が 5:1、3:1、1:1 の 3 水準で混合することでリンタングステン酸を担持した触媒前駆体を得た。この前駆体を窒素流通下 1000℃で 1 h 熱処理し触媒 PWXC5、PWXC3、PWXC1 を得た。対照試料として酸化タングステンと XC をアンモニア水を用いて W:XC が 1:1 で混合し、同様に熱処理した WO_3XC1 も調製した。これらの試料に対し HER 活性を、0.5 mol / L H_2SO_4 水溶液中、走査範囲を 0.2V ～－0.5 V vs. RHE とし、走査速度 1 mV / s で回転ディスク電極を用いたリニアスイープボルタンメトリーにより評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に水素発生ボルタモグラムを示す。ここで、HER 活性の指標として電流密度 1 mA cm^{-2} を与える電位 E_{H2} を求め Table 1 に示した。PWXC1 の HER 活性は同じ W:XC 比を持つ WO_3XC1 よりも 0 V に近い E_{H2} を与え、高い HER 活性を示した。PW は、WO_3 に比べ溶解性が高く、かつ WO_3 よりも高い HER 活性を示すことより、有望な触媒前駆体である。PWXC 系の HER 活性は XC との比に依存し、PWXC3>PWXC1>PWXC5 の序列を示す。つまり PW と XC の混合比には最適値が存在し、その活性は平衡電位に近い－0.10 V であった。以上よりリンタングステン酸から調製されたタングステン系カーボンアロイ触媒は白金代替 HER 触媒として有望である。当日は炭化タングステンの分散性と表面組成の観点からも議論する。

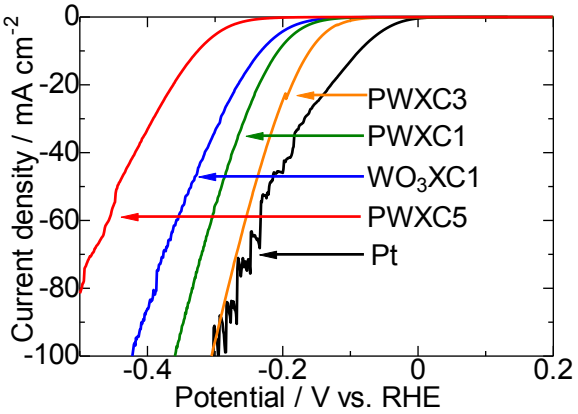


Fig. 1 水素発生ボルタモグラム

Table 1 HER 活性 E_{H2}

Sample	E_{H2} [V]
PWXC5	-0.25
PWXC3	-0.10
PWXC1	-0.14
WO_3XC1	-0.16
Pt	-0.02

(1)R. B. Levy and M. Boudart, *Science*. **181**, 547-549 (1973).

PS11

高濃度 LiFSA 電解液中におけるアルミニウム腐食抑制機構

○江 清樺，王 建輝，山田 裕貴，山田 淳夫（東大院工）

Inhibition of Al Corrosion by Highly Concentrated LiFSA Electrolyte

Chinghua Chiang, Jianhui Wang, Yuki Yamada, and Atsuo Yamada (The University of Tokyo)

１．目的

Acetonitrile (AN) solution is a promising electrolyte for lithium-ion batteries due to its high oxidative stability and high ion-transport property, but its crucial problem is poor reductive stability. Our group has overcome this problem by using a super-concentrated electrolyte of amide salt (i.e., lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA)) to achieve reversible lithium ion intercalation into graphite negative electrode in AN solvent[1]. Furthermore, we have found the reaction kinetics in the concentrated LiFSA/AN electrolyte is much faster than in a commercial ethylene carbonate-based electrolyte[1]. On the other hand, it is well known that an amide-salt electrolyte tends to corrode aluminum current collector of positive electrode over ca. 4 V vs Li^+/Li, which results in rapid capacity decay of the lithium-ion battery. Herein we have found that highly concentrated LiFSA/AN electrolyte effectively suppresses the aluminum corrosion, and discuss its mechanism on the basis of unique solution structure at high concentrations.

２．実験

LiFSA/AN electrolytes were prepared by dissolving LiFSA salt to AN solvent in an argon-filled glove box. Solution structure of the electrolytes was studied by Raman spectroscopy with an exciting laser of 532 nm. A three-electrode cell consisting of aluminum foil working electrode and lithium metal reference and counter electrodes was used for electrochemical measurements. The stability of the aluminum electrode in LiFSA/AN electrolytes at various concentrations was studied by chronoamperometry at 4.5 V vs Li^+/Li.

３．結果および考察

Figure 1 shows chronoamperograms of an aluminum electrode at 4.5 V in LiFSA/AN electrolytes. The anodic current decreased with increasing concentration. The observed anodic current arose primarily from oxidative corrosion of the aluminum electrode (i.e., dissolution of aluminum ion into the electrolyte), on the basis of SEM observation of the electrode surface. Hence, this result indicates that the corrosion of aluminum electrode is effectively suppressed at as high concentration as 5.0 mol dm^{-3}.

To elucidate the origin of the effective suppression of aluminum corrosion, we studied the solution structure of LiFSA/AN electrolytes by Raman spectroscopy (Fig. 2). Upon increasing the concentration, the intensity of free AN peak at 2254 cm^{-1} decreases, and solvating AN peak at 2278 cm^{-1} increases. Furthermore, free AN peak disappears when the concentration is as high as 5.0 mol dm^{-3}. The concentration of free AN disappearance corresponds to that for the suppression of aluminum corrosion. This result suggests that the main reason for aluminum corrosion is the existence of free AN solvents in the electrolyte, which can dissolve aluminum ion by solvation. The highly concentrated LiFSA/AN electrolyte, which has no free AN solvent, can effectively suppress aluminum corrosion, and allows for highly reversible positive electrode reaction on aluminum current collector.

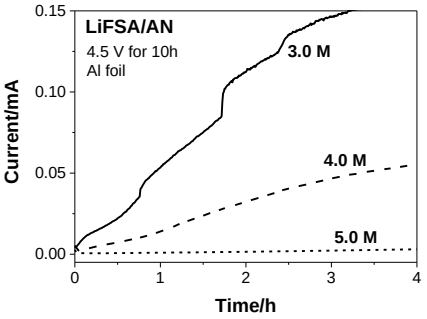


Fig. 1 Chronoamperograms of an aluminum electrode at 4.5 V vs Li^+/Li in LiFSA/AN electrolytes at various concentrations.

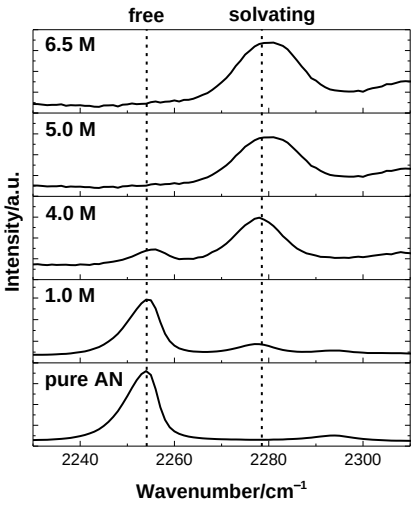


Fig. 2 Raman spectra of LiFSA/AN solutions in a range of 2230-2310 cm^{-1} (C≡N stretching mode of AN molecules).

参考文献

(1) Y. Yamada et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5039 (2014).

PS12

ピラー化炭素薄膜中のピラー密度制御とガスセンサ特性

○荒木優伸[1]、松尾吉晃[2] (兵庫県立大･工[1]、兵庫県立大院・工[2])

Preparation and properties of pillar carbons with controlled pillar density for gas sensor
Yasunobu Araki, and Yoshiaki Matsuo (Univ. Hyogo)

1．緒言

現在実用化されているガスセンサには酸化物半導体を用いたものが多いが、これらは高感度であるもののガス選択性には乏しい。一方、我々は最近、隣接炭素層をシルセスキオキサン類で架橋した構造を持つピラー化炭素薄膜を作製しこれが p 型半導体性を示すこと、さらにサイズ選択的にガス分子を検出できることを報告した[1,2]。また、ピラー表面の疎･親水性の制御も可能で水分子に対する応答性の制御も可能である[3]。本研究では、親水性のピラー化炭素中のピラー密度を、前駆体中のシリル化剤含有量を変化させることにより制御するとともに、これがガスセンサ特性に及ぼす影響を調べたので報告する。

2．実験

天然黒鉛を Brodie 法により酸化して得た酸化黒鉛(以下 GO とする)をオクチルトリクロロシランによってシリル化（C_8SiGO とする）し、ガラス基板上に薄膜化した後、トルエン中 3-アミノプロピルエトキシシラン(APS)によりさらに種々の時間シリル化した（APSxh-C_8SiGO : x はシリル化時間とする）。これを真空下 500℃で熱処理することによって、ピラー密度の異なるピラー化炭素薄膜を得た。得られたピラー化炭素薄膜を電圧印加下において、1000ppm の水および種々の有機分子の蒸気に曝した際の電流変化を調べた。

3．結果および考察

Fig.1 に C_8SiGO を APS と 2～6 時間反応させたものを熱処理して得られた試料の XRD パターンを示す。反応時間が短い場合 2θ＝11° 付近にピラー化炭素によるピークが見られるが、2θ＝25° 付近にピラーを含まない残留炭素による回折ピークが見られ、ピラー化が十分ではないことがわかった。一方、5 および 6 時間シリル化した C_8SiGO から得た試料では 2θ＝6° と 11° 付近にそれぞれ(001)および(002)に帰属できる回折ピークが見られピラー化炭素薄膜が合成できたと考えられた。層間距離は約 1.6nm でほぼ同じであり、熱処理前のシリル化 GO の層間距離が異なっていたことを考えるとピラー密度の異なる試料が得られていると言える。

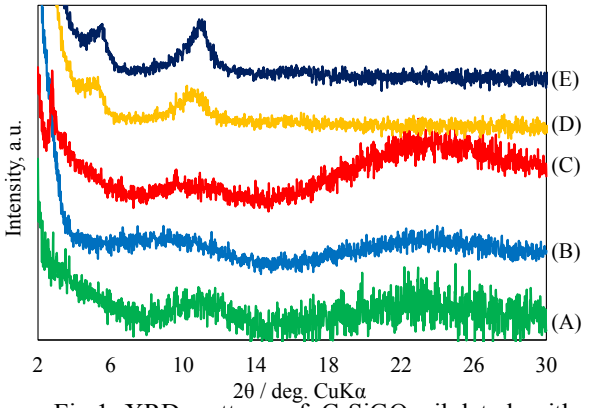


Fig.1 XRD pattern of C_8SiGO silylated with APS for (A):2, (B):3, (C):4, (D):5 and (E):6h after heated at 500℃under vacuum.

Fig.2 に APS5h-C_8SiGO および APS6h-C_8SiGO から得たピラー化炭素薄膜をプロピレンカーボネート(PC)、ビニレンカーボネート(VC)および水の蒸気に曝したときの抵抗の変化を示す。サイズの大きな PC の蒸気に曝した場合には、これまでと同様いずれの試料でも抵抗はほとんど変化しないのに対して、VC では両方、水では APS6h-C_8SiGO から得たものでのみ抵抗変化が見られた。VC に対する応答が見られることから、水分子はいずれの試料でも層間へ侵入できるが、後者の方が細孔は小さいため、炭素層への影響がより大きくなったものと考えられる。

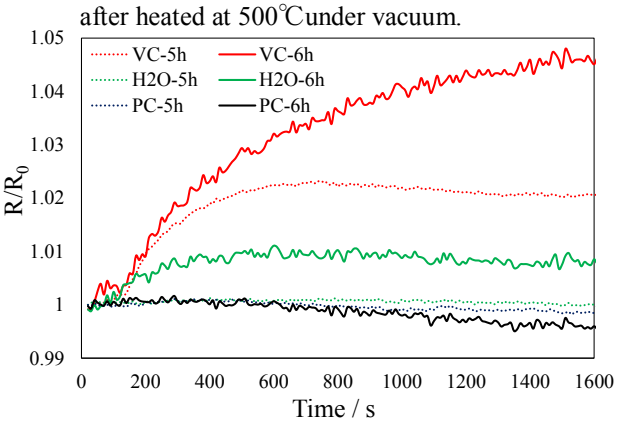


Fig.2 R/R_0 values of pillared carbon from APS6h-C_8SiGO as a function of time under PC, H_2O and VC vapor.

4. 参考文献

1) Y. Matsuo, et al, Carbon, 50 (2012) 5346-5348.
2) Y. Matsuo, et al, Carbon, 75 (2014) 271–276.
3) 荒木、松尾、第 41 回炭素材料学会年会要旨集、116 (2014)

PS13

$CaCl_2$-CaO 溶融塩電解を用いた酸化物還元とアノードガス制御

○羽田大将，野口宏海，夏井俊悟，菊地竜也，鈴木亮輔（北海道大学）

Regulation of anode gas at reduction of oxide by electrolysis in $CaCl_2$-CaO molten salt

Hiromasa Hada, Hiromi Noguchi, Shungo Natsui, Tatsuya Kikuchi, and Ryosuke O. Suzuki (Hokkaido Univ.)

１．目的

OS 法と呼ばれる溶融塩電解･熱分解一体型プロセスをチタン等の金属酸化物の還元法として研究している．この方法では，カソード反応により還元剤となる Ca を得るが，その一方で炭素陽極から酸化物である CO_2 等のアノードガスが発生している．還元剤 Ca による金属酸化物の還元反応に際して，同時にアノードガスの Ca 還元反応を生じていることが推測される．これは電流効率の低下につながる現象であるため，高効率還元に向けて詳細な調査が求められる．本研究ではチタン酸化物 $CaTiO_3$ の OS 法還元をおこなってアノードガスの還元による電気量の消耗を実測し，さらに固体電解質を用いたアノードガス還元反応の抑制を試みた．

２．実験

MgO 坩堝に $CaCl_2$-0.5mol%CaO を装填した．$CaCl_2$ の潮解性を考慮し，実験装置内を真空に保ちながら 873 K で約 10 時間保持脱水した．1173 K に昇温し，Ar 50 mL/min の雰囲気としてから，粉末状の $CaTiO_3$ 2.0 g を装填したチタン製バスケットのカソードと炭素棒のアノードを溶融塩中に浸漬して 3.0 V の定電圧電解をおこなった．還元剤の Ca を CaO 電解により生成するとして，$CaTiO_3$ を過不足なく還元するために必要な電気量を理論電気量 Q_0，実際に供給した電気量を Q とし，Q/Q_0 を通電量の指標とした．電解中，炉内から排出されるガスを赤外線式ガス濃度分析装置に導入し CO/CO_2 ガスの系外排出流量を測定した．実験後カソードバスケット内に得た還元生成物は水洗，酸洗したのちに酸素濃度分析，XRD による相同定をおこなった．

３．結果および考察

Q/Q_0 が異なる 3 回の電解実験をおこなった．アノード反応で消費される O^{2-}がすべて炭素と結びつき CO あるいは CO_2 となるとして，供給電気量 Q および電解による炭素陽極の消耗量に基づきアノードガス中の CO/CO_2 割合を求めたところ，いずれの電解実験においても全量が CO_2 ガスとして発生したことが推測できた．

Fig.1 に Q/Q_0 = 700 %の電解における電流値および排出 CO/CO_2 流量の時間変化を示す．電解全体を通して CO ガスの排出が顕著であり，特に電解電流値の安定後は CO_2 ガスの系外排出はほぼゼロを示し，CO_2 から CO への転化が明らかである．

$$CO_2(g) + Ca = CO(g) + CaO \qquad (1)$$

Fig.1 に示した CO/CO_2 排出流量の積分値で得られる系外へのアノードガス排出量は 568 mL(うち 527 mL は CO)であり，炭素陽極の質量変化から計算されるアノードガス発生量 2106 mL と大きな差が生じた．この大きな差分は Ca がアノードガスを還元し炭素として系内に残留させた量を示している．

$$CO_2(g) + 2Ca = C + 2CaO \qquad (2)$$

(1)式および(2)式に消費される Ca 量に対して，その生成に必要な電気量 Q_L を計算したところ $Q_L/Q = 0.78$ となった．

Fig.2 に 3 つの電解実験について同様の計算をおこなった結果を示す．いずれの場合においても Ca の浪費は大きく，半分以上の Ca をアノードガス還元に費やしている．これを踏まえ固体電解質を電極隔膜に利用してアノードガス還元反応の抑制を試みた．

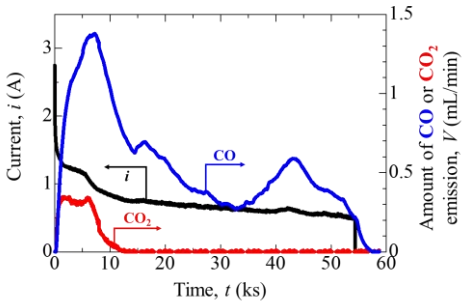


Fig. 1　Changes of current and gas emission during electrolysis

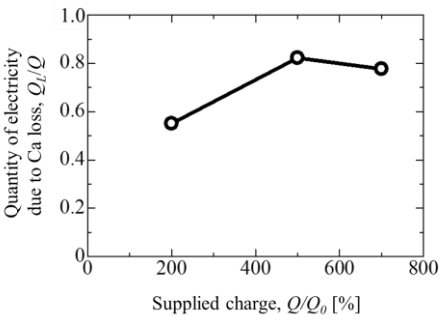


Fig. 2　Ca loss for supplied charge

以上の成果の一部は，独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものである．

PS14

低侵襲型グルコースセンサの作製及びその特性評価

○李 江[1]，日裏健太郎[1]，安澤幹人[1]，渕脇雄介[1]，田中正人[2]（徳島大院[1]，産総研[2]）

Preparation and Evaluation of Low-Invasive Glucose Sensors

Jiang Li,[1] Kentaro Hiura,[1] Mikito Yasuzawa,[1] Yusuke Fuchiwaki,[2] Masato Tanaka[2] (Tokushima Univ.,[1] AIST [2])

１．目的

Recently, implantable glucose sensors for continuous glucose monitoring (CGM) are released in the market and provided significant advantage on diabetic health care. The big advantage of CGM is not only lower the physical and mental load on glucose measurement, but also present continuous glucose trend, which is useful for treatment evaluation. However, since the length of sensor device inserted in skin is about 1 cm, development of lower invasive CGM system is expected for the improvement of diabetic patients' quality of life.

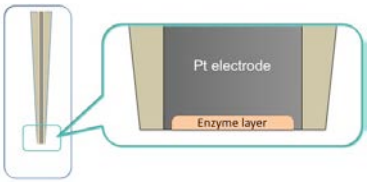


Fig. 1. Schematic illustration of glucose sensor having sensing region at the tip of tapered electrode.

In this study, a fine needle tube type glucose sensor, which has sensing region at the tip of a fine tapered electrode, was proposed. The schematic illustration of such glucose sensor is shown in Figure 1. Since the sensing region is at the tip of tapered electrode, it only requires the sensor tip to be implanted in the tissue for glucose monitoring. In other words, it can be possible to perform as a patch type sensor, which impresses the user as a sticking sensor instead of implanting sensor. Fine platinum-iridium alloy wire was placed inside the tapered PEEK tube and glucose oxidase (GOx) was immobilized on the surface of platinum electrode by using the combination of electrodeposition and electropolymerization technique, which was similar to the procedure proposed by Wilson's group[1]. Properties of the obtained sensor were evaluated mainly by in vitro measurement.

２．実験

Pt-Ir alloy wire with a diameter of 0.17mm was inserted and fixed in a PEEK tube with inner diameter of 0.20 mm and outer diameter of 0.8mm. PEEK tube was mechanically polished to form a fine tapered needle structure. GOx layer was on Pt-Ir surface by first applying a potential of 1.3 V (vs Ag/AgCl) for 1 h in a 0.05 M phosphate buffer solution (PBS) (pH 7.0) containing 10 mg/mL GOx and 0.8 mM Triton X-100, and then applying a potential of 0.7 V (vs Ag/AgCl) for 15 min in 50 mM o-phenylenediamine 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.4).

The amperometric responses of the prepared electrodes to glucose were examined at 40°C in a 0.1 M PBS (pH 7.4) containing 0.1 M NaCl, by measuring the electrooxidation current at a potential of 0.6 V (vs. Ag/AgCl).

３．結果および考察

Figure 1 shows typical current–time response of the prepared electrode. The response current increased with increasing concentration of glucose up to 21.6 mM (Fig. 2). Response current provided good linear relationship with glucose concentration.　Correlation coefficient of 0.988 was obtained ranging up to 21.6 mM.

Variation of response in time on the prepared electrode was investigated for two weeks. The response of the electrode was measured at 40°C and stored in phosphate buffer at 4°C when not in use. After initial increase of response current for few days, the electrode provided stable response current.

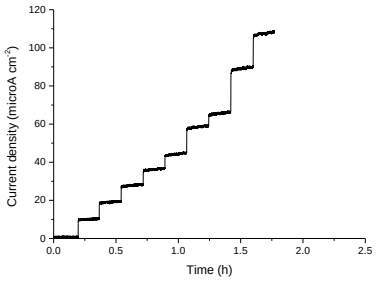


Fig. 1.　Typical current–time response of the sensor with increasing concentration of glucose in 0.1 M PBS (pH 7.4) containing 0.1 M NaCl at 40°C.

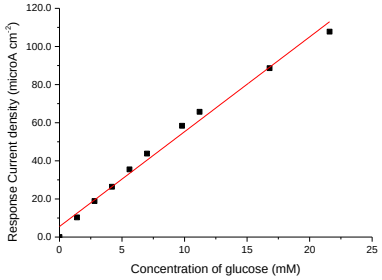


Fig. 2.　Typical calibration curve of GOx-immobilized electrode in a 0.1 M PBS (pH 7.4) containing 0.1 M NaCl.

(1) N. Matsumoto, X. Chen and G. S. Wilson, Anal Chem, 74, 368 (2002).

PS15

電解液への VC 添加によるグラファイト負極の緩和挙動に対する影響

○北村高嗣[1]，高井茂臣[1]，八尾健[2,3]（京大院エネルギー科学[1]，香川高専[2]，　京大エネ理工[3]）
Effect of VC as additive in electrolyte on the relaxation behavior of Li inserted graphite anode
Takashi Kitamura[1], Shigeomi Takai[1], and Takeshi Yao[2,3] (Graduate School of Energy Science, Kyoto Univ.[1], National Institute of Technology, Kagawa College[2], Institute of Advanced Energy Science, Kyoto Univ.[3])

1. 目的

これまで我々はリチウムイオン二次電池電極材料 γ-Fe_2O_3[1,2]、$LiMnO_4$[3]、$LiFePO_4$[4]、$LiCoO_2$[5] の緩和解析を行い、リチウム挿入脱離直後から平衡状態に向かう構造変化の過程を明らかにしてきた[6]。グラファイトはリチウムの挿入に対していくつかのステージ構造を示すが、我々は放電/充電後の緩和挙動について、各ステージのモル分率や層間距離などの構造的観点から解析を行い、報告してきた[7,8]。本研究では電解液に添加剤として Vinylene Carbonate (VC)を加えた際の放電過程における緩和挙動を一次元リートベルト法[9]を用いて解析し、添加しない系での結果と比較した。

2. 方法

市販の天然グラファイトに結着材として PVdF を 93:7 の重量比で混合し、溶剤として NMP を加え銅ホイル上に塗布した。乾燥後、円形に打ち抜きプレスして電極とした。対極に金属リチウムを用いた二極式セルを作製し、電流密度 0.1C で 10 時間の放電を行った。1M $LiPF_6$ (EC:DMC = 2:1)に対して VC を 3wt%の比率で添加した電解液を用いて Li 挿入したグラファイト負極(G2)と、VC を添加しない系の電極(G 1)について、放電終了後直ちに電極材をとりだし､アルゴン雰囲気下で 11°≦2θ≦53°の範囲における X 線回折実験を行った。

3. 結果および考察

各緩和時間毎の XRD 結果をグラファイトの c 軸の配向性を利用した一次元リートベルト法を用いて解析し、ステージ 1 と 2 のモル分率と格子定数、およびステージ 2 化合物の 2 種類の層間距離(D_w および D_n, D_w>D_n)を得た。その結果、図 1 のように両サンプルで緩和時間とともにステージ 2 のモル分率は増加し、格子定数は図 2 のようにステージ 2 のみ減少傾向が見られた。また、ステージ 2 の各層間距離については、D_w は増大し D_n は減少した。したがって、VC 添加系でも Li 欠陥を持つステージ 1 が欠陥の無いステージ 1 とステージ 2 へと分離し、ステージ 2 については、脱離直後のリチウム挿入量の異なる層間が交互に積層する構造から、リチウムの挿入された層間とリチウムの挿入されていない層間が交互に積層する構造へと変化するという緩和が起こる事がわかった。VC を添加すると、構造緩和時ステージ 1、2 のモル分率の変化は小さくなったが、ステージ 2 の格子定数の放電直後の数値は非添加系と変わらなかった。これはＶＣを添加すると、緩和が速やかに進行するもののステージ 1 の割合が高いところにとどまることを示している。

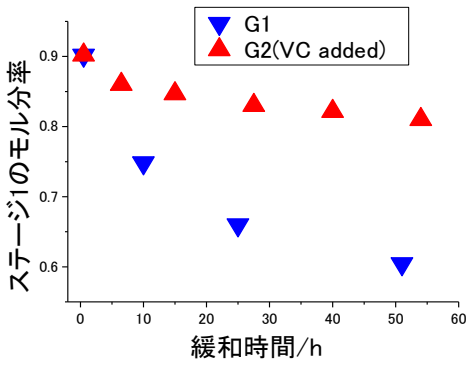


図 1.ステージ 1 のモル分率の変化

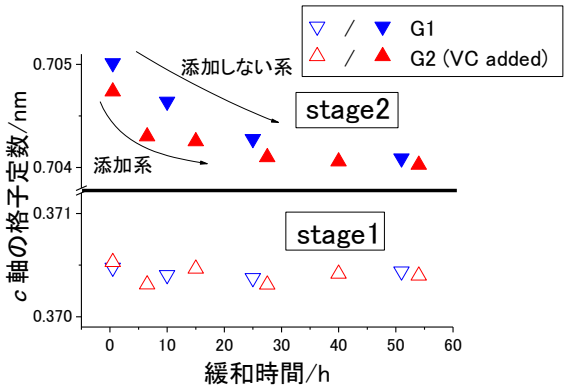


図 2.各ステージの格子定数の変化

[1] S. Park, M. Oda, and T. Yao, Solid State Ionics, 203, 29-32 (2011). [2] S. Park, S. Ito, K. Takasu and T. Yao, Electrochemistry, 80, 804-807 (2012). [3] I. S. Seo, S. Park, and T. Yao, ECS Electrochem. Lett., 2, A6-A9 (2013). [4] S. Park, K. Kameyama, and T. Yao, Electrochem. Solid-State Lett., 15, A49-A52 (2012). [5] I.Seo, S.Nagashima, S.Takai and T. Yao, ECS Electrochem. Lett., 2, A72-A74 (2013). [6]T.Yao, Energy Procedia, 34, 9-12(2013). [7] T.Yao, N.Ozawa, T.Aikawa, and S.Yoshinaga, Solid State Ionics,175,199-202 (2004). [8] T.Kitamura, S.Takai, T.Yao, 225th Meet. Electrochem. Soc., Abstract #1637 (2014). [9] T.Kitamura, S.Takai, T.Yao, 226th Meet. Electrochem. Soc., Abstract #2236 (2014).

PS16

リチウムイオン伝導性酸化物 LLZ-LLTO コンポジットの合成と評価

○大西玄将[1]，高井茂臣[1]，八尾健[1,2]（京都大[1]，香川高専[2]）

Synthesis and Evaluation of LLZ-LLTO Composite Lithium Ion Conductor

Harunobu Onishi,[1] Shigeomi Takai,[1] and Takeshi Yao[1,2] (Kyoto Univ.,[1] Kagawa NTC.[2])

１．目的

現在，全固体リチウムイオン二次電池の電解質材料としてリチウムイオン伝導性酸化物の研究が行われている。ペロブスカイト型 $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$(LLTO)はバルクでは室温で $10^{-3}Scm^{-1}$ の高いリチウムイオン伝導率をもつが，粒界での抵抗が大きく，また還元反応に対する安定性が低い。一方ガーネット型 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)は比較的高いリチウムイオン伝導性と化学的な安定性から注目を集めている[1]。また，LiI-Al_2O_3 系などのようにイオン伝導体に絶縁体を分散させるとイオン伝導率が上昇することが知られているが[2]，LLZ についてはあまり絶縁体分散系の報告が無い。本研究では粒界抵抗の大きい LLTO が絶縁体と同じように機能するのではないかと考え，LLZ 中に LLTO を分散させたコンポジットを合成し，その電気化学的特性について調べた。

２．実験

LLTO については化学量論比の Li_2CO_3, La_2O_3 および TiO_2 を乳鉢で混合し，800℃で 10 時間仮焼して前駆体を得た。これを粉砕してから 392MPa の静水圧で成型し，1300℃で 10 時間焼成を行った。得られたサンプルは遊星型ボールミルで 400rpm, 10 時間粉砕した。

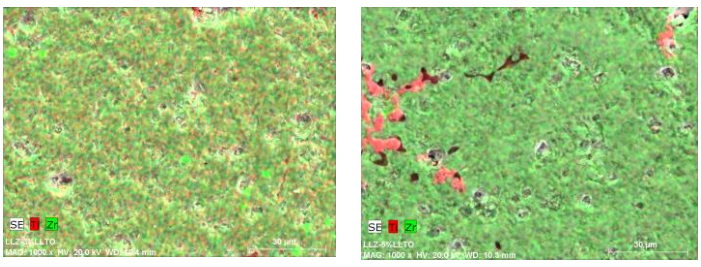
LLZ の化学量論比の Li_2CO_3, La_2O_3, ZrO_2 および少量の γ-Al_2O_3 を乳鉢で混合し，900℃で 6 時間仮焼して LLZ 前駆体を得た。この LLZ 前駆体と LLTO 粉末を遊星型ボールミルで混合し，392MPa の静水圧で成型後，1125℃で 20 時間焼成を行った。生成物について交流インピーダンス法による電気伝導率測定、粉末 X 線回折測定，SEM および EDX による観察を行った。

３．結果および考察

図 1 に LLZ-3%LLTO コンポジットと LLZ-5%LLTO コンポジット表面の Zr(緑),Ti(赤)の分布の様子をマッピングした像を示す。3%LLTO のコンポジットでは LLTO 由来の Ti が全体に均一に分散しているが 5%のコンポジットでは Ti が分散せずに凝集していることがわかる。

図 2 に LLZ-LLTO コンポジットの電気伝導率測定結果を示す。LLTO が LLZ 中に均一に分散している LLZ-3%LLTO コンポジットは LLZ よりもわずかに高い電気伝導率を示すが，LLTO が局在化してしまう 5%以上 LLTO を添加したサンプルでは LLZ よりも電気伝導率が低下した。

これらの結果から LLTO を LLZ 中に均一に分散させることによって絶縁体分散効果により LLZ のリチウムイオン伝導性はわずかに向上するが，LLTO が一定の量を超えると LLZ 中で凝集してしまい，リチウムイオン伝導の妨げとなってしまうため電気伝導率が低下したと考えられる。



(a) (b)

図 1 サンプル表面の EDX マッピング結果(Zr(緑), Ti(赤))
(a) LLZ-3%LLTO コンポジット (b)LLZ-5%LLTO コンポジット

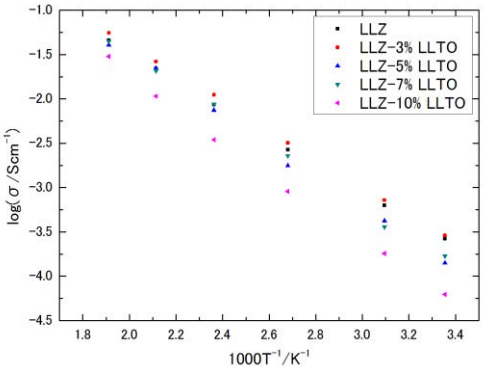


図 2 コンポジットの電気伝導率の温度依存性

参考文献
(1)R. Murugan, V. Thangadurai and W. Weppner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **22** 587-603 (2007).
(2)C.C. Liang, *J. Electrochem. Soc.* **120** 1289-1292 (1973).

PS17

白金ナノ粒子を酸化ルテニウムナノシートに直接担持した触媒の合成と酸素還元活性

○村井智哉，杉本　渉（信州大）
Synthesis and oxygen reduction reaction of Pt/RuO_2 nanosheet.
Tomoya Murai, Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池のカソード触媒は一般的にカーボンに Pt が担持した Pt/C 触媒が使用されている。触媒担体のカーボンは、酸化され細孔が減少し、構造維持できないため[1]、長期間の作動での安定性が課題である。本研究ではカーボン担体の腐食を回避する事を目的とし、高比表面積、良電子伝導性、電気化学的安定性を有する酸化ルテニウムナノシート(RuO_2ns)に Pt を担持した“Pt－RuO_2ns 複合触媒”の合成を試みた。また、RuO_2 ナノシートをランダムに凝集させた凝析体にし、担体の構造の違いによる触媒形態の差違と酸素還元反応活性への影響を検討した。

２．実験

既報に従い Pt－カルボニル多核錯体[2]と RuO_2 ナノシート[3]を合成した。担体には RuO_2 ナノシートコロイド溶液と酸浸漬によって合成した RuO_2 ナノシートの凝析体（RuO_2ns floc）を用いた。合成した複合触媒の RuO_2:Pt のモル比は 0.17～0.28:1 となった。RuO_2ns floc は溶媒を 0.1 M HCl（酸性条件）または水（中性条件）で Pt を担持し、Pt-RuO_2ns(0.28)、Pt-RuO_2ns floc$_{\text{-H2O}}$ (0.19)、Pt-RuO_2ns floc$_{\text{-HCl}}$(0.17)を合成した。酸素還元反応活性は 0.5 M H_2SO_4(60℃)電解液中で回転ディスク電極法(RDE)により評価した。

３．結果および考察

RuO_2ns floc を 0.1 M HCl 中で Pt－カルボニル多核錯体を担持させたところ、Fig. 1(c)に示すように Pt を分散担持できた(Pt-RuO_2ns floc$_{\text{-HCl}}$(0.17))。酸性溶媒中でナノシートの表面電位が減少し、アニオン性の Pt－カルボニル多核錯体との電気的反発を抑制できたためと考えられる。Table 1 より Pt/RuO_2ns 複合触媒中 Pt-RuO_2ns(0.28)の ORR 活性が最も低かった。これは Fig. 1(a)に示すように Pt 粒子が著しく凝集した事と、RuO_2 ナノシート担体が積層した事で担体内部に Pt 粒子が埋没し、酸素拡散が阻害され、酸素還元反応に関わる Pt 粒子の量が減少したと考えられる。

また、Pt-RuO_2ns floc$_{\text{-HCl}}$ (0.17)は、Pt-RuO_2ns 複合触媒中、最も高い酸素還元活性を示した。RuO_2ns floc 上で分散担持し、Pt 粒子の凝集を抑えたためと考えられる。Pt/C と比較し酸素還元活性は低いが、電極上の Pt 量が少ない事が考えられる。

以上より、Pt－カルボニル多核錯体を用いて RuO_2ns 上に Pt を分散担持が出来た。また、RuO_2 ナノシートの凝析体を用いる事で、RuO_2 ナノシートの積層による Pt 粒子の埋没は抑制でき、酸素還元反応活性が向上した。

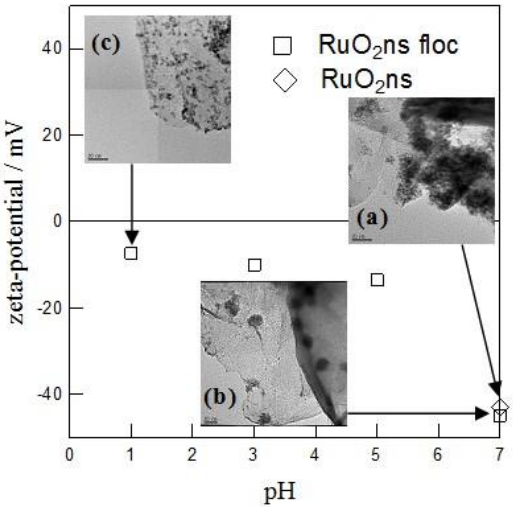


Fig. 1　Zeta potential and pH of colloid
(a)Pt-RuO_2ns (0.3), (b)Pt-RuO_2ns floc(0.5),
(c)Pt-RuO_2ns floc-acid(0.5)

Table 1　Mass Activity
(0.85 V vs. RHE, 0.5 M H_2SO_4 (60℃, O_2 sat))

sample	MA / A(g-Pt)$^{-1}$
Pt/RuO_2ns(0.28)	20
Pt/RuO_2ns floc$_{\text{-H2O}}$(0.19)	24
Pt/RuO_2ns floc$_{\text{-HCl}}$(0.17)	60
Pt/C(TEC10E50E)	277

(1) N. Takeuchi, T. F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, 8770 (2008).
(2) E. Higuchi, K. Miyata, and H. Inoue, *Electrochemistry*., **78**, 526 (2010).
(3) W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, and Y. Takasu, *Angew. Chem. Int. Ed*., **42**. 4092 (2003).

PS18

QCM を用いたバイオフィルム形成評価の試み

○駒田　悠如[1]，松田　光暉[2]，幸後　健[2]，兼松　秀行[2]
（鈴鹿工業高等専門学校　応用物質工学専攻[1]，材料工学科[2]）

Investigation of evaluation for biofilm formation using QCM

Yusuke Komada,[1] Kouki Matsuda,[2] Takeshi Kougo,[2] and Hideyuki Kanematsu[2]
(NIT, Suzuka College, Advanced Materials Engineering Course[1], and Materials Science and Engineering Course[2])

１．目的

流路系で生じる材料の腐食や流路閉塞の原因はバイオフィルムの形成によるものである[1)]。バイオフィルムの形成過程や成長過程は周辺環境や材料によって依存すると考えられており、その形成メカニズムを解明することはバイオフィルム形成を抑制するために重大である。我々はいくつかの材料上で形成されたバイオフィルム評価法について、独自に開発した加速形成装置を用いて報告してきた[2)]。しかしながら、従来の我々の評価法は光学的観点からの評価法であるために、加速形成装置を用いてもなお 2 週間程度の期間を必要としていた。今回我々は、バイオフィルム初期形成過程での微小変化を QCM (Quartz Crystal Microbalance) 法により評価することで、より短期間で定量的にバイオフィルム形成を評価することを試みた。

２．実験

バイオフィルム形成評価試料として金薄膜付きの水晶振動子(北斗電工株式会社 HQ-101)を用いた。QCM とバイオフィルム加速形成装置を組み合わせたシステムの図を Fig. 1 に示す。バイオフィルム加速形成実験の際には、循環型流路に測定用プルーブを 3 日間浸漬させた。温度による動粘性の変化の抑制，及びバイオフィルムの成長を一定に保つために温度はヒーターを用い 25 度に保持した。試験後、バイオフィルム加速形成試験の試料を取り外し 0.1 wt%クリスタルバイオレット溶液を用い水晶振動子表面の細菌を染色し、さらにビデオマイクロスコープ(KEYENCE VW-9100)を用いバイオフィルムを観察した。また、バイオフィルム形成過程に含まれる元素について、低真空走査型電子顕微鏡（HITACHI TM-1000）を用いて観察することで従来の方法との比較検証を実施した。

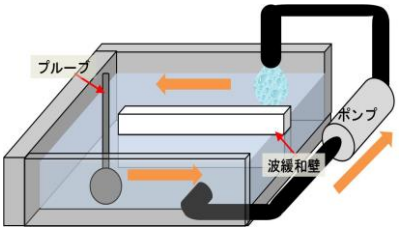


Fig . 1. 循環型流路概略図.

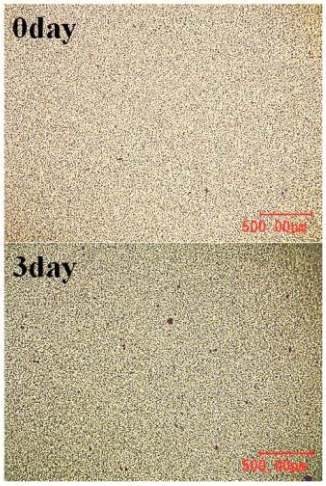


Fig. 2 浸漬前後の各試料の表面.

３．結果および考察

Fig. 2 にクリスタルバイオレットを用い染色した浸漬前後の水晶振動子をビデオマイクロスコープを用いて観察した結果を示す。Fig. 2 より、浸漬前と比較し微量ではあるが金薄膜付きの水晶振動子表面にバイオフィルムが形成されていることが観察された。この結果より、三日間の極わずかな期間でも金薄膜上にバイオフィルムが形成されることが確認されたが、形成量が十分でない為に定量的に観察することは困難であった。Fig. 3 に QCM 法で得られた周波数変化量と質量変化量を示す。QCM 法を用いて得られた周波数変化量は時間経過とともに減少しており、それに伴って質量変化量は時間経過とともに増加していることが確認された。今回の実験の結果、光学的に観察しにくいバイオフィルム初期形成を定量的に評価できると期待される。

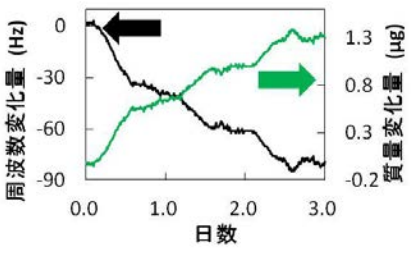


Fig. 3 経過時間における周波数変化量と質量変化量の変化.

参考文献

(1) Z. Lewandowski, H. Beyenal: “Fundamentals of Biofilm Research, (2007), (CRG Press, Florida, USA).
(2) H. Kanematsu, T. Kogo, H. Itoh, W. Noriyuki, M. Yoshitaka : Proceedings of MS & T 2013, (2013), (Montreal, Canada).

PS19

PDF 法による $LaSrGa_3O_7$ 系酸化物イオン伝導体の欠陥構造の検討

○政家弘樹[1]，北村尚斗[1]，石田直哉[1]，井手本 康[1]（東理大[1]）

Examination of difect structure of $LaSrGa_3O_7$ based oxide ion conductor by PDF method

○Hiroki Masaka[1], Naoto Kitamura[1], Naoya Ishida[1], Yasushi Idemoto[1] (Tokyo Univ. of Science[1])

１．目的

固体酸化物型燃料電池(SOFC) の電解質には、酸化物イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)が主に使用されているが、YSZ の課題として 800℃以下になると導電率が低下してしまうことが挙げられる。本研究では代替材料として期待されている $La_{1+x}Sr_{1-x}Ga_3O_{7+\delta}$ 系酸化物イオン伝導体に着目し [1)] 、同材料について導電特性を評価するとともに、中性子回折測定及び中性子全散乱測定による平均・局所構造解析を行った。その結果から、格子間に入る酸素の詳細な位置及び酸化物イオンの伝導経路について検討した。また、Ga サイトに Al を置換した $La_{1+x}Sr_{1-x}Ga_{3-y}Al_yO_{7+\delta}$ を新たに合成し、放射光 X 線回折測定による平均構造解析を行い、Al 置換が導電特性に与える影響を結晶構造の観点から検討した。

２．実験

固相法により合成した$La_{1+x}Sr_{1-x}Ga_3O_{7+\delta}$(x=0, 0.1, 0.5)と$La_{1+x}Sr_{1-x}Ga_{3-y}Al_yO_{7+\delta}$(x=0, 0.05, 0.1: y=0.6, 1.0)について、粉末X線回折により相の同定を行い、交流インピーダンス法により導電率を測定した。また、結晶構造を詳細に検討するために、$La_{1+x}Sr_{1-x}Ga_3O_{7+\delta}$について、粉末中性子回折測定(BL08, J-PARC)により得られたデータからRietveld解析(Z-Rietveld)を行い、酸素の原子変位の異方性について検討した。また、マキシマムエントロピー法(Z-MEM)により、室温と高温における原子核密度分布の比較を行った。さらに中性子全散乱測定(BL21, J-PARC)により得られたデータから、Pair distribution function (PDF)法及びReverse Monte Carlo(RMC)法を用いた局所構造解析を行った。$La_{1+x}Sr_{1-x}Ga_{3-y}Al_yO_{7+\delta}$については放射光X線回折(BL02B2, SPring-8)により得られたデータから、Rietveld解析(Rietan-FP)を行った。

３．結果および考察

$La_{1+x}Sr_{1-x}Ga_3O_{7+\delta}$ について、粉末 X 線回折測定により単一相であることが確認できた。導電率測定の結果、La を置換することで導電率の向上が見られた。これは、La 置換の電荷補償として格子間に酸化物イオンが取り込まれ、イオン伝導性を発現したためと考えられる。そこで、イオン伝導機構を詳細に検討するため、$La_{1.5}Sr_{0.5}Ga_3O_{7.25}$ について、室温及び高温(773K)における粉末中性子回折測定の結果を用いて Rietveld・MEM 解析を行った。その結果、温度によらず格子間酸素が *ab* 面内で分布していることが示唆された(Fig. 1)。さらに、格子間酸素周辺の局所構造の検討を行うため、PDF 法を用いた局所構造の解析を行った。その結果、格子間酸素が Fig. 2 に示す位置であることが明らかになった。また、格子間酸素周辺の酸素－酸素間距離を詳細に検討した結果、部分的に距離が短くなっていることがわかり、平均構造解析の結果も考慮すると、酸化物イオンの伝導経路の 1 つが Fig. 2 に示す A から B であることが示唆された。また RMC 解析を用いて局所構造を検討した結果、格子間酸素周辺の Ga は 5 配位に近くなっていることがわかった。$La_{1+x}Sr_{1-x}Ga_{3-y}Al_yO_{7+\delta}$ について、Ga サイトへの Al 置換量の異なる試料で導電率を比較した結果、導電率に大きな変化は見られなかった。放射光 X 線回折測定による Rietveld 解析を行い、Al の置換量の異なる試料で解析結果を比較したところ、Ga(Al)-O 間の結合距離に変化は見られたが、酸素原子間の距離に大きな変化は見られなかったことから、導電率に大きな変化がなかったことが示唆された。

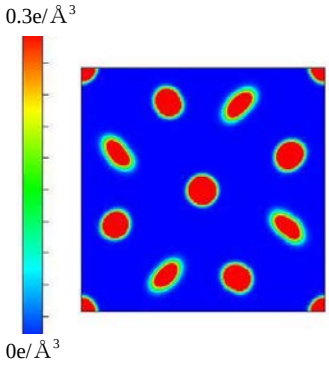


Fig. 1 Nuclear densities on the (001) plane of $La_{1.5}Sr_{0.5}Ga_3O_{7.05}$ at 773K.

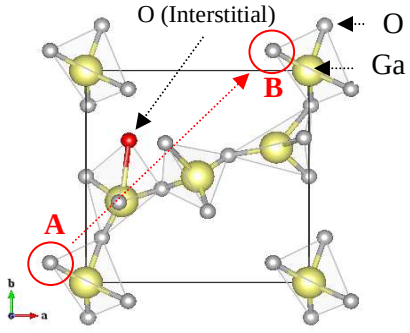


Fig. 2 Atomic configuration determined by the local-structure analysis.

1) X. Kuang, M. Green, H. Niu, P. Zajdel, *Nature Materials*, **185** (2008) 498.

PS20

フッ素置換溶媒による 5V 級正極電池の特性向上と要因解析

○竹内祥太[1]，坂田英郎[2]，三浦俊郎[2]，有馬博之[2]，山崎穣輝[1,2]，山縣雅紀[1]，石川正司[1]
（関西大化学生命工[1]，ダイキン工業[2]）

Improved performance and its origin of 5 V-class cathode by electrolyte with fluorinated organic solvent

Shota Takeuchi[1], Hideo Sakata[2], Toshirou Miura[2], Hiroyuki Arima[2], Shigeaki Yamazaki[1,2], Masaki Yamagata[1], Masashi Ishikawa[1] (Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University[1], Daikin Industries, Ltd.[2])

１．目的

リチウムイオン二次電池は、EV や HEV などへの適用が進められており、更なる高エネルギー密度化や高温作動特性の向上が要求されている。従来の有機系電解液では 5.0 V という高電位では劣化が顕著であるため、新規の電解液の開発が必要となる。そこで、HOMO 準位が低く耐酸化性に優れるフッ素置換電解液は、5.0 V 級電解液として期待されている。我々は様々な正極材料に対してフッ素置換電解液を用いた場合、標準的な電解液と比べて優れた性能を示すことを報告してきた[1,2]。本研究の目的は、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ を正極に用いた 5.0V 級正極電池の充放電挙動、電極/電解液界面の解析を行い、フッ素置換電解液による劣化抑制効果の確認、及びそのメカニズムを解析することである。

２．実験

フッ素置換電解液として Fluoro-ethylene carbonate(FEC) と Fluoro-ether(D2)の混合溶媒に 1.0 mol dm^{-3} となるように $LiPF_6$ を溶解させた 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$/FEC:D2(50:50 v/v)を用いた。また比較系としての標準電解液には 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$/EC(ethylene carbonate):DMC(dimethyl carbonate) (50:50 v/v)を適用した。電池性能は 2032 型コインセルを用いて評価し、正極に $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、負極に鱗片状黒鉛(MAG)、電解液に上述のもの、セパレーターに polyethylene 系の多孔膜を用いた。充放電試験は充電を C.C.-C.V.モード(C.V.モードの終了条件は初期電流の 1/10 まで)，放電を C.C.モードとし，充放電レートは形成サイクル(1-3cycle)を 0.1C、それ以降は 1C として充放電を行った。カットオフ電圧は 3.5-4.85 V とした。また試験後の電極の XPS 測定を行い、電極表面の化学的成分の調査を行った。尚、セル作製はアルゴン雰囲気下としたグローブボックス内で行った。

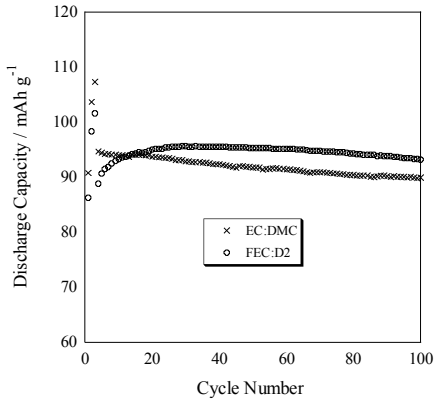


Fig. 1 Cyclic performance of the test cells with (×) 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$/EC:DMC and (○) 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$/FEC:D2. Cutoff voltage: 3.5-4.85 V (vs. Li/Li^+).

３．結果および考察

Fig. 1 に標準電解液及びフッ素置換電解液系を適用し、作動電圧 3.5-4.85 V とし充放電を行った際のサイクル特性の結果を示す。サイクル初期にフッ素置換電解液系において容量の増加が確認されているが、これはフッ素置換溶媒の濡れ性に起因した挙動であり、以降の容量発現は安定している。標準電解液系ではサイクルに伴う容量の低下が確認されたのに対し、フッ素置換溶媒系では容量の低下が抑制されていることが確認できる。Fig. 2 は両電解液系におけるクーロン効率の結果を示している。5 cycle 目以降平均クーロン効率に関しては、フッ素置換電解液系(99.85%)が標準電解液系(99.69 %)を上回る結果となっており、 耐酸化性に優れるフッ素置換電解液系は LNMO 正極側での酸化分解の抑制に寄与していることが確認された。上述の結果より、フッ素置換電解液系は、安定した容量発現及び長期サイクルが可能な、5V 級正極電池を可能とする電解液系であることが明らかとなった。また本発表において、このような劣化抑制効果が確認されたメカニズムを、電極表面の化学的成分の調査を基に説明する。

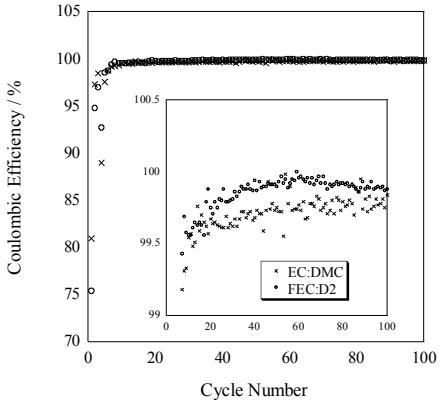


Fig. 2 Coulombic efficiency of the test cells with (×) 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC:DMC and (○) 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / FEC:D2. Cutoff voltage: 3.5- 4.85 V (vs. Li/Li^+). Inset shows the enlarged figure.

(1)日高　知哉，他　第 52 回電池討論会要旨集，1A11（2011）p.12.
(2)岩佐　勇輝，他　第 53 回電池討論会要旨集，1H17（2012）p.514.

PS21

パーフルオロ化合物からなる新しい電解液の調製とリチウム空気二次電池への応用

○小西 敏博，西上 由紀，小柳津 研一，西出 宏之（早大理工）

Preparation of Perfluorochemical-based Electrolytes and Their Application to a Lithium Air Secondary Battery
Toshihiro Konishi, Yuki Nishikami, Kenichi Oyaizu, and Hiroyuki Nishide (Waseda Univ.)

１．目的

空気電池では、電解液中への酸素溶解度や正極上への酸素の拡散性は極めて重要である。パーフルオロ化合物(PFC)は気体の溶解性が高い液体であり、酸素溶解度や拡散性の向上が期待できるが、水や汎用有機電解液とは相溶せず、支持電解質が難溶であるため、電解質としての適用は難しい。本報では、パーフルオロ鎖を有するリチウム塩を界面活性剤かつ支持電解質として用いることにより、PFC とテトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEGDME)を相溶させ、新しい電解液として調製した。溶液物性および電気化学特性を評価し、リチウム空気二次電池の電解液へ適用した。

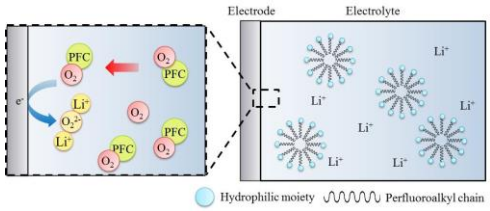
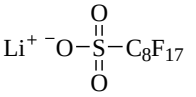
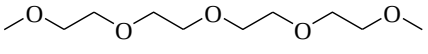


Figure 1. Schematic illustration of the O_2 reduction in a TEGDME solution containing a lithium salt with a perfluoro chain and PFC.



LiPFOS



TEGDME

２．実験

界面活性剤かつ支持電解質として、パーフルオロオクタンスルホン酸リチウム塩(**LiPFOS**)を用い、PFC を高濃度に含む TEGDME 電解液を調製、酸素溶解量を含む溶液物性を測定した。電気化学計測により、酸素還元特性を評価し、リチウム空気二次電池の電解液として適用、充放電測定した。

３．結果および考察

LiPFOS と構造が類似した、末端にハロゲンを有する直鎖の PFC において TEGDME との相溶性が向上した。安定性、相溶性の観点より、PFC としては臭化パーフルオロブタン(BrC_6F_{13})が最適であり、最大 60 wt%まで電解液中に均一に相溶した(**Figure 2**)。得られた電解液は、PFC を濃度高く含むことから、高い酸素溶解性、低粘性という特徴を有する。リニアースイープボルタンメトリーより、PFC の添加による酸素還元電流の増大が示された(**Figure 3**)。また、PFC 含有電解液をリチウム空気二次電池へ適用したところ、従来用いられている LiTFSI 電解液と比較して、放電容量が約 1.5 倍に増大した。

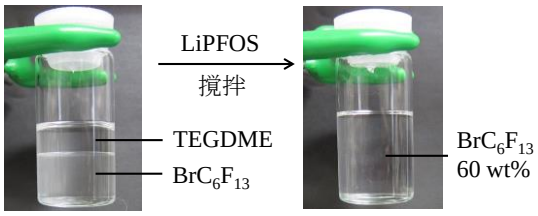


Figure 2. Image of miscibilization of BrC_6F_{13} with TEGDME in the presence of **LiPFOS**.

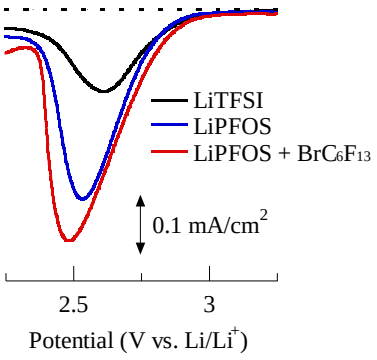


Figure 3. Linear sweep voltammograms obtained for the O_2 reduction in a LiTFSI TEGDME electrolyte, a **LiPFOS** TEGDME electrolyte with/without BrC_6F_{13}.

PS22

光触媒アノードとボロンドープダイヤモンドカソードのハイブリッド化による CO_2 の光電気化学的還元

○近森紀誉[1]，中田一弥[1]，寺島千晶[1]，栄長泰明[2]，工藤昭彦[1]，酒井健一[1]，
酒井秀樹[1]，阿部正彦[1]，藤嶋昭[1]（東理大[1]，慶應大[2]）

Photoelectrochemical reduction of CO_2 using photocatalyst anode－boron doped diamond cathode hybrid system
Noriyasu Chikamori,[1] Kazuya Nakata,[1] Chiaki Terashima,[1] Yasuaki Einaga,[1]Akihiko Kudo,[1] Kenichi Sakai,[1]
Hideki Sakai,[1] Masahiko Abe,[1] and Akira Fujishima[1] (Tokyo Univ. Sci.,[1] Keio Univ.[2])

１．目的

当研究室ではホウ素をドープすることで導電性を向上させたダイヤモンド(Boron Doped Diamond : BDD)を用いた非水系における CO_2 の電気化学的還元において工業的に有用であるホルムアルデヒドが効率的に生成したことを報告した[1]。しかしメタノールなどの非水溶媒の多くは化石燃料を原料としていることや環境負荷が懸念される。そこで地球上に豊富に存在し、かつ無害な水を溶媒とした CO_2 還元が注目されている。水溶液系における CO_2 の電解還元は CO_2 の還元と H_2O の酸化を行う必要があり、大きな外部バイアスを必要とする。そこでアノードに光触媒であるニオブ酸ナトリウム($NaNbO_3$)を用いることを考えた。光触媒アノードは光照射により分極してホールと励起電子を生成する。これによりホールの酸化力で酸素生成の過電圧を低下させることと励起電子を BDD 側に注入させることで小さな外部バイアスで CO_2 還元を進行させることが期待できる。本研究は $NaNbO_3$ と BDD を用いて光エネルギーを駆動力とする水溶液系における CO_2 の光電解還元を行うことを目的とした。

２．実験

BDD はマイクロ波プラズマ CVD 法により Si ウェハ上に成膜した。炭素源はメタノール―アセトン混合溶媒（1:9, v/v）、ホウ素源は酸化ホウ素とし、濃度が C/B=1 %となるように溶液を調製した。$NaNbO_3$ は Na_2CO_3 0.63 g と Nb_2O_5 1.5 g を粉砕混合し、650°C で 4 h 仮焼成した。これを再度粉砕混合して 650°C で 4 h 焼成した。作製した $NaNbO_3$ 粉末を FTO にスキージ法で塗布し電極とした。各電極面積は $NaNbO_3$ が 2 cm^2、BDD が 2.1 cm^2 とした。BDD 電極における CO_2 の還元電位を調べるために 2 室型のセルを用いて、BDD 側に塩酸で pH を 4 に調製した 0.5 M KCl 水溶液、対極側に 1 M KOH 水溶液を入れた。対極に $NaNbO_3$ を用いて N_2 及び CO_2 ガスのバブリング後に LSV 測定を行った。この際基準電極は対極とし、光源は 300 W Xe ランプを用いた。次に CO_2 の光電解還元は 2 室型セルを用いて、BDD 側に塩酸で pH を 4 に調製した 0.5 M KCl 水溶液 40 mL、$NaNbO_3$ 側に 1 M KOH 水溶液 45 mL を入れた。次いで BDD 側に N_2 ガスを 1 h バブリング後、CO_2 ガスを 1 h バブリングした。その後電極間に 2.1 V ほど電位を印加して電解を 2 h 行った。水素はガスクロマトグラフィー、ギ酸及びホルムアルデヒドは高速液体クロマトグラフィーにより定性・定量を行った。

３．結果および考察

光照射時の $NaNbO_3$ 電極の LSV 測定を行ったところ、光照射時に-0.7 V vs. Ag/AgCl 付近から光アノード電流の立ち上がりがみられた。比較として Pt では+0.8 V vs. Ag/AgCl 付近からアノード分極した。よって $NaNbO_3$ の方が小さなバイアスでアノード分極し、O_2 を生成できることが分かった。また、対極 ($NaNbO_3$) 基準の BDD の LSV 曲線を図 1 に示す。CO_2 バブリング後、電極間電位が 2.1 V 付近に新たなピークが現れたので、これを CO_2 の還元由来のピークと帰属した。表 1 に 2.1 V 印加したときの電解によって生成した化合物の生成量及びファラデー効率を示す。本実験系における CO_2 還元生成物はギ酸とホルムアルデヒドであった。今後は外部バイアスを必要としない BDD を用いた CO_2 光電解還元を目指し、光触媒アノード材料を検討していく。

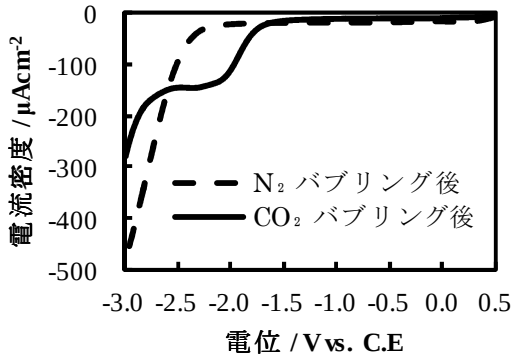


図1. BDDのLSV曲線

表1. 還元生成物の生成量とファラデー効率

	生成量 / μmol	ファラデー効率 / %
H_2	6.0	69
HCOOH	0.045	1.0
HCHO	0.025	0.56

(1) K. Nakata *et al, Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 871-874 (2014).

PS23

電気化学的細胞脱離を用いた血管導入骨組織の構築

○景山達斗[1]，掛川貴弘[2]，大﨑達哉[2]，伊藤大知[3]，福田淳二[1]（横国大[1]，筑波大[2]，東京大[3]）

Fabrication of vascularized bone tissues using electrochemical cell transfer
Tatsuto Kageyama,[1] Takahiro Kakegawa,[1] Tatsuya Osaki,[1] Taichi Ito,[1] and Junji Fukuda[2]
(YOKOHAMA Nat. Univ.,[1] Univ. of Tsukuba[2], The Univ. of Tokyo[3])

１．目的

世界的な少子高齢化に伴い、不可逆性の骨疾患が加速的に増加している。不可逆性骨疾患に対する既存の治療戦略としては、自家骨移植や人工骨移植がある。しかし、自家骨は採取できる量が限られており、また採骨部位に残る痛みや合併症などのリスクもある。したがって、大量に作り出せる人工骨の開発が求められているが、現状では自家骨と比較すると骨再生の効率が圧倒的に低く、比較的小さな骨欠損部しか修復できない。移植した人工骨は、骨細胞による吸収・再形成という「リモデリング」のプロセスを通して損傷部位を修復するが、既存の人工骨にはこのリモデリングに関わる骨細胞をリクルートするための血管構造がないことが最大の問題である。生体外で血管構造を有する厚みのある組織を作製するには、如何に素早く血管構造をその内部に作製し、培養液の送液を開始できるのかが重要となる。なぜなら、これに長い時間を要すると内部に充填した細胞は低酸素に陥り、送液開始時に活性酸素種が大量に発生して重大な障害を生じるためである。このような観点から我々はこれまでに独自の血管構造作製プロセスを開発してきた。これは、独自の電気化学細胞脱離技術 (1) を用いることで、内表面を血管内皮細胞で覆われた血管を短時間のプロセスで作製する技術である。本発表では、この独自技術を発生学的な骨形成プロセスと組み合わせた血管導入骨組織の生体外作製技術について紹介する。

２．実験

オリゴペプチド (CGGGKEKEKEKGRGDSP) を修飾した金ニードル表面上に血管内皮細胞を接着させた。表面を細胞が覆うまで培養したのち、ニードル周囲で *in situ* 架橋ハイドロゲルをゲル化させた後、ペプチドと金の結合を電位印加により切断することで、ペプチドの脱離に伴い細胞をハイドロゲルに素早く転写させた。これを血管導入骨組織作製に応用するため、ゲル内に間葉系幹細胞、血管内皮細胞及び石灰化基質の材料としてオクタリン酸カルシウムを包埋し、送液培養を行った。培養 1 週間後に共焦点観察と ALP 染色を行い、血管新生および骨形成を評価した。

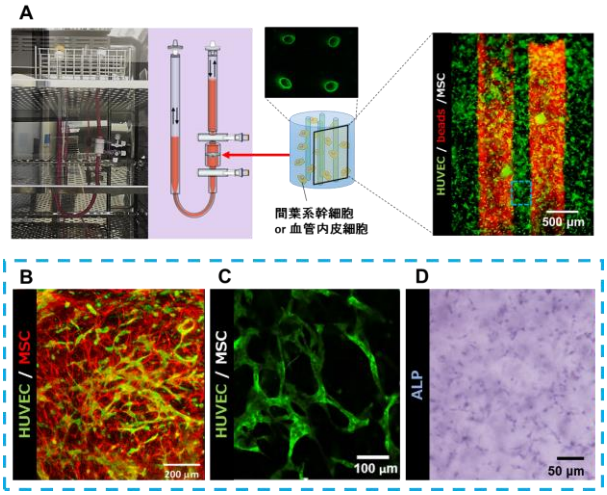


Fig. 1 血管導入骨組織の構築
(A) 送液バイオリアクター、(B) (C)ゲル内に自発的に形成した血管網構造、(D) ALP 染色（培養 1 週間後）

３．結果および考察

電位印加後に金ニードルを引き抜いた内表面が血管内皮細胞で覆われた血管様構造を作製した。このプロセスに要した時間は、ゲル化および電位印加時間を含め 10 分程度であり、ハイドロゲル内の細胞が酸素枯渇に陥る前に血管構造を作製し、送液を開始することが可能であった。さらに、転写した血管内皮細胞は血管様構造から細かい血管網を周囲のハイドロゲル内へ伸長し、その周囲を間葉系幹細胞が覆う強固な血管構造を形成した（Fig.1A, B, C)。また、間葉系幹細胞はハイドロゲル内で増殖し、培養 1 週間後には骨芽細胞マーカーである ALP を発現した(Fig.5D)。これは発生初期の骨形成プロセスと類似しており、生体外でオステオン構造を構築するための基盤技術となりうると考えている。

(1) T. Kakegawa et al., *Tissue Eng.*, **19**, 1-2, 290-298 (2013). (2) T. Kageyama et al., *Biofabrication*, **6**, 2, 025006 (2014).

PS24

リチウムイオン電池用 Li_2MnGeO_4 正極の合成と特性評価

○平田大輔，吉本信子，藤井健太，森田昌行　(山口大院理工)

Synthesis and Electrochemical Behavior of Li_2MnGeO_4 Cathode for Lithium-ion Batteries

Daisuke Hirata, Nobuko Yoshimoto, Kenta Fujii, Masayuki Morita (Yamaguchi univ.)

１．目的

近年、リチウムイオン電池(LIB)が自動車用動力源として使用されるようになり、更なる高性能化に向けた研究が活発に行われている。特に、正極材料の高容量化は高エネルギー密度電池の構築に必要不可欠な要素である。本研究では、Li 過剰の正極材料として期待されている Li_2MSiO_4 (M=Fe, Mn) の Si を、同族元素であり Si よりも導電性に優れる Ge に置換した Li_2MGeO_4 に注目した。Li_2MGeO_4 では理論上 Li イオンの挿入脱離が可能であるが、詳細な電気化学挙動は明らかにされていない。本発表では固相反応法と水熱法により合成した Li_2MGeO_4 の電気化学特性について報告する。

２．実験

Li_2MGeO_4 は、出発物質として Li_2CO_3, GeO_2, $Mn(CH_3COO)_2$, $Fe(C_2O_4)\cdot 2H_2O$ を化学量論比で混合し、固相反応法および水熱法を用いて合成した。また、導電性付与のために活物質とポリビニルアルコール(PVA)を質量比 1:1 で混合し、窒素雰囲気下、700℃で 1 時間保持することにより炭素と複合した Li_2MGeO_4/C を得た。

充放電特性は 1. 0 M $LiPF_6$/EC-DMC (1:1 by vol.) 電解液中で、試験極に Li_2MGeO_4 または Li_2MGeO_4/C 電極、対極に金属 Li 箔を用いたコイン型セルを作製し、電位範囲 1.5 ~ 5.0 V、温度 25 ℃で定電流充放電試験を行うことにより評価した。また、電気化学測定前後の結晶構造は XRD により解析した。

３．結果および考察

固相反応法と水熱法で合成した活物質の XRD 回折パターンを Fig. 1 に示す。面間隔とミラー指数の関係式より求めた格子定数は文献値 [1] と一致し、空間群 *Pmn2₁* に属する Li_2MnGeO_4 の合成を確認した。

Fig. 2 には 2 つの手法で合成した活物質の 0.05 C での定電流充放電試験の結果を示す。固相反応法で合成した活物質の初回放電容量は約 50 mAh/g であるのに対して、水熱法で合成した活物質は約 130 mAh/g と 2 倍以上の容量を示した。これは水熱法で合成した活物質の粒子径が固相反応法で合成したものより小さいためだと考えられる。

Mn を Fe に置換した $Li_2Mn_xFe_{1-x}GeO_4$ ($0 \leqq x \leqq 1$)についても検討を行い、結果を当日報告する。

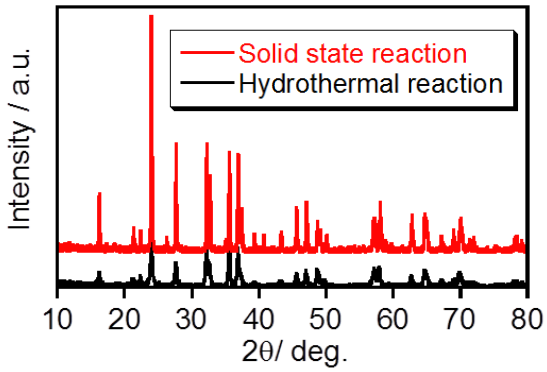


Fig. 1 XRD patterns of Li_2MnGeO_4 powders.

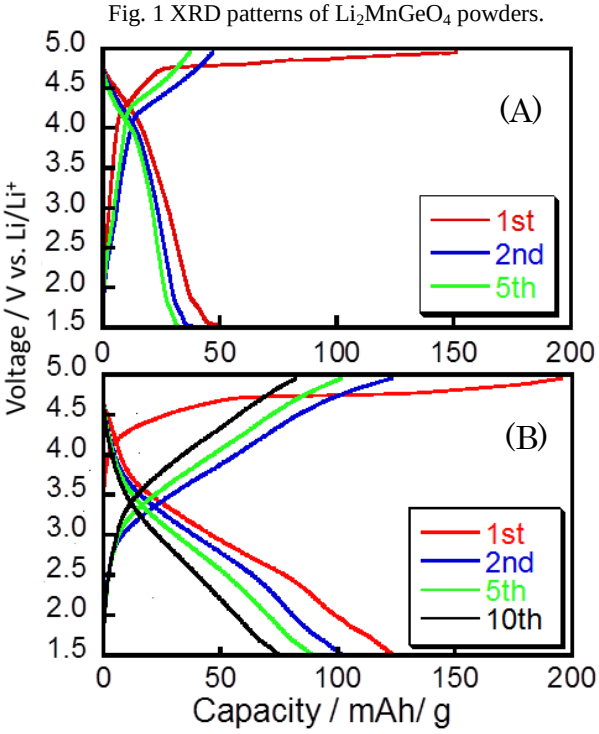


Fig. 2 Charge-discharge curves of Li_2MnGeO_4/C electrode.
(a) Solid state reaction
(b) Hydrothermal reaction

参考文献

(1) P. Tarte and R.Cahay, *Compt. Rend*, **777**, C271 (1970).

PS25

リチウム塩を含有するホスホニウムイオン液体中での酸素の電気化学挙動解析

○藤本隼斗[1]，綱島克彦[1]，H.H. Wang[2]，L. Curtiss[2]，K. Amine[2]，水口洋平[3]
（和歌山工業高等専門学校[1]，アルゴンヌ国立研究所[2]，日本化学工業（株）[3]）

Electrochemical Behavior of Oxygen in Lithium-Containing Phosphonium Ionic Liquids

Hayato Fujimoto,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Hsien Hau Wang,[2] Larry Curtiss,[2] Khalil Amine,[2] and Youhei Mizuguchi[3]
(National Institute of Technology Wakayama College,[1] Argonne National Laboratory,[2]
Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.[3])

１．目的

リチウム空気二次電池は次世代型ポストリチウムイオン電池の候補の一つとして期待されているが, 空気極において発生する酸素活性種の高い反応性によって電解液の分解が併発するという問題点が指摘されている. 一方，イオン液体（ILs）は難燃性，難揮発性，高い電気化学的安定性等の物理化学特性を有することから，リチウム空気二次電池の新たな電解質として注目されている．そこで我々は，ホスホニウム型 ILs の高い安定性に注目し, ILs 中およびリチウム塩を添加した場合における酸素の酸化還元挙動を調査することにより当該電解質としての可能性を調査した結果を報告する．

２．実験

各種 ILs（Fig. 1）について真空加熱乾燥を行い，O_2 雰囲気下で攪拌後，グラッシーカーボンを作用極とする三極式セルを用いたサイクリックボルタンメトリー（CV）の手法により，酸素の酸化還元波を測定した．

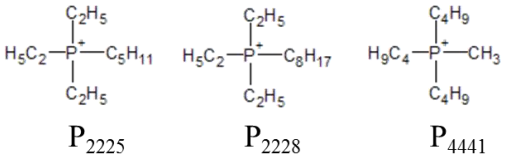


Fig. 1 Cation components of phosphonium ILs in this work (anion : $N(SO_2CF_3)^{2-}$,TFSA).

３．結果および考察

Fig. 2に，P_{2225}-TFSAおよびリチウム塩を添加した場合のCVの結果を示す．P_{2225}-TFSAを電解質としたとき可逆的な酸素の酸化還元ピークが観測されたが，リチウム塩を加えると非可逆的なボルタモグラムを示した．これは，リチウム酸化物であるLiO_2の形成に起因しており[1]，酸化側ではLiO_2の酸化ピークおよびLiO_2の不均化により生成したLi_2O_2の酸化に起因するピークが観測された. その他のホスホニウム型ILsについても同様の結果が得られた．また，還元側掃引範囲を拡大した場合に，ホスホニウム型ILsでは分解物に起因すると考えられるピークが観測されなかった（Fig. 3）．これらの結果から，ホスホニウム型ILsは耐酸素性を有する安定な電解質として機能する可能性が示唆された．

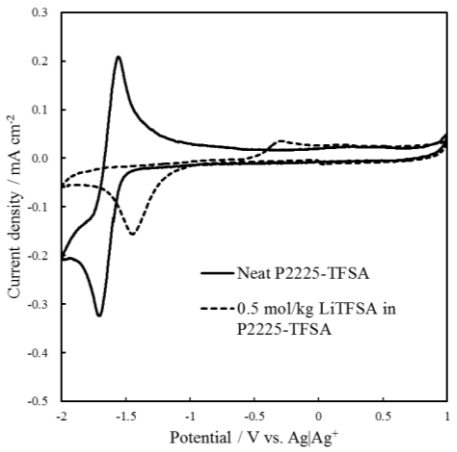


Fig. 2 Cyclic voltammograms of O_2-saturated P_{2225}-TFSA with and without 0.5 mol/kg LiTFSA at 30 ºC with a 10 mV s^{-1} of potential sweep rate.

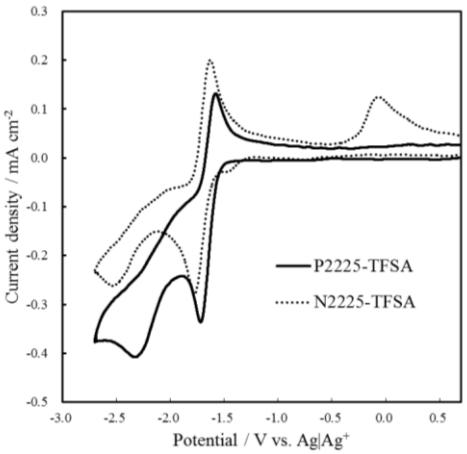


Fig. 3 Cyclic voltammograms of O_2-saturated P_{2225}-TFSA and N_{2225}-TFSA swept to high cathodic voltage limits.

(1) O. Laoire, et al, *J. Phys. Chem.* C, **113**, 20127 (2009).

PS26

テトラシアノボレートアニオンを有するホスホニウムイオン液体の物性と電気化学特性

○西畑慶一[1]，綱島克彦[1]，松宮正彦[2]
（和歌山工業高等専門学校[1]，横浜国立大学[2]）

Physical and Electrochemical Properties of Phosphonium Ionic Liquids Based on Tetracyanoborate Anion

Keiichi Nishihata[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] and Masahiko Matsumiya[2]
(National Institute of Technology Wakayama College,[1] Yokohama National University[2])

１．目的

イオン液体は常温で液体の有機塩であり，通常の分子性液体とは異なる物理化学特性を示すことから，電気化学デバイスの新規電解質として期待されている．また、豊富なイオン種を選択できることは、イオン液体の大きな有利性でもある．例えば、Tetracyanoborate（$B(CN)_4^-$, TCB）アニオンとイミダゾリウムカチオンとの組み合わせによるイオン液体が高い色素増感太陽電池電解質特性を発現することが報告されている．[1] 一方，リン系の四級ホスホニウムカチオンを主体とする TCB イオン液体の報告例はほとんどない．そこで本発表では，TCB アニオンと種々の四級ホスホニウムカチオンとを組み合わせたイオン液体（Fig. 1）の物理化学特性と電気化学特性を解析した結果を報告する．

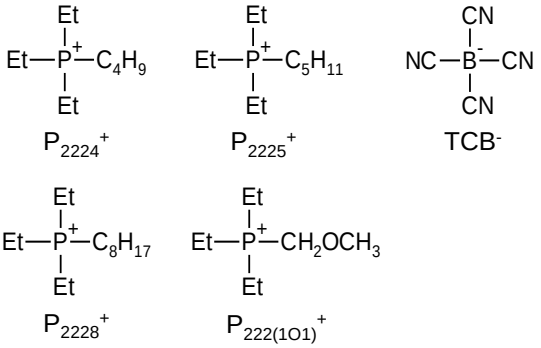


Fig. 1 Ionic components of ionic liquids in this work.

２．実験

TCB 型ホスホニウムイオン液体は，水溶液中で前駆体ハライド塩と Na-TCB からイオン交換反応させ，これをジクロロメタンで抽出しシリカゲルカラムに通して精製して合成した．得られたイオン液体を十分に脱水してから，粘度，導電率（交流二極式），密度，融点（DSC），熱分解温度（TGA），電位窓（リニアスウィープボルタンメトリー）を測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に示されているホスホニウムカチオンと TCB アニオンとの組み合わせでは，いずれも低融点かつ低粘度のイオン液体を生成した．特に，ホスホニウムカチオンにメトキシ基が導入されたカチオンを有するイオン液体（$P_{222(1O1)}$-TCB）は，著しく低い粘度かつ高い導電率を示した（粘度 : 19 mPa s，導電率 : 5.9 mS cm^{-1}，25℃）．Fig. 2 に，得られた TCB 型ホスホニウムイオン液体の導電率の温度依存性を，対応するアンモニウムイオン液体と比較した結果を示す．いずれの TCB 型イオン液体も，上に凸のアレニウス型の典型的なイオン伝導挙動を示し，Vogel-Tammann-Fulcher（VTF）式に良く相関した．また，TCB 型ホスホニウムイオン液体は対応するアンモニウムイオン液体よりも低粘度かつ高導電率を示すことも分かっており，これはジシアナミドアニオン型ホスホニウムイオン液体で観測された輸送特性挙動と同様であった．さらに，TCB 型ホスホニウムイオン液体の熱分解挙動や電気化学安定性に関しても議論する予定である．

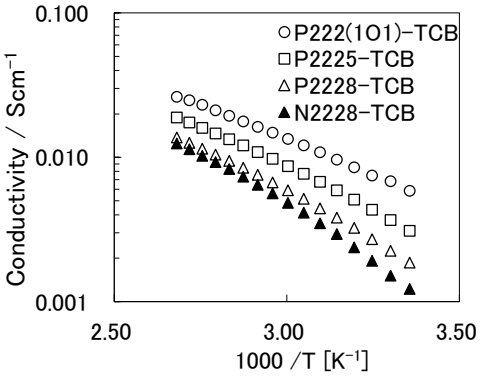


Fig. 2 Arrhenius plots of conductivity for TCB-based ionic liquids.

(1) M. Marszalek, et al, *Inorg. Chem.*, **50**, 11561 (2011).

PS27

FSA アニオン型ホスホニウムイオン液体中でのピロールの電解重合反応

○本間和雅[1]，綱島克彦[1]，小野恭史[2]，松宮正彦[3]
（和歌山工業高等専門学校[1]，富山大学[2]，横浜国立大学[3]）

Electropolymerization of Pyrrole in FSA Anion Based Phosphonium Ionic Liquids
Kazumasa Homma,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Yasushi Ono,[2] and Masahiko Matsumiya[3]
(National Institute of Technology Wakayama College,[1] Toyama University,[2] Yokohama National University[3])

１．目的

イオン液体は特異な溶解性，難揮発性，難燃性，高いイオン伝導性などの特徴を有することから，電気化学デバイスの新規電解質として注目されている。その応用の一つとして，導電性高分子の電解合成反応の電解質として用いるという試みが挙げられる。これまでに我々は，高い導電性を発現することで知られている Bis(fluorosulfonyl)amide （FSA）アニオンを有するイオン液体が，ピロール (Py) の電解重合反応に有効であることを報告してきた。[1] 一方、高い安定性を有するホスホニウム型イオン液体を電解重合反応の電解質に適用した報告例はほとんど見られない。そこで本発表では，FSA アニオン型ホスホニウムイオン液体（Fig. 1）をポリピロール（PPy）の電解合成反応の電解質に適用し，当該電解質としての可能性を検証した結果を報告する。

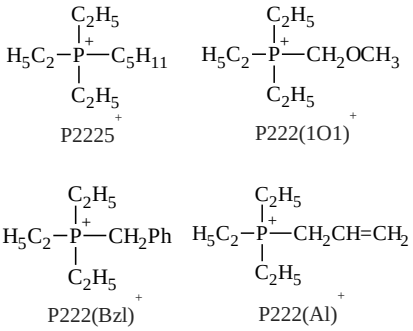


Fig. 1 Phosphonium cations in this work.

２．実験

Py の電解酸化重合については，白金を作用極とする三極式セルを用いたサイクリックボルタンメトリー（CV）により測定した（掃引速度: 0.1 Vs^{-1}，電位範囲: -0.8～1.2 V vs Ag/Ag^+，サイクル数: 20）。重合膜の電気伝導率測定については，ITO 電極に PPy 膜を生長させ，この膜をアセトニトリルで洗浄してから、十分に乾燥したものを使用した。抵抗値は直流 4 端子法で測定した。

３．結果および考察

P2225-FSA 中における Py 電解重合反応の CV を Fig. 2 に示す。初回のサイクルにて、0.8V 付近にピロールの酸化に由来するピークが観測された。このピーク電流値は対応するアンモニウムイオン液体である N2225-FSA を用いた場合よりも高く、これは P2225-FSA の低粘度かつ高導電率によるものと考えられる。また、このピークはサイクル数が増えるにしたがって減衰したが、ホスホニウムカチオンにベンジル基やアリル基のようなπ電子系置換基を有するホスホニウムイオン液体を用いた場合には、サイクル数の増加でも電流値が増加する傾向が観測された。これは、π電子系置換基が関与する何らかの相互作用に起因するものと考えられる。また、ホスホニウムイオン液体を用いて得られた PPy 膜の電気伝導率は、対応するアンモニウムイオン液体を用いた場合よりも高い値を示すことも分かっており、この詳細についても議論する予定である。

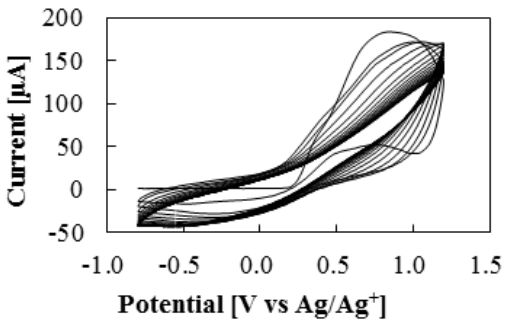


Fig. 2　Cyclic voltammograms for electro-polymerization of pyrrole in P2225-FSA.

1) K. Tsunashima, et al, *ECS Electrochem. Lett.*, **3,** G1 (2014).

PS28

一段階電解析出法を用いた白金-セリア複合触媒の作製と酸素還元活性の評価

○森孝茂，北村房男（東工大総理工）

Catalytic activity for oxygen reduction reaction of the Pt-ceria composite electrode fabricated by single step electrochemical deposition method

Takashige Mori, Fusao Kitamura (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

直接メタノール形燃料電池(DMFC)のさらなる普及のため、高いメタノール酸化反応(MOR)活性を持つアノード触媒だけでなく、高い酸素還元反応(ORR)活性と高いメタノール耐性を併せ持つカソード触媒の開発が急務である。現在、Pt の助触媒として多く用いられているのは Ru であるが、コストの面で問題がある。Pt との複合材料として、Ru と比較して安価かつ高い触媒活性を持つセリア(CeO_2)が近年注目されている。セリアは酸素欠陥が多く、Ce カチオンの+3/+4 の酸化還元反応が比較的容易に起こるため、酸素貯蔵能を示し、Pt 触媒上での MOR および ORR を促進することが知られている [1]。しかし Pt-$CeO_{x(3/2\leq x\leq 2)}$触媒は Pt/CeO_x の割合や作製の過程によって触媒活性が大きく変化するため、合成法の改善が求められている。そこで本研究では、常温・常圧下の水溶液中で Pt と金属酸化物を同時に析出させる、従来法よりも簡便な一段階電解プロセス [2] を利用し、グラッシーカーボン(GC)電極上に Pt-CeO_x 複合触媒を作製し、その触媒特性や表面構造等を評価した。

２．実験

複合触媒の電解析出および電気化学測定は 3 電極系で行った。作用極には GC ディスク電極、補助電極には白金線、参照電極には KCl 飽和の Ag | AgCl 電極を用いた。電解析出は H 型のセルを用い、0.1 M KNO_3 を支持電解質とした水溶液中に任意の濃度の K_2PtCl_6 と $Ce(NO_3)_3$ を溶解させた電解液中で電位ステップ法により行った。比較のため、市販の Pt/C，Pt-Ru/C 触媒を Nafion®溶液中に分散して作製したインクを約 218 μg cm^{-2} の積載密度で GC 電極上へキャストし、Pt/C/GC および Pt-Ru/C/GC 電極を作製した。これらの電極の特性を電気化学測定法、走査型電子顕微鏡(SEM)、X 線光電子分光法(XPS)を用いて評価した。

３．結果および考察

作製した電極を用いて ORR 活性を RDE により評価した結果を図 1 に示した。還元電流の立ち上がり電位を比較すると、ORR は Pt-CeO_x/GC 電極において Pt/C を凌ぎ最も優位に進行した。また、ORR におけるメタノール耐性を RDE により評価した結果を図 2 に示した。0.3-0.6 V 付近に流れる MOR に相当する反応電流が、Pt-CeO_x/GC 電極においてはほとんど流れず、ORR が選択的に起こった。以上から、DMFC のカソード触媒の作製に本手法が有効であることが示された。

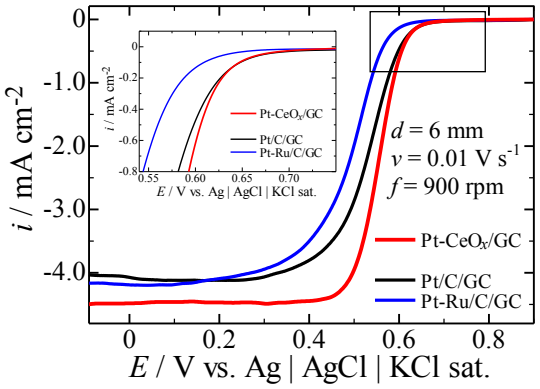


図 1 O_2 飽和の 0.1 M $HClO_4$ 水溶液中における各電極の RDE ボルタモグラム.

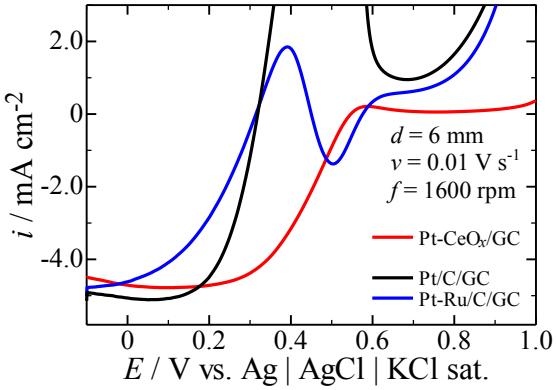


図 2 O_2 飽和の 0.1 M $HClO_4$ + 0.5 M CH_3OH 水溶液中における各電極の RDE ボルタモグラム.

(1) A. Altamirano-Gutierrez, A. M. Fernandez, F. J. Rodrıguez Varela, *Int. J. Hydrog. Energy,* **38** 12657 (2013).
(2) Y. Kozu, S. Kawashima, F. Kitamura, *J. Solid State Electrochem.*, **17** 761 (2013).

PS29

酸化鉄ナノ構造体を用いたメタノールの気相光触媒分解過程の評価

○太田　貴洋[1]，野田　啓[1]（慶應大[1]）

Evaluation of the gas phase photocatalytic decomposition process of methanol with iron oxide nanostructure

Takahiro Ohta[1] and Kei Noda[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

本発表では、可視光応答性を示す光触媒材料として酸化鉄（III）（Fe_2O_3）に着目し、鉄箔の陽極酸化による酸化鉄ナノ構造体の構造制御を試みた。また、作製した酸化鉄ナノ構造体の構造・物性評価、並びに気相メタノールを用いた高真空下での光触媒反応過程の観察を実施した。これらの結果より、陽極酸化条件と形成される幾何学的形状との相関、並びに酸化鉄ナノ構造体における光触媒機能の可視光応答性やメタノールの気相光分解過程について、議論を行った。

２．実験

試料作製時に用いた陽極酸化[1,2]の条件は、以下の通りである。まず、電解液としてエチレングリコールにフッ化アンモニウム（NH_4F）と水を加えた溶液を使用した。NH_4F と水の濃度、陽極酸化時の温度/電圧/時間の各パラメータを調整して酸化鉄ナノ構造体を作製した後、400℃で 1 時間、大気下での熱処理を行った。引き続き、作製した試料に助触媒として白金（Pt）を光電析法により担持させた後、試料を真空装置内に設置し、高真空状態（10^{-7} Torr 以下）にした。その後、メタノールを試料表面上に導入し、試料表面へ可視光（波長 400 nm~700 nm）を照射し、照射の有無に対する各気体の分圧の変化を四重極質量分析計（QMS）を用いて観測した。なお、Pt の有無の影響についても調査を行った。

３．結果および考察

異なる陽極酸化条件により図 1 に示すようなナノチューブアレイ構造（FNT）やナノ多孔構造（FNP）の作り分けに成功した。X 線回折測定の結果からいずれも Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の混合物であることが確認された。光触媒評価装置内にメタノール（分圧 3×10^{-7} Torr）を導入し、Pt を担持した FNT で測定を行った結果、図 2 に示すように可視光照射に伴う水素の分圧（質量電荷比 m/e=2）の増加が確認された。その他に一酸化炭素（CO, m/e=28）や水（H_2O, m/e=18）の分圧の増加も確認された。また、Pt を担持した FNP の試料でも同様な結果が確認された。一方、Pt を担持させない場合や未処理の鉄箔に対しては、水素分圧の変化は検出されなかった。以上の結果から、Pt を担持させた酸化鉄ナノ構造体においてのみ、可視光照射に伴う光触媒作用により、メタノールの分解及びプロトンの還元による水素生成が生じたものと考えられる。

(1) K. Xie, M. Guo, H. Huang, and Y.Liu, *Corros. Sci.* **88**,66 (2014)
(2) S. Pervez, D. Kim, U. Farooq, A. Yaqub, J. Choi, Y. Lee, and C. Doh, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 11219 (2014)

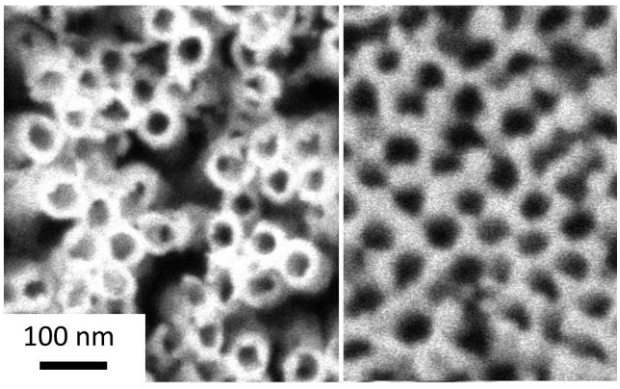


図 1.　陽極酸化により作製した FNT 表面（左）と FNP 表面（右）の走査型電子顕微鏡画像

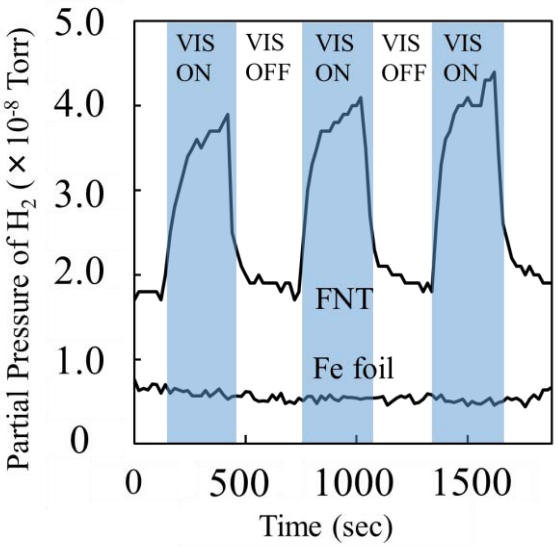


図 2.　Pt 担持した FNT 試料表面における可視光照射下での水素生成検出結果

PS30

プロトン伝導体 $BaCe_{1-x}RE_xO_{3-\delta}$ (RE : rare earth ion)の化学状態と導電・分光特性

○尾上 貴弘，佐藤 翼，丹羽 栄貴，保坂 友美，畠山 義清，十代 健，橋本 拓也 (日本大学)

Chemical State, Electrical Conductivity and Optical Property of (RE = rare earth ion) of $BaCe_{1-x}RE_xO_{3-\delta}$

Takahiro Onoe, Tsubasa Sato, Eiki Niwa, Tomomi Hosaka, Yoshikiyo Hatakeyama, Ken Judai, Takuya Hashimoto (Nihon Univ.)

１．目的

歪んだペロブスカイト構造をとる $BaCe_{1-x}RE_xO_{3-\delta}$ (RE:希土類イオン)はプロトン伝導性を持つことが知られており、固体酸化物型燃料電池・水素センサーの電解質材料として期待されている。本物質のプロトン導電機構は 4＋の Ce に 3＋の RE が置換されることで酸素欠損が発生し、その欠損サイトに OH^-が入り込みプロトンがホッピング導電するとされている。そのため、酸素欠損発生に関与する RE の化学状態及び導電性に関与する、RE 置換によるペロブスカイト構造の歪みは RE の最適化にあたって重要な情報となる。これまで我々は RE が Y, Sm, Eu, Yb の場合には置換量を増加させると室温での結晶系が斜方晶から単斜晶に変化するのに対し、Nd の場合には斜方晶を保ったままであることを明らかにした。その原因として Nd の価数が 4+寄りをとっている可能性と Nd が Ba サイトに入る A サイトミキシングが起きている可能性を考察してきたが、詳細は不明である。本研究では、$BaCe_{1-x}RE_xO_{3-\delta}$の紫外・可視拡散反射スペクトルを測定し、RE による電子状態の違いを調査した。

２．実験

試料は $BaCO_3$、CeO_2、RE_2O_3(RE:Y, Nd, Sm, Eu, Yb)を出発原料とし、ペチーニ法を用いて合成した。試料が単相であること、および室温での結晶構造は X 線回折測定で確認した。積分球付紫外可視分光光度計を用いて $BaCe_{1-x}RE_xO_{3-\delta}$(RE:Y, Nd, Sm, Eu, Yb: x=0.0, 0.1, 0.2)の単相粉末の拡散反射スペクトルを測定した。

３．結果および考察

RE が Y, Sm, Eu, Yb の $BaCe_{1-x}RE_xO_{3-\delta}$の結晶構造は、$x$=0.0, 0.1 では空間群 *Pnma*(No. 62)の斜方晶であった。x=0.2 では特定の X 線回折シグナルの分裂及び 2θ～91° 付近のシグナルの変化が見られ、空間群 $P2_1/m$(No. 11)の単斜晶であった。RE が Nd の試料は x=0.0-0.2 のいずれも空間群 *Pnma*(No. 62)の斜方晶であった。

x=0.1 の紫外・可視拡散反射スペクトルの横軸を光エネルギーに変換したものを Fig. 1 に示す。$BaCeO_3$ は 3.8eV より高いエネルギーの光は吸収するが、低いエネルギーの光は反射する。これは $BaCeO_3$ はバンドギャップ E_g が 3.8eV 程度の絶縁体であることを示している。RE が Y, Sm, Eu, Yb では $BaCeO_3$ より 0.2eV ほど E_g が下がったことに対応し、反射する光エネルギーが 3.6eV 以下となった。これは Y^{3+}の 5s 軌道のエネルギー準位及び Eu^{3+}, Sm^{3+}, Yb^{3+}の 6s 軌道のエネルギー準位が Ce^{4+}の 6s 軌道のエネルギー準位より 0.2eV 程度しか低下していないためと考えられる。RE が Nd の場合、E_g が 1.9eV 程度に低下し可視光をほとんど吸収、試料が黒色を呈することに対応している。E_g の低下の原因として (1) Ba^{2+}のサイトに Nd^{3+}が部分置換する、いわゆる A サイトミキシングにより発生したドナー準位から伝導帯への励起が観測されたこと、もしくは(2) Nd が 4+になることにより 6s 軌道のエネルギー準位が低下し、伝導帯のエネルギーレベルも低下したことが考えられる。後者は価数が高くなると、Nd の 2p 軌道のエネルギー準位が下がることが観測された、$BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-\delta}$の X 線吸収測定の結果と定性的に対応している。しかしながら、どちらが E_g の低下の主原因かを確定するには、さらに検討が必要である。

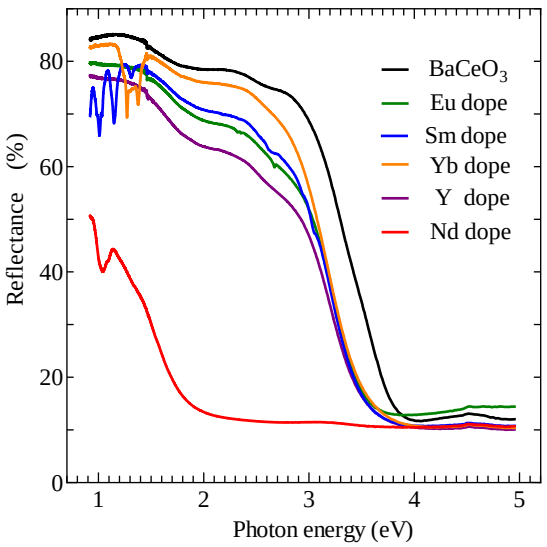


Fig. 1 Diffuse reflectance spectra of $BaCe_{0.9}RE_{0.1}O_{3-\delta}$ (RE:Y, Nd, Sm, Eu, Yb)

PS31

CMOS 型電気化学デバイスを用いた 神経細胞塊から放出される神経伝達物質のイメージング

○阿部博弥[1]，伊野浩介[1]，Li Chen-Zhong[2,3]，菅野祐介[1]，井上久美[1]，國方亮太[4]，須田篤史[4]，松平昌昭[5]，高橋康史[3]，珠玖仁[1]，末永智一[1,3]（東北大院・環境[1]，Florida International University[2]，東北大 WPI-AIMR[3]，日本航空電子工業（株）[4]，東北大 μSIC[5]）

Imaging of Neurotransmitter from Three-dimensional cultured PC12 using A CMOS-based amperometric device
Hiroya Abe[1], Kosuke Ino[1], Chen-Zhong Li[2,3], Kumi Y. Inoue[1], Ryota Kunikata[4], Atsushi Suda[4], Masahki Matsudaira[5], Yasufumi Takahashi[3], Hitoshi Shiku[3] and Tomokazu Matsue[3] (Graduate School of Environmental Studies, Tohoku Univ.[1], Florida International Univ.[2], WPI-AIMR, Tohoku Univ.[3], Japan Aviation Electronics Industry, Ltd.[4] and Micro System Integration Center, Tohoku Univ.[5])

１．目的

神経細胞から放出される神経伝達物質の 1 つであるドーパミンの放出量は、アルツハイマー病や、パーキンソン病といった神経変性疾患と深く関わっていることが知られている。脳スライスのような組織から放出されるドーパミン放出量をイメージングするためには、多点同時検出可能な新規電気化学デバイスが求められている。当研究室では大規模集積回路 (LSI) 上に 400 個の測定用電極を有する高感度測定用デバイス“Bio-LSI”を開発し、これを用いて胚性幹細胞（ES 細胞）における 3 次元組織体（スフェロイド）の呼吸活性や酵素活性のイメージング・評価することに成功している。[1] 本研究では、神経細胞モデルとして知られているラット副腎髄質由来褐色細胞腫（PC12）のスフェロイドを作製し、これらのドーパミンの放出量を Bio-LSI を用いて評価することを目的とした。

２．実験

直径 600 μm 程度の PC12 のスフェロイドをハンギングドロップ法を用いて作製し、6 日間培養した。作製した PC12 スフェロイドを高濃度 KCl 溶液で満たされた Bio-LSI 上に配置することで、ドーパミンの放出を誘導した。Bio-LSI の全ての電極に+0.6 V vs. Ag/AgCl を印加することで、放出されたドーパミンを酸化し、イメージングが可能になる。さらに、アルツハイマー病治療薬である L-DOPA を含んだ培地で 1 時間処理したスフェロイドのドーパミン放出量を比較することで、L-DOPA の薬剤評価を行った。

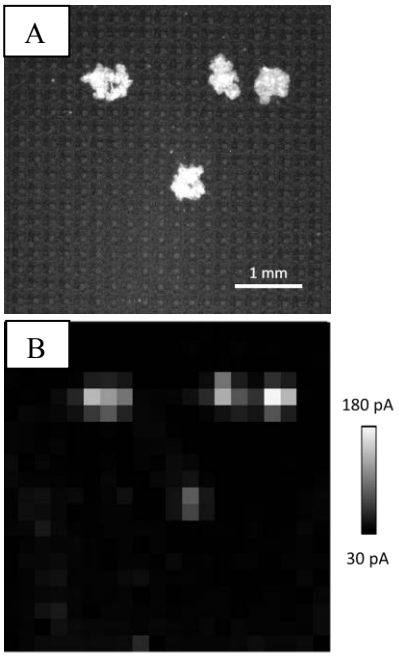


図 1. Bio-LSI 上の PC12 スフェロイド (A)　と電気化学イメージ(B)

３．結果および考察

図 1A に高濃度 KCl 溶液で満たされた Bio-LSI 上に配置された PC12 スフェロイドの顕微鏡写真を示す。図 1B に Bio-LSI 上で酸化されたドーパミンの電気化学イメージを示す。PC12 スフェロイド近傍の電流値が上昇していることが確認できる。この結果から、高濃度 KCl 溶液で刺激することによって PC12 スフェロイドからドーパミンの放出が誘導された事が示唆された。さらに、図 1A と 1B の位置がよく一致していることから、PC12 スフェロイドのイメージングに成功したと言える。L-DOPA の薬剤評価の結果を図 2 に示す。L-DOPA で処理した PC12 スフェロイドでは、処理していないものと比較して高いドーパミン放出量が確認された。これは、ドーパミンの前駆体である L-DOPA が取り込まれ、酵素反応によりドーパミンが生成し、PC12 のドーパミン含有量が上昇したためだと考えられる。このデバイスを用いることによって、アルツハイマー疾患の細胞のドーパミン放出量を評価することや、脳スライスのマッピングなどへの応用に期待される。

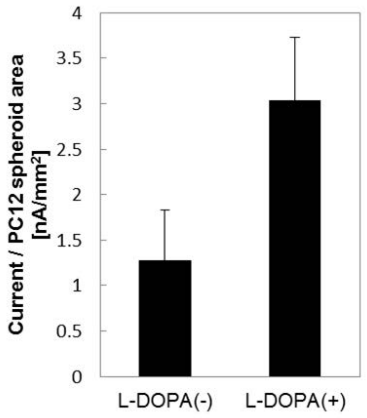


図 2. L-DOPA の薬剤評価

(1) M. Şen *et al.*, *Biosens. Bioelectron.*, 18, 12-18 (2013)

PS32

竹繊維を用いる固体高分子形燃料電池用ガス拡散層の作製

○三好晴果，衣本太郎，松村卓也，松岡美紀，津村朋樹，豊田昌宏（大分大工）

Application of Bamboo Fiber to Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cell
Haruka Miyoshi, Taro Kinumoto, Takuya Matsumura, Miki Matsuoka,
Tomoki Tsumura, and Masahiro Toyoda (Oita Univ.)

１．目的

竹は炭素固定化能の高い持続可能天然資源である一方，“竹害”と称される環境問題の原因となっている．本研究では，竹の繊維質構造に着目し，竹繊維をシート状に成型，炭素化し，炭素繊維の代替として固体高分子形燃料電池(PEFC)のガス拡散層(GDL)に活用する研究を進めてきた[1-2]． 本発表では，竹繊維シートの炭素化に対する Ni 触媒添加の影響と PVA 添加シートの炭素化挙動および試作した GDL を用いた PEFC 単セルの発電性能について発表する．

２．実験

竹繊維シートは既報により作製した[2]．Ni 触媒添加の場合，酢酸ニッケル水溶液をニッケル量が 1wt%，また PVA 添加の場合，PVA(重合度 500)を竹繊維シートに対して 50wt%含浸させ，乾燥後，アルゴン雰囲気下，任意の温度で 3 時間炭素化処理した. 形態を電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM), 結晶性を X 線回折 (XRD) と顕微レーザーラマン分光法 (Raman)，膜厚方向と面内の導電率をそれぞれ圧密伝導度測定と四探針法で測定した．さらに炭素化後の種々の竹繊維シートに，市販の燃料電池用白金担持カーボン触媒を積載させ，Nafion117 膜を電解質として，電極面積 1 cm^2 の PEFC 単セルを組み，加湿した水素と酸素を供給して，80°C で発電試験を行った．

３．結果および考察

Figure 1 に炭素化後の竹繊維シートの XRD パターンを示す．全てにおいて $2\theta = 26^{o}$ 付近に C の 002 回折線が確認された．Ni 触媒添加(1000°C 炭素化)で，回折線は無添加(3000°C 炭素化)よりシャープになり，炭素化の促進が確認された．また，触媒由来の Ni の回折線も確認された．Fig. 2 に Raman スペクトルから見積もられた黒鉛化度の指標である I_D / I_G と導電率を示す. 導電率は, Ni 触媒添加で 450 S cm^{-1}，PVA 添加で 850 S cm^{-1} であり，PVA 添加の方が導電率向上に効果があった．

Figure 3 に，市販のカーボンペーパー(CP)と炭素化後の各竹繊維シートを用いた PEFC 発電試験の結果を示す．300 mA cm^{-2} での出力は，無添加に比べ，PVA を添加させることで向上することが確認された．

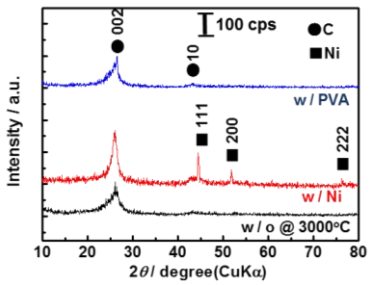


Fig.1 XRD patterns of carbonaceous sheets w / o and w / PVA or Ni.

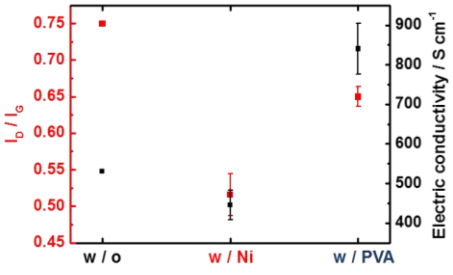


Fig. 2 The electric conductivity and I_D / I_G for carbonaceous fiber sheet.

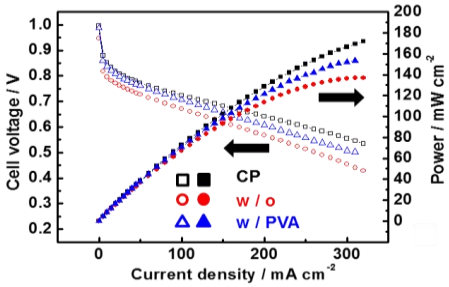


Fig. 3 PEFC operation test results.

謝辞

本研究は環境省平成 24 年度環境研究総合推進費補助金と大分大学ベンチャービジネス支援プログラムにより実施された．また，竹の物理的処理とサンプル提供にご協力頂いた株式会社シルバーロイ販売に謝意を表します．

参考文献

(1) T. Kinumoto, T. Matsumura, M. Matsuoka, T. Tsumura and M. Toyoda, *ECS Trans.*, **58**, 155 (2014).
(2) 松村ほか，電気化学会第 81 回大会要旨集，PS13 (2014) p.433.

PS33

簡易燃焼合成したチタン酸窒化物担持カーボン触媒の活性向上に関する研究

○安藤優大，千坂光陽（弘前大）

Oxygen Reduction Reaction Activity Enhancement of Carbon-Supported Titanium Oxynitride Catalyst Synthesized Using a Facile Combustion Method

Yuta Ando and Mitsuharu Chisaka (Hirosaki Univ.)

１．目的

各種酸化物系酸素還元触媒の中でも、酸化チタン系触媒は資源量が豊富であるため注目されている。酸性雰囲気の固体高分子形燃料電池カソード用触媒としての報告は、還元雰囲気で熱処理した酸化チタンプレートに酸素還元活性を見出した Kim らの論文[1]が端緒である。未だその表面で反応が進行しているサイト（活性点）は解明されていないものの、酸化チタンの酸素原子を窒素原子で置換すると活性が向上することから、その後アンモニアガス窒化法[2,3]、水熱合成法[4]などが検討されてきた。近年著者らはより短時間で合成コストが低い簡易燃焼法[5]を応用し、チタン酸窒化物担持カーボン触媒(TiO_xN_y-C)を合成した[6]。ナノメートルオーダーの TiO_xN_y 粒子を汎用のカーボンブラックに担持することには成功したが、Wu ら[5]の合成条件下では TiO_2 相における酸素サイトへの窒素原子の置換導入量を十分に制御できなかった。

本研究では窒素原子の置換導入量を制御することを目的に、出発原料の質量比や熱処理温度・時間が酸素還元活性に与える影響を解明した。

２．実験

フッ化チタン(TiF_4, Sigma-Aldrich Co.)、尿素($(H_2N)_2CO$, 和光純薬)と硝酸中で還流したカーボンブラック(C, Vulcan XC-72, Cabot Co.)を数時間、テフロン製ビーカーを用いて水中で加熱しながら撹拌した。TiO_xN_y の組成が x=2/y=0 即ち TiO_2 を仮定した場合に、C : TiO_xN_y : $(H_2N)_2CO$ = 1 : 1 : r の質量比となるように調製した。炭素フリーの TiO_xN_y 光触媒を合成した文献[5]では r 値は 188 で、著者らの先行研究[6]でも同じ値を利用した。本研究ではこれをパラメータ(r = 30, 100, 188)とした。得られた前駆体を 107°C で一晩乾燥したのち、850-1000 °C で 1-4 時間、窒素流通下(100 sccm)の石英管状炉内で加熱した。多量の尿素を用いるため、副生成物が析出しても詰まらぬように炉の出入口を設計した。透過型電子顕微鏡、X 線光電子分光(XPS)法、X 線回折(XRD)法ならびにラマン分光法を用いて形態、化学結合状態、バルクならびに表面の結晶構造を評価した。既報[7]と同条件で窒素または酸素雰囲気とした 0.1 mol dm^{-3} 硫酸中における回転リング―ディスク電極ボルタモグラムを取得し、活性と反応選択性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に r 値が TiO_xN_y-C 触媒の酸素還元活性に与える影響を示す。活性に対する r の最適値は 100 だった。XPS／ラマン分光分析結果より、このときルチル型 TiO_2 相における窒素原子の置換導入量も最大化した。“燃料”兼窒素源として尿素が働き、r の増加により窒素の置換導入量が増加した一方、最適値を超過した際には前駆体中に尿素が均一分散せず導入量が低下したと考えられる。最高活性を示した触媒表面におけるチタン原子の価数は主として 4 であり、置換導入した窒素の電荷補償のため、活性点として考えられている酸素欠損[2]が生成したことが示唆された。反応選択性も r に対し活性と同様に依存し、その値が 100 の場合に最も四電子反応が進行した。

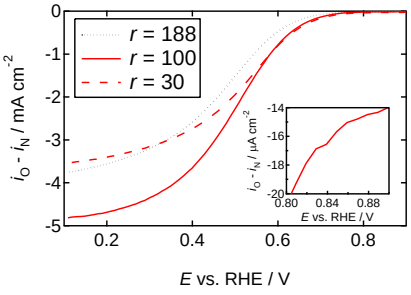


Fig. 1 RDE voltammograms of TiO_xN_y-C for three different mass ratio of urea to TiO_2, r. The pyrolysis temperature optimized for each of these were 900°C when r = 30 and 100 whereas 850°C when r = 188. Scans were performed at 5 mV s^{-1} with a rotation speed of 1500 rpm in 0.1 mol dm^{-3} H_2SO_4.

(1) J. H. Kim *et al.*, *Electrochim. Acta*, **52**, 2492 (2007).
(2) M. Chisaka *et al.*, *Electrochim. Acta*, **88**, 697 (2013).
(3) T. Kunimoto *et al.*, *J. Power Sources*, **273**, 136 (2015).
(4) M. Chisaka *et al.*, *ChemElectroChem*, **1**, 544 (2014).
(5) G. Wu *et al.*, *Nanotechnol.*, **21**, 085701 (2010).
(6) Y. Ando *et al.*, *10th EMNT*, P063, (2014).
(7) M. Chisaka *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 20415 (2014).

PS34

キノン系分子電極のレドックス反応に及ぼすカチオン種の影響

○川村祥太郎，谷木良輔，岡　伸人，本間　格（東北大）

Effects of cation species on the redox properties of quinone

Shotaro Kawamura, Ryosuke Taniki, Nobuto Oka, Itaru Honma (Tohoku Univ.)

１．目的

Li 二次電池は高エネルギー密度な蓄電デバイスであり、小型電子機器やハイブリッド自動車などに用いられている。近年では更なる大容量化と低コスト化を図るため、キノン系分子電極を用いた研究が進められている。また、キノン材料は水系二次電池や Na 二次電池などにも応用され、様々なキャリアイオンとのレドックス反応が可能な電極材料である。しかし、カチオン種の違いがキノンのレドックス反応に及ぼす影響を系統立てて検討した報告例はほとんどない。本研究では 1 価カチオン種の違いが 9,10-Phenanthrenequinone (PQ) のレドックス反応に及ぼす影響を、電気化学実験と量子化学計算より評価した。

２．実験

三極セルを用いて CV 測定を行い、各カチオン種と PQ とのレドックス反応を電気化学的に評価した。作用極には Pt 線 (1 mm 径)の片断面を反応面とした電極を用い、対極には活性炭ペーストを用いた。電解液には 0.5 M X^+TFSA$^-$ (X=H, Li, Na, K, Rb, Cs, EMI)と 5 mM PQ が溶解した *N*,*N*-dimethylformamide (DMF)溶液を用いた。測定条件は掃引速度 500-1 mV s^{-1}、3 サイクルで行った。測定後は電位をフェロセン基準に補正した。

また、Density Function Theory (DFT)計算より、PQ および *X*PQ、X_2PQ の零点エネルギーを算出し、各系におけるレドックス平衡電位の相対比較を行った。計算には Gaussian09 を用いて ub3lyp/6-31G(d,p)で行った。

３．結果および考察

PQ-*X* (*X*=Li, Na, K)系の CV 曲線を Fig.1 に示した。レドックス対に対応する電流のピークが二つ現れたことから、段階的な二電子レドックス反応であることが予想される。一電子目のレドックス対における半波電位 $E_{1(CV)}$ [=(E_{pc1} + E_{pa1})/2]は、PQ-Li, Na, K 系でそれぞれ−0.84, −0.89, −0.93 V(vs. Fc$^+$/Fc)であり、イオン半径の小さなカチオンほど $E_{1(CV)}$が高電位であった。この電位のシフトを量子化学計算により説明することを試みた。

DFT 計算で各化学種の零点エネルギーを算出し、PQ + e$^-$ + X^+ ⇄ XPQ の酸化体側と還元体側の自由エネルギー曲線を Fig.2 に示した。ある還元状態における電位 E_0 [V]の PQ-*X* 系について、還元体側は酸化体側より ΔG_X [eV]だけ低くなり、ΔG_{Li} = −4.72, ΔG_{Na} = −4.46, ΔG_K = −4.22 eV となった。$\Delta G_X = -nFE_X$ を用いて PQ-*X* 系が平衡状態となるための電位 E_X ($=E_0 + \alpha_X$) [V]を見積もった結果、$E_{Li} = E_0 + 4.72$, $E_{Na} = E_0 + 4.46$, $E_K = E_0 + 4.22$ [V]となり、イオン半径が小さいほど平衡電位が高くなることがわかった。PQ へのカチオン配位による安定化効果はイオン間相互作用が寄与していることから、イオン半径が小さいほどその効果は大きくなる。そのため、平衡電位 E_X はイオン半径の序列に従ったものと考えられる。

以上より、イオン半径とレドックス電位との相関関係が CV 測定と DFT 計算の両方で示された。この結果は、カチオンとキノン系分子との結合距離およびエネルギー的な安定性がレドックス電位に寄与することを示し、キノン系分子電極を用いた二次電池におけるレドックス反応を解明する道筋を見出すものとなった。

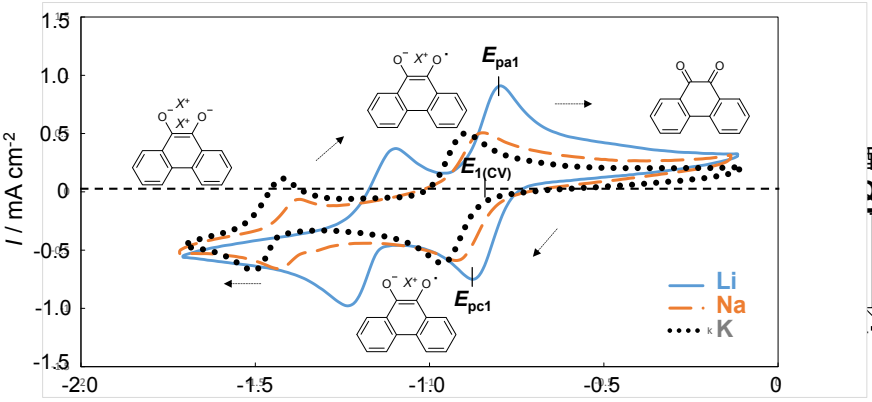


Fig.1 PQ-*X* 系の CV 曲線(2nd cycle, 100 mV s^{-1})

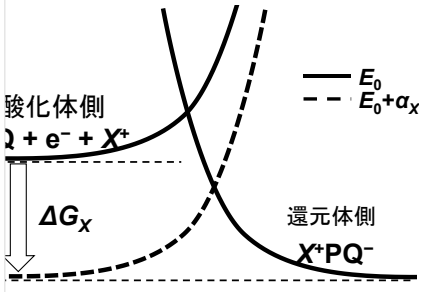


Fig.2 還元状態における PQ-*X* 系の反応座標

PS35

Ni 含有メソポーラスシリカを鋳型としたメソポーラスカーボン電極の調製

○中尾太一，三木俊宏，黒田直人，稲垣怜史，窪田好浩（横浜国大）

Preparation of ordered mesoporous carbon electrode as a replica of Ni-containing ordered mesoporous silica
Taichi Nakao, Toshihiro Miki, Naoto Kuroda, Satoshi Inagaki, and Yoshihiro Kubota (Yokohama National Univ.)

１．目的

規則性メソポーラスカーボンは規則性メソポーラスシリカを鋳型として調製され，高い比表面積を有する．我々はメソポーラスカーボンを電気二重層キャパシタ（EDLC）の電極として適用してきた[1]．既往の研究よりグラファイトの端面（50~70 μF cm^{-2}）は基底面（3 μF cm^{-2}）より大きな充放電容量を示すことが報告されている[2]．そこで金属触媒作用によるメソポーラスカーボンの partial graphitization により EDLC の高容量化を試みている[3]．本研究では，異なる量の Ni 触媒を含有させたメソポーラスシリカ MCM-48 を用い，炭化温度を変化させメソポーラスカーボン CMK-1 を調製し，その EDLC 容量を検討した．

２．実験

鋳型となるメソポーラスシリカ MCM-48 の調製時に $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を添加し，[Ni]-MCM-48-(*x*)を得た（*x*：Ni 量 [mmol-Ni (g-SiO_2)$^{-1}$]）．これらの MCM-48 にシュウ酸のフルフリルアルコール溶液を炭素源として浸み込ませ，90ºC で 3 日間重合した．その後，減圧条件下で 600～1000ºC で炭化処理を行った．次いでフッ酸を用いて MCM-48 鋳型を除去し，CMK-$1_{[Ni]}$(*x*)-*y* を得た（*y*：炭化処理温度/ºC）．比較のため Ni 触媒なしでも CMK-1 を調製した．得られた CMK-1 の周期構造，結晶構造，細孔構造などを評価した．調製した各々の CMK-1 に導電助剤としてアセチレンブラック，粘結剤として polyvinylidene difluoride を 85 : 5 : 10 の重量比で混合し，アルミ箔に塗布後，円形に成型した．対極を活性炭，参照極を Ag，電解液を Et_4NBF_4 の propylene carbonate 溶液 (1 mol kg^{-1}) とした．電位範囲−1.0～+1.0 V vs. Ag/Ag^+で定電流充放電試験を行い，EDLC 容量を算出した．

３．結果および考察

粉末 X 線回折より，調製した炭素材料のいずれでも $Ia\bar{3}d$ 構造に由来する回折ピークが得られており，MCM-48 の構造を転写した規則性メソポーラスカーボン CMK-1 が得られていることを確認した．また，調製条件によらず均一な細孔径（2～4 nm）を有していた．CMK-$1_{[Ni]}$(*x*)-*y* の比表面積・細孔容積と面積比 EDLC 容量を Table 1 に示す．また 700ºC で炭化した CMK-1 の重量比 EDLC 容量のサイクル特性を Fig. 1 に示す．電流密度 2 A g^{-1} では，CMK-$1_{[Ni]}$(0.36)-700 の重量比容量は約 72 F g^{-1} であったが，CMK-$1_{[Ni]}$(0)-700 では約 8 F g^{-1} と非常に低い値であった．カーボンレプリカ調製過程で Ni の触媒作用により 700ºC でも炭化が十分に起こったために CMK-$1_{[Ni]}$(0.36)-700 では高い EDLC 容量を示したと推測している．さらに注目すべき点は，CMK-$1_{[Ni]}$(0.36)-1000 では 5.54 μF cm^{-2} と他の CMK-1 では達成していない高い面積比 EDLC 容量が得られたことである．これは Ni 触媒により partial graphitization が起こり，単位面積あたりの電解質イオンの吸着量が増大したためと考えている．

参考文献

(1) S. Inagaki *et al.*, *Chem Lett.*, **38,** 918 (2009).
(2) J.P. Randin *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 711 (1971).
(3) S. Inagaki *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **179**, 136, (2013).

Table 1　Textural and electrochemical properties of CMK-$1_{[Ni]}$

Sample	BET surface area / m^2 g^{-1}	Micropore volume [a] / cm^3 g^{-1}	Mesopore volume [a] / cm^3 g^{-1}	Specific capacitance [b] / μF cm^{-2}
CMK-$1_{[Ni]}$(0)-600	1682	0.26	0.71	0.01
CMK-$1_{[Ni]}$(0)-700	2193	0.24	0.99	1.21
CMK-$1_{[Ni]}$(0)-800	2152	0.26	0.91	5.06
CMK-$1_{[Ni]}$(0)-900	2194	0.29	0.87	4.96
CMK-$1_{[Ni]}$(0)-1000	2225	0.29	0.83	4.79
CMK-$1_{[Ni]}$(0.36)-600	1872	0.31	0.75	0.19
CMK-$1_{[Ni]}$(0.36)-700	2153	0.24	0.97	4.53
CMK-$1_{[Ni]}$(0.36)-800	2371	0.27	1.07	4.97
CMK-$1_{[Ni]}$(0.36)-900	2393	0.27	1.04	4.88
CMK-$1_{[Ni]}$(0.36)-1000	1807	0.23	1.04	5.54

a Micropore and mesopore volumes were estimated by using the NLDFT method.
b Current density: 0.5 A g^{-1}.

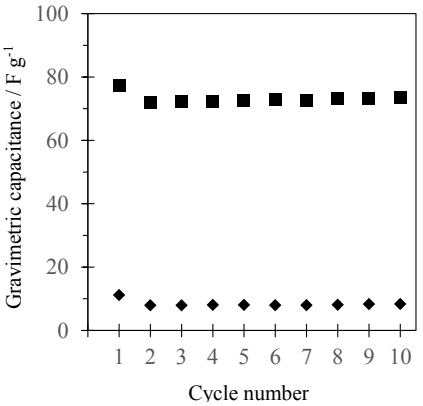


Fig. 1　Typical gravimetric capacitances of CMK-$1_{[Ni]}$(*x*)-700 at 2.0 A g^{-1} of the current density. ◆, *x* = 0; ■, *x* = 0.36.

PS36

電気化学的細胞脱離を用いた 3D 肝臓類似組織の構築

○大﨑達哉 [1, 2]，武部貴則 [3]，福田淳二 [2]（筑波大 [1]，横国大 [2]，横市大 [3]）

Engineering vascularized liver-like tissues with iPS-derived hepatic endoderm spheroids
Tatsuya Osaki, [1, 2] Takanori Takebe, [3] and Junji Fukuda [2] (Tsukuba Univ., [1] Yokohama National Univ., [2] Yokohama City Univ.[3])

1．目的

再生医療の本格的な実現に向けて、肝臓や腎臓などの立体的な移植組織の構築が急務であるが、それには、組織内部にまで酸素や栄養素を供給できる血管網構造を作製する技術が必要不可欠である。そこで本研究では、電気化学的な手法を用いて送液可能な血管様構造の作製方法を確立し、この技術を応用することによって肝類似組織の構築に取り組んだ。

2．実験

血管構造の作製には、独自の細胞脱離技術を利用した。これは金-チオール結合により吸着させたオリゴペプチド層を介して細胞を接着させ、電位印加によってこのオリゴペプチド層を還元脱離させることで、細胞も培養表面から脱離させる手法である。この原理を、金薄膜をコートした直径約 600 μm のニードルに応用することで血管類似構造を作製した。すなわち、オリゴペプチド層を介してヒト血管内皮細胞（HUVEC）を付着させたニードル 2 本を、アクリルチャンバー内で 500μm の間隔で配置した。そして、光架橋性を付与したゼラチンゲルでチャンバー内を満たしてゲル化させ、ニードル表面から電気化学的に細胞を脱離させゲル側に転写した。さらに、ゲル内にあらかじめ血管内皮細胞、間葉系幹細胞、人工多能性幹細胞(iPSC)から誘導した肝細胞スフェロイドを包埋し培養した。このようにして血管構造近傍に肝臓細胞を配置し、分化誘導を行いながら肝臓類似構造を作製し送液培養を行った(Fig.1A)。

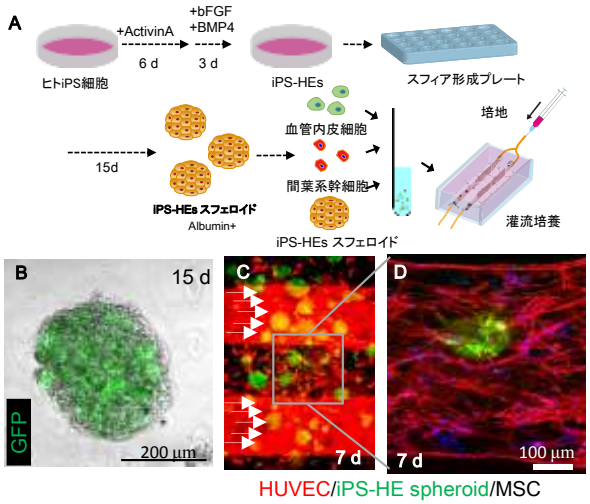


Fig. 1 (A) Procedure of fabrication of liver-like tissues (B) iPS derived hepatic endoderm spheroids. (C) Perfusable macrovasculatures and iPS HE spheroids (D) Endothelial networks of HUVECs and functional liver spheroids.

3．結果および考察

iPS-HE スフェロイドは培養から約 5 日で直径約 100−150μm のスフェロイドを形成し１０日前後でアルブミンの分泌を開始した(Fig.1B)。これを血管内皮細胞、間葉系幹細胞とともにゲルに包埋し、電位印加後に金ニードルを引き抜くことで、ゼラチン内に内表面が HUVEC に覆われた血管様構造を作製した(Fig.1C)。培養から 3-5 日ほどで、血管内皮細胞はゼラチンゲル中で内皮ネットワークを形成した(Fig.1D)。この構造は管腔構造になっており、直径 1μm のビーズが管腔構造の中を通ることを確認している。またゼラチンゲル中に包埋した肝スフェロイドは培養とともにアルブミン活性とアンモニア除去能の上昇が見られた。これらは血管内皮細胞と間葉系幹細胞との細胞間相互作用によって引き起こされたものであると考えられる。mRNA の遺伝子発現解析でも、培養するにつれて RBP4 や αAT などの成熟肝マーカーの発現量も上昇した。この手法は、血管網を有する肝組織の作製において非常に有望なアプローチと考えられる。

PS37

ポリアクリロニトリル多孔体／バクテリアセルロース複合材料の創成と EDLC 用電極への応用

○土橋　歩実[1]，沈 炫希[1]，松田　昂大[1]，朝野　泰介[1]，桑畑　進[1]，丸山　純[2]，宇山　浩[1]
（阪大院工[1]，阪市工研[2]）

Preparaion of Polyacrylonitrile Monolith/ Bacterial Cellulose Composite and Its Application for Electrode of EDLC

Ayumi Dobashi,[1] Hyunhee Shim,[1] Takahiro Matsuta,[1] Taisuke Asano,[1] Susumu Kuwabata,[1] Jun Maruyama[2] and Hiroshi Uyama[1] (Osaka Univ.[1] and Osaka Municipal Technical Research Inst.[2])

１．目的

電極表面で電荷を蓄える電気二重層キャパシタ（EDLC）において、電極材の表面積は重要な要素であり、比表面積の大きな活性炭が一般に利用されている。ポリアクリロニトリル（PAN）多孔体を原料とした活性炭は、比表面積が大きく、EDLC 用電極材料として高い潜在性を有すると考えられる(1)。しかし、一般に活性炭を電極に用いる際、炭素微細粒子または微細繊維からなる導電助剤の添加が必要である。バクテリアセルロース（BC）ゲルは、微生物が産出するセルロースナノファイバーが三次元ネットワーク構造を形成したハイドロゲルであり、BC を炭化することでカーボンナノファイバーが得られる(2)。そこで本研究では、BC ゲルのネットワーク構造中に PAN 多孔体を作製（BC-PAN）することで、PAN 多孔体部が活性炭の比表面積を大きくするとともに、BC ナノファイバーが導電パスの向上に寄与する活性炭を設計・作製し、BC-PAN 活性炭の EDLC 用電極への応用を検討した。

２．実験

サンプル管中で BC ゲルを水/DMSO の混合溶媒に置換し、PAN を加えた。90ºC で加熱することで PAN を溶解させ、一晩かけて BC ゲル内部に PAN 溶液を十分浸透させた。その後、溶液からゲルを取り出し、25ºC で 2 時間静置することでゲル内の PAN を相分離させた。さらに水で置換し、凍結乾燥することで BC-PAN を得た。次に活性炭を作製する前処理として、BC-PAN を空気中で 230ºC、5 時間焼成した。その後、CO_2/Ar 混合気体中（25:75 vol%）で、1000ºC、1 時間賦活し、BC-PAN 活性炭を得た。

３．結果および考察

走査型電子顕微鏡像より、BC-PAN は BC ナノファイバーの三次元ネットワーク構造と PAN 多孔質構造が絡み合った構造であることがわかった。さらに、賦活後も BC-PAN の特異な構造は維持されていた（**Fig. 1**）。また、窒素吸脱着等温線より、BC-PAN 活性炭の BET 比表面積は 2110 cm^2/g で、直径 2 nm 以下の細孔であるミクロ孔が多く存在していることがわかった。これは BC-PAN の三次元構造により、賦活が効率よく進行したためであると考えられる。BC-PAN 活性炭電極を用いて三極式セルを構成し（電解液 2 mol/L 硫酸水溶液）、サイクリックボルタンメトリーにより評価した。走査速度を変えて測定を行った結果、PAN 多孔体活性炭では走査速度を速くすると容量が減少したのに対し、BC-PAN 活性炭では高走査速度でも容量を比較的維持していた（**Fig. 2**）。これは、BC-PAN 活性炭の特異な構造に起因すると考えられ、表面積の大きな PAN 多孔体部が電気二重層面積を大きくし、PAN と絡み合った BC 由来のカーボンナノファイバーが導電パスの向上に寄与することで、良好な高速応答性を示したと考えられる。

今後、シート状の BC-PAN 活性炭を作製し、導電助剤一体型バインダーフリー活性炭電極への応用を検討する。

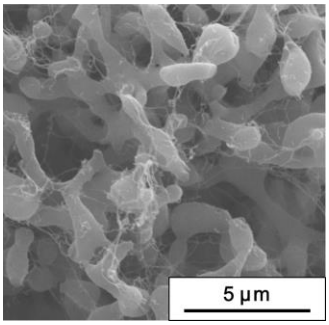


Fig.1 SEM image of BC-PAN activated carbon

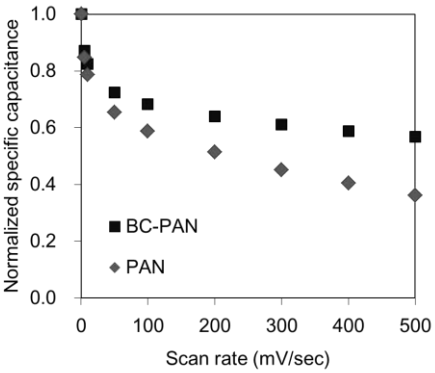


Fig. 2 Relationship between normalized specific capacitance and scan rate for BC-PAN and PAN activated carbon

(1) K. Okada, et al., *Chem. Commun.* **47**, 7422 (2011)
(2) Zhen-Yu Wu, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 10 (2013) 2925

PS38

ポリフェニレン膜の電解合成とその青色発光特性

○安藤拓海，鈴木賢人，吉井広人，田嶋稔樹（芝浦工大院理工）

Electrosynthesis of Polyphenylene Films and Their Blue Luminescence Properties

Takumi Ando, Kento Suzuki, Hiroto Yoshii and Toshiki Tajima (Shibaura Inst. of Tech.)

１．目的

ポリフェニレンは代表的な高分子発光材料として知られており、ディスプレイに必要不可欠な青色の発光を示すことから有機 EL 材料としての応用が期待されている。しかしながら、ポリフェニレンは不溶、不融性を有するため、化学重合法で得られる粉末状のポリフェニレンでは有機 EL 材料としての応用が困難である。一方、電解重合法は電極とモノマー間の電子移動をキーステップとし、電極表面で重合と成膜を同時に行うことができる。しかし、ベンゼンはその他の芳香族化合物と比較して酸化電位が高くその酸化状態が不安定であることから、強酸性条件下などの特殊な条件下でしか重合が進行しない。これに対し、我々は耐酸化性や低い求核性を有する 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール（HFIP）を電解溶媒として用いることで、比較的平滑なポリフェニレン膜の電解合成に成功した。[1] そこで本研究では、電解重合条件を検討することでより平滑な重合膜を合成するとともに、得られた重合膜の青色発光特性についてフォトルミネセンス法により評価することを目的とした。

２．実験

HFIP 中（10 mL）、Bu_4NBF_4 または Bu_4NPF_6（0.1 M）を支持塩として、ベンゼン（0.1 M）の定電位重合（2.5 V vs Ag | Ag^+）を作用極、対極、参照極にそれぞれ ITO 電極（0.9×5 cm^2）、白金電極（1×1 cm^2）、Ag |Ag^+電極を用いて行った。また、走査型電子顕微鏡（SEM）により重合膜の表面観察を行った。さらに、分光蛍光光度計により重合膜の蛍光スペクトルを測定した（λ_{ex} = 375 nm）。

３．結果および考察

HFIP を溶媒とし、支持塩として Bu_4NBF_4、Bu_4NPF_6 をそれぞれ用いて定電位重合を行ったところ、ポリフェニレンが膜状で析出した。そこで得られた重合膜の表面観察を行った（Fig. 1）。その結果、Bu_4NBF_4 を支持塩として用いた場合にはスポンジ状の非常に粗雑な重合膜が得られたのに対し、Bu_4NPF_6 を用いた場合には粒魂が存在するものの比較的平滑な重合膜が得られた。

次に分光蛍光光度計を用いて、得られた重合膜の蛍光スペクトルを測定した（Fig. 2）。その結果、いずれの支持塩を用いた場合も、青色発光領域である 430 nm および 450 nm 付近に 2 つの発光ピークを持つことが明らかとなった。さらに Bu_4NBF_4 を用いて得られたポリフェニレン膜は Bu_4NPF_6 を用いた膜と比べ、約 5 倍の蛍光強度を示すことが明らかとなった。

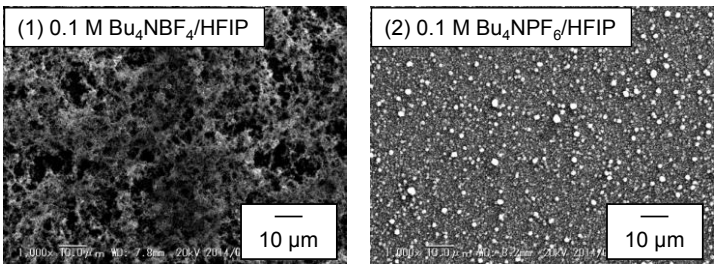


Fig. 1. SEM photographs of polyphenylene films polymerized in (1) 0.1 M Bu_4NBF_4/HFIP, and (2) 0.1 M Bu_4NPF_6/HFIP.

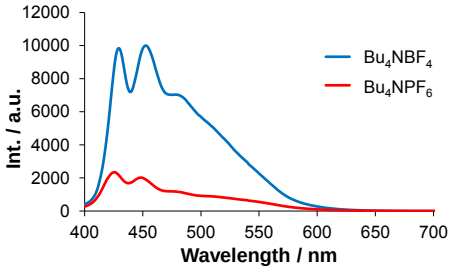


Fig. 2. The luminescence spectra of polyphenylene films.

謝辞

ポリフェニレン膜の蛍光スペクトルや量子収率の測定は、日本分光株式会社のご指導、ご協力のもとに行われたものであり、厚く御礼申し上げます。

(1) 安藤拓海，吉井広人，田嶋稔樹，日本化学会第 94 春季年会講演予稿集, 2B2-18 (2014).

PS39

スピネル型 $MgCo_2O_4$ の合成と結晶構造・電極特性

○手島 史裕[1], 石田 直哉[1], 北村 尚斗[1], 井手本 康[1]（東理大[1]）

Synthesis, crystal structure and electrode properties of spinel-type $MgCo_2O_4$

Fumihiro Tejima, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．緒言

近年、リチウムイオン電池よりも大容量化が期待されるマグネシウム二次電池の研究が行われている。Mg は空気中で比較的安全な金属であり低い標準電極電位（-2.36V v.s. SHE）を持つため負極として用いた場合に高エネルギー密度が期待でき、かつ高い安全性も期待できる[1]。しかし Mg^{2+}は電荷密度が高く、正極中での固体内拡散や電解液中への溶解・析出が困難であり、マグネシウム二次電池の作動報告は少ない[2]。その中でも材料候補として三次元のイオン拡散性を持つスピネル型構造が着目され、Co の高い電子伝導性を有する $MgCo_2O_4$ の研究が行われている。しかしこの系は合成が困難であり、これまでの報告では逆共沈法で合成された試料で、低い結晶性と Mg/Co カチオンミキシングを有する $MgCo_2O_4$ が合成されているものの、良好な電池特性は確認されていない[1,3]。本研究はスピネル型構造の $MgCo_2O_4$ をマグネシウム二次電池正極材料として活用することを目的として、合成法の検討と結晶・電子構造、電池特性の解析及び評価を行った。合成された $MgCo_2O_4$ について、放射光 X 線を用いた Rietveld 解析より平均構造を、最大エントロピー法(MEM)により電子密度分布を算出して、結晶構造と電池特性の関係を検討した。

２．実験

$MgCo_2O_4$ は逆共沈法、水熱法、イオン交換法で合成した。水熱法では溶液の pH を調整(pH=10.0, 10.5, 11.0)して、それぞれ 200°C, 36h で加熱した。試料の同定のため粉末 X 線回折と金属組成分析を行い、TEM, FE-SEM で結晶格子、粒子形態の評価及び元素分析を行なった。電気化学特性は、HS セルを用いた充放電試験(0~3.5V vs. Mg/Mg^{2+}, 負極：金属 Mg, セパレーター：ポリプロピレン, 電解液：0.5mol/l $Mg[N(SO_2CF_3)_2]_2$ / AN)で評価した。粉末試料について放射光 X 線回折(BL02B2, SPring-8)を測定し Rietveld 法による平均構造解析を行なった。平均構造解析の結果より MEM (Dysnomia)を用いて電子密度分布を求め、各サイトの原子間の結合性を検討した。また放射光 X 線吸収分光法(BL14B2, SPring-8) により、水熱法で合成した各試料の価数の変化と局所構造について検討した。

３．結果および考察

合成した $Mg_{1-x}Co_{2+x}O_4$ について、粉末 X 線回折よりいずれの試料も主要なピークは $Mg_{1-x}Co_{2+x}O_4$ のスピネル型構造(*Fd-3m*)で帰属できた。水熱合成した試料については第二相である MgO(*Fm-3m*)が若干確認され、また主相の回折ピークがシャープであることから比較的高い結晶性を持つと考えられる(Fig. 1)。水熱合成した試料について金属組成分析を行った結果、pH = 10.0 では、Co/Mg ≒ 6.7 となり、pH = 10.5~11.0 では Co/Mg≒ 2.0 となり、pH により組成を制御できることが分かった。放射光 X 線を用いた Rietveld 解析結果から、逆共沈法と水熱法で合成された試料ではいずれも Mg/Co カチオンミキシングが確認された。また MEM より逆共沈法で合成した試料では、8*a*(Mg, Co)-32*e*(O)間の共有結合性がみられ、カチオンミキシングした試料では Mg の固体内拡散が困難なことが予測された。逆共沈法で合成した試料について充放電試験を行なった結果、60℃と 150℃の測定ではそれぞれ 113mAh/g と 280mAh/g (充電終止電位 0.5V vs. Mg/Mg^{2+})の初期放電容量を示して、測定温度が高温になるほど高容量を示す傾向が得られた。これは高温になるに従い Mg イオンの拡散がより容易に進行した為であると考えられる。放射光 X 線吸収分光法の結果、水熱合成した試料は Mg 組成の増加に伴い Co の価数が 3 価に近づく傾向がみられ、MgO が副相として若干存在するが、Mg がスピネル構造に固溶された事を示唆した。

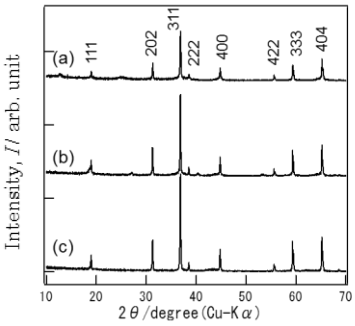


Fig.1 Powder X-ray diffraction patterns of $Mg_{1-x}Co_{2+x}O_4$ prepared by hydrothermal synthesis: (a) pH = 10.0, (b) pH = 10.5 and (c) pH = 11.0.

謝辞 本研究は先端的低炭素技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝致します。

(1) T. Ichitsubo, T. Adachi, S. Yagi and T. Doi, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11764-11772 (2011).
(2) E. Levi, M. D. Levi, O. Chasid and D. Aurbach, *J. Electrochem.*, **22**, 13-19 (2009).
(3) 森昌史, 中村馨, 公益社団法人日本セラミックス協会 第 26 回シンポジウム講演予稿集, 1PK16 (2013).

PS40

酸化鉄担持カーボンを用いた鉄/空気電池の充放電特性評価

○前田康孝[1]・坂本尚敏[2]・林和志[2]・河村剛[1]・武藤浩行[1]・松田厚範[1]（豊橋技科大[1]，神戸製鋼所[2]）

Evaluation of charge-discharge properties for iron-air battery with Fe_3O_4-supported carbon

Y. Maeda[1], H. Sakamoto[2], K. Hayashi[2], G. Kawamura[1], H. Muto[1], A. Matsuda[1]
(Toyohashi University of Technology[1], Kobe Steel, Ltd.[2])

１．目的

正極活物質として空気中の酸素を利用することで高いエネルギー密度を実現することが可能な金属/空気電池が、次世代電池として注目を集めている。負極活物質に鉄を用いる鉄/空気電池では、デンドライトが形成されず、二次電池への応用が期待されている。一般的に電解質には水酸化カリウム水溶液が用いられるが、鉄の水素過電圧が低いため、負極の水素発生が容量低下の原因とされている。しかし高い充電電流密度では、水素発生が抑制されると報告されている[1]。我々はこれまでに、高い水酸化物イオン伝導性を有する KOH-ZrO_2 系電解質をゾルーゲル法で作製し、全固体型鉄/空気電池への応用を検討してきた[2]。本研究では、溶液型鉄/空気電池の充電密度依存性を検討し、全固体型鉄/空気電池との比較を行った。

２．実験

硝酸鉄のエタノール溶液に担体となるケッチェンブラック(KB)を加え、窒素雰囲気下において450°Cで熱処理することで、酸化鉄ナノ粒子を還元析出させたカーボン粒子を作製した。8M水酸化カリウム水溶液中での酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリーより観測した。カーボンの酸化鉄担持量は、空気中950°Cで熱処理した際の残留物質の重量より算出した。鉄/空気電池の試験セルの負極に酸化鉄担持カーボン、電解質には8M水酸化カリウム水溶液、空気極は酸化還元触媒である電解二酸化マンガン(MnO_2)を塗布し、触媒層を形成した撥水性カーボンペーパーを用いた。充電電流密度を1～10 mA cm^{-2}、放電電流密度0.2 mA cm^{-2}で充放電試験を行った。

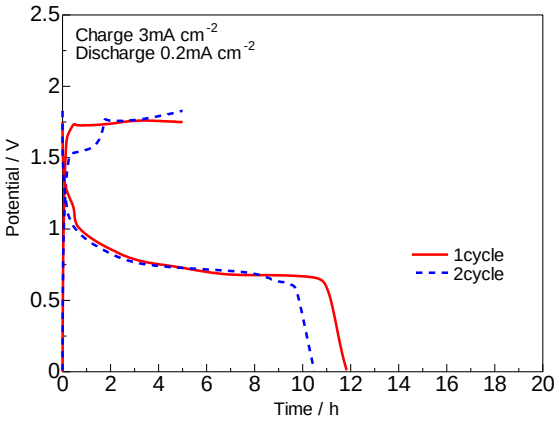


Fig.1 Charge/discharge curves of Fe/Air Battery at a charge current density of 3 mA cm^{-2}.

３．結果および考察

X 線回折測定よりカーボンに担持されている酸化鉄は、Fe_3O_4 であると同定された。Fig.1 に 3 mA cm^{-2} の電流密度で充電したときの充放電特性を示す。最初、約 10 時間の連続放電が可能であり、鉄重量当たりの放電容量は 200 mAh g^{-1} であった。放電曲線では、0.75 V に 2 価→3 価の酸化対応するプラトーが観察されるが、1.2 V 付近に 0 価→2 価の酸化プラトーがわずかしか観測されていないことから鉄は 0 価まで還元できていないと考えられる。Fig.2 には、充電密度 5 mA cm^{-2} の結果を示す。放電曲線では二つの大きな酸化プラトーが階段状に観測され、放電時間が 1.5 倍の 300 mAh g^{-1} となった。高い電流密度では水素発生を抑制することができ、鉄の 0 価まで還元できたと予想される。また、2 回目放電容量はむしろ増大の傾向がみられた。このように鉄/空気電池の充放電特性では、充電電流密度の選択で放電容量に大きな違いを生じることがわかった。

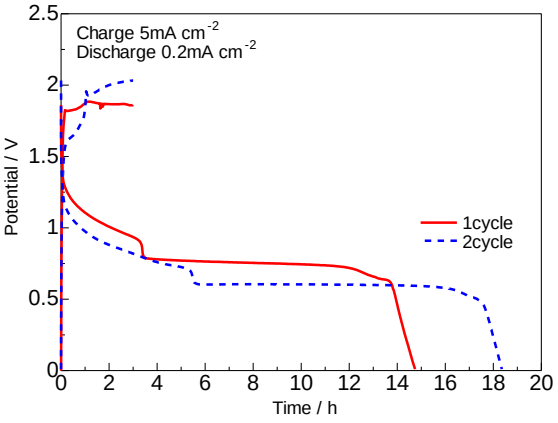


Fig.2 Charge/discharge curves of Fe/Air Battery at a charge current density of 5 mA cm^{-2}.

４．参考文献

[1] H. Kitamura, L. Zhao, B. Hang, S. Okada, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 159, A720 (2012).
[2] A. Matsuda, H. Sakamoto, T. Kishimoto, K. Hayashi, T. Kugimiya, H. Muto, *Solid State Ionics*, 262188 (2014).

PS41

電気化学キャパシタ用電解液の物質輸送特性に関する溶液化学的考察

○伊東賢介[1]，川原崎 悟[1]，早水紀久子[2]，関 志朗[3]，高羽洋充[4]，齋藤守弘[1]
（東京農工大[1]，筑波大[2]，電中研[3]，工学院大工[4]）

Solution Chemistry of Mass Transport Properties in Electrolyte Solutions for Electrochemical Capacitors

Kensuke Ito[1], Satoru Kawaharasaki[1], Kikuko Hayamizu[2], Shiro Seki[3], Hiromitsu Takaba[4], Morihiro Saito[1]
([1]Tokyo Univ. of Agri. and Tech., [2]Univ. of Tsukuba, [3]CRIEPI, [4]Kogakuin Univ.)

１．目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)や Li イオンキャパシタ(LIC)のような電気化学キャパシタの特徴は、特に Li イオン電池や燃料電池など他の電源デバイスに比較してレート特性やサイクル寿命が優れていることであるが、それは主にファラディック反応に依らない電気二重層による応答性の速い蓄電機構を正・負極共にあるいは片極に利用していることに由来する。すなわち、これらの更なる性能向上には、使用する電解液のイオン導電率や電気化学的安定性の寄与が大きく、これらの特性をより細かに分割・解析することが重要である。当研究室では、これまでパルス磁場勾配(PGSE)NMR 法にてキャパシタ用電解液におけるイオンや溶媒分子の自己拡散係数 D を個別に評価し、これとイオン導電率σ や粘度η、密度 d 等の値とを組合せ、これらの溶液構造と物質輸送特性について考察し報告してきた[1]。本研究では、これらの相関性について更に第一原理(DFT)計算による各化学種間の相互作用エネルギーΔE の算出や、分子動力学(MD)シミュレーションによる溶液構造の可視化、動径分布関数や D 値の評価等により、キャパシタ用電解液への更なる考察を検討した。

２．実験

キャパシタ用電解液には、実験と計算シミュレーション共に $TEABF_4$, $TEMABF_4$, $TEACF_3SO_3$ (TEATfO), $TEAPF_6$, $LiBF_4$ をプロピレンカーボネート(PC)に各 1 M 濃度で溶解した電解液を準備・想定した。これらの電解液について、イオンや PC 溶媒の D 値、及びσ 、η、d 等などの一般的な溶液パラメータの測定、またこれらのデータを参考に Gaussian09 による DFT 計算(B3LYP/6-311+G**)及び Forcite Plus による MD シミュレーション(COMPASSII)を行い、化学種間の相互作用エネルギー ΔE、動径分布関数による溶液構造や自己拡散係数 D について評価・解析した。なお、ΔE の算出は HSAB 則に従い、下記の式(1)を用いた。

$$\Delta E = -(\chi_{\mathrm{cation}} - \chi_{\mathrm{anion}})^2 / \{4 \times (\eta_{\mathrm{cation}} + \eta_{\mathrm{anion}})\} \quad (1)$$

ここで、χ とη はそれぞれ電気陰性度と酸塩基の硬さである。

Table 1. σ_{NMR} and σ(mS cm^{-1}) for the capacitor electrolytes (30°C).

	TEABF4	TEMABF4	TEATfO	TEAPF6	LiBF4
σ_{NMR}	21.5	22.5	19.1	18.1	9.0
σ	13.3	13.5	10.9	9.7	4.0

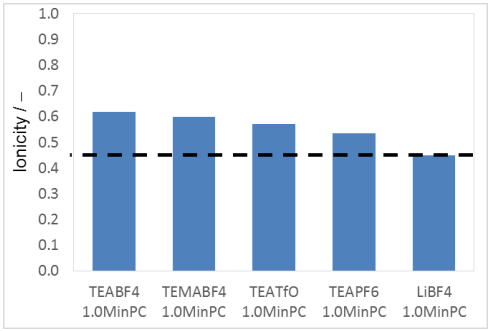


Fig. 1. Ionicity of the electrolyte solutions for electrochemical capacitors at 30°C.

３．結果および考察

Table 1 に、30°C で PGSE-NMR 法にて得られた D 値から算出したイオン導電率σ_{NMR} と、インピーダンス測定によるイオン導電率σを纏めて示す[1)]。また、これらの値の比から求めた支持塩の Ionicity（解離度$\alpha = \sigma / \sigma_{\mathrm{NMR}}$）の値を Fig. 1 に示す。図より、基本的に EDCL 用の四級アンモニウムカチオン(TEA^+, $TEMA^+$)の支持塩電解液では、LIC 用の $LiBF_4$ 電解液よりも解離度が大きく、その値も 0.5 以上であることがわかる。これは、より小さな Li^+カチオンではアニオンとの静電相互作用が大きく PC 溶媒中での塩解離が比較的進みにくいものと考えられる。そこで、DFT 計算により各支持塩のカチオン-アニオン間の相互作用エネルギー、すなわち解離エネルギーを算出したところ(Fig. 2)、実際に Ionicity の高い支持塩ほど、カチオン-アニオン間の相互作用エネルギーが小さく、解離しやすいことが明らかになった。このことは、イオン導電率や粘度、密度の結果とも相関性が一致した。当日は、MD シミュレーションについても報告する。

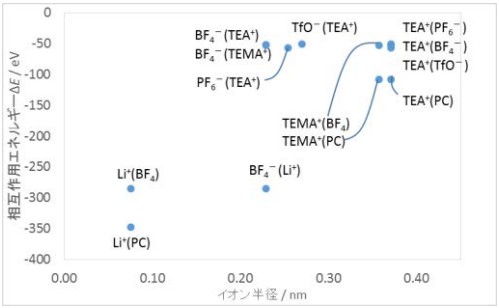


Fig. 2. Relationship between dissociation energy ΔE of the supporting salts *vs.* the ion radius for electrochemical capacitors estimated by DFT calculation (B3LYP/6-311+G**).

謝辞：本研究は、JST「テニュアトラック普及・定着事業」における研究の一環として、支援を受けて実施された。

[1] 伊東賢介, 川原崎 悟, 齋藤守弘, 早水紀久子, 関 志朗, 第 55 回電池討論会要旨集、1C09 (2014).

PS42

光音響イメージング用造影剤の作製と評価

○五十嵐傑[1]，口丸高弘[1]，張茹芝[1]，北本仁孝[1]，朝日剛[2]，近藤科江[1]，小田原修[1]，和田裕之[1]
（東工大[1]，愛媛大[2]，）

Fabrication and assessment of contrast agents used in Photoacoustic imaging
Suguru Igarashi,[1] Takahiro kuchimarua,[1] Ruzhi Zhang,[1] Yoshitaka Kitamoto,[1] Tsuyoshi Asahi,[2] Shinae Kondoh,[1]
Osamu Odawara,[1]and Hiroyuki Wada[1] (Tokyo Inst. Tech,[1] Ehime Univ.[2])

１．目的

光音響イメージングは、物質が光を吸収し音波を放出する光音響効果を応用したもので、光学イメージングの高コントラストと超音波イメージングの高解像度の両者の利点を兼ね備えた新規の非侵襲性腫瘍可視化技術として期待される[1,2]。この技術で生体透過性が高い「生体の窓」を利用して生体内部を観察する際には、造影剤として近赤外光吸収ナノ粒子が必要となる。

本研究の目的は上記のような光音響イメージング用造影剤を作製し評価することである。造影剤として、近赤外光吸収有機物として知られるフタロシアニンを液中レーザーアブレーションによってナノ粒子化した物質と、光音響イメージング用造影剤として広く研究されているシリカナノ粒子表面が金で被覆された構造を持つ金ナノシェル[3]の二種に着目し作製及び評価を行った。

２．実験

532 nm の波長で液中レーザーアブレーションを行った銅フタロシアニンナノ粒子水溶液(CuPc 532)及びフッ素化銅フタロシアニンナノ粒子エタノール溶液(FCuPc 532)、355 nm の波長で液中レーザーアブレーションを行った銅フタロシアニンナノ粒子水溶液(CuPc 355)に関して、動的光散乱測定、分光測定、光音響イメージング測定を行った。また、シリカナノ粒子に金ナノ粒子を吸着させ更に金イオンを還元することで金ナノシェルの作製し、分光測定を行った。

３．結果および考察

CuPc 355 及び CuPc 532、FCuPc532 の分光測定結果を Fig.1 に、波長 700 nm のレーザーで光音響イメージング測定を行った結果を Fig.2 にそれぞれ示す。Fig.1 より、どの試料も近赤外光を吸収することが判る。波長 700 nm の光の吸収はほぼ等しいにも関わらず、Fig.2 では FCuPc 532 のみ他の試料と比べ強いシグナルが観測された。分光測定で得られる吸収は試料への照射光に対する透過光の減衰の程度である。この減衰は吸収と散乱に起因するため、FCuPc 532 のみ他の試料と比べ散乱が小さく相対的に吸収が大きくなり鮮明な光音響イメージが得られたと考えられる。その他の分析結果に関しては発表の際に言及する。

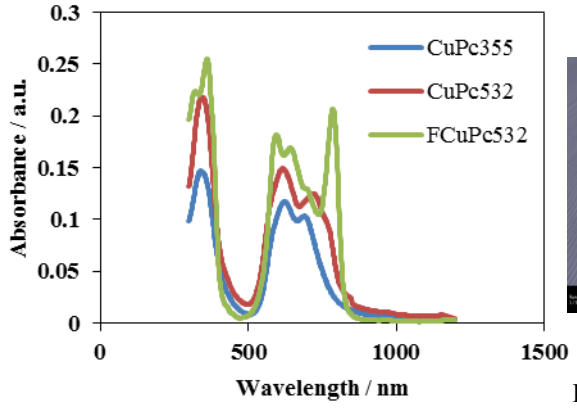


Fig.1 Absorbance spectra

(a) (b) (c)

Fig.2 Photoacoustic images: (a) CuPc 355, (b) CuPc 532 and (c) FCuPc532

(1) P. Beard, *Interface Focus* **1,** 602 (2011).
(2) V. Ntziachristos and D. Razansky, *Chem. Rev.* **110**, 2783 (2010)
(3) Y. Wang, X. Xie, X. Wang, G. Ku, K. L. Gill, L. V. Wang and *et al*, *Nano Lett.***4**, No.9, 1689 (2004).

PS43

半導体表面に形成した光励起分子層の揺動設計と光励起反応特性

○酒倉辰弥[1,2]，高辻義行[1,2]，村上直也[1]，春山哲也[1,2]（九工大[1]，JST ACT-C.[2]）

Design of swing Molecular layer and Photoreactivity on semiconductor

Tatsuya Sakakura,[1,2] Yoshiyuki Takatsuji,[1,2] Naoya Murakami,[1] and Tetsuya Haruyama[1,2]
(Kyushu Institute of Technology.[1], JST ACT-C.[2])

１．目的

蛍光色素分子は、光吸収により電子が高いエネルギー準位に励起される。このエネルギーは、電子が基底状態に戻るときに放出され、それは光、熱あるいは電子として検出できる。電子として検出した光電流は、近年、有機太陽電池として注目され研究が進んでいる。このとき光で励起された電子は半導体(導電体)を通して電流として取得できる。この効率は分子相/電極相の界面構造に大きく依存する。電子機能分子界面においては、分子レベルでの電子移動の高効率構造を得ることが必要である。熱検出過程では、脱励起する際に放出される熱を、雰囲気物質の熱膨張によって生じる圧力変化を音波とし検出することができる。音波は色素分子層と基板の界面構造状態に依存して変化するため、音波の変化を観察することは、光励起分子層を評価するのに優れた検出成分である。本研究では分子相の揺動性に着目している。光励起反応特性を色素分子から取得するには、色素分子と電極が十分に近接していることや、色素分子同士の配列制御などが必要である。しかし、固定化による拘束や、 固相との相互作用の強さなどによって、分子の機能が固相上では十分に発現できないという課題がある。本研究では、柔軟な直鎖構造、あるいは剛直な直鎖構造を中間に挟む片端に、光励起(蛍光)サイトを有し、反対末端に固相との結合サイト(EC tag 配列)を有する長鎖分子を設計・合成し検討した。

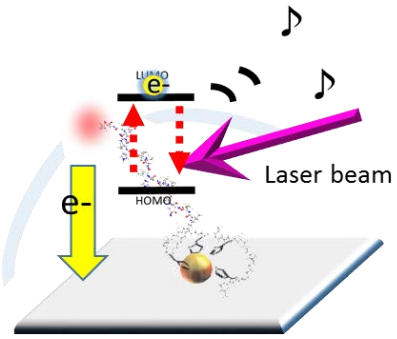


Fig.1　色素分子層の揺動設計と光励起反応特性

２．実験

固定化手法として、当室独自の分子固定化法である EC tag 法により行った[1)]。

色素分子を固定化した FTO と対極に Pt を用いた二電極系により、光励起電流を測定した。

色素分子を固定化した FTO から光音響信号を測定した。

３．結果および考察

揺動設計の違いから、低揺動分子に比べ、高揺動分子の方が同じ固定化量の範囲で電流値の増加を示した。高揺動分子、低揺動分子のどちらも色素分子から電極への電子授受が可能である距離であることが示唆された。分子の揺動性では電極基板上の固定化量も重要な要素の一つである。しかしながら、電流特性のみでは、光励起電流回路の律速段階が生じてしまうために揺動性を示すことが難しい。このことから、分子の揺動に必要な最適なスペースを導きだすためには固定化された分子の定量が必須になってくる。本研究で用いる EC tag 法は金属と揺動分子の配位から、還元金属の定量による側面と、色素分子の定量による側面の両面から定量を示すことが出来る。固定化分子の定量を示すことにより、固定化分子量と光励起電流の関係を明らかにした。還元金属の定量については、電気化学測定において還元反応による還元電流から反応量を推定した。色素分子の光励起反応により生じた音波による固定化分子の定量では、基板に固定化する仕込み濃度を検量線とした。仕込み濃度を導電性である FTO と非導電性スライドガラスを基板として測定した結果、仕込み濃度に対して比例する音波信号を検出することができた。また、複数の分子固定化基板で同様に測定を行った場合にも、同じ結果を得ることができ、高い再現性を有することを確認した。これらの検量線を用いることで固定化量を推定した。音波による定量では、低濃度領域と高濃度領域において異なる揺動分子層を考察する必要がある。低濃度領域では、吸着量と固定化量の差がみられず、色素分子がすべて基板上に存在することを示した。しかし、吸着による光励起電流と固定化した分子の光励起電流で違いが生じるため、分子の配向性の違いを示唆できた。高濃度領域では、吸着の存在を前提に光励起電流特性を導く必要がある。光励起電流量が最大になる濃度と光音響信号による関係から、色素分子層の揺動特性を明らかにした。

(1) R. Wakabayashi and T. Haruyama, *Electrochemistry*, **80(5)**, 302-304 (2012)

PS44

イオン液体塩橋を用いた模擬海水中の単独水素イオン活量の測定

○橋本　凌[1]，中村稜雅[1]，山本雅博[2,3]，垣内　隆[2,3,4]，村上　良[2,3]
（甲南大院自然[1]，甲南大理工[2]，JST-CREST[3]，pH 計測科学ラボラトリー[4]）

Measurement of single ion activity of hydronium ion in simulated seawater using the ionic liquid salt bridge

Ryo Hashimoto,[1] Ryoga Nakamura,[1] Masahiro Yamamoto,[2,3] Takashi Kakiuchi,[2,3,4] Ryo Murakami[2,3]
(Konan Grad. Sch. of Nat.,[1] Konan Univ.,[2] JST-CREST,[3] pH Science and Technology Laboratory[4])

１．目的

海水などの高イオン強度環境下における pH の定義は国際的に合意されておらず 4 種類の定義が並存している。このため互いの研究によって得られた pH 値を比較することが難しい。本研究はイオン液体塩橋(ILSB)を用いて海水の pH を活量ベース($pH = -\log a_{H^+}$)で測定可能であるかを確かめることを目的とし,第一にイオン強度を一定とした HCl-NaCl 混合電解質水溶液中のa_{H^+}の測定を行った。次に模擬海水の組成に近いイオン強度を一定とした HCl-NaCl-KCl-$CaCl_2$-$MgCl_2$ 混合電解質水溶液中のa_{H^+}の測定を行った。

２．実験

電気化学セル Ag|AgCl|1 mmol kg^{-1}HCl|ILSB|Sample(H_2)|Pt を用いて 25℃におけるイオン強度 0.4276 mol kg^{-1}の HCl-NaCl 混合電解質溶液及びイオン強度 0.6347 mol kg^{-1}の HCl-NaCl-KCl-$CaCl_2$-$MgCl_2$ 混合電解質水溶液における端子間電位差 E を測定した。ILSB として tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis (penta fluoroethanesulfonyl)amide [TBMOEP][C_2C_2N]を用いた [1]。電位が安定した後,1 時間の平均値を測定値とした。ILSB が液間電位差を消去していれば電気化学セルの E は $E = E^0 + (RT/F)\ln(a_{H^+})$ で表される。ここで,E^0 の値は $E^0 = E^0_{Ag/AgCl} - \frac{RT}{F}\ln(0.001 \times 0.9635) = -0.4009$ V である。この式を変形すると $E - \frac{RT}{F}\ln(m_{H^+}) = \frac{RT}{F}\ln(\gamma_{H^+}) + E^0$ となり,$E - \frac{RT}{F}\ln(m_{H^+})$の変化は$\ln(\gamma_{H^+})$の変化と等しくなる。

Table 1 HCl-NaCl-KCl-$CaCl_2$-$MgCl_2$ 混合電解質水溶液の組成

化学種	濃度 / mol kg^{-1}
HCl	x
NaCl	$0.42762 - x$
KCl	0.01058
$MgCl_2$	0.05474
$CaCl_2$	0.01075

３．結果および考察

Fig.1 に水溶液中のCl^-濃度に対するH^+濃度の比に対する $E - \frac{RT}{F}\ln m_{HCl}$のプロットを示す。イオン強度一定の HCl-NaCl 混合電解質の結果のプロットのm_{HCl}を 0 へと外挿した値は-0.4038 V となり E^0 との差は 0.0029 V となる。この差は 0.4276 mol kg^{-1}NaCl 水溶液がもたらす媒質効果である。活量係数にすると$\gamma_{H^+} = 0.90$に相当する。また,このプロットの値が組成により変動することはイオン強度一定の HCl-NaCl 混合電解質溶液においてもH^+の活量係数は厳密には一定ではなく HCl 濃度モル分率に依存することを示す。以上のことは,Fraenkel の Debye-Hückel Smaller ion Shell モデル [2],及びその混合電解質溶液への拡張モデル [3] により説明することができる。次にイオン強度一定の HCl-NaCl-KCl-$CaCl_2$-$MgCl_2$ 混合電解質の外挿値を活量係数にすると約 0.95 となった。HCl-NaCl イオン強度一定の混合電解質系に比べ,活量係数の値が大きくなったのはイオン強度が大きくなったためであると考えられる。Khoo らが得た同程度のイオン強度の模擬海水系における HCl の$\gamma_{\pm}$は 0.73 であり [4],境田が得た同程度のイオン強度の HCl 水溶液中のγ_{Cl^-}が 0.56 である [5] ことから本研究で得た値は妥当であると考えられる。また,HCl 濃度変化による活量係数の変化が HCl-NaCl 混合電解質系に比べ,小さくなった。Na_2SO_4 を含む模擬海水系については当日,発表する予定である。

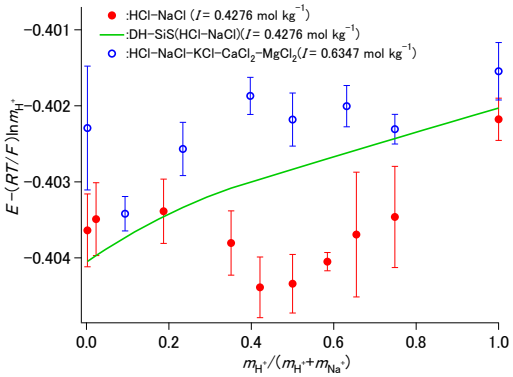


Fig.1 $m_{H^+}/(m_{H^+} + m_{Na^+})$ に対する$E - \frac{RT}{F}\ln m_{H^+}$

参考文献 (1)H. Sakaida, Y. Kitazumi, T. Kakiuchi, *Talanta*, **83**, (2010) 663-666, (2) D.Fraenkel, *Mole. Phys.*, **108** (2010) 1435-1466, (3) D.Fraenkel, *J. Phys. Chem.*, **140** (2014) 054513, (4) K. H. Khoo, R. W. Ramette, C. H. Culberson, R. G. Bates *Anal.Chem.* **49** (1977) 29-34, (5)H. Sakaida, T. Kakiuchi, *J. Phys.Chem. B*, **115** (2011) 13222-13226

PS45

EC tag (Ag)を担持したカーボン電極による CO_2 電解還元特性

○森本将行[1,2]，堀口貴史[1,2]，高辻義行[1,2]，春山哲也[1,2]（九工大[1]，JST ACT-C[2]）

Carbon Dioxide Electrolysis Property with EC tag (Ag) Supported Carbon Electrode

Masayuki Morimoto,[1,2] Takashi Horiguchi,[1,2] Yoshiyuki Takatsuji,[1,2] and Tetsuya Haruyama[1,2]
(Kyushu Institute of Technology,[1] JST ACT-C.[2])

１．目的

実用的な触媒は，固相化（ヘテロ反応化）や，金属を担持することによって，固液または固気界面のエネルギー状態の制御を行う必要がある．そのような界面設計は，ターゲットとなる基質への迅速な電子授受を行える電子状態であることが重要であり，触媒活性の高さに影響してくる．二酸化炭素の電解還元は，様々な金属で各電位における還元効率や生成物およびその生成メカニズムなどが検討されている．この場合の触媒は，金属バルク結晶を用いるのではなく，ナノ粒子化や結晶面制御などにより形成した反応点に，反応種が適切に接触し，電子授受が起きる還元効率の向上が企図されている．いずれにしても，精密に制御することは難しく，さらに担持する基板の制約を受ける場合が多い．当研究室では，金属イオンと非環状ペプチドを錯形成させ電気化学的に還元することで，金属-EC tag 複合体が電極表面に非局在化した特異な電極表面を構築する EC tag 法を創案した[1, 2]．この EC tag 法により，バルク金属とは異なるエネルギー状態を有した金属を担持でき，その担持量の制御もできると考えている． EC tag 法の優れたところは，非環状ペプチドと金属イオンとを錯形成させることで，どのような金属でも特異的な状態で導電性基板上に担持できる点である．中心金属にはこれまでニッケル，コバルト，銅などが検討されており，特に EC tag(Cu)は二酸化炭素の電解還元において，銅を触媒としたときには得られない生成物が確認されている．この EC tag 法を貴金属である銀に応用することができれば，従来の触媒性能の飛躍的な向上，さらに二酸化炭素をはじめとする環境負荷の高い化合物の還元触媒として応用できると期待される．今回，EC tag 法によりグラッシーカーボン電極に銀を担持し，X 線光電子分光法により担持された銀の電子物性を解析し，電気化学測定により二酸化炭素の還元特性について分析した．

２．実験

EC tag (Ag)/GC 電極による CO_2 還元特性の評価

非環状配位子として$(His)_6$-PEG を合成し，Ag_2SO_4 溶液と混合し錯形成させた後，グラッシーカーボン(GC)電極を作用極として定電位電解を行い EC tag (Ag)/GC 電極を作製した．0.1 M $KHCO_3$ 溶液中に CO_2 または Ar を溶存させ，EC tag (Ag)/GC 電極で電位走査を行った．すべての電気化学測定で対極に Pt 電極，参照極に Ag/AgCl 電極を用いた．

EC tag (Ag)の電子状態分析

EC tag (Ag^+)溶液を電解担持し，X 線光電子分光(XPS)による分析で，Ag の 3d 軌道と N 1s の電子状態を解析した．

３．結果および考察

XPS 測定では, Ag 3d と N 1s の測定を行った. Ag めっき表面では 368 eV に Ag 3d の鋭いピークが現れた．一方，EC tag (Ag)では，Ag めっきよりも幅の広いピークが出現し，ピーク分離の結果 368 eV と 368.8 eV の 2 つの電子状態に分離することができた．N 1s の XPS スペクトルについては，EC tag(Ag)で配位子由来のスペクトルが得られたが，Ag めっきでは得られなかった．EC tag (Ag)の存在状態までは考察できないが，Ag めっきとは異なる表面状態であることは Ag と N の電子状態からも明らかである．CO_2 の電解還元については，Ag めっき電極よりも EC tag (Ag)/GC 電極で電流密度が増大した．また，EC tag (Ag)の担持時間を長くした場合においても，電流密度の増加がみられた．これは，GC 表面の EC tag (Ag)と CO_2 およびその反応中間体との相互作用が，Ag めっき相における場合よりも強くなっていることが示唆される．以上のことから，金属-EC tag 複合体として非局在的に，さらにそのサイズがある程度制御された状態で存在することで，バルク結晶とは異なるエネルギー状態になっていると考察している．

1) T. Haruyama, *Electrochemistry*, **78**(11), 888-895(2010).
2) H. Sakamoto and T. Haruyama, *Colloids and Surfaces B*, **79**, 83-87(2010).

PS46

乳酸アニオンを有する四級ホスホニウム型イオン液体の合成と物性

○山崎脩平[1]，綱島克彦[1]，岩崎和紀[2]，津田哲哉[2]，桑畑 進[2]，松宮正彦[3]
（和歌山工業高等専門学校[1]，大阪大学[2]，横浜国立大学[3]）

Synthesis and Physical Properties of Quaternary Phosphonium Ionic Liquids Based on Lactate Anion

Shuhei Yamasaki[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Kazuki Iwasaki,[2] Tetsuya Tsuda,[2] Susumu Kuwabata,[2] and Masahiko Matsumiya[3]
(National Institute of Technology Wakayama College,[1] Osaka University,[2] Yokohama National University[3])

１．目的

イオン液体は常温で液体の有機塩であり，通常の分子性液体とは異なる物理化学特性を示すことから，電気化学系に用いる新規電解質として期待されている．また、イオン構造設計の柔軟性や豊富なイオン種を選択できることは、イオン液体の大きな有利性でもある．我々はこれまでに，非対称四級ホスホニウムカチオン類と種々のアニオンとを組み合わせてイオン液体類をデザインして合成し，それらの物理化学特性および電気化学特性を調査してきた.[1] 一方，電子顕微鏡観察へのイオン液体の応用が活発になっており,[2] その用途では乳酸（Lac）をアニオンとするイオン液体が一つの有望な候補と目されている.そこで本発表では，Lac アニオンと種々の四級ホスホニウムカチオンとを組み合わせたイオン液体（Fig. 1）の合成を試み，その物理化学特性を解析した結果を報告する．

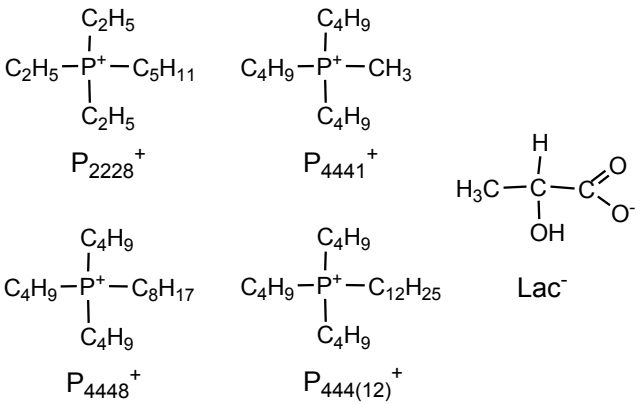


Fig. 1 Ionic components of ionic liquids in this work.

２．実験

Lac アニオン型ホスホニウムイオン液体は，水溶液中で前駆体ハライド塩と乳酸銀からイオン交換反応させ，これをジクロロメタンで抽出しシリカゲルカラムに通して精製して合成した．得られたイオン液体を十分に脱水してから，粘度，導電率（交流二極式），密度，融点（DSC），熱分解温度（TGA）を測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に示されているホスホニウムカチオンの中では，P_{2228}^+とP_{4448}^+の場合に，より低融点を示すイオン液体が得られた．Fig. 2 に，得られた Lac アニオン型ホスホニウムイオン液体のうちP_{4448}-Lac を採り上げ，粘度の温度依存性を他種のイオン液体と比較した結果を示す．Lac アニオン型ホスホニウムイオン液体は，下に凸のアレニウス型の典型的なイオン伝導挙動を示し，Vogel-Tammann-Fulcher（VTF）式に良く相関した．また P_{4448}-Lac は，トリフルオロ酢酸型ホスホニウムイオン液体（P_{4448}-TFA）およびイミダゾリウム型イオン液体（EMIm-Lac）よりも高い粘度を示した．P_{4448}-Lac はバルキーなカチオンを有することと，Lac アニオンの水酸基に起因する相互作用によるものと考えられる．当該イオン液体の熱分解挙動に関しても議論する予定である．

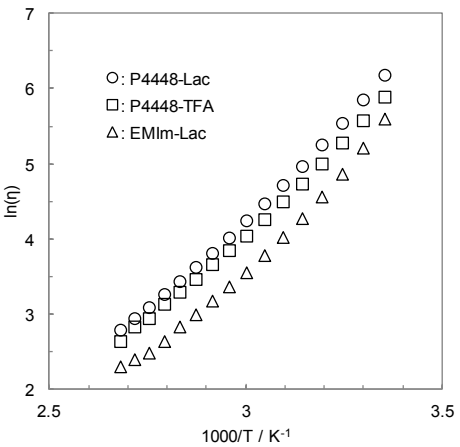


Fig. 2 Arrhenius plots of viscosity for various ionic liquids.

(1) K. Tsunashima, et al, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2353 (2007); *Electrochemistry*, **75**, 734 (2007).
(2) T. Tsuda, et al, *ChemBioChem*, **12**, 2547 (2011).

PS47

シリコン負極を利用した大容量ハイブリッドキャパシタの構成とその充放電特性

○塚田千晶[1]、上野君慧[1]、高橋耕路郎[2]、齋藤守弘[1,2]、関 志朗[3]
（東京農工大工[1]，東京農工大院工[2]，電中研[3]）

Fabrication of High Energy Density Hybrid Capacitors Using Si Anodes and their Charge-discharge Properties

Chiaki Tsukada,[1] Kimie Ueno,[1] Kojiro Takahashi,[2] Morihiro Saito,[1,2] Shiro Seki[3]
([1,2]Tokyo Univ. of Agriculture and Technology, [3]CRIEPI)

１．目的

近年、電気二重層キャパシタ(EDLC)の高エネルギー密度化の方法として負極に黒鉛を用いた Li イオンキャパシタ(LIC)が開発・実用化された。LIC は負極に Li プレドープした黒鉛を用いることから、EDLC のセル電圧を引き上げ 3 倍以上のエネルギー密度を達成している。当研究室では、LIC の更なる高エネルギー密度化に向けて、黒鉛の 10 倍以上の理論容量(約 4200 mAh g^{-1})を有する Si を負極に採用し、大容量ハイブリッドキャパシタ Si-CAP の構築を検討してきた [1]。その結果、特に Si-CAP では Si 負極への Li プレドープ条件や添加剤の適用により良好な SEI 皮膜を形成し、サイクル寿命やレート特性が大幅に改善することを見出している。本研究では、Li プレドープの改善法として予め Si 電極を使用する電解液で充分に含浸し、これにより全ての Si 粒子表面に均一な SEI 皮膜形成と Li プレドープを行うことで、Si-CAP の更なる性能向上を試みた。また、平行して Si 粉末のコスト面を考慮し、安価なマイクロ粒子の Si 粉末による Si-CAP の作製を検討した。

２．実験

Si 粉末として、Fig. 1 に示す平均粒径 50 nm のナノ粒子(Alfa Aesar®製)及び平均粒径 50 μm マイクロ粒子(Aldrich 製)を用い、これらに導電助剤のケッチェンブラック(KB)とバインダーのカルボキシメチルセルロース(NaCMC)を 83.3:5.6:11.1 の重量比で混合してスラリー調製し、これを銅箔に塗布・乾燥後、ϕ=16 mm に打ち抜いて Si 電極とした。Li プレドープは、Si 電極にそのままもしくは 1 M $LiBF_4$/PC 電解液を真空含浸(VPI)後、Li 箔と貼り合わせ同様の電解液に 1 h 浸漬することで行った。また、必要に応じて電解液にビニレンカーボネート(VC)を 10 wt%添加した。これらの Si 電極を負極とし、正極に活性炭(AC)、電解液に 1 M $LiBF_4$/PC を用いてコイン型セルを作製し、電圧範囲 2.0-4.2 V、電流密度 0.1 $mAcm^{-2}$ で定電流充放電試験により Si-CAP セルの性能を評価した。

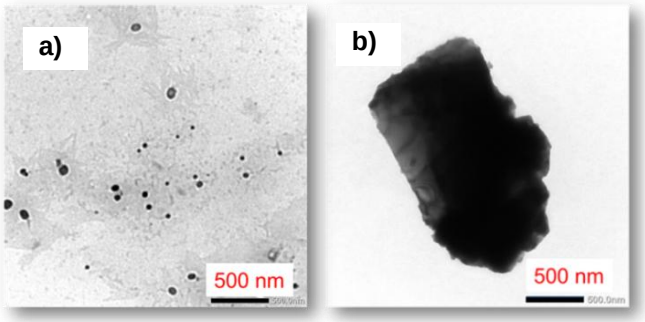


Fig. 1. TEM images of two Si powders with different particle sizes. a) 50 nm and b) 50 μm.

３．結果および考察

Fig. 2 に、作製した Si-CAP セルの放電エネルギー密度のサイクル特性を示す。図より、いずれの Si-CAP セルにおいても両極が AC 電極の EDLC セルよりも大幅にエネルギー密度が向上していることがわかる。また、50 nm のナノ粒子 Si 粉末を用いた Si-CAP では VC 添加により更に容量が向上し、50 サイクル後でも 600 mWh g^{-1}(Si)以上の放電容量を維持している。すなわち、添加剤による SEI 皮膜制御の重要性が示唆された。そこで、更なる Li プレドープ法の工夫として予め Si 粒子表面に充分に電解液を真空含浸してから Li プレドープを行うと、ミクロンサイズの大粒子 Si 粉末を用いた Si-CAP でも更に高いエネルギー密度を示すことが明らかになった。特に、Li プレドープ電解液に 10 wt% VC 添加した場合、初回容量で 2000 mWh g^{-1}(Si)以上のエネルギー密度を示し、50 サイクル後においても約 1900 mWh g^{-1} の容量を維持できることが見出された。以上より、Si-CAP における Li プレドープ法の重要性と、これによる更なる性能向上とコスト低減が可能であることが示唆された。

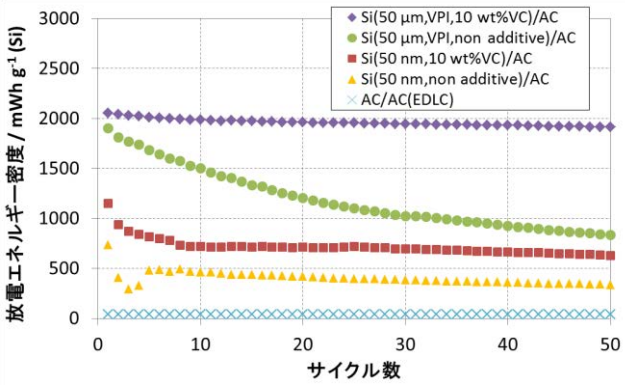


Fig. 2. Relationship between discharge energy densities *vs.* cycle numbers for the Si-CAPs using two Si powders with different particle sizes without and with 10 wt% VC additives for the Li pre-doping at 30°C.

謝辞：本研究は、JST「テニュアトラック普及・定着事業」における研究の一環として支援を受け実施された。

1) 高橋耕路郎，上野君慧，齋藤守弘，関志朗，第 55 回電池討論会要旨集，1C08 (2014).

PS48

めっき法を活用したカーボンナノチューブ強化型スズ系リチウムイオン電池負極の構築

○松永　浩希，新井　進（信州大工）

Construction of Sn anode for lithium ion batteries reinforced by carbon nanotubes utilizing plating

Kouki Matsunaga, Susumu Arai (Shinshu Univ.)

１．目的

リチウムイオン電池負極材料として高容量であるスズを用いた研究が進められている。スズは充放電の際に大きな体積膨張・収縮によって電極から滑落し，サイクル特性の劣化を生じる。この改善策の一つとして熱処理によりスズ層と下地銅層との密着性を向上させることで，サイクル特性が向上することが報告されている[1)]。スズ層と下地銅層の密着性を向上させるためには、界面で繊維状物質等により両者を繋ぎ止めることも有効と考えられる。当研究室では、機械的特性・電気伝導性等に優れ、比重が軽いカーボンナノチューブ(CNT)を用いて Cu/CNT 複合めっき膜を作製し、その上にスズめっき膜を形成した負極構造が良好な充放電サイクル特性を示すことを明らかにした[2)]。本研究では Cu/CNT 複合めっき条件とスズめっき条件を検討し、構築した負極構造と充放電特性との相関性について検討を行った。

２．実験

Cu/CNT 複合めっき膜は電気めっき法により作製した。スズめっき膜は無電解めっき法により作製した。Cu/CNT 複合めっき膜表面には CNT が突出しており、それを埋めるようにスズめっき膜を形成した。構築した負極構造の相構造及び表面・断面形態は XRD 及び FE-SEM により評価した。充放電試験には 1 M $LiPF_6$ (EC:DEC=1:1.vol%)を電解液としたハーフセルを用いた。電位範囲 0.02 - 1.5 V (vs. Li^+/Li)とした。

３．結果および考察

めっき条件を変えることで、スズ層は連続した形態をとらない網目状形態と膜状形態となった。Fig.1 にそれぞれ網目状形態と膜状形態のときの放電容量とサイクル数の関係を示す。またそれぞれ CNT を加えないもの(●)と加えたもの(○)を示す。網目状形態のときは CNT なしでも比較的良好なサイクル特性を示した(Fig.1a)。これはスズ層自身が隙間構造を持ち、充放電試験の際に体積変化による劣化を抑制したためと考えられる。また CNT が存在しても下地銅層とスズ層を CNT が繋ぎ止めている様子があまり確認できなかったため、サイクル特性の向上に CNT が寄与しなかったと考えられる。一方、膜状形態のときは CNT の存在によりスズめっき膜のみのときよりも明らかにサイクル特性の向上がみられた(Fig.1b)。これは CNT が必ず下地銅層とスズ層を繋ぎ止めている構造となるためと考えられる。

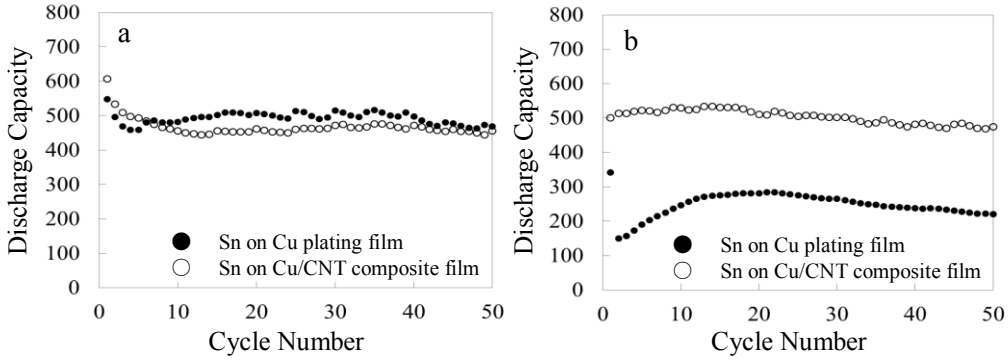


Fig.1 Discharge capacities of Sn on Cu plating film and Sn on Cu/CNT composite film.
(a)net-like structure, (b)membrane-like structure

引用文献

1) Noriyuki Tamura，Ryuji Ohshita，Masahisa Fujimoto，Shin Fujitani，Maruo Kamino，Ikuo Yonezu，Journal of Power Sources，107，48-55 (2002).
2) 福岡良介，新井　進；第44回中部化学関係学会協会支部連合秋季大会 講演予稿集，133 (2013).

PS49

[TBMOEP$^+$][$C_2C_2N^-$]からなるイオン液体｜希硫酸水溶液界面の電位差の安定性

○中村稜雅[1]，橋本　凌[1]，山本雅博[2,3]，垣内　隆[2,3,4]，村上　良[2,3]
（甲南大院自然[1]，甲南大理工[2]，JST-CREST[3]，pH 計測科学ラボ[4]）

Stability of the potential difference of dilute sulfuric acid aqueous solution | ionic liquid consisting of [TBMOEP][C_2C_2N]

Ryoga Nakamura,[1,3] Ryo Hashimoto,[1,3] Masahiro Yamamoto,[2,3] Takashi Kakiuchi,[2,3,4] and Ryo Murakami,[2,3]
(Konan Grad. Sch. of Nat,[1] Konan Univ.,[2] JST-CREST,[3] pH Science and Technology Laboratory.[4])

１．目的

硫酸は水溶液中で解離する 1-2 電解質と考えられており，H_2SO_4 の第 1 段目の解離は，濃厚溶液でない限り完全解離とされており強酸である。HSO_4^-の解離は，その解離定数が 0.01[1] と報告されているように弱酸として振る舞うことが知られている。これらの結果は，硫酸の平均活量から求められたものであり，単独イオン活量から求めた報告例はない。芝田は，[TBMOEP][C_2C_2N]をゲル化し[2]，20−200 μM H_2SO_4 の pH 測定を行い，Debye-Hückel の極限則から見積もられる pH との差が 0.01 以内であると報告している[3]。我々は，[TBMOEP][C_2C_2N]を塩橋として用いて，より広い硫酸濃度範囲で水素イオンの単独イオン活量の測定を試みてきた。その際に見られた電池の端子間電位差の変動について，詳しく検討を行った。

２．実験

以下のセルを用いて左の Ag に対する右の Pt の端子間電位差測定を行った。

Ag | AgCl | 10 mmol kg^{-1}NaCl (W_{ref}) | [TBMOEP][C_2C_2N] (ILSB) | x mmol kg^{-1}H_2SO_4(W_1)| H_2| Pt　(i)

Ag | AgCl | 10 mmol kg^{-1}NaCl (W_{ref}) | gelled-[TBMOEP][C_2C_2N] (ILSB) | x mmol kg^{-1}H_2SO_4(W_1)| H_2| Pt　(ii)

ここで[TBMOEP][C_2C_2N]は、Tributyl(2-methoxyethyl)phosphoniumbis(pentafluoroethanesulfonyl)amideである。セル(ii)では，PVDF-HFP(Polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)を用いて[TBMOEP][C_2C_2N]をゲル化したものを使用した。W_{ref}は測定によらず一定で，硫酸濃度xを変えた。測定は25±0.02℃の条件下で行った。

３．結果および考察

x=10 の時で，[TBMOEP][C_2C_2N]を予め飽和させた試料溶液について 3 回測定した結果（上側 3 本のトレース）と，予め飽和させていない試料溶液の結果（下側 3 本のトレース）を Fig. 1, 2 に示す。[TBMOEP][C_2C_2N]を飽和させた希硫酸水溶液の端子間電位差 E は，[TBMOEP][C_2C_2N]を飽和させていないものに比べ約 2 mV 正の値を示し，時間的な変動が小さく安定した測定値が得られた。x=0.1~100 の濃度範囲では，同様の傾向，すなわち 0.5~4 mV の差が得られ，x=5 の時に最大で 4 mV の差が得られた。これらの結果は，従来の，ILSB からの IL の溶出に伴う液間電位差の値を Henderson モデルで見積もったが，このモデルでは説明できない。

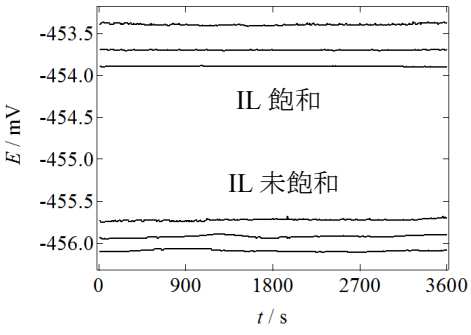


Fig. 1. セル(i)の端子間電位差

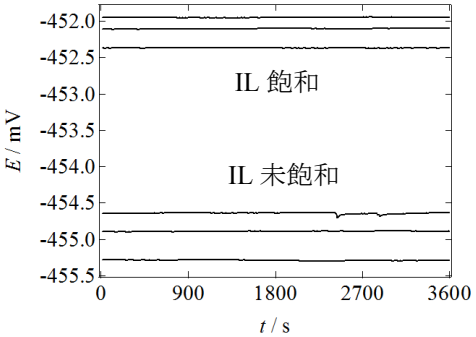


Fig. 2. セル(ii)の端子間電位差

参考文献　(1) B. R. Staples, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10**, 779–798 (1981)　(2) H. Sakaida, Y. Kitazumi, T. Kakiuchi, *Talanta*, **83**, 663-666 (2010)　(3) Shibata, M.; Sakaida, H.; Kakiuchi, T.; *Anal. Chem*. 2011, **83**, 164-168.

PS50

導電性ナノシート MXene Ti_3C_2 の電極反応メカニズムの解析

○飯沼広基[1]，梶山智司[1]，大久保將史[1,2]，山田淳夫[1,2]（東大院工[1]，京大触媒電池[2]）

Analysis of Electrochemical Reactions of Ti_3C_2 MXene Layered Compound

Hiroki Iinuma,[1] Satoshi Kajiyama,[1] Masashi Okubo,[1,2] and Atsuo Yamada[1,2] (The Univ. of Tokyo,[1] Kyoto Univ.[2])

１．目的

持続可能型社会の実現に向け、エネルギー貯蔵技術としての二次電池の需要は高い。例えば、車載用途やスマートグリッドへの応用に向けて盛んに二次電池の研究開発が行われているが、大型化、大容量化、充放電の高速化など実用化に向けた二次電池の性能への要求は多岐に渡る。このような高い水準の要求に応えるためには、現行の二次電池に使用されている材料群とは全く異なる、革新的電池材料の開拓によるブレークスルーが必要である。

本研究では、新規電極材料としてナノシート構造を持つ MXene（組成式: $M_{n+1}X_nT_x$, M=Ti, Cr, V, *etc*., X=C, N, n=1, 2, *etc*., T_x=表面官能基）に着目した。MXene は、MAX 相(組成式：$M_{n+1}AX_n$, A=Al, Si, S, *etc*.,)として知られる層状化合物から、化学的処理により A 層を脱離することで得られる。MXene は様々なイオンとの電極反応を示すことが報告されており、高容量・高サイクル特性を実現可能な電極材料として期待されている[1-3]。本発表では、コスト上の優位性を持つ Ti と C で構成される MXene 化合物 $Ti_3C_2T_x$ の合成を行い、その電極反応および電極反応機構を報告する。特に、リチウムイオンおよびナトリウムイオン有機電解液中における MXene 電極の反応性の違いを明らかにする。

２．実験

Ti_3AlC_2 は、Ti_2AlC と TiC を混合した前駆体を、高周波誘導加熱炉を用いて Ar 雰囲気下 1300℃で加熱することで得た。得られた Ti_3AlC_2 をフッ化水素酸で処理することで MXene $Ti_3C_2T_x$ を得た。得られた試料は粉末 X 線回折（XRD）で同定を行い、走査型電子顕微鏡と透過型電子顕微鏡（TEM）にて形態観察を行った。電気化学測定は 2032 型コインセルで行い、電解液は 1M $LiPF_6$/EC-DMC 及び 1M $NaPF_6$/EC-DEC を用いた。対極には金属リチウムまたは金属ナトリウムを使用し、作用極には活物質/導電助剤/結着材を重量比 80:10:10 で混合して銅箔及びアルミ箔に塗布後、12 時間 120ºC で真空乾燥したものを使用した。

３．結果および考察

Ti_3AlC_2 をフッ化水素酸で処理することで、Al 層が脱離したナノシート MXene $Ti_3C_2T_x$ が得られた。

合成した $Ti_3C_2T_x$ の Li^+及び Na^+有機電解液中でのサイクリックボルタメトリーの 2 サイクル目の結果を Fig.1 に示す。Li^+有機電解液中では 0.6 V vs. Li/Li^+付近にブロードな酸化還元電流を示すのに対し、Na^+有機電解液中では 0.1−2.3 V vs. Na/Na^+の広い電位範囲でキャパシタ的な挙動を主に示すことが分かった。当日は、定電流充放電試験の結果を報告すると共に、ex-situ XRD と TEM を用いて電極特性の違いがカチオン種により生じる原因について詳細に議論する。

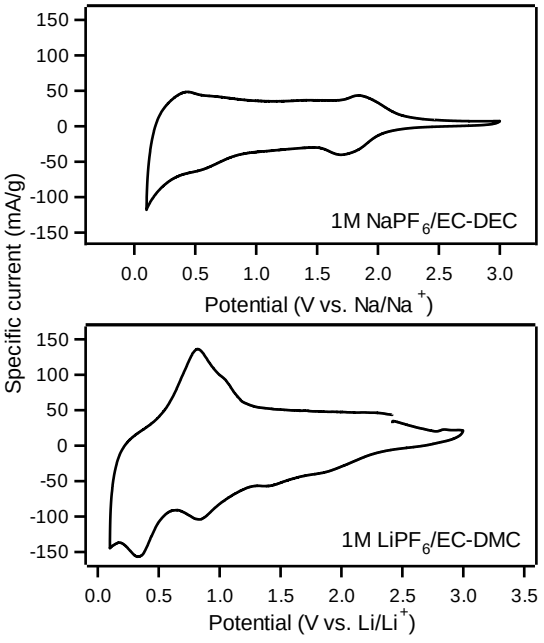


Fig. 1. Cyclic voltammetry for MXene $Ti_3C_2T_x$ with Li^+ and Na^+ nonaqueous electrolytes.

参考文献

[1] M. R. Lulaskaya, *et al*. & Y. Gogotsi, *Science, 341*, 1502-1505 (**2013**).

[2] Michael Ghidiu, *et al*. & Y. Gogotsi, *Nature*, *516*, 78-81(**2014**).

[3] X. Wang, *et al.* & A. Yamada, *Nat. Commun.* (2015) *in press*.

PS51

アモルファス酸化物を保護層としたP型有機薄膜光電極の開発

○大畑誠[1]，上村直[1]，村上直也[1]，横野照尚[1]（九工大院工[1]）

Development of photoelectrode using P-type organic semiconductor thin film with protective layer of amorphous oxide

Makoto Ohata[1], Sunao Kamimura[1], Naoya Murakami[1], Teruhisa Ohno[1] (Kyusyu Institute of Technology Univ.[1])

１．目的

太陽光エネルギーを利用して水分解により水素を発生させることは、半永久的に駆動するエネルギーサイクルとして有望である。光電極を用いることで水分解に必要とされる電圧より低電圧で反応が進行することは本多・藤嶋効果として周知されているが、エネルギー変換効率は未だ低く、実用化に至っていない。電極反応は励起電子とホールの分離が容易であり水分解の反応系として適している。本実験では可視光応答型のP型有機半導体であるPoly(3-hexylthiophene) (P3HT)を光学活性層に用いた光カソード電極の開発を行った。P3HTは、溶液プロセスで安価に製膜することが可能であり、LUMO順位が高いことから光学活性層に用いた。しかしながら、有機半導体は耐久性が低く疎水性であるため、これらのみで水系の光電極反応を行うには不向きである。そこで、この活性層の保護層及び電子移送層として機能し、水素生成可能な伝導体電位を有するアモルファス酸化物層(aMO_x, M:Ti,Nb,Ga)を溶液プロセスによって製膜することで光電極活性の向上を図った。

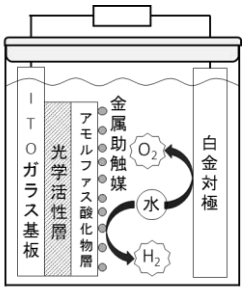


Fig. 1 デバイス構造

２．実験

光電極の作製　窒素雰囲気下において、クロロベンゼンに溶解させたP3HT溶液を洗浄済みITO基板上にスピンコートし、アニール処理を行うことによってP3HTを製膜した。次に、任意濃度の金属アルコキシドの無水エタノール溶液を、この上にスピンコートし、大気暴露による加水分解後、アニール処理を行うことによってaMO_x層を製膜した。最後に、スパッタリングにより助触媒金属を電極表面に担持した。

電気化学特性評価　電極特性評価は白金対極、銀/塩化銀参照電極を用いた三極式セル法によって行った。支持電解質は100 mMの硫酸ナトリウム水溶液を用い、予め30分間のアルゴンガスによるバブリングを行った後、Linear Sweep Voltammetry (LSV) 測定を掃引速度10 mVs^{-1}で0.5 Vから−0.8 V (vs. Ag/AgCl) の範囲で行った。光源は可視光LED (505 nm , 25 mW cm^{-2}) を用いた。

３．結果および考察

作製した電極のLSV測定結果をFig. 2に示す。aMO_x層を製膜していないbare電極は、光カソード電流を示したが最も低かった。これは反応界面が有機物であり水系電解質に対して反応性が乏しかったことが原因であると考えられる。aMO_x層を製膜した各種電極は、いずれもbare電極より高い光カソード電流を示し、この中でもTiO_x層を製膜した電極が最も高い光電流値であった。伝導体電位がGa_2O_3 > Nb_2O_5 > TiO_2の順に高いこと、いずれのaMO_x層でもP3HTからの電子移動が可能と想定されることから、これらの光カソード電流の違いはaMO_x層の電子移送層としての機能に起因していると考えられる。更にSEM画像で表面状態を確認したところ$aTIO_x$膜には無数のクラックが存在し、このクラックが活性界面上で反応点を増加させたことも光電流値の増加の一因であると考えられる。最も高い光電流を示したTiO_x層を製膜した電極を用いて気相生成物をガスクロマトグラフィーで評価したところ、68.3 nmolの水素の生成（ファラデー効率 61.5 %）を確認した。さらに光電流の増大を目指して、P3HT-PCBMナノコンポジット電極の開発も行った。その分析結果についてもポスターで発表する。

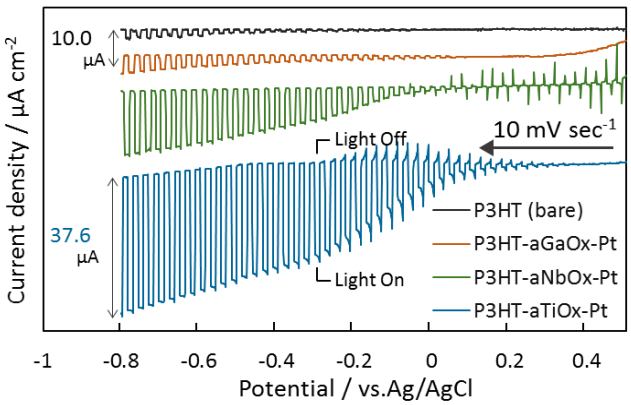


Fig. 2 LSV 測定結果

PS52

伸縮自在な酵素電極を用いた乳酸発電システムの開発

○加藤悠人，高井優樹，小川雄大，西澤松彦（東北大院・工）

Development of electric power generation system from lactate using stretchable biofuel cells

Yuto Kato, Yuki Takai, Yudai Ogawa, and Matsuhiko Nishizawa (Tohoku Univ.)

１．目的

近年，体に身につけられる携帯型デバイス“ウェアラブルデバイス”に注目が集まっており，その電源として，身の回りに存在する微小なエネルギーを利用する発電システム，とりわけ安全・安価・小型化可能という特徴を有する酵素電池に期待が寄せられている．我々はこれまでに，ウェアラブルデバイスへの応用を視野に入れ，皮膚の伸びに対応できる伸縮性・柔軟性を併せ持つ酵素電池を，ポリウレタンとナイロンで構成される生地を用いて実現してきた．さらに今回，この発電に使用する微小なエネルギーとして，人の汗に高濃度で含まれる乳酸に着目した．乳酸とは解糖系における生成物であり，これを基質とした酵素による発電も可能である[1]．よって本研究では，酵素電池の燃料として乳酸に着目し，伸縮性と柔軟性を有する発電システムを開発することを目的とした．

２．実験

Fig.1 に伸縮自在な酵素電極を用いた乳酸発電の概略図を示す．生地に Triton X-100 で分散させたカーボンナノチューブ (CNT) を修飾することにより生地に導電性を付加した．その後，メディエータとなるテトラチアフルバレン (TTF)，CNT と酵素のバインダーとなる 1-ピレン酪酸 N-ヒドロキシスクシンイミドエステル (PBSE)，乳酸を酸化する酵素であるラクテートオキシダーゼ (LOx) を修飾することによりアノードを作製した．作製した電極の性能評価には，サイクリックボルタンメトリ測定を用いた．また，本研究の特徴である伸縮性の実験には，電極の伸縮を繰り返し行い，伸縮前後での出力を計測することで評価した．

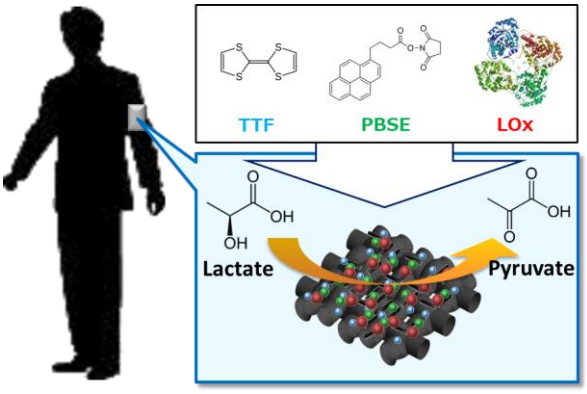


Fig.1. Schematic illustration of LOx-modified bioanode.

３．結果および考察

Fig.2 に酵素電極の乳酸の有無によるサイクリックボルタモグラムを示す．作製したアノードは 25 mM の乳酸存在下で，最大約 340 μA/cm^2 (at 0.6V vs Ag/AgCl) の電流密度を得ることができた．また，50 %の伸縮を 30 回行った際には，5 回以降の伸縮では出力が一定に維持されており (Fig.2, inset)，作製した電極は伸縮性を有していることがわかる．本発表ではさらに，作製したアノードと空気極のカソードを組み合わせた汗に含まれる乳酸からの発電も報告する予定である．

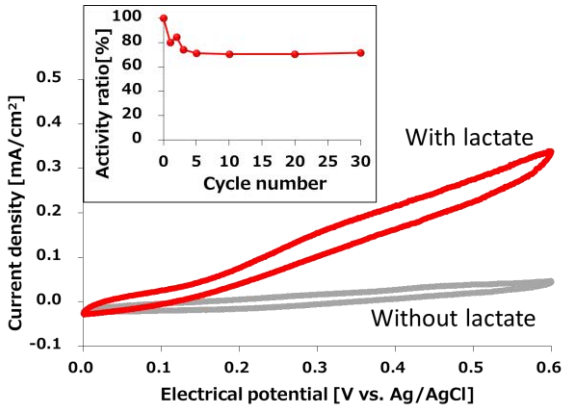


Fig.2. Cyclic voltammograms of lactate oxidation at LOx anode and the activity ratio of LOx anode repeating stretch-and-release (inset).

(1) Wenzhao Jia, Amay J. Bandodkar, Gabriela Valdes-Ramírez, Joshua R. Windmiller, Zhanjun Yang, Julian Ramírez, Garrett Chan, and Joseph Wang, *Anal. Chem.* **85**, 6553-6560 (2013).

PS53

ゾルゲル法により作製した Cu_2ZnSnS_4 薄膜電極による光化学的還元反応

○金谷 昌樹，上村 直，横野 照尚（九州工大院）

Photoelectrochemical reduction using Cu_2ZnSnS_4 photocathode prepared by sol-gel method

Masaki Kanaya, Sunao Kamimura, and Teruhisa Ohno (Kyushu Inst.)

１．目的

半導体を用いた人工光合成は、太陽光をエネルギー源として水分解や CO_2 還元を進行させる低環境負荷なエネルギー変換システムであり、環境問題や資源問題を解決する切り札として、学術界のみならず産業界等からも大きな関心が寄せられている。人工光合成はエネルギー蓄積型のアップヒル反応であるため、この反応を達成させるためには、半導体の伝導帯電位下端（E_{CBM}）が反応物の還元電位より卑な電位である必要がある。この条件を満足する半導体は主として p 型半導体であることから、光還元反応に適した p 型半導体の開発が求められる。そこで本研究では p 型特性を有する Cu_2ZnSnS_4 (CZTS)に注目し、最も簡便で低コストなゾルゲル法による CZTS 薄膜電極の作製に取り組んだ。加えて光電極のさらなる活性向上を目指して n 型半導体（Zn(S, O, OH)）を用いた表面修飾方法も検討し、光電気化学還元特性の評価を行った。

２．実験

光電極の作製　酢酸銅(Ⅱ)一水和物、酢酸亜鉛(Ⅱ)二水和物、塩化スズ(Ⅱ)二水和物、チオ尿素を溶液中の金属組成比が Cu / (Zn + Sn) = 0.89 及び Zn / Sn = 1.25 なるようにとり、2−メトキシエタノールに溶解させた。その後、安定化剤としてエタノールアミンを添加することでゾル溶液を得た。この溶液をスピンコート法により Mo 基板 (1.8×2.0 cm) 上に繰り返し製膜して前駆体薄膜を得た後、硫黄ガス雰囲気下、540℃で 1 時間加熱して硫化処理することで CZTS 薄膜を得た。次に硫酸亜鉛七水和物、チオ尿素、アンモニアを原料として CBD 法により Zn(S,O,OH) 膜を製膜した後、助触媒金属をスパッタにより薄膜表面に担持して電極を作製した。

光電気化学特性評価　光電気化学特性は、作用極に作製した CZTS 光電極、参照極に Ag/AgCl、対極に Pt を用いた三極式セルを用いて評価した。電解液には 0.1 M Na_2SO_4 水溶液を用いて、測定前に 30 分間 Ar ガスをバブリングした。光源には Xe ランプ (100 mW/cm^2, 420 < λ < 800 nm) を用いた。

３．結果および考察

作製した CZTS 薄膜の XRD 解析の結果より、得られた XRD パターンはデータベース上の CZTS (CSD 26-0575, kesterite) と良く一致しており、さらにラマン分光の結果より CZTS 由来の鋭いピークが観測されたため Kesterite 構造を有する CZTS 薄膜が作製できたと考えられる。Fig. 1 に Ar 雰囲気下における CZTS 電極の光電流特性を示す。これよりゾルゲル法で作製した CZTS 薄膜電極が光カソードとして機能することが確認できた。また性能向上を目指し、CZTS 薄膜上にバッファ層として Zn(S,O,OH)層の検討を行った結果、助触媒を担持した際の暗電流の減少と、低バイアス領域での光電流値の増加が確認された。これは Zn(S,O,OH)層がスパッタダメージから CZTS を保護したこと、CZTS 層と Zn(S,O,OH)層の pn 接合界面による電荷分離の促進が寄与していると考えられる。この他の表面修飾の検討結果についてはポスター発表時に述べる。

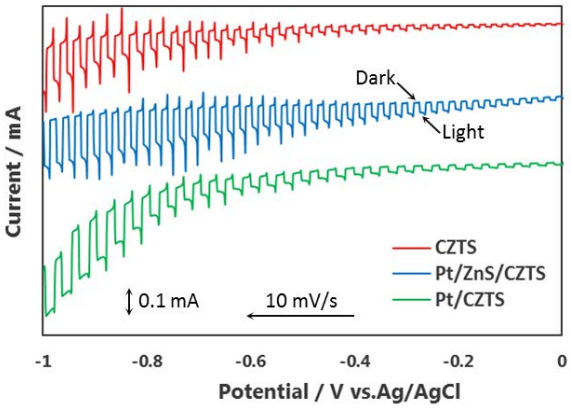


Fig. 1 Current-potential curves of the prepared electrode in 0.1 M Na_2SO_4 (pH = 7.0) under visible-light irradiation (100 mW/cm^2, 420< λ <800 nm). The potential was swept at 10 mV s^{-1} toward the negative potential.

PS54

PdNi コア/Pt シェル触媒の合成と電位サイクル試験による ORR 活性変化

○樋口 峻哉[1]，奥野 鉱介[1]，溝上 幸太[1]，白井 瑛[1]，中村 拳[1]，大門 英夫[1]，土井 貴之[1]，稲葉 稔[1]
（同志社大理工[1]）

Synthesis of PdNi core/Pt shell catalyst and change of ORR activity with accelerated durability test

Shunya Higuchi,[1] Kousuke Okuno,[1] Kouta Mizoue,[1] Akira Shirai,[1] Ken Nakamura,[1] Hideo Daimon,[1] Takayuki Doi, and Minoru Inaba[1] (Doshisha Univ.[1])

１．目的

固体高分子形燃料電池のカソード触媒として用いられる Pt は高価で希少な貴金属であり，Pt 利用率と酸素還元反応(ORR)活性を向上させることによって Pt 使用量を削減する必要がある．我々は高い Pt 利用率が得られるコアシェル触媒に着目し，カーボン担持 Pd コア/Pt シェル触媒(Pt/Pd/C)[1)]を作製し，その電気化学特性を調べてきた[2)]．これまで，電位サイクル耐久性試験(Accelerated Durability Test: ADT)により，Pt/Pd/C 触媒の ORR 活性が向上することを報告した[3)]．この ORR 活性向上は，ADT により酸化還元電位が低い Pd コアが選択的に酸化溶出し，Pt シェルの再配列によって適切な圧縮応力が Pt シェルに発生たためと考えられる．本研究では Pt/Pd/C 触媒の低コスト化を目指し，Pd に Ni を添加した PdNi コアを使用して Pt/PdNi/C 触媒を合成した．ADT による Pt/PdNi/C 触媒の ORR 活性の変化を調べ，Pt/Pd/C 触媒と比較して検討した．

２．実験

オレイルアミンに Pd と Ni の前駆体である $Pd(acac)_2$ と $Ni(acac)_2$ をモル比 1：1 で溶解させ，カーボン担体(Ketjen black EC 300J)を分散した．還元剤である t-butylamine borane を加え，N_2 中，135℃で 1 時間還元して PdNi/C コアを得た．得られた PdNi/C コアの原子組成は $Pd_{51}N_{i49}$ であり，金属担持率は 26 wt.%であった．次に PdNi/C コアを硫酸水溶液中に分散し，Pt 前駆体である K_2PtCl_4 を滴下して置換反応により Pt/PdNi/C コアシェル触媒を得た．Pt/PdNi/C 触媒のキャラクタリゼーションを TG-DTA，XRD，XRF，TEM および CV で行い，その ORR 活性を RDE 法で評価した．Pt/PdNi/C 触媒の ADT を 0.6 V(3 s)/1.0 V(3 s) *vs*. RHE の矩形波を用い，Ar 飽和した 80°C の 0.1M $HClO_4$ 中で 10,000 サイクル行った．

３．結果および考察

合成した Pt/PdNi/C 触媒の CV を Fig. 1 に示す．電位範囲 0.05 V-0.4 V *vs*. RHE で観測される水素脱離波から求めた Pt/PdNi/C 触媒の電気化学的表面積(ECSA)は 120 m^2/g_{-Pt} であり，Pt/Pd/C 触媒と同等の値であった．ADT 前後での Pt/PdNi/C 触媒の TEM 像を Fig. 2 に示す．ADT により，平均粒径が 4.4 nm から 5.4 nm に増加し，触媒粒子は丸みを帯びた形状に変化した． Pt/PdNi/C 触媒の ORR 質量活性は ADT によって向上したが，その値は現行の Pt/C 触媒を下回った(Pt/C: 255 A/g_{-Pt}, Pt/PdNi/C: 157 A/g_{-Pt})．

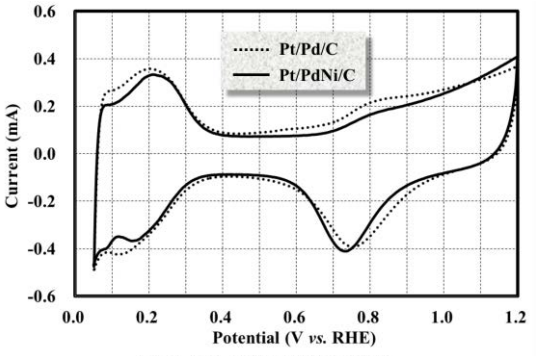
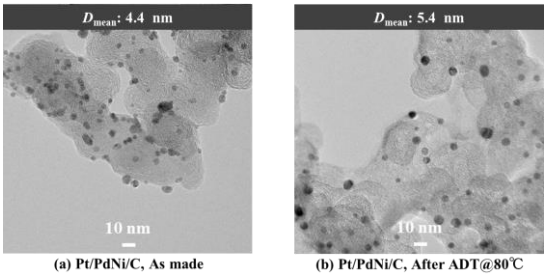


Fig. 1. CVs of Pt/PdNi/C catalysts.



(a) Pt/PdNi/C, As made (b) Pt/PdNi/C, After ADT@80℃

Fig. 2. TEM images of Pt/PdNi/C catalysts before and after ADT@80℃.

発表では，Pt/PdNi/C 触媒に対して高活性化プロトコル(Ar 飽和 0.1M $HClO_4$ 中，80°C で 0.4 V(300 s)-1.0 V(300 s)の矩形波を 20~100 サイクル)で処理した結果も報告する．この高活性化プロトコルでは Pt/PdNi/C 触媒の ECSA 減少を抑制し，コア成分である Pd と Ni を酸化溶出させ，ORR 活性の向上が期待される[4)]．

本研究は NEDO 委託研究として行われた．

参考文献

1) J. Zhang *et al*., *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10955 (2004).
2) M. Inaba and H. Daimon, *ECS Trans*., **50** (2), 65 (2012).
3) 大川他, 第53回電池討論会,2F18, 福岡,2012年11月.
4) 白井他, 第55回電池討論会,2H19, 京都,2014年11月.

PS55

不規則-規則 PtCo/C 触媒の耐久性と ORR 活性

○松井祐貴[1]，溝上幸太[1]，奥野紘介[1]，中村拳[1]，白井瑛[1]，大門英夫[1]，土井貴之[1]，稲葉稔[1]，
（同志社大理工[1]）

Durability and ORR activity of ordered and disordered PtCo/C catalyst

Yuki Matsui,[1] Kota Mizoue,[1] Kosuke Okuno,[1] Ken Nakamura,[1] Akira Shirai,[1] Hideo Daimon,[1] Takayuki Doi,[1] and Minoru Inaba[1] (Doshisha Univ.[1])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒には高価な Pt が使用されているため，Pt 使用量を削減して PEFC の低コスト化を進める必要がある．Pt 使用量の削減には Pt 触媒の酸素還元反応(ORR)活性を向上させることが必要であり，Pt と 3d 遷移金属 M(M: Co, Ni 等)からなる PtM 合金触媒が期待されている[1]．しかし，PtM 合金触媒では 3d 遷移金属 M の酸化還元電位が低く，PEFC の作動条件で容易に酸化溶出し ORR 活性が低下するため，耐久性に課題がある．この課題に対し，PtM 合金を規則化させることにより ORR 活性の低下が抑制されることが報告されている[2]．本研究では不規則相と $L1_0$ 規則相の PtCo/C 触媒を合成してその耐久性と ORR 活性を評価し，規則化による影響を検討した．

２．実験

オレイルアミン(OAm)に $Pt(acac)_2$ と $Co(acac)_2$ を溶解し，N_2 雰囲気下，300°C で 1 時間撹拌して PtCo ナノ粒子を得た[3]．洗浄後，PtCo ナノ粒子をカーボン担体(Ketjen Black EC 300J)に担持して PtCo/C 触媒を得た．得られた触媒を 15% H_2/Ar 雰囲気で熱処理し，OAm の除去と規則化を行った．PtCo/C 触媒のキャラクタリゼーションを TG-DTA, XRF, XRD, TEM および CV で行い，触媒の ORR 活性を RDE 法で評価した．触媒の耐久性試験(Accelerated Durability Test: ADT)を矩形波電位サイクル(0.6 V (3 s)/1.0 V (3 s) *vs.* RHE, Ar 飽和 0.1 M $HClO_4$@80°C, 10,000 サイクル)を用いて行い，ADT 前後の ORR 活性を評価した．

３．結果および考察

Pt:Co=50:50(at.%)で合成した触媒の組成を XRF で分析した結果，$Pt_{46}Co_{54}$(at.%)であった．図 1 に，合成した PtCo/C 触媒の XRD パターンを示す．400°C で熱処理した PtCo/C 触媒は不規則相，700°C と 900°C で熱処理した PtCo/C 触媒では超格子ピークが観測され(▼印)，$L1_0$ 規則相を形成していることが示された．PtCo/C 触媒の TEM 観察を行い，その粒径を求めた結果，400°C 処理で 5.4 nm, 700°C 処理で 5.8 nm および 900°C 処理で 6.0 nm であった．

ADT により，400°C, 700°C および 900°C で熱処理した PtCo/C 触媒では Co がそれぞれ 85%, 38%および 49%酸化溶出した．図 2 に，ADT による PtCo/C 触媒の ORR 質量活性の変化を標準 Pt/C 触媒(粒径 2.8 nm，TEC10E50E，田中貴金属工業製)と比較して示した．$L1_0$ 規則相の PtCo/C 触媒では ADT による ORR 質量活性の減少率が小さく，耐久性が向上した．規則化による PtCo/C 触媒の耐久性向上は，高活性化に寄与する Co の酸化溶出が抑制されたためと考えられる．発表では，PtCo/C 触媒の耐久性に与える粒径の影響も報告する．

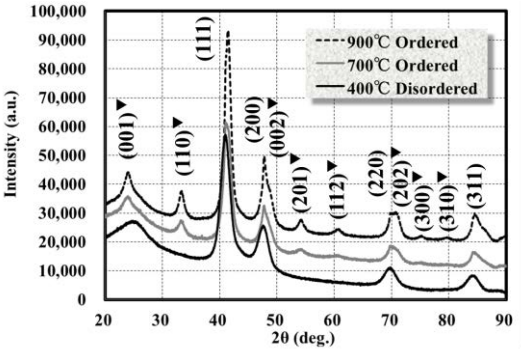


Fig. 1. XRD patterns of PtCo/C catalysts.

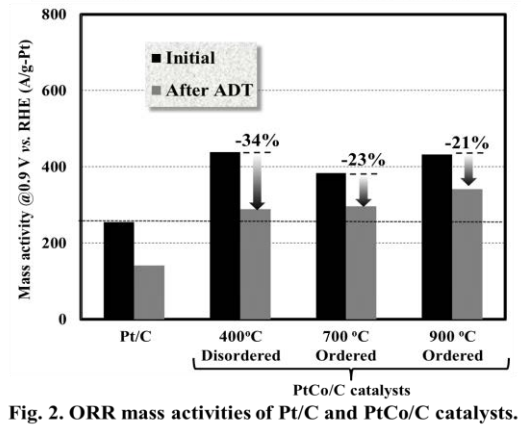


Fig. 2. ORR mass activities of Pt/C and PtCo/C catalysts.

参考文献
(1) V. R. Stamenkovic *et al.*, *Nature Mat.*, **6**, 241 (2007).
(2) D. Wang *et al.*, *Nature Mat.*, **12**, 81 (2013).
(3) Y. Yu *et al.*, *Nano Lett.*, **14**, 2778 (2014).

PS56

5 V 級正極の作動温度変化に適する FSI イオン液体電解液と界面構築効果

○青木章人[1]，村上賢志[2]，齊藤恭輝[2]，東崎哲也[3]，石古恵理子[3]，河野通之[3]，山縣雅紀[1]，石川正司[1]（関西大学化学生命工[1]，第一工業製薬[2]，エレクセル[3]）

FSI ionic liquid electrolyte suitable for operating temperature change of 5 V cathode and interface formulation effect

Akito Aoki,[1] Satoshi Murakami,[2] Yasuteru Saito,[2] Tetsuya Higashizaki,[3] Eriko Ishiko,[3] Michiyuki Kono,[3] Masaki Yamagata,[1] and Masashi Ishikawa[2] (Kansai Univ.,[1] Dai-ichi Kogyo Seiyaku[2], Elexcel[3])

１．目的

Li イオン二次電池における電極材料である導電助剤は活物質間の電子的接点改善や電気伝導率の向上に貢献しており、電池の性能が導電助剤の種類に左右されている。本研究室においてもこれまでに導電助剤の検討がなされ[1,2]、高電圧作動可能な $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 正極に対しても最適化して適用することで、FSI 系イオン液体中において安定作動することが実証されている[1)]。しかしこの電極系でイオン液体を用いることによる界面への影響の詳細は未解明である。本研究では従来の材料に代わる導電助剤を導入するとともに、助剤を適用することで電解液の電極界面特性および影響を調査する。

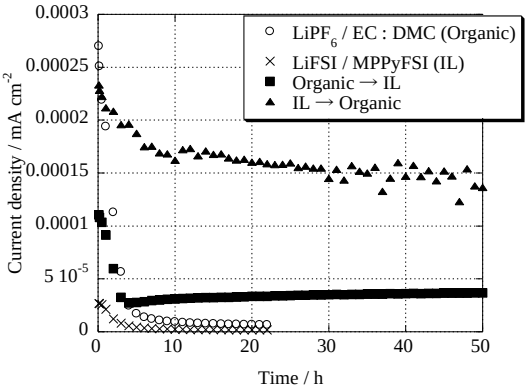


Fig. 1 Current density vs. time after charging at 1 C-rate for $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode in organic-based and ionic liquid-based electrolytes at 60 ºC and electrolytes exchanged each other to be cycled at 60 ºC.

２．実験

電極構成材料として、活物質に LNM ($LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$)、導電助剤に VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber)、結着剤に PVdF (Polyvinylidene difluoride) を用いた。LNM と VGCF を乳鉢に入れて混合し、PVdF の NMP (*N*-methylpyrrolidone) 溶液を数回に分けて混合し、LNM, VGCF, PVdF の重量比が 85 : 8 : 7 になるようにスラリーを作製しアルミ箔に塗布した。それを 100 °C のオーブンで 12 時間、減圧乾燥した。セルはアルゴン雰囲気下のグローブボックスで二極式フラットセルとして組み立てた。正極として上記の $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 電極、対極としてリチウムを用いた。本研究ではイオン液体電解液として MPPyFSI (*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide) に Li 塩として LiFSI を溶解させたもの (LiFSI/MPPyFSI) を用いた。比較のために有機系電解液として EC (ethylene carbonate) と DMC (dimethyl carbonate) を体積比 1 : 1 で混合したものに $LiPF_6$ を溶解させたもの ($LiPF_6$ / EC : DMC) を用いた。なお電解液の入れ替え試験を行うことで、FSI イオン液体電解液の界面構築効果を調査した。グローブボックスで組み立てたセルを室温にて 11 サイクルの充放電サイクルを行ってから、一つはそのまま環境試験を行い、もう一つは電解液を入れ替えてから環境試験を行った。入れ替えを行うセルをグローブボックスで解体してから電極を DMC で洗浄し、一晩減圧乾燥させた。乾燥させた電極は入れ替えた電解液を用いてセルを組んだ。

３．結果および考察

60ºC において、室温での充放電を含む 31 サイクル目の充電後のリーク電流を Fig. 1 に示している。図から確認できるように、LiFSI/MPPyFSI 系のリーク電流が最も小さい。電解液の分解が少なく、LiFSI/MPPyFSI 系の安定性を示している。一方で LiFSI/MPPyFSI 系を用いて形成させた界面は $LiPF_6$ / EC : DMC 系を用いることで電解液の分解が非常に進行している。ただし $LiPF_6$ / EC : DMC 系で構築した界面はそのままでは比較的安定している。この界面上で LiFSI/MPPyFSI 系を用いて試験を行ったところ、数時間は $LiPF_6$ / EC : DMC 系に近いがそれから不安定化する。以上の結果からイオン液体系界面はもっとも副反応が少なく高温にも強いが、高温有機電解液系中では不安定化する。有機電解液系形成界面は高温である程度の安定性を示すが、高温では溶媒由来の補修が必要なため、イオン液体系に変えると不安定化すると推測される。

(1) 塩谷尚行ほか, 第 52 回電池討論会要旨集, 1A07, p.8 (2011).
(2) 松井由紀子ほか, 電気化学会第 80 回大会要旨集, 2H06, p.233 (2013).

PS57

カチオン性界面活性剤分子エイコシルメチルビオロゲンの Au(111)電極上での電位応答挙動

○永田 泰平、田原 弘宜、相樂 隆正 (長崎大院工)

Potential dependent adlayer structure of a cationic surfactant, eicosyl methyl viologen, on Au (111) electrode

Taihei Nagata, Hironobu Tahara, Takamasa Sagara (Guraduate School of Engineering, Nagasaki University)

１．目的　電極電位の変化は、表面電荷(σ_m)、界面電場、イオン分布などの変化を伴って吸着種の配向・分子集合状態を変化させる[1]。例えば 4-pentadecyl pridine は、Au(111)電極上において、吸着活性末端基の電位に応答した吸脱着と配向変化が駆動した可逆的な電位依存集合組織変化を起こす[2]。またファラデー過程によっても鋭い分子集合組織変換が誘導される場合があり、ビオロゲンは、ガス状吸着膜と二次元凝集単分子膜との間の一次相転移を起こす[3]。非ファラデー過程とファラデー過程が共役した電位駆動性の分子集合組織変化は、それぞれ単独の過程に比べて、動的制御多彩化と制御能向上を期待できる。

本研究は、ビオロゲンを末端基とし、アルキル長鎖を持つ分子 $C_{20}VC_1{\cdot}2Br^-$(**1**, 図 1)が Au(111)電極上で示す電位応答の動的機構を解明することを目的とした。特に酸化還元による分子間相互作用の変化が吸着構造の変化に連動する機序の有無に注目した。

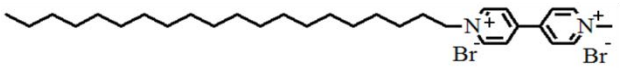


図 1　$C_{20}VC_1{\cdot}2Br^-$ (**1**)の構造

２．実験　Au(111)電極上に **1** を次の操作で修飾した。支持電解質水溶液で満たしたラングミュアトラフの気液界面上に **1** を混合有機溶媒から展開し、表面圧を制御した状態で、電極を水平付着し、そのまま直ちに引き離した。残存した水滴を除去した後、修飾電極をセル中の 0.05 M KBr 水溶液にハンギングメニスカス(H-M) 配置し、Ag/AgCl/sat'd KCl を参照極として、室温で電気化学測定を行った。

３．結果および考察　図 2 に、Au(111)/ **1**-adlayer/0.05 M KBr 系のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。五つのカソード–アノードピーク対(P1–P5)が出現した。これらのピークのうち、ピーク電位及び Br^-吸着領域から外れていることから、P4 がビオロゲンの一電子酸化還元によるものだと推定した。さらに他の四つのピークを以下のように帰属した:P1 = Br^-とビオロゲン部位が協同的に起こした共吸着相変化、P2 と P3 = Br^-の吸脱着とそれに伴う表面再構成、P5 = **1** 相と Au 電極表面間隙への水貫入と離脱。さらに、全てのピーク電位が、電解質中の Br^-濃度に依存し、濃度が大きいほど、negative シフトした。Br^-吸着領域にない P4 と P5 が、Br^-濃度に依存するのは興味深く、ビオロゲンへの Br^-が酸化体と還元体両方にバインディングするが強さが異なることを反映したものと考えた。ビオロゲンの反応量は、アルカンチオール単分子層密度と比較すると約 1/10 相当であった。P1 は、ビオロゲンや Br^-単独では存在しない新しい応答であり、Br^-吸着層の上に **1** が再組織化する応答だと推定した。実際に、ジフェニルビオロゲンで同様の応答が起こることが、最近、東らによって見出されている[4]。吸着量を多層になるよう増やした系であっても、Br^-の Au 表面再構成を伴った応答は完全には消えておらず、Br^-の Au 表面への侵入が示唆される。

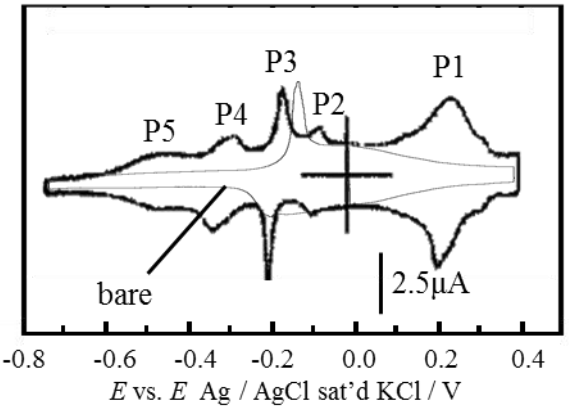


図 2　Au(111)/ **1**-adlayer/0.05 M KBr 系の CV (v = 50 mV/s)。細線は Au(111) / 0.05 M KBr 系。

４．参考文献　[1] T. Sagara, In *Bottom-up Nanofabrication*: *Supramolecules*, *Self-Assemblies, and Organized Film* (Eds., K. Ariga, H. S. Nalwa), Chap. 13, 347, ASP-Valencia (2009). [2] T. Sagara, V. Zamlynny, D. Bizzotto, A. McAlees, R. MaCrindle, J. Lipkowski, *Isr. J. Chem.*, **37**, 197 (1997). [3] T. Higashi, Y. Shigemitsu, T. Sagara, *Langmuir*, **27**, 13910 (2011). [4] T. Higashi, T. Kawamoto, S. Yoshimoto, T. Sagara, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 1320 (2015).

PS58

フルオロアルカンチオール保護金ナノ粒子修飾による電極表面反応場制御

○綾部 達也，相樂 隆正（長崎大院工）

Modification of Electrode Surface with Fluoroualkanehiol-Capped Au Nanoparticles for Regulation of Redox Reaction

Tatsuya Ayabe, Takamasa Sagara (Graduated School of Engineering, Nagasaki University)

１．目的

表面修飾金属ナノ粒子を固定化した電極/溶液界面における電気二重層構造及び電子移動や触媒反応に関わるミクロ環境は、ナノ粒子の素材、形、大きさだけでなく、ナノ粒子表面を修飾する分子によっても決定づけられる。修飾分子はアルキル鎖を持つものが多い。修飾膜のアルキル鎖相のかわりにフルオロアルキル鎖相を用いることは興味深い。フルオロアルキル鎖は、水ともアルキル鎖相とも親和性が低い相を与える。その特徴は、フルオロアルキル鎖が螺旋構造をとること、C-F 結合は局所的に大きな双極子を持つが、フルオロアルキル鎖が集合するとダイポールが互いに打ち消し合う配向となることに由来する。フルオロアルキル鎖相を、他の相とは分離した電子移動や酸化還元反応場として用いれば、機能性組織場の設計多様性を高め、特異なミクロ環境の応用も期待できる。Au 電極表面のパーフルオロアルカンチオールの自己集合単分子膜の構造と機能を検討した例はある[1]が、Au ナノ粒子(Au-NP)を修飾したときの反応場を解析した例はない。

本研究ではパーフルオロデカンチオール(PFDT)保護 Au-NP を Au 電極表面上に固定化し、レドックス反応種選択的でかつ誘電率が低い電極表面反応場の形成と特性解明を目的とする。

２．実験

PFDT 保護金ナノ粒子(PFDT-AuNP)を、文献[2]を参考にして Brust 法により合成した。金コアはほぼ球形で、平均粒径は 3.1 nm である。多結晶 Au 電極(表面積: 0.020 cm^2)への PFDT-AuNP 固定化は、主に次の二つの方法で行なった。すなわち、多結晶 Au 電極を PFDT-AuNP の 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ 2-プロパノール(HFIP)溶液に 1 時間浸漬する方法(a)と、金ナノ粒子の保護剤である SAM をまず Au 電極上に作製し、その後 PFDT-AuNP の HFIP 溶液に 1 時間浸漬する方法(b)である。溶液種の酸化還元反応測定には $K_3[Fe(CN)_6]$などを用いた。参照極には Ag/AgCl/sat'd KCl を用い、室温で測定を行った。

３．結果および考察

図 1 に、(a)または(b)で準備した Au 電極の 1.0 mM $Fe(CN)_6^{3-}$存在下でのサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。いずれの電極での応答も裸の電極の応答と比べると、可逆性が劣って準可逆であり、電流も小さかった。はじめに PFDT-SAM で Au 表面を修飾する(b)と、更にアノードピークとカソードピークの電位差が大きくなったが、十分ネガティブな電位領域での拡散限界電流波形と大きさには差がほとんどなかった。

Au/PFDT-SAM でのデータも併せて考察すると、PFDT は電極表面上でも Au-NP 表面上でも電子移動素過程の速度を下げること、PFDT-AuNP の有無によらず半無限拡散層は同様に生じることがわかった。講演では、様々な修飾膜で合成した電極や、性質の異なるレドックス種を用いた結果も総合して議論する。

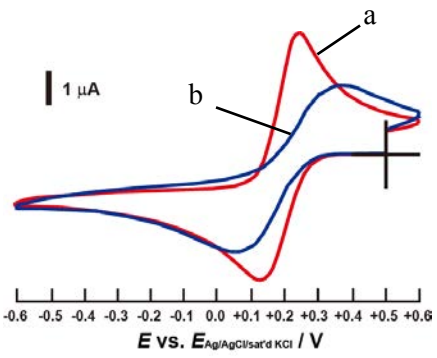


図 1　Au/PFDT-AuNP 電極(a)及び Au/PFDT-SAM/PFDT-AuNP 電極(b)の 1.0 mM $Fe(CN)_6^{3-}$水溶液中での CV（$v = 0.10$ V s^{-1}）。

参考文献

[1] C. A. Alves, M. D. Porter, *Langmuir*, **9**, 3507 (1993).

[2] J. Im, A. Chandekar, J. E. Whitten, *Langmuir*, **25**, 801 (2009).

PS59

電解酸化を用いた Prins 環化反応による含フッ素化体の合成

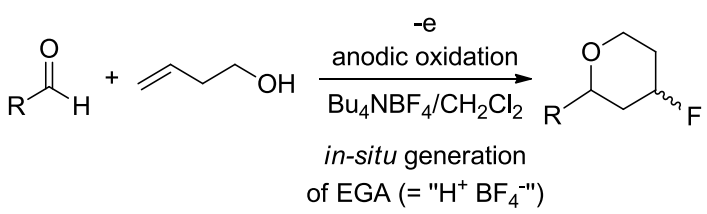
松本　浩一，○山口　航志，宮阪　敬太，葉賀　文，西脇　敬二，柏村　成史（近畿大）

Synthesis of Fluorinated Pyran Rings via Prins Cyclization of Aldehydes and Homoallylic Alcohols Using Electrochemical Oxidation

Kouichi Matsumoto, Kouji Yamaguchi, Keita Miyasaka, Fumi Haga, Keiji Nishiwaki, and Shigenori Kashimura (Kinki Univ.)

１．目的

テトラヒドロピラン環骨格は天然有機化合物にしばしば含まれており，重要な骨格の一つである．アルデヒドとホモアリルアルコールに対して，酸反応剤を作用させることで，効率よくテトラヒドロピラン環を構築できる反応は Prins 環化反応と呼ばれ，これまでに多数の研究報告がある [1]．この Prins 環化反応において，求核剤としてフッ素を導入した例はそれほど多くはない．これまで報告されている例は，イオン液体 [2] や BF_3-OEt_2 [3] を用いて Prins 環化反応によるフッ素化体を得る方法である．また，分子内に電子補助基と二重結合をもつ基質を Bu_4NBF_4 中で電解酸化を行うことで，同様のフッ素化体を得る方法も報告されている [4].



一方，我々の研究グループでは最近，陽極近傍に生じる電解酸に着目した有機反応を報告している [5]．電解酸は，用いる支持電解質と溶媒の組み合わせで，その反応性を制御することができ，非常に有用な反応剤である．そこで本研究では，Bu_4NBF_4/CH_2Cl_2 の電解溶液から生じる電解酸が"$H^+BF_4^-$"（または等価体）であることに着目し，上述のプリンス環化反応によるフッ素化体の合成を簡単に行うことができるのではないかと考え研究を行ったので，その詳細を報告する．

２．実験

隔膜付分離型電解セルの陽極にカーボンフェルト，陰極に白金板を装着して，両極の電解溶液として Bu_4NBF_4/CH_2Cl_2 を加えた．陽極にアルデヒド(0.50 mmol)とホモアリルアルコール(0.50 mmol)を加え，0 ºC において定電流で 1.5 F/mol 通電した（*in-cell* 法）．通電後，Et_3N で反応を停止して，所定の方法で脱塩・精製を行い生成物の収率を求めた．

３．結果および考察

アルデヒドとして octanal ($C_7H_{15}CHO$)，ホモアリルアルコールとして 3-buten-1-ol (CH_2=$CHCH_2CH_2OH$)を用いて電解酸化を行ったところ，フッ素が導入されたテトラヒドロピラン環を中程度の収率で得ることが出来た．生成物は *cis* 体と *trans* 体の混合物として得られ，*cis* 体が主生成物であった．

回転ディスク電極によるそれぞれの成分や反応系の酸化電位測定を行ったところ，反応系中で電解酸が生じている可能性を示唆する結果を得ることができた．また，あらかじめ電解溶液のみを酸化して電解酸を発生・蓄積した陽極室に，後からアルデヒドとアルコールを加えることでも同様の反応は進行した（*ex-cell* 法）．

発表では，支持電解質や溶媒などの条件検討や，置換基効果を含めた基質の適用範囲の検討結果なども含め報告する予定である．

(1) Recent review, C. Olier, M. Kaafarani, S. Gastaldi, and M. P. Bertrand, *Tetrahedron*, **66**, 413 (2010).
(2) (a) Y. Kishi, H. Nagura, S. Inagi, and T. Fchigami, *Chem. Commun.*, 3876 (2008). (b) Y. Kishi, S. Inagi, and T. Fuchigami, *Eur. J. Org. Chem.*, 103 (2009). (c) S. Inagi, Y. Doi, Y. Kishi, and T. Fuchigami, *Chem. Commun.*, 2932 (2009).
(3) For example, J. J. Jaber, K. Mitsui, and S. D. Rychnovsky, *J. Org. Chem.*, **66**, 4679 (2001).
(4) J. Yoshida, Y. Ishichi, and S. Isoe, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7594 (1992).
(5) K. Matsumoto, H. Shimazaki, T. Sanada, K. Shimada, S. Hagiwara, S. Suga, S. Kashimura, and J. Yoshida, *Chem. Lett.*, **42**, 843 (2013).

PS60

ラマン分光法によるジアリールジスルフィドの電解酸化のその場モニタリング

松本　浩一[1]，島田　和明[1]，◯宮本　侑[1]，森澤　勇介[1]，若林　知成[1]，菅　誠治[2]，柏村　成史[1]，吉田　潤一[3]（近畿大[1]，岡山大[2]，京都大[3]）

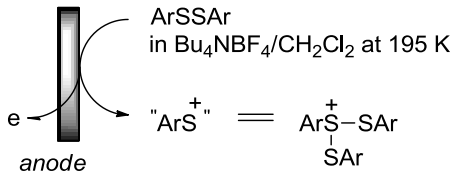
in situ Raman Spectroscopic Detection of Arylbis(arylthio)sulfonium Ion Generated by Anodic Oxidation of Diaryl Disulfide at 195 K

Kouichi Matsumoto,[1] Kazuaki Shimada,[1] Yu Miyamoto[1], Yusuke Morisawa[1], Tomonari Wakabayashi[1], Seiji Suga[2], Shigenori Kashimura[1], and Jun-ichi Yoshida[3] (Kinki Univ.,[1] Okayama Univ.,[2] Kyoto Univ.[3])

１．目的

有機電解合成では，電極と有機化合物との間での電子の授受により活性種が生じ後続反応が進行する．この活性種の性質やその寿命（安定性）などをリアルタイムで知ることが出来れば，活性種を用いた反応開発を行う上で，有益な情報を与えてくれると考えられる．

本研究では，有機電解合成のシステムにラマン分光法を組み込み，低温電解反応中に生じる活性種の反応挙動や安定性の評価を *in-situ* で行うことができるシステムの構築を目的に研究を行った．



Scheme 1. Anodic oxidation of ArSSAr (Ar = *p*-FC_6H_4) at 195 K.

我々の研究室ではこれまでに，ジアリールジスルフィド（ArSSAr）の低温電解酸化反応に取り組むことで，生じる活性種の構造が $ArS(ArSSAr)^+$であることを明らかにするとともに（Scheme 1），本活性種の反応挙動・安定性の検討や，いくつかの分子変換反応の開発を行ってきた[1]．そこで本研究では，この ArSSAr の低温下での電解酸化反応をモデル反応とした．ラマン分光法を用いて電解反応のモニタリングを行い，このシステムが反応中間体の観測や反応系の最適条件（例えば最適通電量）を求めることができる手法として利用することが出来るかどうかを検討した．

２．実験

分離型電解セルの陽極室に Fig. 1 に示すようなラマン測定を行うシステムを組み込んだ．電解溶液として Bu_4NBF_4/CH_2Cl_2 溶液を両極に入れ，陽極には ArSSAr (Ar = *p*-FC_6H_4)を加え，198 K において定電流で電解酸化を行った．電解中の反応溶液を連続的にスペクトル測定して，活性種の検出や反応挙動についての解析を行った．

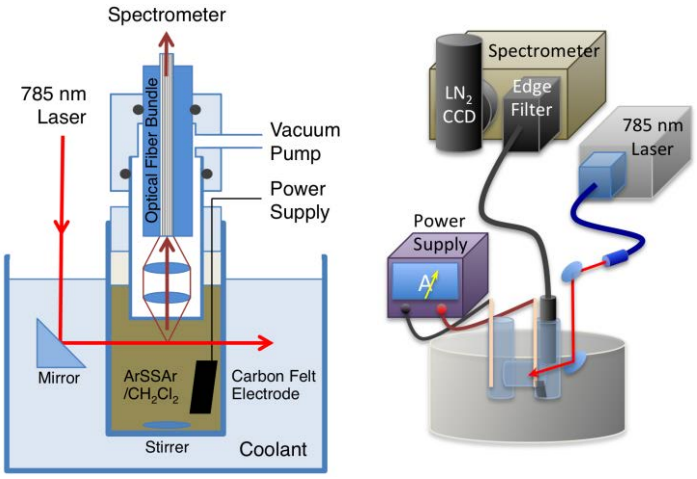


Fig. 1 Schematic of the optical probe operated at 195 K (left) for the *in situ* Raman spectroscopic measurement system (right).

３．結果および考察

電解酸化の通電量が増加するに従い，徐々に増加していくシグナルと減少していくシグナルが観測され，それぞれ系中で生成した活性種（$ArS(ArSSAr)^+$）と原料の ArSSAr に由来しているものと推測された．また，この活性種由来と思われるシグナルに注目したところ，ArSSAr から $ArS(ArSSAr)^+$を調製するのに必要な理論的な通電量である 0.67 F/mol 付近までは順調にその濃度が増加していったが，この電気量を境に急激に減少することも明らかになり，本手法を用いることで，容易に最適通電量や活性種の反応挙動を評価することができた．

(1) (a) J. Yoshida, Y. Ashikari, K. Matsumoto, and T. Nokami, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **71**, 1136 (2013). (b) K. Matsumoto, S. Suga, and J. Yoshida, *Org. Biomol. Chem.*, **9**, 2586 (2011).

PS61

Ru メタルナノシートと PtRu/C の複合触媒による耐 CO 被毒性と耐久性の向上

○滝本大裕、綾戸勇輔、望月　大、大西智弘、杉本　渉（信州大）

Improvement in CO tolerance and durability of PtRu/C by the modification with ruthenium-metal nanosheets

Daisuke Takimoto, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, Tomohiro Ohnishi, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

１．目的

定置用燃料電池システムの低コスト化を目的として、Pt-Ru/C 触媒の CO 耐性と耐久性を高める必要がある。Pt 原子と Ru 原子が粒子内で完全に混合している Pt_2Ru_3 粒子は、CO 耐性と耐久性が高い [1]。一方、粒子内の Pt 原子と Ru 原子が偏在している場合、十分な性能を引き出すことが困難である。我々は、RuO_2 ナノシートを PtRu/C へ添加することで CO 耐性と耐久性を高められることを見出した。RuO_2 ナノシートを水素雰囲気下で焼成した場合、シート形状を維持した Ru メタルナノシートが得られる [2]。本研究では、Pt_2Ru_3/C より CO 耐性と耐久性が優れる触媒開発を目的として、Ru メタルナノシートと PtRu/C との複合触媒を合成した。

２．実験

既報 [3]に従い合成した RuO_2 ナノシートコロイドを、PtRu/C(TEC66E50、田中貴金属工業（株）製)の水分散液へ Ru/Pt がモル比で 3/2 となるように混合し、RuO_2ns-PtRu/C を得た。これを H_2/N_2 流通下で 150°C (2 h)で焼成し、Ru メタルナノシートと PtRu/C との複合触媒(Ru メタル ns-PtRu/C)を合成した。300 ppm CO/H_2 混合ガスで飽和した 0.1 M $HClO_4$ (25°C)電解液を用いて、電極を 400 rpm で回転させながら 20 mV vs. RHE のクロノアンペロメトリーを行い、CO 被毒の経時変化を観察することで触媒の CO 耐性を検討した。触媒耐久試験は、三角波で 0.05–0.4 V vs. RHE の電位範囲を 100 mV s^{-1} で走査し 1000 サイクル行った。

３．結果および考察

種々の触媒における 300 ppm CO/H_2 飽和 0.1 M $HClO_4$ 中でのクロノアンペログラムを Fig. 1 (a)に示す。0 分での j (CO/H_2)は、純 H_2 中での HOR 電流に対応し、すべての触媒で同様であった。PtRu/C と RuO_2ns-PtRu/C の 60 分後での j (CO/H_2)は、0 分後の j (CO/H_2)より約 30%も減少した。一方で、Ru メタル ns-PtRu/C の j (CO/H_2)は 60 分後でも 85%維持し、準定常な j (CO/H_2)に達する時間が最も早かった。PtRu/C と RuO_2ns-PtRu/C の j (CO/H_2)は、耐久試験により約 20%劣化した(Fig. 1 (b))。Ru メタル ns-PtRu/C の j (CO/H_2)は PtRu/C より 1.4 倍も高かった。Ru メタル ns-PtRu/C の耐久試験前後での CO 耐性と耐久性は、標準触媒能である市販 Pt_2Ru_3/C より優れていた。これらのことから、Ru メタルナノシートと PtRu/C の複合化は CO 耐性と触媒耐久性の向上に効果的であることがわかった。Pt 原子へ吸着した CO 分子は、Ru 原子に吸着した OH 基とのシフト反応により除去される [1]。Ru メタルナノシートは表面すべてが Ru 原子で構成され、PtRu 粒子のシェルに存在する Pt 原子との接触点が多い。PtRu/C の CO 耐性は、メタルナノシート化に伴いシフト反応がより進行したため向上したと予想できる。

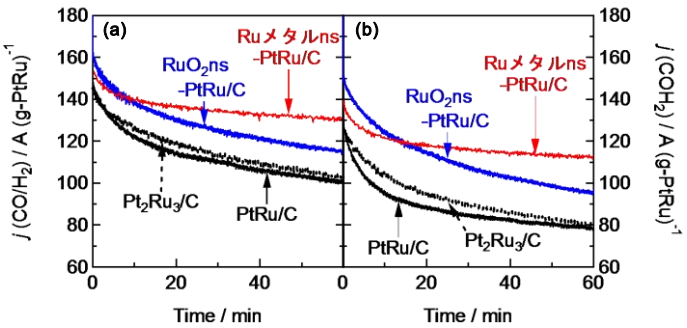


Figure 1.　300 ppm CO/H_2 混合ガス中における種々の触媒の(a) 耐久試験前、(b) 耐久試験後のクロノアンペログラム、0.1 M $HClO_4$ (25°C)、電極回転速度: 400 rpm、電極電位: 20 mV vs. RHE

【謝辞】本研究は NEDO の委託研究「定置用燃料電池システムの低コスト化のための MEA 高性能化（高濃度 CO 耐性アノード触媒の開発）」として行われた。

参考文献

1. T. Takeguchi, T. Yamanaka, K. Asakura, E. N. Muhamad, K. Uosaki, and W. Ueda, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14508 (2012).
2. K. Fukuda, J. Sato, T. Saida, W. Sugimoto, Y. Ebina, T. Shibata, M. Osada, and T. Sasaki, *Inorg. Chem.*, **52**, 2280 (2013).
3. W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, and Y. Takasu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4092 (2003).

PS62

IrO_2ナノシートの創製と酸素発生反応活性

○石田貴信，宮坂　衆，綾戸勇輔，望月　大，清水　航，杉本　渉（信州大）
Synthesis of IrO_2 nanosheet and its oxygen evolution reaction activity
Takanobu Ishida, Syu Miyasaka, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, Wataru Shimizu, and Wataru Sugimoto
(Shinshu Univ.)

１．目的

次世代のエネルギーとして期待される水素の製造法の一つとして、シンプルな装置構成で大気汚染物質を排出しないクリーンな水電解が注目されている。しかしながら、酸素発生反応の大きな過電圧によるエネルギーロスが課題となっている。一般的に酸素極には IrO_2 や RuO_2 などの白金族元素の酸化物が使用されている[1)]。とりわけ、IrO_2 は高い活性を有し、Ir をベースとした複合酸化物を使用した酸素極触媒が多数報告されている[2)]。本研究では IrO_2 の利用率の向上を目指し、粒子と比較し、大きな比表面積を有する IrO_2 ナノシートを合成した。得られたナノシートの酸性電解液中での酸素発生反応(OER)活性について検討した。

２．実験

IrO_2とK_2CO_3を不活性雰囲気下で粉砕、混合後に錠剤成形した。Ar流通下750°Cで仮焼成し、再び粉砕、錠剤成形した。Ar流通下780°Cで本焼成し、層状イリジウム酸カリウム($K_{0.30}Ir_{0.93}O_2 \cdot nH_2O$)を得た。得られた層状イリジウム酸カリウムを1 M HClを用いてプロトン交換(3 days)を行い、層状イリジウム酸($H_{0.30}Ir_{0.93}O_2 \cdot nH_2O$)を得た。得られた$H_{0.30}Ir_{0.93}O_2 \cdot nH_2O$をテトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で振とう処理後(7 days)、遠心分離(2000 rpm, 30 min)を行い、上澄み液から単層のIrO_2ナノシートを得た。得られたナノシートを回転電極に滴下、試験電極を作製し、0.1 M $HClO_4$もしくは0.5 M H_2SO_4中での電気化学特性およびOER活性を評価した。

３．結果および考察

得られた$K_{0.30}Ir_{0.93}O_2 \cdot nH_2O$のX線回折ピークから、$K_{0.30}Ir_{0.93}O_2 \cdot nH_2O$、$IrO_2$、Irの相が確認できた。これは未反応の$IrO_2$とAr流通下での高温焼成による$IrO_2$の還元に起因すると考える。これらの不純物はナノシート合成段階で分離除去できた。プロトン交換後に層状構造に由来するピークが低角にシフトし、水和プロトンとの交換による層間の拡大が示唆された。また、SEMによる観察を行い、プロトン交換による層間の拡大を視覚的に確認できた。振とう処理後の試料をAFMとTEMで観察した結果、横方向数μm、約1.5 nm程度の厚さを有するシート状物質が得られたことがわかった。

0.20-1.20 V vs. RHEの電位範囲でサイクリックボルタンメトリーを行い、IrO_2ナノシートの電気化学特性を評価した(Fig. 1)。IrO_2のナノ粒子と比較し、大きな酸化還元ピークが観察された。0.95 V vs. RHEと1.20 V vs. RHE付近のピークはアニオン種が異なる場合もシフトしないため、表面の酸化還元反応に起因するピークであると考える。0.80 V vs. RHE付近のピークはアニオン種の異なる電解液でシフトしたため、表面へのアニオン種の吸脱着に起因するピークであると考える。0.1 M $HClO_4$と比較し、0.5 M H_2SO_4で酸化還元ピークが大きく、IrO_2ナノシート表面に硫酸種が強く吸着することがわかった。

OER活性の評価のため、1.00-1.70 V vs. RHEの電位範囲でサイクリックボルタンメトリーを行った(Fig. 2)。0.5 M H_2SO_4では0.1 M $HClO_4$より低電位で、酸素発生し、約3倍の高い電流密度を示した。また、IrO_2ナノ粒子と比較し、OER開始電位はほとんど変化しなかったが、電流密度は増加した。よって、IrO_2をナノシート化することで、利用率の向上に成功したと考える。

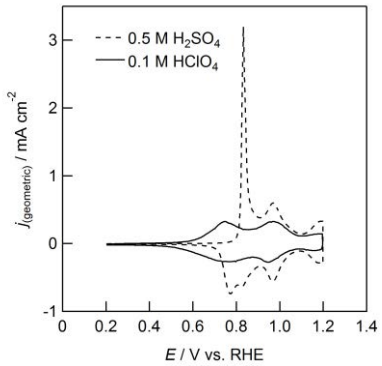


Fig. 1. Electrolyte dependence of IrO_2ns
(v=50 mV s^{-1}, catalyst loading 25 μg cm^{-2}, 25°C)

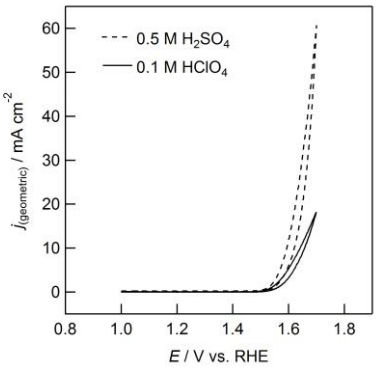


Fig. 2. OER activity of IrO_2ns
(v=10 mV s^{-1}, catalyst loading 25 μg cm^{-2}, 25°C)

参考文献
1. Y. Lee, J. Suntvich, K. May, E. Perry, and Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 399 (2012).
2. E. Antolini, *ACS Catal.*, **4**, 1426 (2014).

PS63

くし形電極への水和 RuO_2 の直接電析とマイクロスーパーキャパシタ特性

○塩原菜摘，綾戸勇輔，望月　大，牧野　翔，杉本　渉（信州大）

Electrodeposition of Hydrous RuO_2 onto Interdigitated Array Electrode for Micro Supercapacitor Applications

Natsumi Shiobara, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, Sho Makino, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

１．目的

近年、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)用電源として、マイクロスーパーキャパシタに期待が寄せられている。10 μm 幅の電極が 5 μm 間隔で配列した超小型くし形電極上に、メソポーラス Ru を電析後、電解酸化によりメソポーラス RuO_x へと変換することで、大容量マイクロスーパーキャパシタの作製が可能である[1]。しかしながら、金属 Ru を電析後、電解酸化するという複雑なプロセスにより、得られたメソポーラス RuO_x の比静電容量は約 400 F g^{-1} にとどまった。そこで金属 Ru を経由せず、微小電極に対して直接水和 RuO_2 を析出させることで、マイクロスーパーキャパシタの更なる大容量化を期待した。本研究では、電極触媒反応を利用し、カソード近傍で pH を変化させることで酸化物を析出させる、カソード酸化物析出法を適用する。金属 Ru への還元電位と pH 変化を誘発する電極触媒反応の電位が近いため、水和 RuO_2 を直接析出させるためには電析電位の精密な制御が必要である。

２．実験

0.1 M $RuCl_3$ 水溶液に 0.3 M $NaNO_3$ 水溶液を混合した電析浴を用いた。電析電位を検討するため、作用極に市販の Au 基板のくし形電極、参照極に Ag/AgCl/KCl(sat.)、対極に Pt メッシュをそれぞれ用いてリニアスイープボルタンメトリーを行った。リニアスイープボルタモグラムから求めた電析電位を用い、電極間の短絡を防ぐために四極式のバイポテンショスタットを用いて電析した。電析後の電極を超純水で洗浄後、40˚C の超純水中で 3 日間静置し、150˚C で 17 時間のアニール処理することでマイクロスーパーキャパシタを作製した。マイクロスーパーキャパシタの電気化学特性は、0.5 M H_2SO_4 中でのサイクリックボルタンメトリーにより評価した。

３．結果および考察

$RuCl_3$ 水溶液に $NaNO_3$ 水溶液を混合することで、NO_3^- の還元反応による OH^- の生成と、それに伴う水和 RuO_2 の生成を狙った。

リニアスイープボルタモグラムにより決定した電析電位を適用し、バイポテンショスタットを用いてくし形電極上に水和 RuO_2 を析出させた。この方法は、くし形電極を構成する 2 つの電極(E_1, E_2)に異なる電位を印加することで、電極間の短絡を防ぐ方法である。まず、E_1 に電析電位(–0.07 V vs. RHE)を、E_2 に析出を防ぐための逆バイアス電位(1.0 V vs. RHE)を印加し、E_1 のみに水和 RuO_2 を析出させた。その後、2 つの電極への接続を反転させて同様に各電位を印加し、E_2 のみに水和 RuO_2 を析出させた。この操作を数回繰り返すことで、マイクロスーパーキャパシタ($RuO_2{\cdot}nH_2O$/IDA)を作製した。

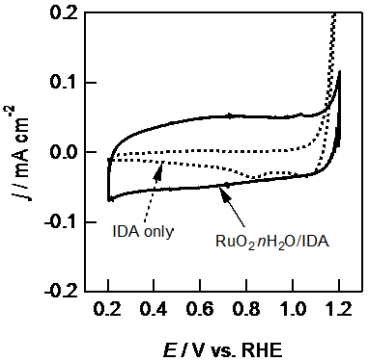


Fig. 1. 電析前のくし形電極（IDA only）及び作製したマイクロスーパーキャパシタ ($RuO_2{\cdot}nH_2O$/IDA)のサイクリックボルタモグラム (50 mV s^{-1})

電析時間 5 分、電析回数 2 回で作製したマイクロスーパーキャパシタの電気化学特性をサイクリックボルタンメトリーにより評価した(Fig. 1)。電析前のくし形電極と比較して、電析後のボルタモグラムは、水和 RuO_2 特有の矩形を示していることから、水和 RuO_2 が析出したと考えられる。比静電容量は 1.34 mF cm^{-2} となり、金属 Ru を経由して得られたメソポーラス RuO_x マイクロスーパーキャパシタ[1]の約 1/10 であった。電析時間 5 分、電析回数 6 回あるいは電析時間 15 分、電析回数 2 回で作製したマイクロスーパーキャパシタの比静電容量は、それぞれ 1.34 mF cm^{-2}、1.11 mF cm^{-2} となった。電析時間や電析回数を増やしても比静電容量がほとんど変化しなかったことは、電析量が変わらなかった、または緻密な膜が形成されたことを示唆する。

(1) S. Makino, Y. Yamauchi, and W. Sugimoto, *J. Power Sources*, **227**, 153 (2013).

PS64

IrO_2ナノシート添加による Pt/C 触媒の耐久性向上

○宮坂　衆，綾戸勇輔，望月　大，清水　航，杉本　渉（信州大）

Enhancement in durability of Pt/C electrocatalyst by the addition of IrO_2 nanosheets

Syu Miyasaka, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, Wataru Shimizu, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒には現在、白金ナノ粒子をカーボンに担持した Pt/C が使用されている。PEFC のコストのうち約 1/2 を電極触媒が占めているため、Pt 使用量を削減するために、酸素還元反応(ORR)活性と耐久性の向上が求められている。我々は、酸化ルテニウムナノシート(RuO_2ns)と Pt/C の複合触媒で、ORR 活性と耐久性を向上させてきた [1]。しかしながら、燃料電池の起動・停止時にかかる約 1.5 V の電位では RuO_2 ナノシートは安定ではなく、不安が残る。本研究では、酸性雰囲気下において 1.5 V vs. RHE の高電位耐久性を有する酸化イリジウムのナノシート(IrO_2ns)に着目し、IrO_2 ナノシートの添加量やナノシートサイズと ORR 活性・高電位耐久性の関係を検討した。

２．実験

Pt/C(田中貴金属工業㈱、Pt：47.2 wt.%)分散液と層状酸化物を剥離して得た IrO_2 ナノシートコロイド溶液を、モル比 IrO_2ns:Pt＝0.05, 0.3:1 になるよう均一混合し、蒸発乾固させ、IrO_2ns(0.05, 0.3)-Pt/C を得た。また、超音波照射によって IrO_2 ナノシートの微細化を行い、上記の手法で IrO_2ns(Small)-Pt/C を得た(IrO_2ns:Pt＝0.05:1)。電解液は 0.1 M $HClO_4$ (60°C)を使用した。電気化学活性表面積(ECSA)は、サイクリックボルタモグラム(N_2 脱気、E＝0.05↔0.9 V vs. RHE、v＝50 mV s^{-1})の水素吸着波から算出した。ORR 活性は、回転電極法を用いたリニアスイープボルタンメトリー(O_2 飽和、E＝0.05→1.2 V vs. RHE、v＝10 mV s^{-1})から評価した。高電位耐久試験は、サイクリックボルタンメトリー(60°C、N_2 脱気、E＝1.0↔1.5 V vs. RHE、v＝500 mV s^{-1})を最大 10000 サイクル行った。

３．結果および考察

まず、IrO_2 ナノシートの添加が初期 ECSA と ORR 活性に与える影響と、その添加量依存性を検討した。IrO_2ns(0.05)-Pt、IrO_2ns(0.3)-Pt/C の初期 ECSA と ORR 活性は Pt/C と同程度であり(Fig. 1, 2)、IrO_2 ナノシートの添加による Pt の活性表面積の低下や ORR 反応阻害は認められなかった。高電位耐久試験後に ECSA が 70%保持されるサイクル数を Pt/C と比較すると、IrO_2ns(0.05)-Pt/C では約 2 倍、IrO_2ns(0.3)-Pt/C は約 1.8 倍であった(Fig. 1)。同様に、高電位耐久試験後の ORR 活性に注目すると、IrO_2ns(0.05)-Pt/C、IrO_2ns(0.3)-Pt/C 共に Pt/C の約 2.3 倍であった(Fig. 2)。高電位で腐食したカーボン担体から脱離した Pt 粒子を IrO_2 ナノシートが捕捉したと考えられる。

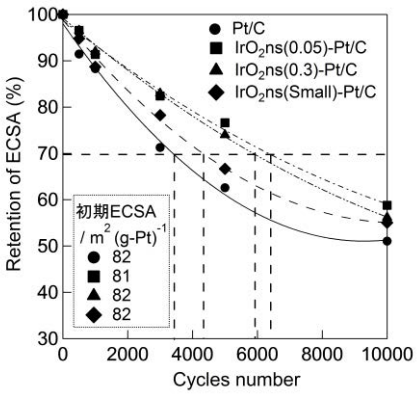


Fig. 1　Pt/C と各 IrO_2ns-Pt/C の初期 ECSA と ECSA 保持率

IrO_2 ナノシートの添加により、Pt/C の高電位耐久性は向上したものの、初期 ORR 活性は向上しなかった。そこで、RuO_2ns-Pt/C において初期 ORR 活性は RuO_2 ナノシートが小さい方が向上していることを踏まえ [1]、超音波照射によって IrO_2 ナノシートの微細化を行い、Pt/C と IrO_2ns:Pt＝0.05:1 で複合化した。IrO_2 ナノシートの微細化前の大きさは 1 μm～数百 nm であるが、IrO_2ns(Small)では 200 nm～数十 nm となった。

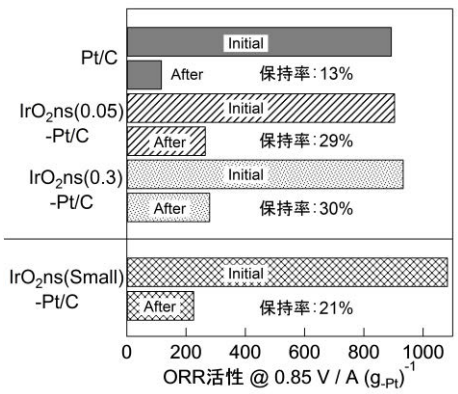


Fig. 2　Pt/C と各 IrO_2ns-Pt/C の起動停止耐久試験前後の ORR 活性と保持率

IrO_2ns(Small)-Pt/C は、IrO_2ns(0.05)-Pt/C や Pt/C と比較して、初期 ORR 活性は約 20%向上した(Fig. 2)。ナノシートを微細化したため均一な複合状態となり、ナノシートの重なりの軽減や三相界面が増大したと考えられる。一方、IrO_2ns(Small)-Pt/C は IrO_2ns(0.05)-Pt/C と比較して ECSA の保持率及び ORR 活性の保持率は低下した(Fig. 1, 2)。ナノシートを微細化したことで隙間が生じ、カーボン担体から脱落した Pt 粒子がすり抜けたため、捕捉量が減少したと考えられる。

(1) C. Chauvin, Q. Liu, T. Saida, K.S. Lokesh, T. Sakai, and W. Sugimoto, *ECS Trans*., **50(2)**, 1583 (2013).

PS65

Li_2S-P_2S_5 系電解質スラリーを用いた全固体リチウム二次電池の作製

○戸谷光尋，森川桂，Phuc Huu Huy Nguyen，武藤浩行，松田厚範（豊橋技科大）

Fabrication of all-solid-state lithium secondary batteries using an electrolyte slurry in the Li_2S-P_2S_5 system.

Mitsuhiro Totani, Kei Morikawa, Phuc Huu Huy Nguyen, Hiroyuki Muto, Atsunori Matsuda
(Toyohashi Univ. of Tech.)

１．目的

リチウム二次電池の大型化に向けて、安全性と信頼性を兼ね備えた全固体電池の実現が望まれている。Li_2S-P_2S_5 系ガラスは、電解液に匹敵する高いリチウムイオン伝導性と広い電位窓を持ち、全固体電池用の硫化物固体電解質として注目されている。しかし、一般に Li_2S-P_2S_5 系ガラスはメカニカルミリング(MM)法により調製され、処理時間や収量から実用に供するためには、より簡便で量産性の高い製造手法が求められる。我々はこれまでの研究で、原料をエチルプロピオネート(EP)中でボールメディアと振とう後、スラリーから回収される生成物に、真空乾燥と熱処理を行うことで、MM 法で合成したものと同程度の高い導電率を示す硫化物固体電解質が合成できることを明らかにしている [1]。本発表では、EP スラリーから合成した Li_2S-P_2S_5 系電解質を用いて作製した全固体電池について、充放電特性の評価結果を報告する。

２．実験

Ar 雰囲気のグローブボックス中で、出発物質の Li_2S と P_2S_5 がモル比で 3:1 となるように EP 中に分散させた。この分散液を、撹拌メディアである φ4 mm ジルコニアボール(約 100 個)と共に遠沈管中に入れ、振とう機を用いて 1 日撹拌した。得られたスラリーを遠心分離機にかけ、粉末を回収した。この粉末を、室温、および 110°C で、12 時間真空乾燥させた後、XRD と Raman 分光法を用いて構造解析を行った。さらに、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を正極活物質として用い、EP スラリーから合成した固体電解質と 70:30(重量比)で混合することで電極複合体を作製した。得られた電極複合体と合成した固体電解質を加圧成型することでペレットとし、Li-In シートを負極に用いて全固体電池を構築し、定電流充放電測定を行った。この際、従来用いられている MM 法で合成した硫化物固体電解質($75Li_2S \cdot 25P_2S_5$ ガラス)を用いた全固体電池と特性を比較した。

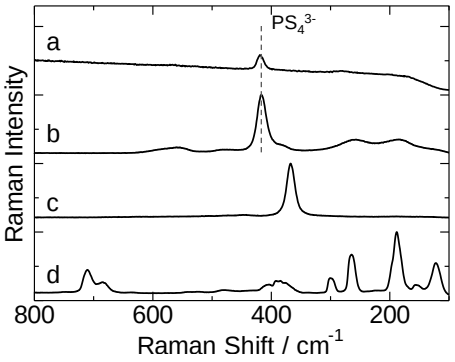


Fig. 1. Raman spectra of $75Li_2S \cdot 25P_2S_5$ electrolytes prepared using ethyl propionate after drying at 110°C(a) and MM(b) and starting materials Li_2S(c) and P_2S_5(d).

３．結果および考察

Fig.1 に、EP スラリーから合成した固体電解質の Raman スペクトルを示す。MM 法で合成した固体電解質同様、原料のラマンバンドは消失し、418 cm^{-1} に Li_3PS_4 構造体に起因する PS_4^{3-}のラマンバンドが観測された。構造解析の結果から、結晶性の EP 前駆体を 110°C で真空乾燥することにより、非晶質の固体電解質が得られることが確認できた。

Fig.2 に、EP スラリーから合成した $75Li_2S \cdot 25P_2S_5$ を用いた全固体電池の充放電曲線を示す。合成した固体電解質を用いた全固体電池は、100 $mAhg^{-1}$ の初期放電容量を示し、作動することが確認された。得られた $75Li_2S \cdot 25P_2S_5$ 電解質の特性や充放電サイクル依存性などについては、当日報告する。

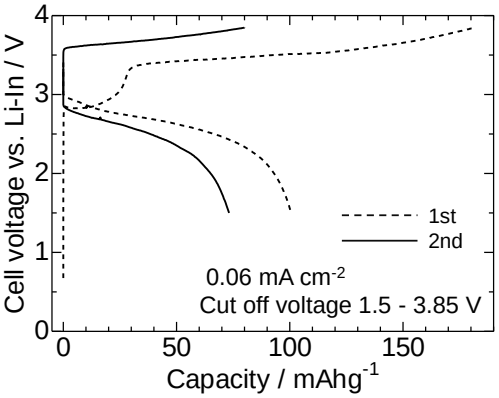


Fig. 2. Charge-discharge curves of all-solid-state Li-cell with the electrolyte prepared by the proposed method. The cell was tested under a current density of 0.06 $mAcm^{-2}$ at room temperature.

謝辞
本研究は(独)科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発 特別重点領域次世代蓄電池(ALCA-SPRING)によって実施された。

(1) 森川他，平成 26 年度 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会講演要旨集, D14 (2014)

PS66

$LiMn_2O_4$ 合剤電極/水系電解液界面におけるリチウムイオン移動

○國米亮平，宮崎晃平，福塚友和，安部武志（京大）

Interfacial lithium-ion transfer at the $LiMn_2O_4$ composite electrode/aqueous electrolyte interface

Ryohei Kokumai, Kohei Miyazaki, Tomokazu Fukutsuka, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

近年、安全性の観点から電解液に水溶液を用いた二次電池が見直されている。現行のリチウムイオン電池は電解液に有機溶媒を用いているため、安全性に問題があるだけでなく、有機溶媒の高いルイス塩基性のため、電極/電解液界面でのリチウムイオン移動の活性化障壁が高くなる [1]。これまで、$LiMn_2O_4$ 薄膜/水系電解液界面のリチウムイオン移動の活性化エネルギーが低いことを報告している [2]。しかし、実際に電池に用いられる合剤電極においての電極/電解液界面でのリチウムイオン移動はほとんど報告されていない。そこで本研究では、$LiMn_2O_4$ 合剤電極を用いて、有機電解液および水系電解液との界面でのリチウムイオン移動を調べた。

２．実験

合剤電極を用いる場合、電極シート内での塗布ムラがあると電解液間での比較が難しい。そこで本実験では $LiMn_2O_4$ 合剤電極には市販電池用のものを用い、電極間での差ができるだけ無いようにした。有機電解液として 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/炭酸プロピレン（PC)、水系電解液として 1 mol dm^{-3} $LiNO_3$ 水溶液を用いた。電気化学測定は三電極式セルを用い、作用極に $LiMn_2O_4$ 合剤電極、有機電解液の場合の対極と参照極はリチウム金属、水系電解液での対極は白金メッシュ、参照極は銀/塩化銀電極（飽和 KCl 溶液）を用いた。サイクリックボルタンメトリー測定を走査速度 0.05 mV s^{-1}、各電位で交流インピーダンス測定（交流印加電圧 10 mV、測定周波数領域 100 kHz－10 mHz）を行った。

３．結果および考察

1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/PC 中でのサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す。$LiMn_2O_4$ に特徴的な二対の酸化還元電流が認められた。1 mol dm^{-3} $LiNO_3$ 水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示す。有機電解液と同様に二対の酸化還元電流が見られたが、電流値は有機電解液と比べて大きく、それぞれの酸化還元対のピークセパレーションも小さくなった。これは水系電解液での電極/電解液界面抵抗の低さと高いイオン導電率による。また、各電解液中で交流インピーダンス測定を行った結果、いずれも電荷移動抵抗に帰属される円弧が見られ、同様の電位依存性を示した。電荷移動抵抗が極小となる電位で電荷移動抵抗を比較した結果、水系電解液での電荷移動抵抗は有機電解液の 1/100 程度であった。活性化エネルギーの比較については当日発表する。

４．参考文献

(1) I. Yamada et al., *Electrochem. Commun.* **5** (2003) 502.
(2) N. Nakayama et al., *J. Power. Sources*, **174** (2007) 695.

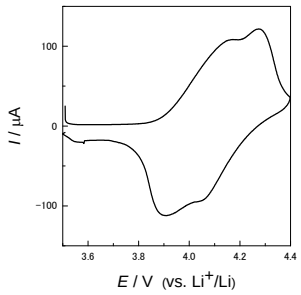


Fig. 1 Cyclic voltammograms of $LiMn_2O_4$ composite electrode in 1.0 mol dm^{-3} $LiClO_4$/PC.

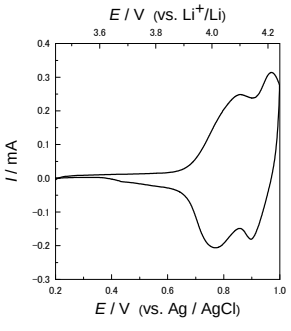


Fig. 2 Cyclic voltammograms of $LiMn_2O_4$ composite electrode in 1.0 mol dm^{-3} $LiNO_3$ aqueous solution.

PS67

電析 Pt 膜への水素の共析

○唐津晋也[1]，萩原泰三[1,2]，田口裕貴[1]，福室直樹[1]，八重真治[1]（兵庫県立大院工[1]，神港精機(株)[2]）

Hydrogen Codeposition in Electrodeposited Pt Films.

Shinya Karatsu,[1] Taizou Hagihara,[1,2] Yuki Taguchi,[1] Naoki Fukumuro,[1] and Shinji Yae,[1]
(U. Hyogo[1], Shinko Seiki Co., Ltd.[2])

１．目的

水溶液中の金属電析では、水素イオンや水が金属イオンと同時に還元されて生成した水素原子が共析する。我々は様々な電析金属膜中の水素について研究を行なっている[1]。白金については、ジニトロスルファト白金(II)酸 (DNS)を金属塩とする浴から電析すると多量に水素が共析し、この水素によって誘起された超多量の空孔の効果により460 Kと比較的低温で粒成長すること[2]や、膜中の水素が7ヶ月の間の室温大気中放置により40%ほど脱離することを報告した。一方、テトラクロロ白金(II)酸塩 (塩化物)を用いる浴から電析した場合には、析出膜に含まれる水素が少なく、さらに大気中にめっき膜を放置すると数日でその90%が脱離する[3]。本研究では、電析Pt膜への水素の共析に浴組成とめっき条件が及ぼす影響を調べた。

２．実験

基板にはTi板を用いた。DNS浴には26 mM (M: mol dm^{-3}) $H_2Pt(NO_2)_2SO_4$水溶液 (pH 0.8, H_2SO_4)を、塩化物浴には24 mM K_2PtCl_4水溶液 (pH 0.8, HCl)を用い、定電流または定電位にて電析してPt膜を得た。これを基板ごと切り出し、めっき膜に含まれる水素量を昇温脱離分析(TDS)により測定した。室温大気中での水素脱離については、試料を2分割して析出直後と20時間放置後の水素量を測定した。

３．結果および考察

Fig. 1 に得られた電析 Pt 膜の膜厚と膜に含まれる水素量の関係を示す。DNS 浴では膜厚と共に膜中の水素量が増加した。一方、塩化物浴で定電流電析すると水素量が膜厚に依存せず 0.8 ~ 3.1×10^{-7} mol cm^{-2} (Fig. 1○および▲)になった。定電流電析中の電位は、DNS 浴 5 mA cm^{-2} では 0.04 ~ 0.08 V vs. Ag/AgCl、塩化物浴 5 mA cm^{-2} では 0.05 ~ 0.15 V vs. Ag/AgCl 、同じく 1.5 mA cm^{-2} では 0 ~ 0.25 V vs. Ag/AgCl と、順に正電位側にシフトした。そこで DNS 浴を用いて、塩化物浴の定電流電析時と同じ貴な電位 (0.2 V vs. Ag/AgCl)で定電位電析を行った。得られためっき膜の水素量は定電流電析の場合とほぼ同じであった(Fig. 1■)。一方、塩化物浴を用いて、DNS 浴の定電位電析よりも卑な電位(-0.1 V vs. Ag/AgCl)で定電位電析を行ったところ、定電流電析の場合とは水素熱脱離スペクトルの形と水素量が大きく変化した。水素量は 0.9 μm で 5.6×10^{-7} 、1.8 μm で 10.4×10^{-7} mol cm^{-2}(Fig. 1●)となり、DNS 浴と同じく膜厚に比例していることがうかがわれる。塩酸中の Pt 電極の電流-電位特性から、塩化物浴での定電流電析では水素吸着より貴な電位にあり、定電位電析では水素吸着よりも卑な電位にあったことが予想された。この吸着水素がめっき膜に共析し、膜厚増加と共に水素量が増えたと考えられる。一方、DNS 浴では、硫酸中の水素吸着よりも貴な電位で電析を行ってもめっき膜に比較的多量の水素が共析し膜厚とともに水素量が増えることから、水素の吸着に関係なく水素共析が起こると考えられる。塩化物浴を用いて 1.5 mA cm^{-2} で定電流電析した Pt 膜を大気中に放置すると膜中の水素が 43%減少したのに対し、-0.1 V vs. Ag/AgCl で定電位電析した場合は 3%とほとんど減少しなかった。塩化物浴から電析した Pt 膜は大気中での水素脱離挙動も析出条件によって変化することがわかった。

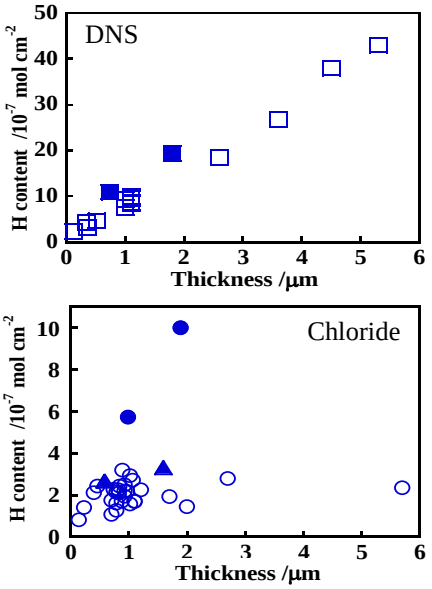


Fig. 1 Hydrogen content of electrodeposited Pt films. □: 5 mA cm^{-2}, ■: 0.2 V vs. Ag/AgCl, ○: 1.5 mA cm^{-2}, ▲: 5 mA cm^{-2}, and ●: -0.1 V vs. Ag/AgCl.

(1) 福室直樹，八重真治，松田 均，深井 有，表面技術, 63, 222 (2012).
(2) 久永尚哉，福室直樹，八重真治，松田 均，表面技術, 63, 596 (2012).
(3) 唐津晋也，八重真治，久永尚哉，福室直樹，松田 均，電気化学会第 80 回大会要旨集, 376, (2013).

PS68

配位子構造およびアニオン種を変化させた溶媒和イオン液体の物性とリチウム一硫黄電池への適用

○阿部真也、寺田尚志、上野和英、獨古薫、渡邉正義（横浜国大院工）

Physicochemical Properties of Lithium Solvate Ionic Liquids with Different Ligands and Anions and Their Application to Lithium-Sulfur Batteries

Shinya Abe, Shoshi Terada, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe
(Yokohama National University)

１．目的

近年、次世代リチウム二次電池の電解液として、その安全性や電気化学的安定性からイオン液体の利用に興味が持たれている。我々は Tetraglyme (G4)等の Glyme 類と Li[TFSA]等の Li 塩の等モル混合物 (Glyme - Li 塩錯体: [Li(Glyme)$_1$]X) が高い熱安定性、高いイオン伝導性などのイオン液体的性質を示すことから溶媒和イオン液体と分類し、リチウム二次電池の電解液として機能することを報告してきた [1,2]。本研究では本概念の拡張を図るため配位子構造やアニオン種の変化が等モル混合物の物性に与える影響を調べ、さらに電池適用を図った。

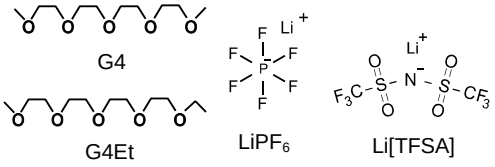


Fig. 1 Chemical structures of G4, G4Et, Li[TFSA], LiPF$_6$, and HFE

２．実験

Fig.1 に示す Tetraglyme (G4) 及び G4Et (G4 の片末端のメチル基をエチル基に置換)と Li[TFSA]もしくは LiPF$_6$ をそれぞれ等モル比で混合した[Li(Glyme)$_1$]X と HFE をおよそ 1 mol dm^{-3} となるモル比 Glyme:HFE=1:4 で混合し、電解液を調製した。これらの電解液の粘度・密度・導電率を測定した。これらの基礎物性を基にして、正極に硫黄-炭素化合物電極、負極にリチウムを用いてハーフセル[Sulfur/Ketjen black | Electrolyte | Lithium metal]を作製し、電流密度 139 mA/cm^2（1/12C レート相当）で電池試験を行い、評価した。

３．結果および考察

Table 1 に[Li(Glyme)$_1$]X (Glyme=G4 or G4Et, X=TFSA or PF$_6$)と HFE 希釈系の濃度・粘度・導電率を示す。

Table 1 Physicochemical parameter of [Li(Glyme)$_1$]X/HFE

	c / mol dm^{-3}	η / mPa s	σ / mS cm^{-1}
[Li(G4)$_1$][TFSA]	2.75	106	1.6
[Li(G4Et)$_1$][TFSA]	2.62	68.9	1.6
[Li(G4)$_1$][TFSA]/HFE	1.11	5.09	6.18
[Li(G4Et)$_1$][TFSA]/HFE	1.09	2.97	7.57
[Li(G4)$_1$][PF$_6$]/HFE	1.25	5.46	8.16

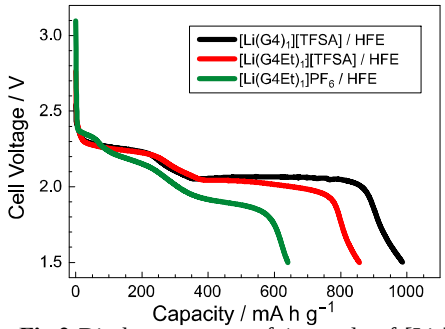


Fig.2 Discharge curves of 1st cycle of [Li | electrolyte | S/KB].

表より、配位子であるグライムの構造を G4 から片末端にエチル基を置換した G4Et にすることで Li[TFSA]との等モル比混合物の粘度が低下したもののイオン導電率には変化がみられなかった。これは、粘度とリチウム塩濃度のトレードオフによると考えられる。一方、低粘性 HFE による希釈を行った場合には、G4 系、G4Et 系ともに粘度が大きく減少し、イオン導電率が向上した。さらに Li 塩を TFSA 塩から PF$_6$ 塩に替えた系に関しては、ルイス塩基性のより低い PF$_6$ 系においてイオン導電率が高い結果となった。以上のことから添加溶媒による大幅な粘度低下、アニオン種のルイス塩基性がイオン導電率に効果的に作用することを明らかにした。Fig. 2 は、表の HFE 希釈溶液をリチウム硫黄電池の電解液に適用した時の初期放電曲線である。イオン導電率の最も高かった PF$_6^-$系では良好な特性は得られなかった。これは PF$_6$ アニオンが反応中間体のポリスルフィドアニオン(S_n^{2-})と副反応を起こすためと考えられる。また、G4Et 系でも 2 段目の放電容量が G4 系より小さくなった。したがって電解液の性能向上にはイオン導電率以外にもアニオンの安定性や錯体構造も重要であることが示唆された。発表では他の活物質との適合性も併せて議論する予定である。

参考文献 ： 1) K. Yoshida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13211 (2011).
2) Dokko *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1304 (2013).

謝辞 ： JST-ALCAの援助によった。関係者各位に謝意を表す。

PS69

$La_3Ni_2O_7$緻密体を用いた導電率の再評価、及び導電率緩和法による酸化物イオンの拡散係数と酸素の表面交換反応係数の評価

○足立善信，畑田直行，宇田哲也（京大院工）

Re-evaluation of electrical conductivity of $La_3Ni_2O_7$ using dense pellets and evaluation of its oxygen diffusion coefficient and surface exchange coefficient by electrical conductivity relaxation.

Yoshinobu Adachi, Naoyuki Hatada, and Tetsuya Uda (Kyoto University)

１．目的

層状ペロブスカイト型構造を有する La_2NiO_4 や $La_3Ni_2O_7$ は 400-700 °C において 50-130 S cm^{-1} 程度の電子伝導率を有するため中温域型燃料電池のカソード材料として期待されている [1-3]。現在報告されているそれらの導電率は La_2NiO_4 ≥ $La_3Ni_2O_7$ の順であるが、導電率測定に用いられた試料の相対密度はそれぞれ >95%[3] と ~54%[1] (密度非掲載の論文あり [2]) であり、$La_3Ni_2O_7$ の導電率が過小評価されている可能性がある。$La_3Ni_2O_7$ の熱力学的安定温度域は酸素分圧の増大と共に高温域になり、酸素分圧 1 atm では ~1350 °C まで安定となる [4] ので、酸素分圧 1 atm の 1325 °C で焼結を行うことで、より高い相対密度を有する $La_3Ni_2O_7$ のペレットを作製した。このようにして作製した $La_3Ni_2O_7$ 焼結体を用いて導電率を再評価し、更に導電率緩和法による酸化物イオンの拡散係数と表面交換反応係数の評価を目指した。また、比較のため La_2NiO_4 の緻密体を作製し同様の測定を行った。

２．実験

La_2NiO_4 と $La_3Ni_2O_7$ は固相反応法により作製した。La_2O_3 と NiO を化学量論比となるよう秤量し、ボールミルを 5-10 時間行った後 40 MPa で一軸成形した。成型体は大気中の 1000 °C 又は 1100 °C で 5 時間熱処理した。その後、再度ボールミルを行い同様の熱処理を計 2-4 回繰り返すことで La_2NiO_4 と $La_3Ni_2O_7$ を合成した。得られた La_2NiO_4 と $La_3Ni_2O_7$ はボールミルをそれぞれ 20 時間又は 100 時間行った後 200 MPa で平板状に一軸成形し、それぞれ大気中の 1350 °C で 10 時間、又は酸素中の 1325 °C で 20 時間焼結した。焼結体の表面を鏡面研磨した後、Ar/O_2 混合ガス中で直流四端子法により導電率を測定した。

３．結果および考察

La_2NiO_4 と $La_3Ni_2O_7$ の焼結の結果、それぞれ相対密度 100% 及び 72% のペレットが得られた。ただし、$La_3Ni_2O_7$ は単相ではなく微量の $La_4Ni_3O_{10}$ が含まれていた (図 1)。

酸素分圧 0.2 atm または 1 atm で導電率を測定した結果を図 2 に示す。La_2NiO_4 の導電率は文献値と良く一致したのに対し $La_3Ni_2O_7$ の導電率は文献値の 2-4 倍であり、$La_3Ni_2O_7$ の導電率は La_2NiO_4 の 2 倍程度であった。また、La_2NiO_4 の導電率は酸素分圧の増大と共に増大することが報告されているが [3]、$La_3Ni_2O_7$ も同様であることが分かった。一般的に導電率は試料の密度と共に増大するため [5]、$La_3Ni_2O_7$ の導電率の文献値との差異は試料の密度の差に起因すると考えられ、密度 100% の試料では更に高い導電率を示すと考えられる。

今後、より相対密度の大きな $La_3Ni_2O_7$ の緻密体を作製し、その導電率測定及び導電率緩和法による酸化物イオンの拡散係数と表面交換反応係数の評価を行い、その結果を学会当日に発表する予定である。

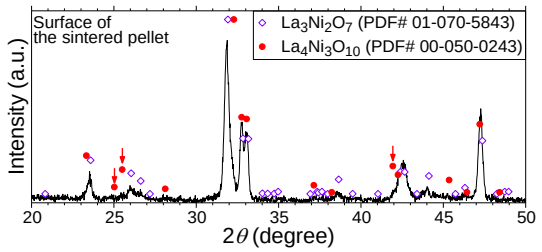


図 1 焼結後の $La_3Ni_2O_7$ の XRD パターン

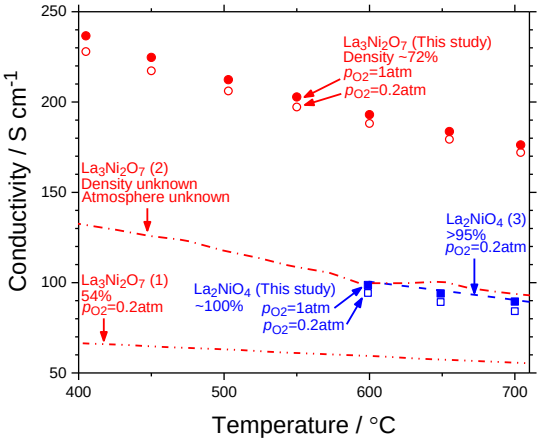


図 2 酸素分圧 (p_{O2}) 0.2 又は 1 atm での La_2NiO_4 と $La_3Ni_2O_7$ の導電率の温度依存性

(1) G. Amow *et al.*, *J. Solid State Electrochem.*, **10**, 538 (2006).
(2) S. Takahashi *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 2329 (2010).
(3) Z. Li *et al.*, *Solid State Ionics*, **206**, 67 (2012).
(4) M. Zinkevich *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **438**, 92 (2007).
(5) J. Mizusaki *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 109 (1996).

PS70

交流バイポーラ電解法に基づく導電性高分子ファイバーネットワーク形成

○小泉裕貴，西山寛樹、冨田育義、稲木信介（東工大院総理工）

Formation of Conductive Polymer Fiber Networks Based on AC-Bipolar Electrochemistry

Y. Koizumi, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

バイポーラ電極は低電解質濃度条件下、外部駆動電極間に設置された導体が外部電場(IR ドロップ)の影響により分極することで、電気回路に非接触でありながら駆動するワイヤレス電極である。また、複数個の導体を一挙にバイポーラ電極化できるほか、同一導体内に両極を有する特徴を活用することで、従来にない二官能性材料の創製が期待できる [1]。本研究では、交流電圧印加により生じるバイポーラ電極上において芳香族モノマーの電解酸化重合について検討した。

２．実験

60 mm 離れた二枚の白金駆動電極間に二本の金線(ϕ 50 μm×2 cm)を 1 mm 間隔で設置した。50 mM 3,4−エチレンジオキシチオフェン(EDOT)、5 mM ベンゾキノン(BQ)、1 mM 過塩素酸テトラブチルアンモニウム(Bu_4NClO_4)を含むアセトニトリルまたはクロロホルム溶液を電解液として用い、駆動電極間にそれぞれ 30 V または 150 V の交流電圧(矩形波、5Hz、50 Hz)を印加することで、これら金線をバイポーラ電極化した(Figure 1)。バイポーラ電極上における EDOT の電解酸化重合の様子を光学顕微鏡にて観察した。また得られたファイバーの表面構造観察および元素分析は SEM と EDX を用いてそれぞれ行った。

３．結果および考察

バイポーラ電極上における EDOT の電解酸化重合を検討した結果、短い周期で極が反転する交流電圧を用いることで、強い電位が印加された金線末端から外部電場方向に双方向的な導電性高分子ファイバーの成長が確認された。さらに成長したファイバーは近接すると同時に連結し、導体間をつなぐネットワーク構造を形成した(Figure 2a)。また高周波数を印加した条件では、生成するファイバーの本数は増加し、またファイバー間の連結の度合いも多くなった。比較実験として直流電圧を印加した結果、ファイバーは成長せず、またバイポーラ電極表面から電解発生オリゴマーが外部電場方向へと拡散する様子が観察された。以上の結果から、低支持電解質濃度条件下では、外部電場の影響により電解発生カチオン種(オリゴマー含む)が電気泳動し、バイポーラ電極表面から拡散してしまうが、短い周期で極が反転する交流電源を用いることで拡散距離が制限され、電場方向に沿ってファイバー状に電析するものと考えられる。さらに、溶媒の検討を行った結果、得られるファイバーのモルフォロジーに大きな変化が見られた(Figure 2b)。

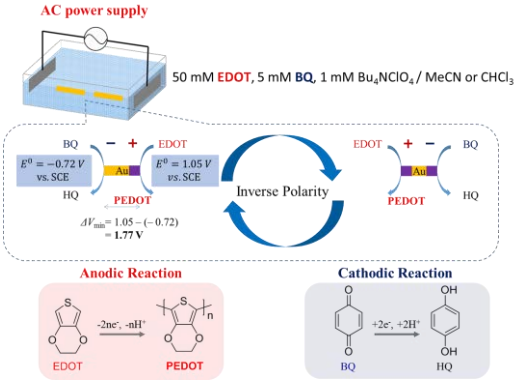


Figure 1. Schematic representation for bipolar electrolysis.

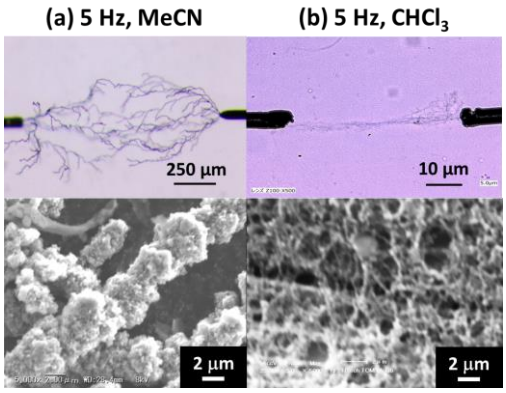


Figure 2. Optical microscope and SEM images of PEDOT fibers propagated in (a) MeCN and (b) $CHCl_3$.

４．参考文献

(1) Y. Koizumi, N. Shida, I. Tomita, S. Inagi, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1245-1247.

PS71

PEFC 用 Ti 酸化物系 酸素還元触媒の反応機構の検討

○林智輝[1]，石原顕光[2]，上原直樹[1]，河野雄次[1]，松澤幸一[1]，光島重徳[1, 2]，太田健一郎[1]
（横浜国大院工[1]，横浜国大 IAS[2]）

Oxygen Reduction Reaction mechanisms of Ti-oxide-based catalysts for PEFC

Tomoaki Hayashi,[1] Akimitsu Ishihara,[2] Naoki Uehara,[1] Yuji Kohno,[1]
Koichi Matsuzawa,[1] Shigenori Mitsushima,[1, 2] and Ken-ichiro Ota[1]
(Eng. Yokohama Nat. Univ.,[1] IAS Yokohama Nat. Univ..[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、起動停止が速く、小型化が可能という特徴を有する。そして、燃料電池自動車の市場投入が始まり、高い注目を集めている。しかし、現在その触媒として多量に使用されている白金は、高価、少資源量、カソードでの酸素還元反応(ORR)の触媒能不十分、白金そのものの溶解による性能の低下など、多くの問題を抱えている。そのため、今後 PEFC が本格的に普及していくためには、コスト、耐久性の問題を解決する必要があり、高価な貴金属を用いない、安定で安価な材料を用いた触媒の開発が求められる。筆者らはこれまで、酸性溶液中で安定な 4･5 族遷移金属酸化物に着目して研究を進め、含窒素有機金属錯体を出発物質とし、低酸素分圧下で酸化した触媒が高い酸素還元触媒能を有することを明らかにしてきた[1, 2]。しかし、未だその酸素還元反応機構に関しては明らかではない。本研究では Ti 酸化物系触媒について、回転リングディスク電極(RRDE)を用いた電気化学測定を行い、反応機構の検討を試みた。

２．実験

オキシチタニウムテトラピラジノポルフィラジン(TiOTPPz)に、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を重量比 6：4 で混合し、乾式ボールミルを行った。得た粉末を回転式電気炉にて 900°C で 2%H_2+0.05%O_2/Ar の低酸素分圧下で処理時間を変えて酸化処理を行い、酸化チタンベースの触媒粉末(Ti-CNO と表記)を得た。

触媒活性評価として、RRDE を用い、30°C の 0.1 M H_2SO_4 酸性電解質中で 5 mV s^{-1} で 1.2 ~ 0.2 V vs. RHE の電位走査を行った。対極にはグラッシーカーボンプレート、参照極には RHE を用い、酸素還元開始電位 E_{ORR}、及び過酸化水素生成率 x_{H2O2} を求めた。なお、E_{ORR} は触媒重量で規格化した酸素還元電流密度が 5 mA g^{-1} となる電位と定義した。

３．結果および考察

Fig.1 に、低酸素分圧下での酸化時間を変えて作製した Ti-CNO の、E_{ORR} 及び、0.6 V での x_{H2O2} を示す。E_{ORR} は 0.5 h の酸化では約 0.98 V と高い値を示すが、酸化時間の増加とともに次第に低下する。また、x_{H2O2} は、0.5 h の酸化では約 3 %と白金系触媒[3]に匹敵する小さな値を示すが、酸化時間の増加とともに次第に増加する。O_2 の 4 電子還元反応(H_2O 生成)の標準電位 1.23 V は、2 電子還元反応(H_2O_2 生成)の標準電位 0.695 V より高い(Fig.2)。したがって、高い E_{ORR} は 4 電子還元が優先的に生じやすいことを示しており、x_{H2O2} が低いことと対応する。これらのことから、E_{ORR} が高く、x_{H2O2} が小さな酸化時間が短い触媒上に、4 電子反応を優先する活性点が形成されていることがわかった。

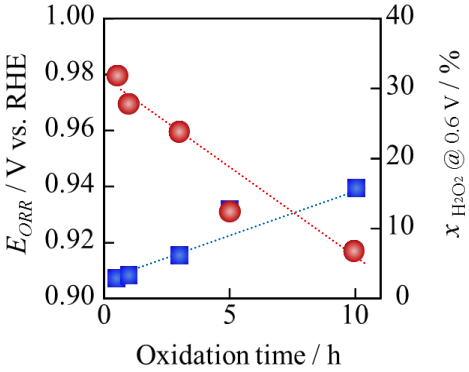


Fig.1 Dependence of onset potentials and rates of H_2O_2 generation at 0.6 V of Ti-CNOs on oxidation time.

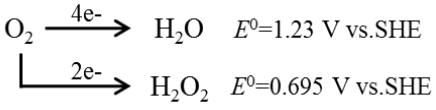


Fig.2 Reaction paths of ORR and standard electrode potentials.

謝辞
本研究は（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の援助のもとに行われている。関係各位に感謝いたします。

(1) A. Ishihara et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18837 (2013).
(2) T. Hayashi et al., *ECS Trans.*, **64**, 247 (2014).
(3) K. Ono et al., *Electrochim. Acta*, **97**, 58 (2013).

PS72

白金基板上におけるメチルシクロヘキサンの電気化学的挙動

○井上達彦，尾本洋二，中村大樹，轟直人，和田山智正（東北大）

Electrochemical behavior of Methyl Cyclohexane on Pt

Tatsuhiko Inoue, Yoji omoto, Hiroki nakamura, Naoto Todoroki, and Toshimasa Wadayama (Tohoku Univ.)

１．目的

水素社会の実現に向けた研究課題の一つに燃料水素の貯蔵・搬送があげられる。有機ハイドライドは、高い貯蔵密度と搬送時における利便性の高さから有力な水素媒体と考えられている。中でもメチルシクロヘキサン($C_6H_{11}CH_3$:MCH)は常温で液体であり取り扱いは比較的容易である。MCH を水素媒体として実用化するためには、脱水素反応を効率よく、オンサイトで行えることが不可欠であり、そのための脱水素触媒開発が求められる。しかし、現在広く研究されている熱的プロセスによる脱水素反応はレスポンスに難があり、水素媒体としての応用へ向けた課題の一つと言える。一方、電気化学的プロセスでは印加電位により反応を自在に制御できる利点があるものの、MCH の電気化学的挙動はいまだ充分に議論はされていない。本研究では、MCH の電気化学的脱水素を見据え、その Pt 電極上での電気学的挙動について検討した。

２．実験

作用極として多結晶 Pt および Au 基板(φ=13mm t=1mm)を、対極に Pt 線(φ=0.5mm)、参照極に銀・塩化銀電極(Ag|AgCl)を用いた H 型電解セルを使用し電気化学測定を行った。0.1M $HClO_4$ 溶液を電解液として Ar ガスにより脱気した後、電位範囲-0.2~1.0V のサイクリックボルタンメトリ(CV)測定を行った。続いて電位を 450mV で保持し MCH を溶解度以上の濃度に相当する量(0.2ml)加え 15 分間撹拌し再度 CV 測定をし、その変化を検討した。また、エタノールの 2M $LiClO_4$ 溶液を用いて同様の測定を行った。反応生成物はガスクロマトグラフ(GC)やガスクロマトグラフ質量分析(GCMS)により評価した。

３．結果および考察

Fig.1 に 0.1M $HClO_4$ 溶液中で測定した Pt 電極の CV 曲線(黒)に対して 0.2ml の MCH を加え電位掃引を 1~4 cycle 行った CV 曲線を比較して示した。MCH 添加後の 1st cycle 目では水素吸脱着領域が縮小するとともに 0.5V 付近に新たなピークが現れた。水素吸着領域の縮小と 0.5V 付近のピークの電荷量には対応関係があり、水素吸脱着領域の面積の減少は電極表面に吸着した MCH に起因している可能性がある。また、0.5V 付近のピークは 2nd cycle 以降では消失しており、Pt 電極表面上で生じた MCH の変化は不可逆的と推察される。

Fig.2 に Au を作用極として同一条件で測定した場合の CV 曲線を示した。Au 電極の場合 0.3V 付近に MCH に関係すると思われるピークが観測され、2cycle 以降もその強度は減ずるものの 4 cycle 目においても残存している。

発表では Pt および Au 電極の CV 曲線上に現れるピークについてより詳細に検討するため、GCMS により分析した結果に加えエタノール溶液を用いた場合についても述べる予定である。

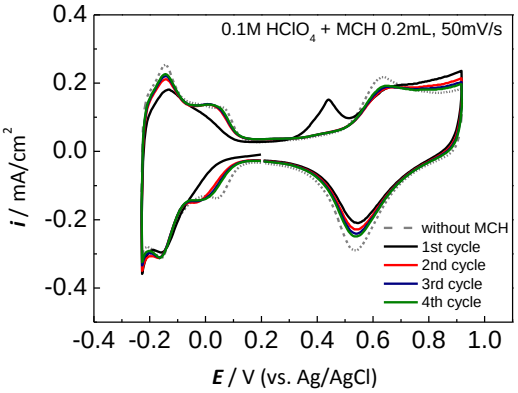


Fig.1 MCH の有無による Pt の CV 曲線の変化

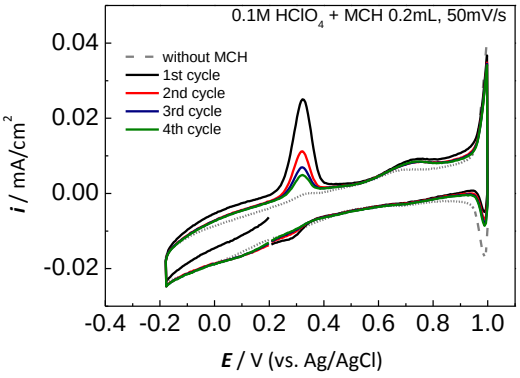


Fig.2 MCH の有無による Au の CV 曲線の変化

PS73

高原子価 Mn^{V} 酸化物 $Ba_3(Mn_{1-x}V_xO_4)_2$ の中性水溶液中における電気化学的挙動

○小林泰星[1]，青木芳尚[1,2]，國貞雄治[1]，辻悦司[1]，幅崎浩樹[1]（北海道大学[1]，JST さきがけ[2]）

Electrochemical Behavior of High Valence State Mn^{V} Oxide $Ba_3(Mn_{1-x}V_xO_4)$ in Neutral Solution
Taisei Kobayashi[1], Yoshitaka Aoki[1,2], Masaharu Kunisada[1], Etsushi Tsuji[1], and Hiroki Habazaki[1]
(Hokkaido Univ.[1], Presto JST[2])

１．目的

植物の光化学系 II における酸素発生中心は，$CaMn_4O_5$ マンガン 4 核クラスターによって構成され，そこではわずか 0.12 V 程度の過電圧で酸素発生が進行することが知られている。この酸素発生過程では Mn の一部が高原子価 V 価状態に遷移し，これが重要な役割を担うとされる[1]。このような高原子価金属酸化物では，金属 d 軌道の被占準位は酸素の p 軌道とエネルギー的に非常に近いため，$d^{n}\underline{L}^{0}$ イオン的配置の他に $d^{n+1}\underline{L}^{1}$，$d^{n+2}\underline{L}^{2}$ といった Ligand-to-Metal-Charge-Transfer 状態が混成し，興味深い物性を発現する。本研究では，高原子価 V 価 Mn オキソ酸 $Mn^{V}O_4^{3-}$からなる $Ba_3(MnO_4)_2$ および $Ba_3(VO_4)_2$ との固溶体 $Ba_3(Mn_{1-x}V_xO_4)_2$ を作製し，中性溶液中でアノード分極したときの電気化学的挙動を調べた。

２．実験

$BaCO_3$，MnO_2 および NH_4VO_3 を化学量論比で混合し，乾燥空気中 900°C で 8 h 焼成後，再び混合して同様の条件下で 48 h 焼成することで $Ba_3(Mn_{1-x}V_xO_4)_2$ (x=0, 0.1, 0.3, 0.5) を得た。$Ba_3(Mn_{1-x}V_xO_4)_2$，カーボンブラック (Valcan XC-72R) および PTFE バインダーを重量比で 9:1:1 となるように混合し，ニッケルメッシュとともに 15 MPa で一軸成形することで $Ba_3(Mn_{1-x}V_xO_4)_2$ ペレット電極を得た。作製した電極をアノードに用いて 0.1 mol dm^{-3} $NaClO_4$ 電解溶液 (pH7.0) 中で水の電気分解をおこなった。電極試料は XRD, XAS および *in-situ* Raman 分光法により評価した。

３．結果および考察

電気化学測定より，$Ba_3(MnO_4)_2$，$Ba_3(Mn_{0.9}V_{0.1}O_4)_2$ 電極について，1.4 V (vs. RHE，以下同様) 以上で電流の立ち上がりが観察された。また，V ドープ量に比例してこの電位は増加した。アノード分極後の試料の XRD 測定から，$Ba_3(MnO_4)_2$ は Mn^{5+}の一部が不均化し，$BaMnO_3$ および $BaMnO_4$ 相が生成していた。一方 V ドープ試料については，1.69 V で 1 h 電解後も第二相の形成は見られなかった。$Ba_3(MnO_4)_2$ および $Ba_3(Mn_{0.9}V_{0.1}O_4)_2$ 電極について，アノード分極時の電極表面を *in-situ* Raman 分光法で観察したところ，CV においてアノード電流が流れ始める前の 1.19 V では，スペクトルに変化は見られなかった。しかし，アノード電流が流れ始める 1.54 V 以上では，O-O ペルオキシ結合の形成が見られた。これは $Mn^{V}O_4^{3-}$オキソ酸塩をアノード分極した場合，高原子価状態の Mn^{5+}よりも O^{2-}が選択的に酸化されて配位子ホール ($\underline{L}^{1}$) が生成し，これが水分子を酸化して O-O ペルオキシ結合形成を促進したと推測される。

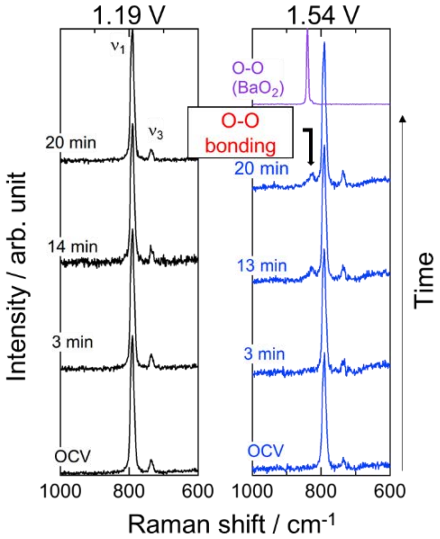


Fig.1 *in-situ* Raman spectra of $Ba_3(MnO_4)_2$ electrode during anodic polarization in 0.1 mol dm^{-3} $NaClO_4$ solution.

(1)James P. McEvoy et al. Chemical Reviews, 2006, Vol. 106, No. 11

PS74

マリモカーボンを導電助剤として用いた $Li_4Ti_5O_{12}$ の電気化学的特性

○早乙女和宏[1]，岩澤健太[1]，太田拓[2]，蒲生西谷美香[2]，安藤寿浩[3]，江口美佳[1]
（茨大工[1]，東洋大理工[2]，物質・材料研究機構[3]）

Electrochemical property of $Li_4Ti_5O_{12}$ with marimo carbon as a conductive material

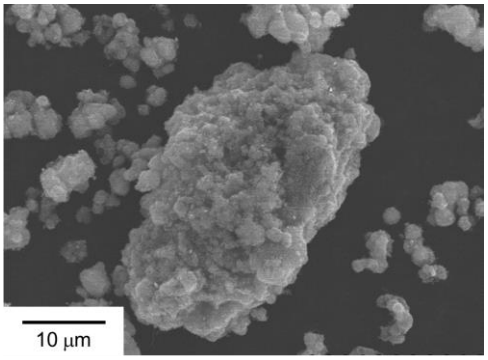
Kazuhiro Soutome,[1] Kenta Iwasawa,[1] Hiraku Ota,[2] Mika Nishitani-Gamo,[2] Toshihiro Ando,[3] Mika Eguchi[1]
(Ibaraki Univ.,[1] Toyo Univ.,[2] National Institute for Materials Science.[3])

１．目的

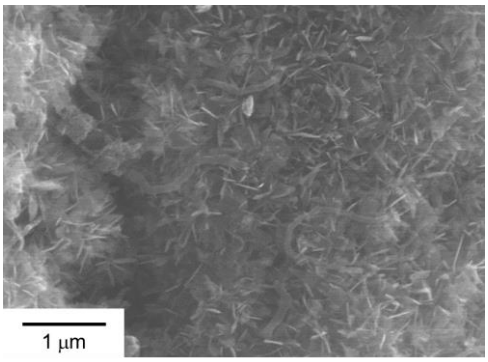
チタン酸リチウム $Li_4TI_5O_{12}$ (LTO)は，リチウムイオンの挿入/脱離時の体積変化が非常に小さいことから，リチウムイオン電池の負極活物質として注目されている。しかし，LTO の電子伝導性は非常に低いため十分な性能を得ることが難しい。そこで，我々は新規炭素材料であるマリモカーボン(MC)と複合化することにより，性能を向上させることを目的とした。MC は，核である酸化ダイヤモンドからカーボンナノフィラメント(CNFs)が球状に成長した炭素材料である[1]。CNFs 間の空隙に LTO を析出させることで複合体を合成する。本研究では，均一な導電パスの形成により，LTO の性能向上が期待される LTO/MC 複合体の電気化学的特性について報告する。

２．実験

MC は，触媒として Ni 担持酸化ダイヤモンド，反応ガスとしてメタンを用いた CVD 法により合成した。そして, MC を 0.4 M LiOH 溶液に加え十分に分散させた。その後，過酸化水素，オルトチタン酸テトライソプロピルを加え，この溶液をオートクレーブに移し，12 h，130 ˚C で水熱合成を行った。固体生成物を遠心分離により分離し，洗浄，真空乾燥を行った。最後に，アルゴン雰囲気下で 6 h，400 ˚C で焼成し，LTO/MC 複合体を合成した。また，加える MC の量を変えることで，MC 含有率の異なる LTO/MC 複合体を合成した。電気化学的特性を調査するため，金属リチウムを対極としたコイン型セルを作製し，電流密度 0.1 C レートから 10 C レートの条件で定電流充放電測定を行った。



(a) Low magnification



(b) High magnification

Fig. 1. SEM images of LTO/10 wt% MC.

３．結果および考察

Fig. 1. (a) (b)に LTO/10 wt% MC の SEM 像を示す。(a)から，MC の空隙を埋めるようにして LTO が析出している様子が観察された。また，LTO と MC を複合化した際に MC の球状構造が骨格となっていることが分かった。(b)から，LTO がナノシートの形態を持つことが分かった。そして，この LTO が MC の持つ CNFs と複雑に絡み合う様子が観察され，LTO と CNFs が良好な接触性を持つことが分かった。

Fig. 2.に LTO と LTO/10 wt% MC のレート特性を示す。全てのレートにおいて，LTO/10 wt% MC が高い放電容量を示した。特に，10 C レートでは LTO の放電容量が 44 mAh g^{-1}，LTO/10 wt% MC が 104mAh g^{-1} と 60 mAh g^{-1} 高い容量が得られた。MC の持つ CNFs が導電パスとして機能し，LTO の電子伝導性が改善されたことによると考えられる。

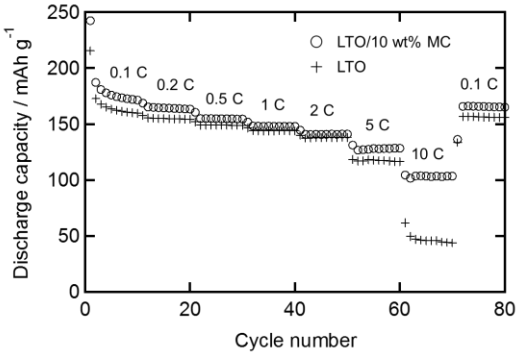


Fig. 2. Discharge capacity of LTO and LTO/10 wt% MC at different current rates. (1 C–10 C)

(1) K. Iwasawa, M. Eguchi, K. Miyoshi, S. Ueda, M. N-Gamo, T. Ando, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **38** [4] (2013) 573-577.

PS75

ビリルビンオキシダーゼを修飾した多孔質炭素インク組成の検討によるバイオカソードの出力向上の試みと電気化学インピーダンスによる特性評価

○岩下　梨沙[1]，星　芳直[1,2]，四反田　功[1,2]，板垣　昌幸[1,2]，辻村　清也[3]
（東理大理工[1]，東理大総研機構[2]，筑波大[3]）

Characterization of Bio-cathode Composed of Bilirubin Oxidase-immobilized Porous Carbon by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Risa Iwashita,[1] Yoshinao Hoshi,[1,2] Isao shitanda,[1,2] Masayuki Itagaki,[1,2]Seiya Tsujimura[3]
(Tokyo University of Science.,[1] RIST TUS.,[2] University of Tsukuba.[3])

１．目的

我々はこれまでに, 多孔質炭素インクを用いた印刷型バイオ燃料電池の開発を行ってきた.[1,2] 本研究では, さらなる出力向上のためにバイオカソードに用いられる基板および多孔質炭素インクの組成に着目した．バイオカソードは，表面積が広く酵素を安定に包括可能な多孔質構造であることが望ましい．なおかつ，酵素・電解液・酸素の三相界面が形成されるための適度な撥水性が求められる．本研究では，基板としてカーボンペーパー（CP）およびカーボンクロス（CC）を用いた． また多孔質炭素インクのバインダーには，ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）やスチレンブタジエンゴム（SBR）を用いた．サイクリックボルタンメトリー，クロノアンペロメトリー及び電気化学インピーダンス法により電極の特性評価を行った.

２．実験

MgO 鋳型炭素と，バインダーとして PTFE を 1:1 の割合で混合し，2-プロパノールを溶媒として加えた後，超音波分散機によって 10 分間処理することで，多孔質炭素インクを調製した．電極の基板には CP と CC の 2 種類を用いた．CP では多孔質炭素インクをスクリーン印刷した. CC では CC 上に多孔質インクをキャストした後に，ヘラを用いて多孔質炭素を CC 内に押し込みながら，塗布することで，多孔質炭素電極を作製した．作製した電極にビリルビンオキシダーゼを滴下することで BOD 修飾電極とした. 走査速度 10 mV/s, 測定電位範囲 0.7 V～-0.2 V でサイクリックボルタンメトリーを行い，測定電位 0 V，測定時間 1000 s でクロノアンペロメトリーを行ない，電極を評価した．また，電気化学インピーダンス法により電極の特性評価を行った.

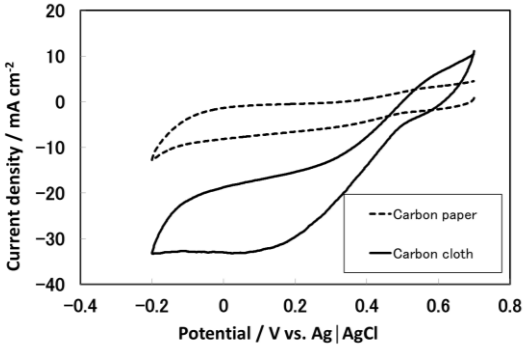


Fig. 1. Cyclic voltammogram of Bio-cathode

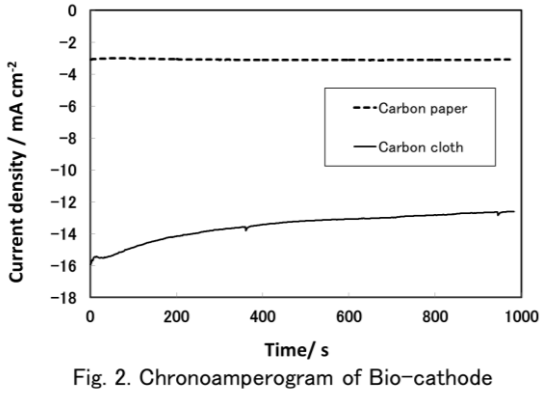


Fig. 2. Chronoamperogram of Bio-cathode

３．結果および考察

図 1 にバインダーに PTFE を用いて作製した BOD 修飾電極のサイクリックボルタモグラムに示す．CC を用いたものでは，電流密度が-0.183 V vs. Ag/AgCl で-33.26 mA cm^{-2} となり，CP を用いたものに比べて，約 2.8 倍大きな値となった．これは，多孔質炭素が CC 内部に入り込むことで，CC に比べて有効表面積が向上したためであると考えられた. 図 2 に PTFE を用いて作製した BOD 修飾電極のクロノアンペログラムを示す．CC を用いたものでは, 測定電位 0 V, 1000 s の電流密度が, -17 mA cm^{-2} となり, CP を用いたものに比べて，約 5.6 倍大きな値となった.

CP および CC の電極構造および多孔質炭素内での酵素電極反応をより詳細に電気化学インピーダンス法によって評価した．詳細は当日報告する.

４．参考文献

(1) Isao Shitanda et al., *Chem. Commun.*, **49** (2013) 11110-11112.
(2) Isao Shitanda, et al., *Electrochemistry,* in press.

５．謝辞

本研究は JSPS 科研費 70434024 の助成を受けたものです.

PS76

色素増感太陽電池における ITO および酸化チタン電極に対する大気圧プラズマ処理の効果

（静岡大学）○小野寺透、金田晶悟、清水一男、昆野昭則

Effect of atmospheric pressure microplasma treatment of ITO and TiO_2 substrate on performance of dye-sensitized solar cells

Toru Onodera and Shogo Kaneta and Kazuo Shimizu and Akinori Konno (Shizuoka Univ.)

１．目的

プラスチック基板を用いた色素増感太陽電池(DSSC)は軽量でフレキシブルな点から注目されているが、150 ℃程度に焼成温度が制約されてしまうため、ガラス基板を用いて作製した従来の DSSC と比べ変換効率が低いという問題がある。本研究では、ITO および酸化チタン電極に対して大気圧プラズマ処理を行い、表面改質によるプラスチック色素増感太陽電池の高効率化を試みた。

２．実験

ITO プラスチック基板に対して Ar ならび O_2 プラズマ処理を 1 分間行った。ITO 基板に低温焼成用酸化チタンペースト(Peccell PECC-01-06)をスキージ法により塗布し、ホットプレートを用いて 125 ℃で 15 分間焼成した。基板上に形成した TiO_2 膜に対してプラズマ処理を 15 分間行った。その後、0.3 mM に調整した N719 色素溶液に 22 時間浸すことで色素吸着を行い、色素溶液から取り出した後、TiO_2 電極にスペーサーを乗せ、白金対極を重ねてクリップで固定し、電解液(0.05 M iodine, 0.01 M lithium iodide, 0.6 M DMPImi 0.5 M tert-butylpyridine)を注入することで DSSC を作製した。

３．結果および考察

ITO に対して Ar プラズマ処理により DSSC の J_{SC} は 3.81 mA/cm^2 から 4.80 mA/cm^2 に向上した。Ar プラズマ処理後の ITO 表面の接触角測定を行ったところ、接触角が 87 ° から 22 ° に低下していることが確認された。ITO 表面の親水性が向上したことによる ITO 基板と酸化チタンの密着性の改善が J_{SC} の向上の要因であると考えられる。

また、酸化チタンに対して Ar ならび O_2 プラズマ処理を行った DSSC はともに J_{SC} が向上し、20~40%程度の変換効率の向上が確認された。次に酸化チタン表面の色素吸着量測定を行ったところ、プラズマ処理により色素吸着量が 7.03×10^{-8} mol/ cm^2 から 8.00×10^{-8} mol/ cm^2 に増加していることが確認された。また、XPS による表面解析により、両プラズマ処理ともに酸化チタン膜表面の Ti－O 結合の一部がより親水性の高い Ti－OH 結合へ変化していることが確認された。SEM による酸化チタン膜の観察や BET による酸化チタン膜の比表面積の測定より、酸化チタン膜の表面積の増加はなく、プラズマ処理によるエッチング効果は J_{SC} の向上の要因とは考えにくいことが確認できた。以上のことから、プラズマ処理により酸化チタン表面上における親水性の高い Ti－OH 結合の割合が増加したことで酸化チタン膜の親水性が向上し、色素吸着量が増加したことが J_{SC} の向上につながったと考えられる。

Table 1 Characters of DSSC after plasma treatment to TiO_2

	J_{SC}[mA/cm^2]	V_{OC}[V]	FF	Eff[%]
control	3.81	0.75	0.54	1.53
Ar plasma	4.8	0.74	0.56	1.99
O_2 plasma	4.79	0.74	0.53	1.87

Table 2 Atomic concentration of O 1s peak on Titanium Oxide

	Atomic concentration[%]	
	Ti-OH	Ti-O
control	16.4	83.6
Ar plasma	21.3	78.7
O_2 plasma	24.4	75.6

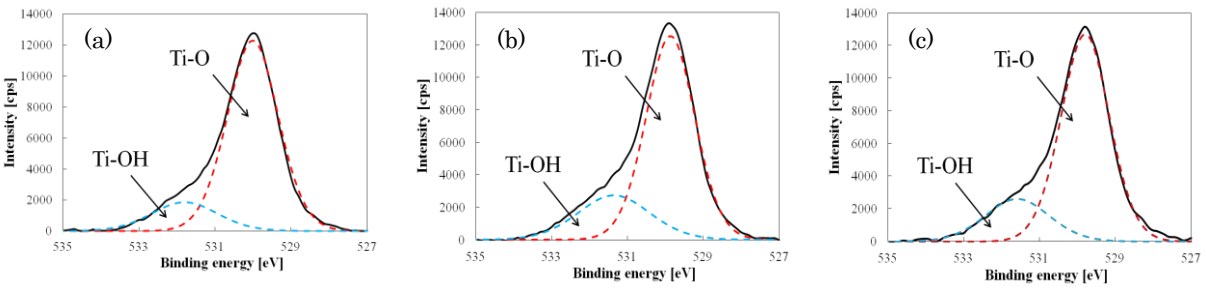


Fig.1 XPS Ti 2p peaks of TiO_2.control. (a) control sample , (b) treated by Ar plasma and (c) treated by O_2 plasma.

PS77

液液界面や細胞表面近接時におけるシアフォース制御 SPM の挙動

○小林　瞬，原口　大輝，安永　健治，山田　弘（防衛大）

Approach curves for liquid-liquid interface and living cells using a shear force based scanning probe microscopy

Shun Kobayashi, Daiki Haraguchi, Kenji Yasunaga, and Hiroshi Yamada (National Defense Academy)

１．目的

我々はナノイオン選択性電極を用いたシアフォース制御走査電気化学顕微鏡(SECM)やナノピペットを用いた走査イオンコンダクタンス顕微鏡(SICM)により細胞表面を走査することで，細胞表面のイオンチャンネル分布などのイメージングを試みている．探針を振動させながら試料に近づけると，表面近くでシアフォースが働いて振動が減少する．ガラスなどの硬い試料にプローブを近接させた際に，電流値や振幅は急激に減少するのに対し，細胞などの柔らかい試料にプローブを近接させた際には，電流値や振幅は緩やかに減少する[1]．今回は，細胞の代わりに液体を用いて液液界面におけるプローブ近接時の振幅変化や SICM や SECM の応答電流の挙動・振幅の大きさの影響について報告する．

２．実験

プローブとして用いたキャピラリはキャピラリプーラーにより作成したのち，先端を加熱しキャピラリ先端の内径が小さくなるよう加工し，外径を 2μm，内径を 1μm 程度にした．キャピラリ内部へ KCl 水溶液(0.1 M)及び Ag/AgCl の電極を入れ，SICM プローブとした．測定セルの底面に設置したガラス表面にシリコンオイル(KF-54，信越化学工業株式会社)を入れたキャピラリを接触させることにより，微小液滴を形成させた．セルを KCl 水溶液(0.1 M)で満たし，Ag/AgCl 電極を設置した．シリコンオイルの液滴の直径は約 60 μm であった．前述のプローブをシリコンオイルの表面 5 μm 程の距離から近接させ，その際のプローブの振幅，および電流の変化を観察した．また，1,6-ジクロロヘキサン(A Johnson MattheyCompany, UK)およびシクロヘキサン(和光純薬工業株式会社)においても同様の実験を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に KCl 中で SICM プローブをシリコンオイルに対し近接させたときのアプローチカーブを示す．(a)はプローブの振幅，(b)は電流の距離依存性を示す．振幅及び電流は硬い試料に近接させた際と比較すると，緩やかに減少していることがわかる．6 μm から 1.7 μm ほどまでは，振幅の大小に関係なく同様の割合で減少しているが，近接させるにつれて振幅が大きい順に減少の割合が緩やかになっていることがわかった．ガラスキャピラリを細胞表面に近接させたとき，先端と細胞表面は接触せずに細胞が変形することが知られており[2]，プローブが細胞表面を押し下げているためと考えられる．振幅が大きいほど減少量の変化が緩やかになっているということは，より遠い位置から表面を押し下げているためだと考えられる．また，1,6-ジクロロヘキサンおよびシクロヘキサンにおいては，プローブを近接させた際，電流はシリコンオイルと同様に減少しているのに対し，振幅の減少はわずかであった．また，シリコンオイルの粘度は 1,6-ジクロロヘキサンの約 170 倍，シクロヘキサンの約 400 倍であった．これらのことから，液液界面においても，近接時のプローブの振幅および電流値は減少し，細胞へプローブを近接させた際と同様に緩やかな変化をすることがわかった．加えて振幅が大きいほどより緩やかに減少すること，液体の粘度が小さいほど振幅の減少量は少なくなることがわかった．

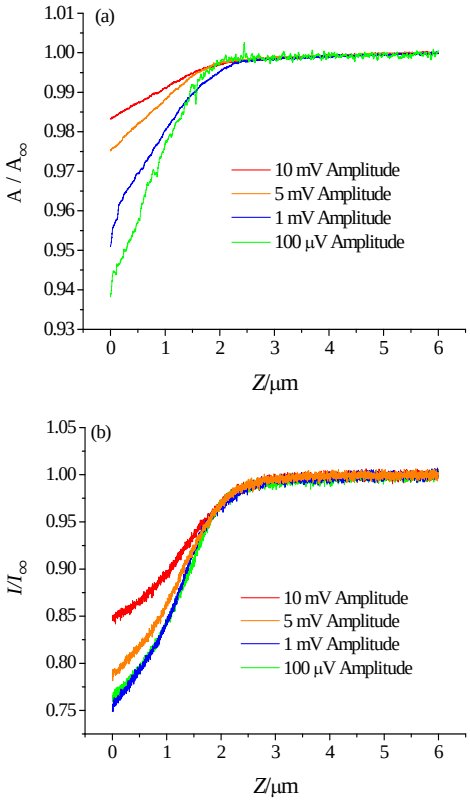


Figure. 1 振幅を変化させ，シリコンオイルに近接させたときのアプローチカーブ．(a)は振幅変化，(b)は電流の変化を示す．

(1) H. Yamada, *Electrochem. Acta 2014, 136, 233-239*
(2) Clarke, R. W, et al. *J. am. Chem. Soc*. 2013, 135, 322-329

PS78

液体窒素中でのレーザーアブレーションによる SiAlON ナノ粒子の作製と評価

○富谷　統一郎[1]，王　浩浩[1]，武田　隆史[2]，広崎　尚登[2]，佐々木　浩一[3]，和田　裕之[1]，小田原　修[1]
（東工大[1]，物材機構[2]，北大[3]）

Fabrication and Analysis of SiAlON Nanoparticles by Laser Ablation in the Liquid Nitrogen
Touichirou Tomiya,[1] Wang Haohao,[1] Takashi Takeda,[2] Naoto Hirosaki,[2] Koichi Sasaki,[3] Hiroyuki Wada,[1] and Osamu Odawara[1]　(Tokyo Inst. Tech.[1]　Natl. Inst. Mater. Sci.[2] Hokkaido Univ.[3])

１．目的

液中レーザーアブレーションとは、液体中の試料にレーザーを照射してナノ粒子を作製する方法であり、実験が比較的容易、作製されるナノ粒子がコロイド溶液で得られるなどのメリットがある。しかし主に水中で行われるため、溶存酸素により試料の酸化が課題であった。

SiAlON 蛍光体とはセラミック蛍光体の一種である。SiN の Si と N の一部が Al と O に置換された物質であり、SiN と同様にα型、β型が存在する。α型は籠状構造しており、その籠状部分に Ca などを賦活することで高温安定性を高めることが出来る[1,2]。この Ca の一部を Eu などに置換することで蛍光特性を示す。α-SiAlON は熱的・化学的に安定な蛍光特性を示し、従来の蛍光体に比べて黄赤成分の発光が強いなどの特徴を持つ[3]。これらより白色 LED への利用など、新規の蛍光体材料として期待されている。また、蛍光体をナノ粒子化することにより散乱光の低減、充填性の向上が期待できる。これらにより散乱による光強度低下を押さえ、放熱性の向上が見込まれる。しかし SiAlON は前述の通り機械的強度が高く、容易にナノ化できないことが課題であった。

以上の課題を解決するために、本研究では液体窒素中でのレーザーアブレーションにより SiAlON のナノ粒子を目指す。これにより窒素雰囲気中でのアブレーションが可能であり、溶存酸素による酸化の課題を解消が期待できる。また、それを通じて液体窒素中でのレーザーアブレーションの実験方法を確立し、評価することも目的としている。

２．実験

液体窒素が気化しないよう、Fig.1 のように周囲を真空にした魔法瓶状の装置を使用した。ここに試料用インナー容器を入れ、レーザーを照射する。使用するレーザーは Nd;YAG レーザー(532 [nm]、10 [Hz])である。エネルギー密度 3.18 [J/cm^2]のもとで 30 分間アブレーションを行った。

３．結果および考察

液体窒素中でのレーザーアブレーションより Fig.2(a)の粒子を得た。Fig.2(b)は水中レーザーアブレーションにより作製した粒子である。エネルギー密度は 1.81 [J/cm^2]であり、それ以外は液体窒素中と同条件でアブレーションを行った。当日は組成に関する XPS のデータや、より詳細な形状を含めた TEM-EDS の結果を報告する。

(1)K. Park, D. P. Thompson and K. H. Jack: *Nature*. **274**, 880-882 (1978).
(2)T. Ekstroem and M. Nygren: *J. Am. Ceram. Soc*. **79**, 721-732 (1996).
(3)J. W. H. van Krevel, J. W. T. van Rutten, H. Mandal, H. T. Hintzen and R. Metselaar: *J. Solid State Chem*. **165**, 19-24 (2002)

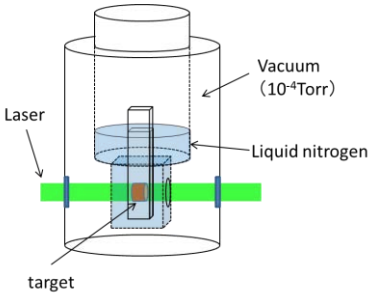


Fig.1. Schematic of equipment

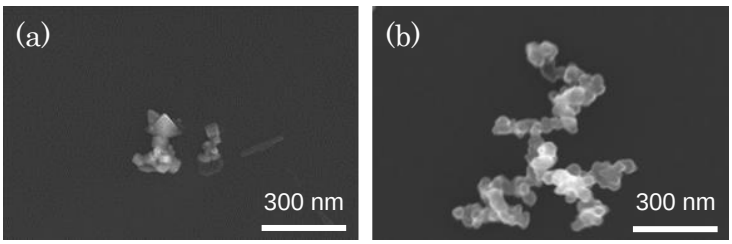


Fig.2. In liquid nitrogen (a)　In water (b)

PS79

Redox capacitor with high energy density derived from quinone-doped zeolite-templated carbon

○Khanin Nueangnoraj (khanin@mail.tagen.tohoku.ac.jp)[1], 笘居 高明[1], 西原 洋知[1], 京谷 隆[1], 本間 格[1]
（東北大・多元研[1]）

1. Introduction

We present a simple method to achieve high energy density capacitor by doping zeolite-templated carbon (ZTC), which is a nanographene- based material having a very high specific surface area (>3600 m^2 g^{-1}) together with a uniform pore size (1.2 nm) and ordered micropore structure[1], with two types of quinone, anthraquinone (AQ) and tetrachlorohydroquinone (TCHQ), having different redox potential.

2. Experimental

A preparation method for ZTC is described in detail elsewhere[1]. To prepare the quinone-ZTC composite, the as-received organic compounds (AQ and TCHQ) were firstly dissolved in acetone. Then, ZTC was dispersed into the solution by sonication. The weight ratios of the quinones to ZTC were varied from 3:7 to 7:3. By the evaporation of acetone at 70 °C, the quinones would be introduced into the ZTC framework. The electrodes were prepared in the form of pressed pellets (ϕ 7 mm) using the quinones-ZTC composite and polytetrafluoroethylene (PTFE) as a binder. The weight ratio of the composite to the binder was 9:1. The electrodes were attached onto Au mesh current collector. They were characterized in 0.5 M sulfuric acid electrolyte using a three-electrode configuration, where Ag/AgCl electrode was used as a reference. Cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge measurements were performed at room temperature with the N_2 gas bubbling. The current density was calculated based on the weight of one electrode, whereas the energy density was based on the total weight of both electrodes.

3. Results and discussions

Cyclic voltammograms (CVs) of the quinone-doped ZTCs with 30wt% quinone loading reveal the redox peaks, which correspond to the redox reaction of AQ (**Fig. 1a**) and of TCHQ (**Fig. 1b**). These results confirm that both of AQ and TCHQ were successfully introduced into ZTC. We have found that the amount of quinones loaded into ZTC can be increased up to 60 wt%, where the capacity of the functionalized electrodes reach their maximum resulting from the quinones adsorbed inside the nanochannels of ZTC. This loading amount is two-fold higher than that of the activated carbon (Maxsorb©) recently reported[2], which indicate that a large amount of the quinones, AQ and TCHQ, can be introduced into the ZTC framework and adsorbed inside its 1.2-nm pore. We have simply calculated that inside one supercage of ZTC, which has a diameter of 1.2 nm, approximately 3-4 of quinone molecules (AQ and TCHQ) can be adsorbed, which corresponds to 60wt% of loading. H-NMR analyses (not shown here) reveal that these quinone molecules in a nanopores of ZTC would had a less-ordered structure, which agree well with the results from XRD measurements indicating the less- crystalline or nanocrystalline of the quinones.

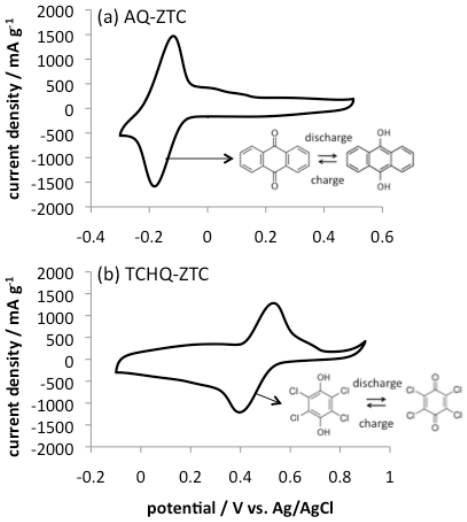


Fig. 1 – CVs of quinone-doped ZTCs with the corresponding redox reactions.

A hybrid redox capacitor using a couple of quinone-doped ZTC electrodes (with the loading amount of 60 wt%) was then assembled and characterized in the sulfuric acid electrolyte. The quinone/hydroquinone couple consists of AQ and TCHQ as the active materials with different redox potentials for proton insertion/extraction reactions, in which protons in the electrolyte will play a role of charge carrier. This mechanism, where protons are shuttled back and forth between two electrodes upon charge/discharge, can be regarded as a *proton rocking-chair* system[2]. The assembled hybrid capacitor exhibits a high energy density of 30.6 Wh kg^{-1}, with an operating voltage of 1.4 V. This value is even superior to the activated carbon-based capacitors working in an organic electrolyte.

References

(1) Z.X. Ma, and T. Kyotani, *Chem. Commun.* **36**, 2365 (2000).
(2) T. Tomai, S. Mitani, D. Komatsu, Y. Kawaguchi and I. Honma, *Sci. Rep.* **4**, 3591 (2014).

PS80

スパッタ・アニール法による金ナノ粒子修飾電極の作製とアルギン酸燃料電池への応用

○十朱　仁[1]，Vu Thi Huong[2]，吉川　裕之[1,2]，民谷　栄一[1]（阪大院工[1]，JST, CREST[2]）

Fabrication of Au nanoparticle modified electrodes by sputter-annealing method and application to the alginate fuel cell

Hitoshi Toake[1], Vu Thi Huong[2], Hiroyuki Yoshikawa[1,2], and Eiichi Tamiya[1] (Osaka Univ.[1], JST, CREST[2])

１．目的

われわれはナノ構造電極を用いて食料と競合しないアルギン酸などの褐色藻類の構成物質を、電気エネルギーや有用物質に変換する燃料電池の開発に取り組んでいる[1]。ナノ構造電極に触媒となる金ナノ粒子(AuNPs) を修飾する際、あらかじめ合成した金コロイドを電極に修飾していたが、この方法では AuNPs 間の静電反発により、修飾密度が制限されるという問題点があった。そこで、スパッタした金薄膜をアニール処理によりナノ粒子化する手法で電極表面に AuNPs を修飾し、アルギン酸燃料電池を構築して、電力特性を解析した。

２．実験

電極の基板材料となるカーボンシートの片面に、親水化処理をしたカーボンナノチューブ (CNTs) 分散液を滴下して CNTs 層を作製した。その後、CNTs 層に金をスパッタし、400 ℃ で 2 時間アニーリングした。この電極をアノードとして燃料電池を構築し、金スパッタ時間と CNTs 担持量をパラメータとして、アルギン酸を燃料としたときの電力特性を最適化した。

３．結果および考察

CNTs 層上に金をスパッタ・アニールした後の SEM 像を図 1 に示す。CNTs 上に高密度に修飾された AuNPs が観察され、単位面積当たりの AuNPs の数は、金コロイドで作製した場合と比べ約 3 倍増加した。また、金スパッタ時間と最大電力密度の関係を調べたところ、金スパッタ時間が 3 秒のとき、AuNPs のサイズは 15 nm 程度であり、この電極が最も優れた電力特性を示し、金コロイドで作製した場合と比べると約 2 倍の電力密度が得られた（図 2)。また、CNTs 担持量を最適化した結果、担持量 1.0 mg/cm^2 の電極が最も優れた電力特性を示した。

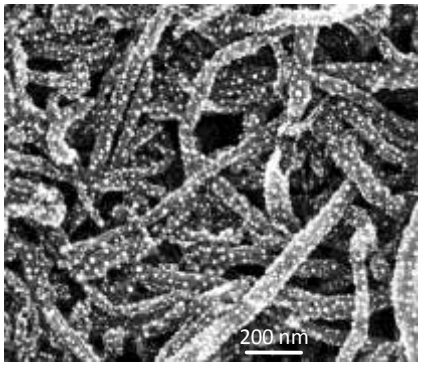


図 1　スパッタ・アニール法で CNTs に修飾した AuNPs

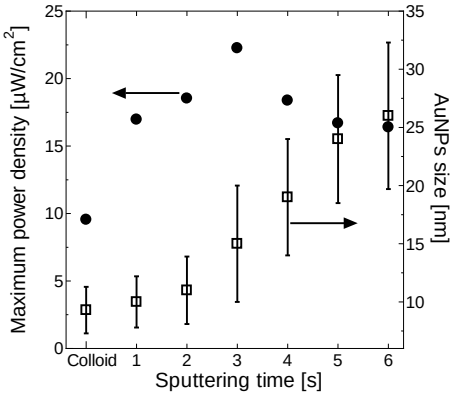


図 2　最大電力密度と AuNPs サイズの金スパッタ時間依存性

参考文献

[1]: Le Quynh Hoa, et al. ChemCatChem, 2014, **6**, 135–141.

PS81

光誘起ガス発生圧力を用いたポンプレスマイクロ流体バイオチップの開発

○川端　亮介[1]，山中　啓一郎[1]，斉藤　真人[1]，民谷　栄一[1]（大阪大学[1]）

Development of pumpless microfluidic biochip using light-induced-gas generation sheet

Ryosuke Kawabata,[1] Keiichiro Yamanaka,[1] Masato Saito,[1] and Eiichi Tamiya[1](Osaka Univ.)

１．目的

現在、医療や食品等さまざまな分野で PCR を用いた遺伝子検査が行われているが、Point-of-care-testing(POCT)に対応したシステムが確立されておらず、簡便・迅速・小型な検査手法が求められている。すでに、本研究グループでは、マイクロ流体デバイスを用いての PCR が実現され、反応時間の短縮を達成している。一方、マイクロ流路内を用いた送液のためにポンプ機構が必要となっており、小型化、簡便性といった面で未だ課題が残されている。本研究では、この問題を解決するため、新たな送液法の開発を目指し、光照射により発生するガスを駆動力として送液を行うマイクロ流体デバイスの開発を目指した。

２．実験

本実験で用いたマイクロ流路チップは、フォトリソグラフィによる鋳型作製の後、PDMS で流路の型を取り、ガラスと貼り合わせて作製した。ガス発生シートには光塩基発生剤と塩基増殖剤が含まれており、近紫外光が照射されると光塩基発生剤から N_2 ガスが発生し、これが塩基増殖剤と反応して連鎖的に N_2 ガスが発生する。これにより光を照射することで速やかにかつ効率よく N_2 ガスが発生する仕組みになっている(積水化学より供与)。このガス発生シートを作製したマイクロチップ内に貼り付け(Fig. 1)、シートに LED ランプ(Peak:375nm)を照射し、発生した N_2 ガスで溶液を押し出すようにして送液を行った。送液の様子を撮影し、動画の解析により溶液の流速を求めた。また、照射する LED ランプの光の強さを変えたときの N_2 ガス発生量や流速の変化を調べた。

３．結果および考察

作製したマイクロ流体チップ内で、光を照射して発生させた N_2 ガスを用いて送液を行うことが可能であることを確認した。その時の照射時間と流速の関係を Fig. 2 に示す。光を照射してから 2 分間は流速が増加しており、発生した N_2 ガスにより溶液が押し出されていると考えられる。それ以降は緩やかに流速が減少しており、ガスの発生速度が低下したと推測できる。また、照射する光を強くすると発生する N_2 ガスの量が増え、流速が大きくなることが確認できた。このことから、光の強さを調節することで流速の制御が可能になると考えられた。

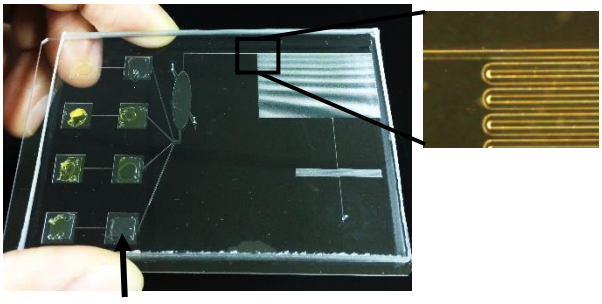


Fig. 1 Fabricated microfluidic chip

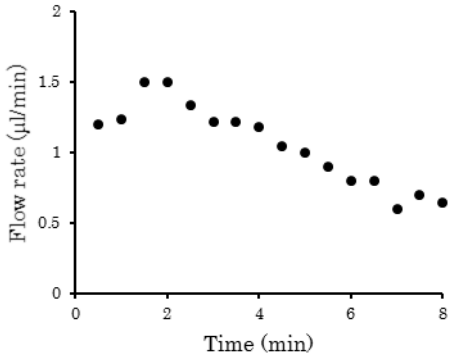


Fig.2 Relationship between flow rate and time

PS82

ペロブスカイト型太陽電池に用いる正孔輸送材料およびその成膜条件の検討

○枡谷智矢，松野剛光，新村英梨，昆野昭則 （静岡大工）

Investigation of the hole transport material and the deposition conditions on the performance of the perovskite solar cells

Tomoya Masutani, Matsuno Takamitu, Eri Sinmura, Akinori Konno (Shizuoka Univ.)

１．目的

近年、非真空プロセスにより高い変換効率を達することから、ペロブスカイト型太陽電池が注目されており、変換効率が 20 %を超えるものが報告されている。一般的な、ペロブスカイト型太陽電池には有機正孔輸送材料が用いられているが、無機材料についての検討はあまり行われていない。

本研究では、$CH_3NH_3PbI_3$ を用いた有機無機ハイブリット太陽電池の正孔輸送層にヨウ化銅および炭素材料を導入し、高効率のセルを作製することを検討した。

２．実験

FTO 基板上に短絡防止層を形成した後、18NR:エタノール ＝2:7 (重量比)からなる TiO_2 溶液をスピンコートし、焼成した。その後、PbI_2 の N,N-dimethylformamide 溶液をスピンコートし、30 分乾燥させた。次に、CH_3NH_3I の 2-propanol 溶液に 20 秒浸漬させ、30 分乾燥させて $CH_3NH_3PbI_3$ 層を作製した。そのペロブスカイト層上に、クロロベンゼンとヨウ化銅(和光純薬工業)を撹拌して得られる分散液を 15 回スピンコートし、30 分乾燥させてヨウ化銅層を作製した。作製した電極には Pt 対極を用い、AM1.5、100 mW/cm^2 の擬似太陽光照射条件下で電池特性を評価した。また、ヨウ化銅上にカーボンナノチューブ(和光純薬工業)を塗布し、クロロベンゼンを滴下したものも同様に評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に作製したペロブスカイト太陽電池の I-V 測定結果を示す。ペロブスカイト層上に市販のヨウ化銅を粉末のまま塗布することで 3 %程度の変換効率が得られることがわかった。さらに、ヨウ化銅をクロロベンゼン分散液とし、これを塗布することでヨウ化銅の粉末塗布での電流密度(J_{SC} = 7.35 mA/cm^2)よりも高い値(14.14 mA/cm^2)を示し、変換効率が 4.29 %を達した。Fig. 2 より、分散液から塗布したヨウ化銅の粒子が市販品の粒子よりも微細であることがわかる。これにより、ペロブスカイトとの接触面積が大きくなり性能向上につながることが示唆された。一方で、開放電圧が低いという問題があり、これについてはペロブスカイト界面との接触が不十分であることが原因と考えられる。また、ヨウ化銅層上に CNT を塗布することで電流密度と曲線因子が向上した。CNT を塗布することで導電性が向上し、白金とヨウ化銅との界面の接触が改善されたためだと考えられる。

さらに、ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送材料としてヨウ化銅以外のものを粉末塗布したものも検討し、またそのセルの安定性についても報告する。

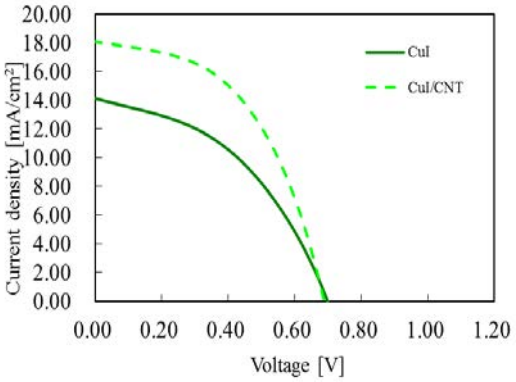


Fig. 1 ペロブスカイト型太陽電池の I-V 特性

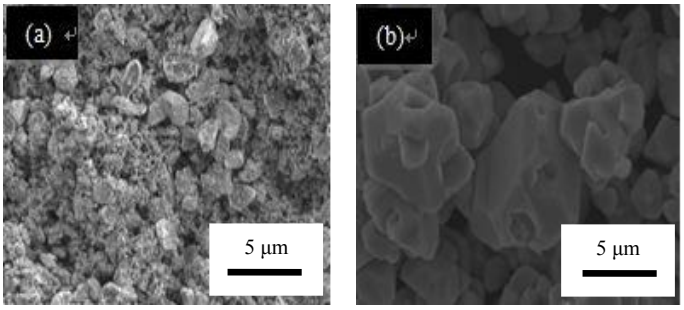


Fig. 2 ヨウ化銅層の表面 SEM 画像
(a) 分散液で作製した CuI, (b) CuI 粉末

PS83

80°C 硫酸中における PEFC 用脱白金・脱炭素酸化物系カソード触媒の耐久性評価

○濱崎真 [1]、石原顕光 [2]、河野雄次 [1]、松澤幸一 [1]、光島重徳 [1,2]、太田健一郎 [1]
（横浜国大院工 [1]，横浜国大 IAS [2]）

Evaluation of durability of oxide based electrocatalysts as non-platinum and carbon free cathodes for PEFC in H_2SO_4 at 80°C

M. Hamazaki[1], A. Ishihara[2], Y. Kohno[1], K. Matsuzawa[1], S. Mitsushima[1, 2], and K. Ota[1]
(Eng. Yokohama Nat. Univ.[1], IAS Yokohama Nat. Univ.[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒として用いられている白金担持カーボンは、白金が少資源量、高価、安定性が不十分、カーボンが高電位で酸化消失するという問題を抱えている。そこで、筆者らは安価で安定な 4・5 族遷移金属酸化物のみで構成された脱白金･脱炭素酸化物系触媒の開発を行っている。

筆者らは、高い導電性を持ち、安定な低次のチタン酸化物(Ti_4O_7)[1]により導電性を確保し、それにニオブとチタンの複合酸化物を活性点として組み合わせたモデル触媒を作製した。そして、30°C 硫酸中において起動停止サイクル試験を行い、高い耐久性を持つことを明らかにした [2]。しかし、実機の作動環境に近い 80°C では挙動が大きく変化することが考えられる。しかし、30°C 硫酸中で電気化学評価のために作用極の基板として用いたグラッシーカーボン(GC)ロッドは、80°C 硫酸中では酸化腐食が激しく使用できない。そこで、本研究では基板にも Ti_4O_7 を用いることを検討し、さらに 80°C 硫酸中における脱白金･脱炭素酸化物系触媒の耐久性評価を行った。

２．実験

TiO_2 rutile を不活性雰囲気で焼結した TiO_2 ロッド[豊島製作所製]を、1050°C、4%H_2/Ar 雰囲気で 40 h 還元熱処理することで、表面を Ti_4O_7 に還元した(TiO_x ロッドと表記)。GC ロッドまたは TiO_x ロッドの電気化学的安定性を評価するために、それらを作用極に、対極に GC プレート、参照極に RHE を用いて三電極式セルで電気化学測定を行った。電解質に 0.1 M H_2SO_4 を用い、80°C とし、N_2 雰囲気中にて、0.05-1.5 V、150 mVs^{-1} で電位走査し、CV を測定した。

ボールミル法と還元熱処理を組み合わせてモデル触媒(Ti_4O_7+$Ti_xNb_yO_z$)を作製した [2]。Ti_4O_7+$Ti_xNb_yO_z$ を担持した TiO_x ロッド (Ti_4O_7+$Ti_xNb_yO_z$/TiO_x と表記) を作用極に用いて三電極式セルで耐久性試験を行った。耐久性評価のために、N_2 雰囲気中、1.0 –1.5 V、500 mVs^{-1} で三角波を印加する起動停止試験を行った。所定のサイクル後に 0.65 V で定電位保持し酸素還元電流 i_{CA} を測定した。初期の i_{CA}(Initial)と所定のサイクル後の電流値 i_{CA} (After degradation)の比 N– i_{CA} (= i_{CA} (After degradation) / i_{CA}(Initial))を、触媒劣化の指標とした。

３．結果および考察

Fig.1 に GC ロッド及び TiO_x ロッドのみの CV と Ti_4O_7+$Ti_xNb_yO_z$/TiO_x の起動停止試験の結果を示す。GC ロッドの CV では 1.2 V 付近から酸化電流が急激に増加しており、80°C での起動停止試験には使用できない。一方、TiO_x ロッドは 1.5 V までは酸化電流の増加は観察されず、80°C でもこの電位範囲で電気化学的に安定であることがわかった。そこで、TiO_x を基板として用い、Ti_4O_7+$Ti_xNb_yO_z$ の起動停止試験を行った。試験初期に若干の低下が観察されるが、徐々に回復し、その後劣化がほとんど見られなかった。以上の結果より、80°C 硫酸中における起動停止試験においては、GC ロッドは使用できないが、TiO_x ロッドは基板として利用できることがわかった。さらに、TiO_x ロッドを用いた評価により、80°C における起動停止試験においても脱白金･脱炭素酸化物系触媒は高い耐久性を有することが分かった。

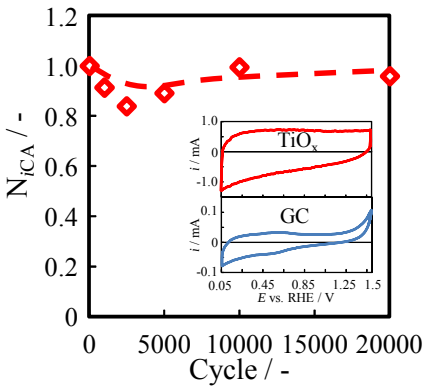


Fig.1 CV of GC, TiO_x rod and N-$_{iCA}$ of Ti_4O_7+$Ti_xNb_yO_z$ / TiO_x in 0.1 M H_2SO_4 at 80°C

謝辞　本研究は（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構の援助のもとに行われた。関係各位に感謝いたします。

参考文献

(1) F. C. Walsh, R. G. A. Wills, *Electrochim. Acta*, **55**, 6342 (2010)
(2) 濱崎真他, 燃料電池, **14**, 65 (2014)

PS84

高温塩基性有機電解液中でのチタンのアノード酸化に与える無機塩添加の影響

○岡崎有杜・辻悦司*・青木芳尚*・幅崎浩樹*（北大工, 北大院工*）

The Effect of Inorganic Salts Addition on the Formation of Anodic Films on Ti in Hot Alkaline Organic Electrolytes

Yuto Okazaki, Etsushi Tsuji, Yoshitaka Aoki, Hiroki Habazaki (Hokkaido Univ.)

１．目的

近年、アノード酸化法により作製した TiO_2 ポーラス皮膜は，色素増感太陽電池や光触媒への応用が期待されている。一般に、アノード酸化による TiO_2 ポーラス皮膜の作製では、フッ化物含有有機電解液を用いることが多い。一方、当グループではこれまで、K_3PO_4 などのリン酸塩を加えた塩基性の高温グリセリン溶液を用いることで、フッ化物電解液では得られない、高温熱処理なしに結晶化したメソポーラス TiO_2 皮膜の合成に成功している [1]。またごく最近、電解質に KOH を用いることでアモルファスポーラス皮膜が生成することも見出している。このように塩の違いが TiO_2 皮膜に大きな影響を与えるが、塩を変えることで塩基性度も変化しており、塩基性度もその構造や結晶性に影響すると考えられえるため、塩自体が与える効果については不明な点が多い。そこで、本研究では KOH を含んだ電解液に少量の塩を添加することで、塩基性度を一定とし、それらの塩がポーラス皮膜の結晶性や形態に与える影響を評価した。

２．実験

純度 99.5%の Ti 板を電解研磨し、電解液は 0.1 mol dm^{-3} KOH グリセリン溶液（約 0.03%の H_2O を含有）に、塩添加なし、0.01 mol dm^{-3} K_3PO_4 または Na_2SO_4 を添加したものを用いた。アノード酸化は定電圧 20V、電解液温度 160℃および 100℃において行った。得られた皮膜の表面構造を SEM で、結晶性を XRD で、さらに化学組成を EDS によりそれぞれ評価した。

３．結果および考察

Fig.1に160℃でアノード酸化した試料の表面SEM像を示す。まずリン酸塩添加した場合ではFig.1-(a)、(b)より、添加によるメソポーラス構造への大きな影響はないが、皮膜の割れや剥離が抑制されていることが分かった。また100℃においても、同様の傾向が観察された。XRDおよびEDSにより皮膜の結晶性・化学組成を評価すると、添加なしの場合は電解液の温度によらずアモルファスTiO_2が生成していた。一方、リン酸塩添加では160℃でアモルファスであったのに対し、100℃ではAnataseに結晶化していることが明らかとなった。また100℃で生成した皮膜の方が160℃よりも皮膜中のリン酸種含有量が増加しており、これまで報告してきたリン酸塩のみを用いた際に得られる結晶性皮膜中のリン酸種含有量[1]とほぼ一致した。これらの結果は、皮膜中のリン酸種の含有量と結晶化が密接に関係することを示唆している。

次に硫酸塩を添加した場合では、Fig.1-(c)のように、160℃においてその形態は大きく変化し、数十μmオーダーのディンプル構造が観察された。EDS組成分析の結果、この表面に酸化膜はほとんど形成されていなかった。温度が100℃の場合には、ポーラス皮膜は形成されていたものの、他の電解液中で同じ時間アノード酸化を行った場合に比べ、その膜厚は非常に薄かった。さらに、この皮膜内には少量の硫酸種の混入も確認された。これらの結果から、硫酸イオンには酸化皮膜を溶解させる効果があることが示唆される。

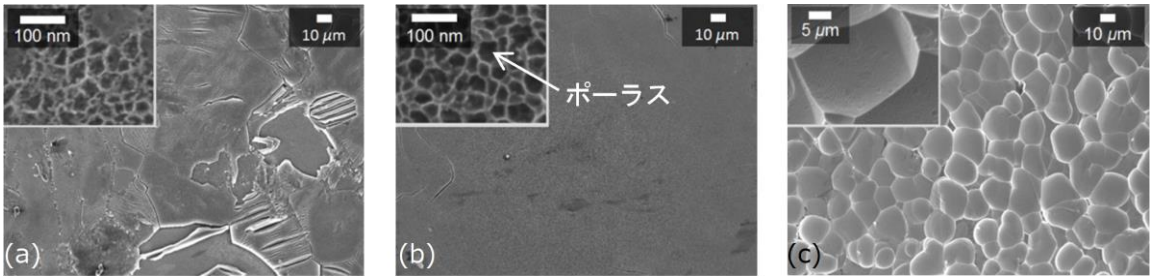


Fig.1 電解液温度を 160℃とし、(a) 塩添加なし、(b) 0.01 mol dm^{-3} K_3PO_4 添加、および (c) 0.01 mol dm^{-3} Na_2SO_4 添加条件下で Ti 板をアノード酸化した場合の表面 SEM 像

参考文献　1)　Y. Taguchi et al., *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 9810.

PS85

プリンタブルマルチ電極アレイを用いた電気化学発光-バイオ解析システムの開発

○堀井拓真，青木航，西出真之，伊藤大介，齋藤真人，熊ノ郷淳，民谷栄一（大阪大）

The development of bio-analysis system with electrochemiluminescence using printable multi-electrode array

Takuma Horii, Wataru Aoki, Masayuki Nishide, Daisuke Ito, Masato Saito,
Atsushi Kumanogoh, Eiichi Tamiya (Osaka Univ.)

１．目的

疾病の診断や発病機構の解明に向けた生体試料分析器は、高感度かつ再現性が高いことが必須であり、さらに臨床試験においては迅速で正確にスループットの高い測定が求められる。本研究では、様々な疾病に関わる活性酸素を、上記要求を満たして検出できるデバイスの開発を目的とした。ルミノールを用いた電気化学発光法では、活性酸素の高感度・高再現性な測定をリアルタイムで行うことが可能である。また、プリンタブル電極は、簡便に作製でき量産可能であるため、生体試料分析において必要不可欠であるディスポーザブルな性質を持つ。本研究では、プリンタブル電極表面の構造を工夫し、一度の測定でマルチに活性酸素を計測できるデバイスを開発した。さらに、本デバイスを用いて、白血球から放出される活性酸素を検出しバイオアッセイに適用した。

２．実験

カーボンや透明電極材料を用いたプリンタブル電極を独自に設計し(BDT 製)、電極表面上に直径 50 - 200 μm の微小穴を多数有する薄膜を形成させたマイクロチャンバー電極を作製した(Fig.1)。ルミノール電気化学発光系を用い、高感度 CCD カメラおよび高感度フォトマル検出装置を接続した小型ポテンショスタット(BDT 製)により電位制御しつつ活性酸素の一種である過酸化水素の発光測定を行った。各電極の特性を調べるとともに、発光測定時の条件を最適化し、各電極の活性酸素検出限界を調べた。さらに、バイオアッセイに適用するため白血球から放出される活性酸素をマルチに検出するシステムを構築した。電極表面上の穴に白血球を封入することで微量な活性酸素の拡散を防ぎ、高濃度状態を維持することができる。本デバイスを用いて白血球由来の活性酸素を検出した。

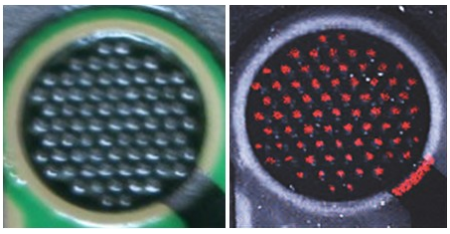


Fig.1 電極表面と発光の様子

３．結果および考察

電極表面上にチャンバー構造を設けたプリンタブル電極を設計することで、一度の測定でチャンバー毎の発光量をマルチに定量できるデバイスを開発した。本電気化学発光法により、ルミノールが活性酸素と反応し生じた発光量を高感度 CCD カメラおよび高感度フォトマル検出装置を用いて定量化できた。各電極の ECL 条件を最適化した結果、過酸化水素を 10 μM 程度まで測定できることが明らかとなった。次に本デバイスをバイオアッセイに適用させた。健常者の血液から白血球を分離し、活性酸素の生成を誘導する試薬である PMA(Phorbol 12-myristate 13-acetate)を添加した後、高感度 CCD カメラを用いて発光測定を行った。その結果、試薬を添加していない白血球と比べ強く発光している様子がみられ、白血球由来の活性酸素をイメージングできた。新規に作製した本デバイスはマルチ測定により高いスループットを持ち、また、発光を高感度かつリアルタイムで測定できるため、正確な即時検査が求められる医療現場での活用が期待できる。

PS86

一方向配向カーボンナノチューブシートの色素増感太陽電池およびペロブスカイト太陽電池への応用

○土居史明，菅原祥伍, Premaral.E.V.A，井上翼，昆野昭則（静岡大学工）

Application of aligned multi-walled carbon nanotube sheet to dye-sensitized solar cells and perovskite solar cells

Fumiaki Doi, Shogo Sugawara, Premaral.E.V.A, Yoku Inoue, Akinori Konno (Shizuoka Univ.)

1. 目的

一般的な色素増感太陽電池に使われている白金対極や、ペロブスカイト太陽電池に使われている金や銀などの対極は高コストであるため、実用化に向けて代替材料の検討が進められている。本研究では、繊維状で基板や結合剤が不要な一方向配向カーボンナノチューブ(CNT)シート対極について検討した。この材料は原料が主に炭素であるため、将来的にこれらの太陽電池の低コスト化に大きく貢献できると考えられる。今回は一方向配向 CNT シートへの表面処理や他材料との複合化により、高効率化を図った。

2. 方法

一方向配向 CNT シートは、化学気相堆積法によって基板上に CNT を垂直に配向成長させた CNT アレイから水平に CNT ウェブを引っ張り出し、任意の回数巻き取って作製した。TiO_2 作用極は FTO/ガラス上にスクリーンプリント法により作成し、色素の吸着(N719 色素, 24 h)を行った。またペロブスカイト層は二段階の溶液プロセスにより作製した。

電流-電圧特性の測定は、疑似太陽光(A.M.-1.5, 100 mW/cm^2)照射下で行った。インピーダンス測定には、2 枚の同じ電極を向い合せにして間にゲル電解質を挟んで組み立てたダミーセル[C.E./ electrolyte/C.E.]を用いて行った。

3. 結果および検討

我々の研究室ではこれまでに CNT シートへ触媒として微量の白金ナノ粒子や導電性高分子によって表面を修飾し、変換効率を向上してきた。しかし未だ白金板の変換効率には及ばないため、作製した対極をインピーダンス法によって評価した(Fig.1)。Fig.1 を見ると白金ナノ粒子の担持により電荷移動抵抗値は大幅に減少できているが、直列抵抗の値は白金板に比べて依然大きいままであることが確認できた。そこで直列抵抗の低減を目的として CNT シートへ混酸処理を施し表面抵抗値を 34%減少させた。その結果、FF が 0.35 から 0.49 へ増加したことから、直列抵抗の低減に混酸処理は有効な手法であると考えられる。

次にペロブスカイト太陽電池の対極としての応用について検討した。対極に 20 層巻きの CNT シート(約 0.35 mg/cm^2)で 2.93 %の変換効率、90 層巻きで 4.23 %を達成したことから、CNT シートはペロブスカイト太陽電池の対極として使用可能であることを確認した。次に効率がやや低かった 20 層の CNT シートを他材料と組み合わせた場合の評価を行った。これまでの検討では CNT シートを単純にペロブスカイト層へ接触させているだけなので、充分な電気的コンタクトがとれていない可能性がある。そこで粉末の CuI と MWNT(多層 CNT)をそれぞれ CNT シートとペロブスカイト層の間に導入し、IV 測定を行った(Fig.2)。その結果 MWNT の導入によって変換効率が 1.65 %から 5.91 %へ大きく向上した。CNT シートと MWNT の複合対極は炭素由来材料であるため、今後さらなる効率向上が達成できれば将来的にペロブスカイト太陽電池製造コストの削減に貢献できると考えられる。

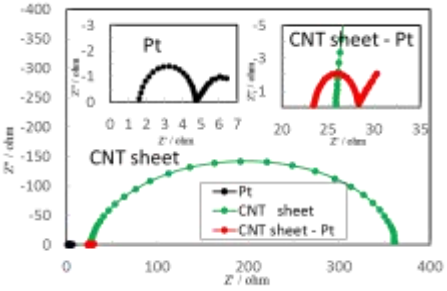


Fig.1 白金板、白金担持 CNT シート、CNT シートのインピーダンス結果

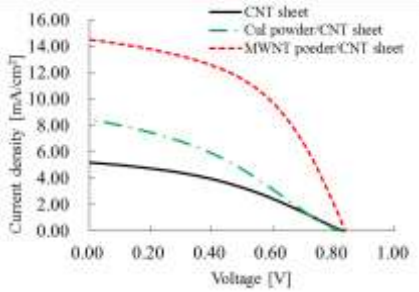


Fig.2 CuI、MWNT を一方向配向 CNT シートと組み合わせた場合の IV 曲線

PS87

ヘミン修飾カップ積層型カーボンナノファイバーを利用した過酸化水素検出電極の開発

○生駒 智一[1]，小森喜久夫[2]，大竹勝人[1]，迫田章義[2]，酒井康行[2]（東理大工[1]，東大生研[2]）

Development of Hemin-Modified CupStackedCarbonNaanoFibers for Highly H_2O_2 Sensing

T.Ikoma, K.Komori, K.Otake, A.Sakoda, and Y.Sakai.
(Tokyo Univ .of Sci ,[1] Univ. of Tokyo[2])

１．目的

底の空いたカップ状のグラフェンが積層したカップ積層型カーボンナノファイバー(CSCNFs)は化学物質との電子移動が促進されるグラフェンエッジを表面に露出した構造であるため、センサや電池など新規電極材料として期待されている。我々はこれまでに CSCNFs が酵素西洋ワサビペルオキシダーゼと直接電子移動できることから、導電性のある酵素の足場材料として利用できることを明らかにしている[1]。一方、iPS 細胞を利用した Human on a Chip などのテーラーメード医療用診断ツールの開発が近年盛んであり、*in vitro* における細胞非侵襲応答モニタリング系の開発が急務とされていることから、我々は最近、Human on a Chip に搭載できる検出系の構築を目指している。本研究では、薬剤曝露後に肝細胞系から放出される過酸化水素(H_2O_2)を高感度で長期間安定にモニタリングできる検出系を構築するために、今回、HRP の活性中心であり安定性の高いヘミンを CSCNFs 表面に修飾した電極を作製し、その電気化学特性を調べた。

２．実験

熱化学気相成長法により合成した CSCNFs の表面を酸化処理した後、DMF に分散させた。この CSCNFs を含む分散液をベーサル面グラファイト(BPG)電極表面（外径 6 mm、内径 3 mm）に約 70 μg cm^{-2} で被覆した。ここで得られた CSCNFs/BPG 電極を、ヘミンを含む DMSO 中に浸漬させることにより、CSCNFs 表面にヘミンを物理的に吸着させて電極（H/CSCNFs/BPG 電極）を作製した。得られた電極の特性を、67mM リン酸緩衝溶液（pH7.4）中で、サイクリックボルタンメトリー(CV)とアンペロメトリーで評価した。比較として BPG 表面にヘミンを吸着させた電極(H/BPG 電極)を用いた。

３．結果および考察

pH 7.4 リン酸緩衝液中での H/BPG、CSCNFs/BPG 、H/CSCNFs/BPG 電極の CV を右図に示す。その結果、H/BPG および H/CSCNFs/BPG 電極では、–370 mV（vs. Ag/AgCl）付近に可逆なレドックスピークが得られ、CSCNFs/BPG 電極では得られなかった。このことから、そのレドックスピークは、ヘミンの $Fe^{2+/3+}$に由来するものだと確認された。CV 測定から、BPG および CSCNFs/BPG 表面に存在する電気化学的に活性なヘミンの吸着量を調べたところ、CSCNFs/BPG では 1.8×10^{-9} mol cm^{-2} であり、CSCNFs 未修飾の BPG（7.3×10^{-11} mol cm^{-2}）と比べて約 25 倍であった。これは、CSCNFs 表面にヘミンが吸着したことによるものである。

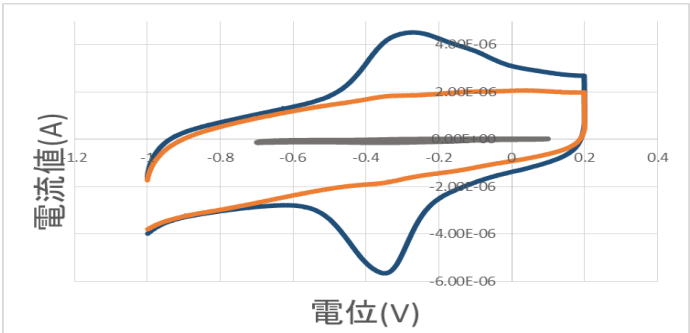


図　67mM リン酸緩衝液 (pH=7.4) 中での H/BPG、CSCNFs/BPG、H/CSCNFs/BPG 電極の CV（掃引速度 5mVs^{-1}）

次に、0 V（vs.Ag/AgCl）印加時において、H_2O_2 に対する H/CSCNFs/BPG 電極での還元電流応答を調べたところ、H/BPG 電極と比べて少なくとも 1 桁大きくなるとともに、肝細胞から分泌されることで知られる尿酸の酸化電流応答を抑えられる事も明らかになった。

以上より、ヘミンを修飾した CSCNFs を用いることにより、尿酸の影響を受けずに H_2O_2 を感度良く検出できるものと期待される。

(1) S.Ko, Y.Takahashi, H.Fujita, T.Tatsuma, A.Sakoda, K.Komori, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 1444.

PS88

球状正極活物質を用いたリチウム二次電池の数値解析–局所反応分布の調査

○伊藤大輝[1,2]，本山宗主[1,2]，入山恭寿[1,2]（名大院工[1]，JST-ALCA[2]）

Numerical Simulations of Rechargeable Lithium Batteries with Porous Positive Electrodes – Local Reaction Rate Distribution

Daiki Ito[1,2], Munekazu Motoyama[1,2], and Yasutoshi Iriyama[1,2] (Nagoya Univ.,[1] JST-ALCA[2])

１．目的

リチウム二次電池のエネルギー密度を向上させるためには、多孔質電極中の電極活物質の充填率は重要な因子である。しかし、この充填率が大きくなり過ぎると電解質領域が減少し、抵抗値が増加する。単一活物質粒子についての充放電測定の結果から、活物質そのものの充放電反応は極めて高速に起こることが報告されている[1)]。しかし、多孔質電極では同様な速度で反応が起こらない。そのため、多孔質電極中のイオン伝導を低抵抗に保ちつつ、活物質材料の特性を有効に活用するために充填率の最適化が重要である。リチウム二次電池の数値解析には Newman の解析モデル[2)]が広く利用されている。Newman のモデルでは、電極活物質粒子の三次元的な形状・配置を一次元方程式に変換して解く。しかし、粒子単位においては均一な反応を仮定しているため、粒子表面の反応分布解析はできない。そこで本研究では、正極活物質粒子表面の電流密度分布を考慮に入れた多孔質電極の数値解析を目的とした計算プログラムの開発を行っている。

２．方法

計算は *x*-*y* の二次元平面内で行った。50 × 50 の格子点からなる計算領域の中央に 97 格子点からなる単一正極活物質粒子を配置した。電解質領域の電位分布は Laplace 方程式から求め、活物質粒子内の Li^+濃度は Fick の法則を用いて計算した。$y = 0$ の境界を負極表面とし、粒子表面は初期条件として負極から+3.9 V の電位に設定した。他の外周は絶縁体とし、$\partial\varphi/\partial x = 0$または$\partial\varphi/\partial y = 0$を境界条件とした。

まず電気泳動の影響を調査するため、電解質中の Li^+の輸送には電気泳動のみを考慮した。輸率を 1 とし、電解質中の Li^+の濃度変化を無視した。正極活物質粒子表面の電流密度 iは、電解質中の Li^+の移動度μと粒子表面の電位勾配の積から算出した。粒子表面の各点における i を求め、粒子内の Li^+濃度と Butler-Volmer の式から過電圧を計算した。

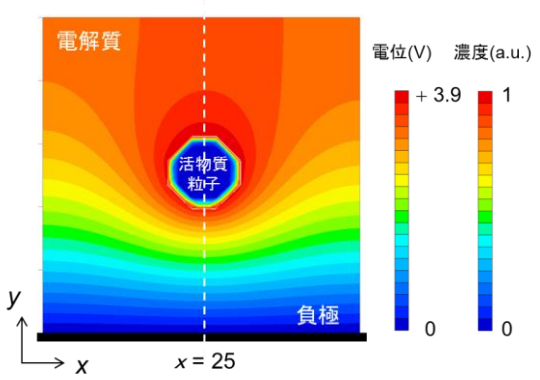


Fig. 1. Simulated φ distribution at t_{step} = 28 in the electrolyte region and Li^+ concentration distribution in the positive electrode active material particle (circle in the center) at a constant current.

３．結果および考察

Fig. 1 に時間ステップを 28 進めたときのφ分布と粒子内の Li^+濃度分布の計算結果を示す。負極表面から正極活物質粒子に向かってφが上昇し、粒子の裏側へ回りこむように電位勾配が形成されている。活物質粒子内部へ Li^+の流入をモデル化したため、表面近傍の Li^+濃度がわずかに上昇している。Fig. 2 に、$x = 25$ における y 軸方向に沿ったφの分布を示す。粒子表面の電位勾配は負極に近い側で最も大きく、逆側の表面で約 1/3 倍の勾配が形成されている。すなわち、輸率が 1 の電解質を用いた系では、単一粒子表面でも大きな電流密度分布が生じることを示している。当日は粒子内部の Li^+濃度と過電圧の時間変化を示し、粒子の充填率が電流密度分布に与える影響について議論する。

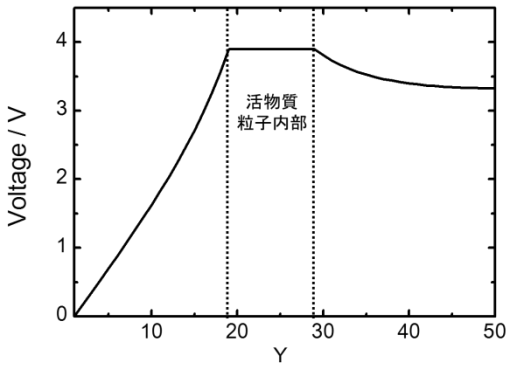


Fig. 2. Simulated φ distribution in the y direction at x = 25 in Fig. 1.

謝辞：本研究は JST-ALCA のご支援を受けて実施致しました。関係各位に感謝致します。

(1) K. Dokko, *et al., J. Electrochem. Soc.*, **189**, 783(2009).
(2) M. Doyle, *et al., J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1526 (1993).

PS89

カップ積層型カーボンナノファイバー修飾電極における フルクトース脱水素酵素の電気化学特性評価

○黄　佳杰[1]，小森喜久夫[2]，立間　徹[2]，大竹勝人[1]，迫田章義[2]，酒井康行[2]（東理大工[1]，東大生研[2]）

Electrochemical Properties of Cup-Stacked Carbon Nanofibers Modified with Fructose Dehydrogenase

J. Huang,[1] K. Komori,[2] T. Tatsuma,[2] K. Otake,[1] A. Sakoda,[2] and Y. Sakai[2]
(Tokyo Univ. of Sci.,[1] Univ. of Tokyo[2])

１．目的

カップ積層型カーボンナノファイバー（CSCNFs）は、グラフェンエッジを表面に露出した新規カーボンナノ材料であり、化学種の吸着や、化学種との電子移動反応に有利であるものと期待されている。これまでに、酵素西洋ワサビペルオキシダーゼとの直接電子移動が明らかになりつつあるものの[1]、他の酸化還元酵素との電子移動について十分には検討されていない。本研究では、D-フルクトース存在下での CSCNFs とフルクトース脱水素酵素（FDH）との間の直接電子移動を評価した。比較として、エッジをほとんど露出していない単層カーボンナノチューブ（SWCNTs）を用いた。

２．実験

まず、DMF に分散させた CSCNFs または SWCNTs をグラッシーカーボン（GC）電極表面に滴下し（約 110 μg cm^{-2}）、乾燥させた。次に、その表面に、140 μM FDH を含む McIlvaine 緩衝液（pH 5.0）をさらに滴下して、12 h 静置させることにより、CSCNFs または SWCNTs 表面に FDH を吸着させた。作製した FDH/CSCNFs/GC および FDH/SWCNTs/GC 電極の特性を、D-フルクトースを含む McIlvaine 緩衝液中でのサイクリックボルタメトリー（CV）から評価し、比較した。

３．結果および考察

まず、CSCNFs および SWCNTs の単位重量当たりに吸着している FDH 量を吸光度測定から比較した。その結果、CSCNFs 表面での FDH 吸着量は SWCNTs 表面でのものの約 0.4 倍であった。この違いは、多層構造であり、CSCNFs の直径（約 30 nm）が SWCNTs のもの（約 1.5 nm）よりも大きいため、単位重量当たりでの CSCNFs の表面積は SWCNTs よりも小さいことによるものである。

次に、D-フルクトースに対する FDH/CSCNFs/GC 及び FDH/SWCNTs/GC 電極の電気化学特性を調べた（右図）。ともに、D-フルクトース非存在下では明確な電流応答は観測されなかったが、D-フルクトース存在下では、FDH を介する D-フルクトースの触媒酸化電流応答が得られた。+0.5 V (vs. Ag/AgCl) における FDH/CSCNFs/GC 電極での電流応答は、FDH/SWCNTs/GC 電極でのものと比べて約 9 倍大きくなった。これは、CSCNFs 表面にはヒドロキシル基などの含酸素官能基が存在しているため[2]、FDH の電子移動に有利な配向になった可能性が考えられる。また、FDH の電子移動がグラフェンエッジで促進された可能性もある。いずれにしても、CSCNFs 表面では FDH との直接電子移動が効率よく進行することが明らかになった。

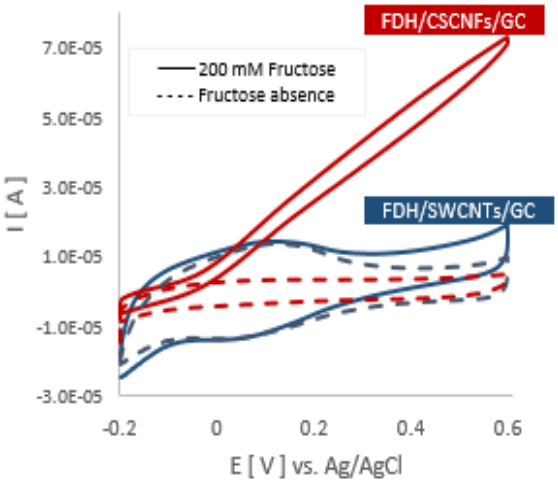


図　0 または 200 mM D-フルクトースを含む McIlvaine 緩衝液（pH 5.0）中での FDH/CSCNFs/GC および FDH/SWCNTs/GC 電極の CV（掃引速度：5 mV s^{-1}）

以上より、本研究で得られた知見は、高感度フルクトースセンサやバイオ燃料電池開発にも役立つものと期待される。

(1) S. Ko, Y. Takahashi, H. Fujita, T. Tatsuma, A. Sakoda, K. Komori, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 1444.
(2) S. Ko, T. Tatsuma, A. Sakoda, Y. Sakai, K. Komori, *PCCP*, **2014**, 16, 12209.

PS90

グリコール酸チタン錯体を用いた光活性層のコーティングと色素増感太陽電池への応用

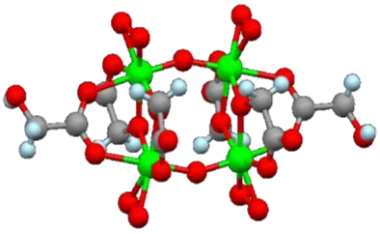
○山川ジョエル，下山夕貴，坪田凌吾，冨田恒之，功刀義人（東海大）

Coating of Photoactive Layer using Glycolic Acid Titanium Complex and Their Application to Dye-sensitized Solar Cells

Joel Yamakawa, Yuki Shimoyama, Ryogo Tsubota, Koji Tomita, and Yoshihito Kunugi (Tokai Univ.)

１．目的

近年、軽量・フレキシブル・カラフルなどの特長を持つ、低コスト・普及型の太陽電池として、色素増感太陽電池(DSSC)が提案されて以降、研究が盛んに行われており、工業化に向けて DSSC の光電変換効率向上が研究の課題となっている。FTO 基板上や TiO_2 膜の表面を微粒子 TiO_2 層でコーティングをすることで電子移動をスムーズにし、効率向上を図る技術がある。これには一般的に $TiCl_4$ が用いられているが、空気中で容易に塩化水素を発生させる為、扱いにくく工業化が難しいと指摘されている。本研究では、安定な新規コーティング剤としてグリコール酸チタン錯体(TiGA : Fig. 1)を用いた光活性層のコーティングを試み、DSSC の作製及び特性評価を行った。



$[Ti_4(C_2H_2O_3)_4(C_2H_3O_3)_2(O_2)_4O_2]^{6-}$

Fig. 1. Glycolic acid titanium complex

２．実験

金属チタン粉末に過酸化水素とアンモニア水を加えて氷冷し、ペルオキソチタン錯体として溶解させた。錯形成剤としてグリコール酸を加え、ポリオキシエチレン(23)ラウリルエーテルを 1wt%添加し、チタン濃度 10mmolℓ^{-1} の TiGA 水溶液とした。FTO 基板上にドクターブレード法を用いて TiO_2 ペースト(P25:1.85g, 蒸留水:2.0mℓ, アセチルアセトン:0.20mℓ, トリトン-X(30%) :1.0mℓ, PEG:0.185g)を塗布し、500℃で 30 分間焼成した後、作製した TiGA 水溶液に 30 分間浸漬させた。5 分間室温で乾燥させた後、500℃で 30 分間焼成を行い、TiO_2 光活性層とした。作製した TiO_2 光活性層を N719 色素溶液に浸漬させ、光電極を得た。光電極と対極の間に電解液を注入し、セルを組み立て、ソーラーシミュレーターを用いてセル面積 0.283cm^2、AM1.5、光強度 100mWcm^{-2} の条件で太陽電池特性の測定を行い、変換効率を求めた。

３．結果および考察

TiGA 水溶液を 500℃で焼成した TiO_2 粉末の XRD パターンを Fig. 1 に示す。アナターゼ型のピークと合致し、他のピークが認められなかったことから、アナターゼ単層の TiO_2 であることが確認できる。TiGA コーティングを施した DSSC の太陽電池特性を Table 1 に示す。TiGA コーティングを施していない DSSC と比較して、J_{sc} 値が向上し、それに伴い光電変換効率も 7.0%から 7.3%に向上した。ナノポーラスな TiO_2 光活性層の表面に、更に微粒子の TiO_2 ナノ粒子でコーティング層が形成されたことで、色素から注入された電子がよりスムーズに移動した為に、性能の向上が成功したと考える。TiGA コーティングが DSSC の性能向上に有用である事が示された。

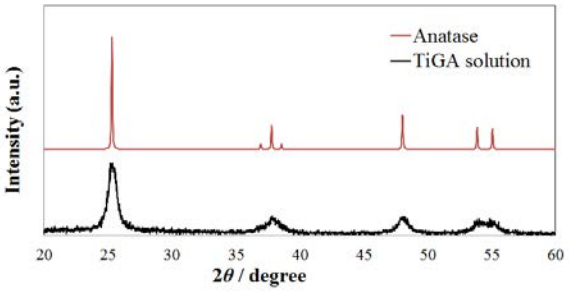


Fig. 2. XRD patterns of TiO_2 powder made from TiGA solution.

Table 1. Photovoltaic parameters of the TiGA coted DSSCs.

Photoactive layer	J_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / V	*ff*	η / %
bare	14.1	0.743	0.66	7.0
TiGA coating	14.5	0.743	0.67	7.3

PS91

電解沈降を用いた Mg-Al 系層状複水酸化物イオノマーの物性評価

○北口　雄也，山田　裕久，片倉　勝巳（奈良高専）

Study on Ion conductivity in Mg-Al Layered Double Hydroxides by electro-coprecipitation technique.

Yuya Kitaguchi, Hirohisa Yamada, and Katsumi Katakura (NIT, Nara College)

１．目的

層状複水酸化物(Layered double hydroxide , LDH)は触媒、イオン交換体、ドラッグデリバリー、吸着材、プラスチック添加剤など多様な分野で研究されている陰イオン性粘土鉱物である。LDH は 2-3 価金属水酸化物の正八面体基本層およびアニオンと層間水から構成される中間層が交互に積層した構造をもっており、その層間にアニオン交換能を有するため、アルカリ型の燃料電池や空気電池用の電解質材料とイオノマーとして期待されている [1)]。

LDH の合成法として共沈法などがあげられるが [2)]、本研究では電極に直接 LDH 薄膜を形成することができる電解沈降法に着目した。電解沈降法を用いた LDH の合成として現在までに、Mn-Al 系において LDH の合成を確認している [3)]。そこで本研究では、電解沈降法を用いて Mg-Al LDH を合成し、そのイオン伝導機構について検討を行った。

２．実験

Mg–Al LDH の合成には、共沈法と電解沈降法を用いた。共沈法では、0.075M $Mg(NO_3)_2$ + 0.025M $Al(NO_3)_3$ 溶液を Ar 雰囲気下で撹拌しながら 2M NaOH 溶液を用いて pH = 10 に調整し、80°C で 18 時間水熱処理を行った。電解沈降法では、作用極に 1.5×1.5 cm の白金板、対極として Pt 被覆チタン板を用いた。また、Ar 脱気した 0.075M $Mg(NO_3)_2$ + 0.025M $Al(NO_3)_3$ + 2M $NaNO_3$ 水溶液を電解液として用いた。調整した電界液に浸漬し、-16 mA cm^{-2} で定電流電解することで白金電極上に Mg-Al LDH を析出させた。作製した試料は XRD を用いて同定し、その形態について SEM 観察した。また、LDH のイオン伝導度は、60°C、80%RH の条件下で電気化学インピーダンス法を用いて測定した。

３．結果および考察

Fig. 1 に電解沈降法と共沈法で合成した試料の XRD パターンを示す。LDH 特有の倍角ピーク 11°(003)、22°(006)がどちらの試料においてもみられており、それぞれの合成法において LDH が合成可能であることがわかった。一方、電解沈降法ではピークがブロードになっているため、アモルファスな LDH が形成している可能性が示唆された。Fig. 2 に共沈法を用いて合成した試料と電解沈降法を用いて合成した試料の SEM 画像を示す。ともにプレート状の粒子が確認できる。Fig. 3 に測定した伝導度を示す。両方の合成法において、同程度の伝導性を示し、Al 比 x = 0.25 (Mg_{1-x} - Al_x LDH)の際に伝導度が高くなることがわかった。

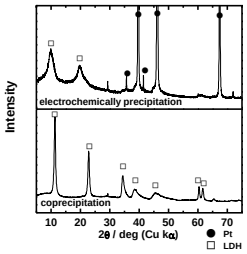


Fig. 1 XRD patterns of electro-coprecipited sample and coprecipitated sample.

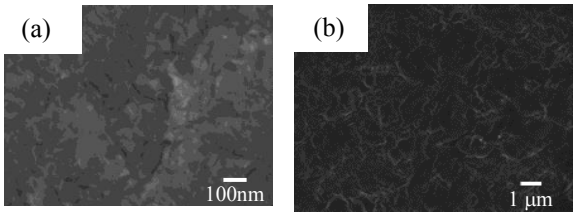


Fig. 2 SEM images on
(a) Coprecipitated sample.
(b) Electro-coprecipitated sample.

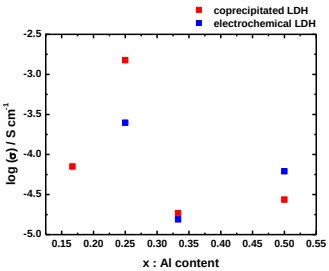


Fig. 3 Ion conductivity on coprecipitated LDH and electro-coprecipitated LDH at 60°C under 80%RH.

参考文献

1) Yoshihiro Furukawa, Kiyoharu Tadanaga, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago, *Solid State Ionics* **192**(2011) 185-187.
2) Federica Prinetto, Giovanna Ghiotti, Patrick Graffin, Didier Tichit, *Microporous and Mesoporous Materials* **39** (2000)229-247.
3) Chihiro OBAYASHI, Mituru ISHIZAKA, Takayoshi KONISHI, Hirohisa YAMADA, and Katsumi KATAKURA, *electrochemistry*, **80**(11), 1-4(2012).

PS92

RRDE 法を用いた Pt/C 触媒上の酸素還元反応ならびに過酸化水素還元反応の解析

○川上望美[1], 山田裕久,[1] 小林貴宣,[1] 城間純,[2] 片倉勝己,[1] 稲葉稔[3]（奈良高専[1],産総研[2],同志社大[3]）

Stuties on Oxygen and Hydrogen Peroxide Reduction Reaction on Pt/C catalysts by RRDE technique
Nozomi Kawakami,[1] Hirohisa Yamada,[1] Takanori Kobayashi [2] ,Zyun Siroma[3],Katsumi Katakura[1],and Minoru Inaba[2]
(NIT, Nara College[1], AIST[2], Doshisha Univ.[3])

１．目的

固体高分子型燃料電池(PEFCs)では燃料を水素とした場合、水のみが生成することが一つの特徴である。しかしながら、空気極で起こる酸素還元反応(ORR)では最終生成物としての水に加えて、中間体の過酸化水素が生成することが報告されている[1,2)]。また、PEFCの実用化に際してカソード触媒の更なる高活性化と高耐久化が必要とされている。過酸化水素は強酸化性であるため、触媒の自蝕を加速させる可能性があることに加え、過酸化水素は2電子反応であるため、ORRの活性低下の要因となりえる。そこで、本研究では回転リングディスク電極法(RRDE)を用い、Pt/C触媒の担持密度を変化させたときの酸素還元電流および過酸化水素の還元電流を評価し、過酸化水素の生成機構について考察した。

２．実験

Pt/C を担持した GC 電極の酸素還元挙動は RRDE 法を用いて解析した[1)]。直径 6mm の GC ディスク電極に、キャスト法により超音波で分散させた Pt/C(TKK 社製, TEC10E-50E)触媒懸濁液を所定量塗布し、電極を作製した。リング電極は白金であり、対極には Pt 線、参照極には可逆水素電極(RHE)を用いた。電解液には 0.1 M $HClO_4$ を用い、ORR 測定は酸素雰囲気、また過酸化水素還元反応は Ar 雰囲気下で各濃度の過酸化水素を添加し、ディスク電極電位をそれぞれ 0.05～1.0 V、0.05～1.5 V の範囲で貴な電位方向に走査した。ORR 測定では、同時にリング電極電位を過酸化水素の酸化が拡散限界に十分に達する 1.2V に保持し、ディスク電極上で生成した過酸化水素をリング電極上で検出した。このとき、電極の回転数は 400-3000 rpm とした。

３．結果および考察

それぞれの Pt/C 担持密度でキャストした電極上での CV で得られた電流値を Pt 質量あたりに換算して Fig. 1 にまとめた。どの電極においても Pt に特徴的な CV が得られたことに加え、Pt 質量あたりの電流値は同程度であり、ECSA もほぼ一定となったことから、各担持密度で正確に触媒が担持されていることがわかる。Fig. 2 に RRDE 測定結果より得られた過酸化水素の生成率を示す。Pt/C の担持密度が低下するとともに過酸化水素の生成率が増加することがわかる。Fig .3 に電解液に過酸化水素を加えた場合の LSV 測定結果を示す。過酸化水素濃度の増大とともに還元電流も増していった。発表ではこれらの挙動が酸素還元反応、ならびに過酸化水素の分解反応へ及ぼす影響について検討し、考察した結果を報告する。

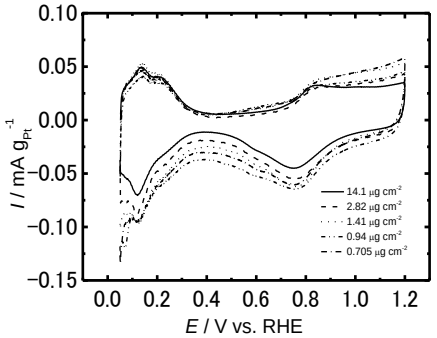


Fig. 1 CVs on 46wt% Pt/C catalysts dispersed at different catalyst loading on GC in Ar saturated 0.1 M $HClO_4$. Scan rate : 50 mV s^{-1}.

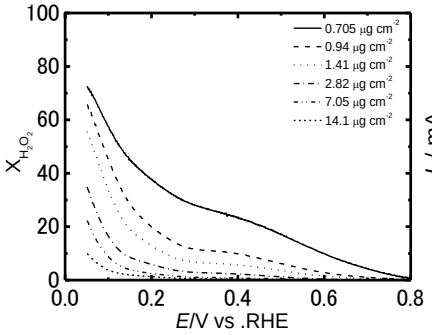


Fig. 2 The ratio of H_2O_2 formation upon ORR at 46wt% Pt/C loaded with different amount on GC in O_2 saterated 0.1 M $HClO_4$. Rotating rate : 1600 rpm.

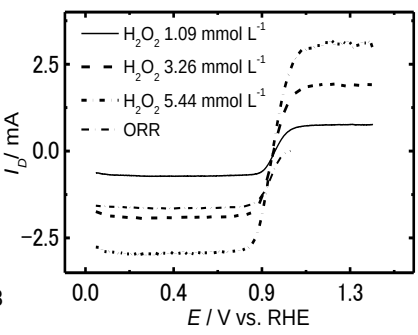


Fig.3 Hydrodynamic voltammograms for ORR at 46wt% Pt/C 14.1μg cm^{-2} in Ar saturated 0.1 M $HClO_4$ and H_2O_2. Rotating rate : 1600rpm.

4. 参考文献

1) M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga and A. Tasaka, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7 (12)**, A474-A476 (2004).
2) M. Inaba, H .Yamada, R. Umebayashi, M. Sugishita and A. Tasaka, *Electrochemistry*, 75 (2),207-212(2007).

PS93

第 4 級アンモニウム化合物の高濃度領域における電解液特性および電気二重層キャパシタへの応用

○鈴木 照平，小笠原 大，早坂 なつ美，南部 典稔（東京工芸大学工学部）

Electrolytic Properties of Quaternary Ammonium Compounds in Highly Concentrated Solutions and Their Application to Electric Double-Layer Capacitors

Shohei Suzuki, Masaru Ogasawara, Natsumi Hayasaka, and Noritoshi Nambu (Tokyo Polytechnic University)

1. 目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)では，電解質溶液が唯一のイオン源である．活性炭の細孔利用率を向上させるには，電解質イオンのキャリア密度をできるだけ増加させる必要がある．電解質の高濃度化を実現するため，われわれはこれまで，(1) 非対称で，サイズの小さい電解質イオンを使用する，(2) 比誘電率の高い有機フッ素化合物を有機溶媒に使用する，といったアプローチにより，電解質溶液の設計･開発を行ってきた．

EDLC の静電容量は，定電流時におけるセル電圧や正負極の電位の時間変化から通常算出される．抵抗 R と静電容量 C の直列回路を等価回路として用いると，セル電圧（あるいは正負極の電位）－時間の直線の傾きの逆数が静電容量に比例する．充放電曲線が直線に近いときには，エネルギー換算法により静電容量が容易に求められる．しかし，活性炭細孔内の静電容量，抵抗がともに高い場合には，活性炭細孔内での時定数が大きくなり，電気的応答が遅くなる．その結果，充放電曲線の湾曲が見られることがある．このような場合には，有限長の伝送線モデルを用いると，活性炭細孔内の静電容量や抵抗をより正確に求めることができる．

本研究では，電解質の物質量濃度を種々変化させたときの溶液物性を検討し，活性炭細孔内の静電容量と抵抗を有限長の伝送線モデルにより評価した．

2. 方法

電解質として，ジフルオロ（オキサラト）ホウ酸テトラメチルアンモニウム(TMADFOB)あるいはテトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウム(TEMABF$_4$)を使用した．有機溶媒にはプロピレンカーボネート(PC)を使用した．種々の電解質濃度において，粘性率，導電率，コインセルによる EDLC 特性を評価した．

多孔質電極を有限長の伝送線モデルにより近似した．一定電流(+I_{app})で EDLC を放電するとき，無次元化した電位差 Φ_{meas} は，伝送線路方程式（電信方程式）を解くことにより次式で与えられる．

$$-\Phi_{meas}(\tau) = -\Phi_1 + 1 + \frac{\gamma^2}{6\{\theta^2+\gamma^2(1+\zeta^2)\}^2}[6\{\theta^2+\gamma^2(1+\zeta^2)\}\tau + 3\{\theta^2+\gamma^2(1+\zeta^2)\}\{\theta^2+2\gamma^2\zeta^2\}-\{6\gamma^4\zeta^2+\theta^4+3\gamma^2\theta^2(1+\zeta^2)\}] - 2\gamma^2\theta^2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(\theta^2\cos\alpha_n+\gamma^2\zeta^2\alpha_n\sin\alpha_n)\exp\left(-\frac{\alpha_n^2\tau}{\theta^2}\right)}{\alpha_n^2[\{-\gamma^4\zeta^2\alpha_n^2+\theta^4+\gamma^2\theta^2(1+\zeta^2)\}\cos\alpha_n-\alpha_n\{\gamma^2\theta^2(1+\zeta^2)+2\gamma^4\zeta^2\}\sin\alpha_n]}$$

ここで，α_n は，$\tan\alpha_n+\frac{\gamma^2\theta^2\alpha_n(1+\zeta^2)}{\theta^4-\gamma^4\zeta^2\alpha_n^2}=0$ の正根である．理論式の導出の際，取り扱いを簡単にするため，無次元数を導入した．多孔質電極の表面と細孔内部の静電容量（それぞれ C_s, $C_l l$）以外に，細孔末端の静電容量(C_e)を導入することにより，大まかな細孔形状を考慮できる．$\zeta^2 = C_e/C_s = 1$ のとき円柱状，$\zeta^2 = C_e/C_s = 0$ のとき円錐状，$\zeta^2 = C_e/C_s >> 1$ のとき逆円錐状の細孔形状にそれぞれ対応する．

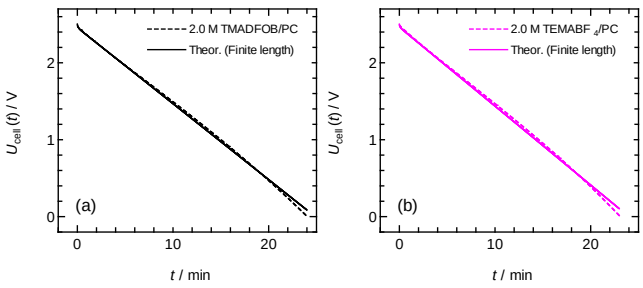


Fig. 2 Comparison of theoretical and experimental cell voltage-time behavior resulting from a current step.

3. 結果および考察

25 °C において，PC に対する TMADFOB の溶解度は 2 M (M = mol dm^{-3}) 以上，TEMABF$_4$ の溶解度は 2.2-2.3 M である．テトラフルオロホウ酸テトラメチルアンモニウム(TMABF$_4$)の溶解度は 0.1 M 程度である．電解質アニオンを非対称化することにより，テトラメチルアンモニウム化合物の溶解度が劇的に増加することがわかる．導電率が最大になるときの電解質濃度は，TMADFOB/PC 系で 1.6 M，TEMABF$_4$/PC 系で 2 M である．

有限長の伝送線モデルを用いたときの計算結果と実験結果との比較を図 1 に示す．理論計算では，細孔末端における静電容量 C_e がゼロの場合を取り扱った($C_e/C_s = 0$)．放電曲線には電解質濃度が 1.6 M の実験結果を示した．(a) 1.6 M TMADFOB/PC 系の静電容量($C_l l$ = 0.80 F)と抵抗($R_l l$ = 100 Ω)は，(b) 1.6 M TEMABF$_4$/PC 系の静電容量($C_l l$ = 0.77 F)と抵抗($R_l l$ = 83 Ω)よりも若干高かった．サイズの小さい TMA カチオンの利用により，細孔利用率が増加するとともに，活性炭細孔内でカチオンの最近接距離が小さくなったため，静電容量が増加したと解釈できる．

ポスターセッション
(会場:第一食堂)

1日目(3月15日)
PBT01～PBT06

PBT01

リチウムイオン電池正極へのＣＮＴ添加効果の評価

○角田龍則，二口友昭（富山県工技センター）

Investigation of the addition of CNT for Lithium Ion Battery cathode

Tatsunori Kakuda, Tomoaki Futakuchi (Toyama Industrial Technology Center)

１．目的

現在、リチウムイオン電池の導電助剤としては、主にアセチレンブラック(AB)が使用されている。本研究では、リチウムイオン電池正極の導電助剤としてカーボンナノチューブ(CNT)を添加し、それを使用した電池の充放電特性への影響を構造観察などにより明らかにすることを目的とした。CNT を加えた場合、初期容量の増加およびサイクル特性の向上が確認でき、電極膜について物性測定をおこなって、電池特性との相関を考察した。

２．実験

リン酸鉄リチウム（LFP）：導電助剤：結着剤（PVdF）を 8：1：1 の割合で混合し NMP を加えて撹拌した。得られたスラリーをコーターでアルミ電極上に塗布・乾燥し 120℃でプレスして正極を作製した。導電助剤として AB、CNT を使用した。負極にリチウム金属、電解液に 1mol/L LiPF6 EC:DEC［1:1v/v%］を用いたテストセルを作製し、25℃の恒温槽内、5C で充放電特性を評価した。充放電測定は、それぞれ 400 サイクルまで行った。また、正極の断面試料を作製し SEM 観察をおこなった。さらに電気伝導度および比表面積などの物性を評価した。

３．結果および考察

図 1 は、正極に添加した AB と CNT の混合物の SEM 画像を示す。CNT と AB が凝集して 2 次粒子を形成している様子が確認できた。図 2 は、導電助剤として AB と CNT を 100:1 で混合して加えた電極の断面 SEM 画像を示す。AB のみを添加した場合と比較して、CNT を加えた場合は導電路の形成とともに空孔部分が多くみられた。図 3 は、テストセルでのサイクル試験の結果を示す。導電助剤として CNT を加えた場合、初期電池容量が AB のみの場合と比べて 1 割程度大きい値をしめした。また、200 サイクルを超えてから容量の変化に違いが確認でき、CNT を加えることで劣化が抑制されていることがわかった。

PET フィルムに電極を形成し、その抵抗率を比較した結果、CNT の添加によって抵抗値が低減することを確認した。

また、インピーダンス測定の結果から、容量が低下したサンプルにおいては、抵抗成分の増加が確認できた。CNT を添加することによって、電極活物質との接続が強固になりサイクル特性が向上したと考えられる。

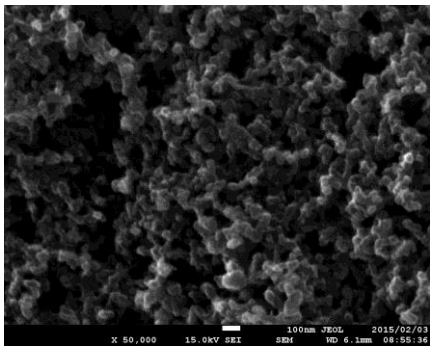


Fig. 1. SEM image of AB added CNT.

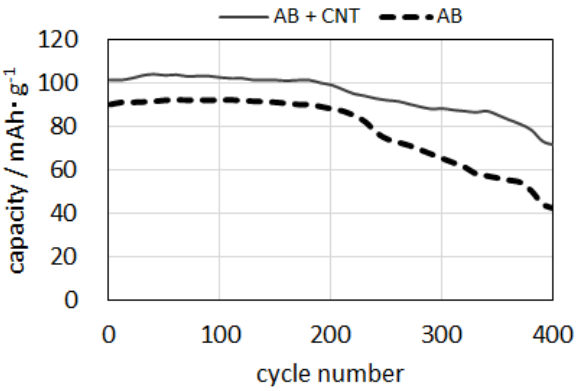


Fig. 3. Discharge capacity as a function of cycle number for test cells.

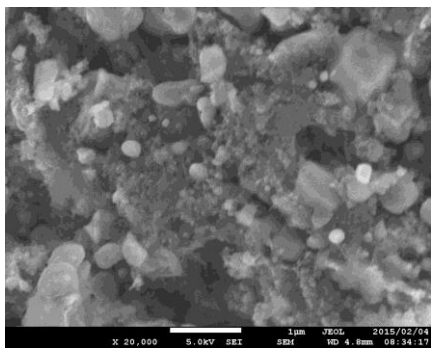


Fig. 2. SEM image of cathode added AB and CNT.

PBT02

リチウムイオン電池内で生成する有機化合物の MS による解析

○竹田 さほり，森村 亘，野口 法広，劉 奕宏，境 哲男，齋藤 唯理亜（産総研）

Analysis of the Organic Compounds Generated in Lithium Ion Batteries by Mass Spectrometry

Sahori Takeda, Wataru Morimura, Norihiro Noguchi, Yi-Hung Liu, Tetsuo Sakai, and Yuria Saito (AIST)

１．目的

リチウムイオン電池の性能向上を図るためには充放電反応に伴う各構成材料の経時変化（劣化）機構を解明することが重要である。電極やセパレータに関しては XPS、ラマン分光法などの表面解析に関する分析法があるが、その解析対象は個々の元素や結晶構造、化学結合等である。一方、リチウムイオン電池内で生成する有機化合物については、GC-MS や LC-MS を用いて電解液の分析が進められている。MS を用いた手法の利点は、化合物の化学組成を直接解析できることである。そこで、本研究では電解液中の高極性成分を対象とする LC-MS を用い、充放電条件および構成材料種類によって電解液組成がどう変化するかを評価することにより、電解液の劣化機構を系統的に解明することを目指した。さらに、電極表面の有機化合物についても MS による解析を行い、電解液劣化機構との関連について検討した。

２．実験

リチウムイオン二次電池（ラミネートセル、電極表面積 24 cm^2）は、正極：NMC、負極：グラファイト、セパレータ：セルガード 2400（PP 単層）をそれぞれ用いて作製した。電解液は、1.0 M $LiPF_6$ を含む EC：DEC=1：1 混合電解液で添加剤無しと有り（1 % VC）の 2 種類を用い、充放電試験は 60 ℃、0.5 C で行った。回収したサイクル数 0、2 および 40 回の電解液（計 6 種類）をアセトニトリルで希釈し、2 種類の LC-MS（島津製作所製 Nexera XR-Bruker 製 Esquire3000plus、および Waters 製 ACQUITY UPLC H-Class-Xevo G2-XS QTof）により測定した。また、電極表面の有機化合物を、ダイレクトプローブを用いた MS（Waters 製 ASAP-Xevo G2-XS QTof）により測定した。

３．結果および考察

充放電後の電解液では試験前には見られなかった複数のピークが検出され、それらは溶媒の重合体であるカーボネート系とリン酸エステル系の２種に大別することができた。VC を添加した試料においてはピーク数、ピーク面積とも添加していない試料に比べて大きく減少した。そこで、リン酸エステル系の化合物について、Waters 製 LC-MS により共通骨格を有する成分を一括同定し半定量（MSE 法）を行った結果、VC 添加の有無やサイクル数との間に相関がみられた。また、ASAP-MS においては負極表面からフッ素を含むリン酸エステルが検出され、電極表面で分解した PF_6^- が電解液成分と反応することにより生じたものと推測された。

４．謝辞

本研究を行うに当たりましてご協力いただきました日本ウォーターズ株式会社江崎達哉様、池田日高様にこの場を借りて御礼申し上げます。

PBT03

ナノ電気化学セル顕微鏡：有機ゲルピペットの電池材料評価への応用

○熊谷 明哉[1]、高橋 康史[1,2,3]、猪又 宏貴[2]、白木 将[1]、山本 邦子[1]、春田 正和[1]、伊野 浩介[2]、
珠玖 仁[2]、一杉 太郎[1]、末永 智一[1,2]（東北大 AIMR[1]，東北大院[2]，JST-さきがけ[3]）

A probe filled with organic gel electrolyte for nanoSECCM analysis in lithium-ion batteries

○A. Kumatani[1], Y. Takahashi[1,2,3], H. Inomata[2], S. Shiraki[1], K. Yamamoto[1], M. Haruta[1], K. Ino[2],
H. Shiku[2], T. Hitosugi[1], T. Matsue[1,2] (Tohoku Univ. AIMR[1], Tohoku Univ.[2], JST-PREST[3])

１．目的

リチウムイオン二次電池電極は、活物質、結着剤、導電助剤が混合された合剤材料であるため、その表面でおきる不均一な反応性を適切な分解能でその場観察または、電気化学評価することは困難である．近年、我々は、水溶液電解質と Ag/AgCl 参照極を充填したピペットをプローブとして用いるナノ電気化学セル顕微鏡(nanoSECCM)を開発した[1]．nanoSECCM はプローブと試料表面に微小セル(メニスカス)を形成し、そのセルを介して電極表面の反応性の可視化／局所評価できる．本研究では、実際の測定環境に近いものとするため電解液に有機溶媒と参照極に Li を充填したピペットを作製した．有機溶媒は、電極表面にプローブを接触した際の電極への染み込みを抑制すため、ゲル化を行った．このピペットを使用した nanoSECCM にて、電池材料評価を行い材料表面の電流応答を捉えることに成功したのでこれを報告する．

２．実験

有機溶媒には、1 M $LiClO_4$ EC:DEC (1:1 v/v)を用いた．高分子に PDMEMA、架橋剤に C6TFSA を用い、有機溶媒と混合し、ピペットの充填後、80 度に加熱しゲル化を行った．作製は、すべてグローブボックス内(O_2 < 0.1 ppm、H_2O < 0.1 ppm)で行った．測定試料にはパルスレーザー堆積法にて成膜した正極材料 $LiFePO_4$ 薄膜を用いた．この試料を用いて、メニスカスの安定性と機能評価を nanoSECCM の局所電気化学測定にて計測した．

３．結果および考察

使用した nanoSECCM の概要図を Fig. 1(a)に示す．有機ゲルピペットは、電極表面への濡れ性を抑制し、安定的な測定を行うという観点から検証した結果、有機溶媒：PDMEMA：C6TFSA = 100 µl：32 mg：3 mg の混合比を用いた．このピペットを用いて、連続的に CV 測定を行った結果を Fig. 1(b)に示す．Li イオン挿入・脱離に起因する電流応答が観測されており、既報の値に近い[2]．連続測定および時間経過後の測定においても変化が無かったことからメニスカスが安定し、定常的に測定が可能であると推測される．現在は、この測定技術を用いて負極材料の研究へも応用している．

[1] Y. Takahashi *et al.*, Nat. Commun. **5**, (2014) 6450.
[2] D.Y.W. Yu *et al.*, J. Electrochem. Soc. **154** (2007) A253.

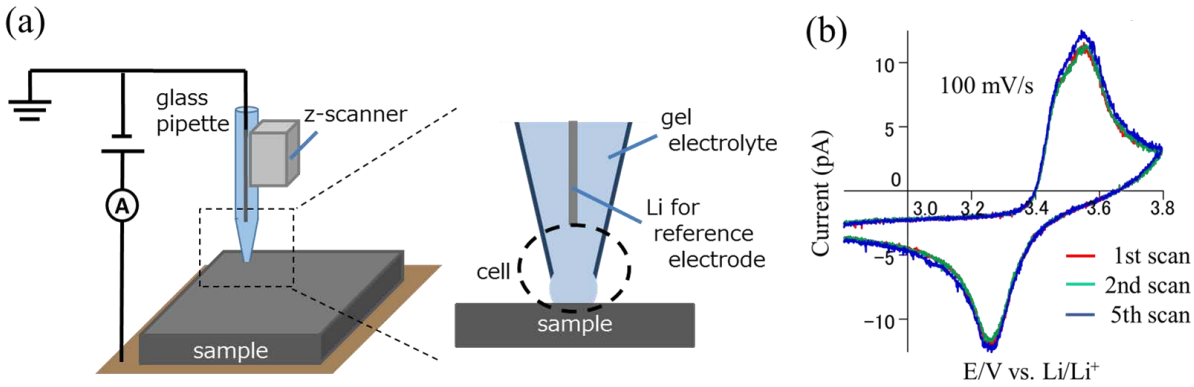


Fig. 1 (a) a schematic diagram of nanoSECCM, (b) cyclic voltammograms of $LiFePO_4$ thin film using by a pipette filled with organic electrolyte gel.

PBT04

リチウムイオン二次電池バインダへのポリアミドイミドの適用と その分子構造が電池性能に与える効果

○酒井博文[1]，森村亘[2]，山野晃裕[2]，北岡卓也[1]，近森俊二[1]，齋藤唯理亜[2]，境哲男[2]
（ニッポン高度紙工業株式会社[1]，独立行政法人産業技術総合研究所[2]）

Application of Poly(amide-imide) Binder to Li-ion Secondary Battery and the Effect of Molecular Structure has on the Battery Performance

Hirofumi Sakai[1], Wataru Morimura[2], Akihiro Yamano[2], Takuya Kitaoka[1], Syunji Chikamori[1], Yuria Saito[2], and Tetsuo Sakai[2]
(Nippon Kodoshi Co., Ltd.[1], National Institute of Advanced Industrial Science and Technology[2])

１．目的

近年、電気自動車やエネルギー貯蔵システムの普及に伴い、リチウムイオン二次電池(LiB)の大容量化が進んでおり、電極のエネルギー密度や耐久性の向上が求められている。我々はこれまでに、ポリアミドイミド(PAI)[商品名:SOXR;ソクシール]を LiB の正極バインダに適用する研究開発を進めてきた。その中で SOXR を三元系正極や 5V 級正極である $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(LNMO)に使用した場合は高温環境下で優れたサイクル特性を示すことを明らかにした[1−5]。しかし、SOXR バインダには初期不可逆容量やレート特性など改善すべき課題が多いことも確認された。本研究では、PAI の分子構造を再検討することで、それら問題の改善を試みた。

２．実験

標準の PAI(SOXR)に加え、構造内にスルホニル連結基を有する PAI(SO_2)、更にスルホン酸基を付与した PAI(SO_2+SO_3H)を合成した。これらをバインダとして、正極活物質に LNMO、導電助剤としてアセチレンブラックを混合してスラリーとし，アルミ箔上に塗工後乾燥、プレス処理して正極とした。負極にはリチウム金属あるいは SiO 負極を用いた。

電池特性は 2032 コインセルを構成し評価した。電解液は 1M $LiPF_6$ / EC+DEC (1:1,V/V%)、セパレータはガラスフィルターを用いた。

３．結果および考察

PAI を用いたセルと比較して、PAI(SO_2)を用いたセルは、10%以上初期不可逆容量が軽減することを確認し(表 1)、PAI(SO_2+SO_3H)を用いたセルでは、放電レート特性も向上することを確認した(図 1)。

評価対象の LNMO 正極が高電位であるため、PAI が副反応を起こすことで初期不可逆容量が増加すると仮定すると、PAI(SO_2)では PAI の耐酸化性が向上したのではないかと予想した。

PAI(SO_2+SO_3H)を用いたセルでは、電極界面抵抗の減少や内部直流抵抗の減少を確認し(図 2, 3)、これらが要因となって放電レート特性が改善するものと考えられる。

比較	1st Charge (mAh / g)	1st Discharge (mAh / g)	1st Eff (%)
PAI	170.37	121.23	71.16
PAI(SO_2)	156.73	128.88	82.23
PAI(SO_2+SO_3H)	153.01	131.41	85.88

Table.1. Charge-Discharge data of 1st cycle

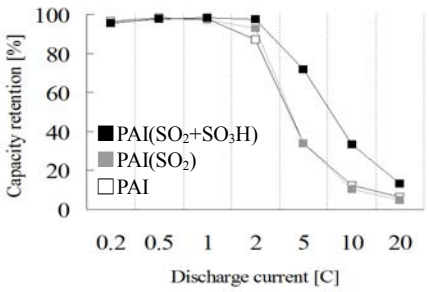


Fig.1 Rate performance of LNMO electrodes using PAI or PAI(SO_2) or PAI(SO_2+SO_3H) as a binder

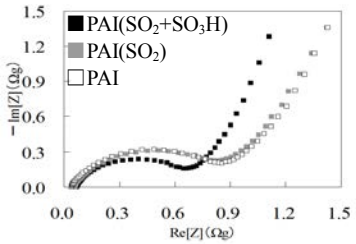


Fig.2 Nyquist plots for LNMO electrodes using PAI or PAI(SO_2) or PAI(SO_2+SO_3H) as a binder

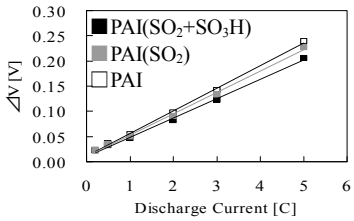


Fig.3 DC-IRs of LNMO electrodes using PAI or PAI(SO_2) or PAI(SO_2+SO_3H) as a binder

４．参考文献

(1) 森下正典, 北岡卓也, 酒井博文, 小島多津雄, 境哲男, 第 53 回電池討論会要旨集, 3C07 (2012).
(2) 山野晃裕, 森下正典, 酒井博文, 北岡卓也, 小島多津雄, 境哲男, 第 54 回電池討論会要旨集, 2C20 (2013).
(3) 酒井博文, 山野晃裕, 森下正典, 北岡卓也, 小島多津雄, 境哲男, 第 81 回電気化学会要旨集, 2Q06 (2014).
(4) 酒井博文, 森村亘, 山野晃裕, 北岡卓也, 近森俊二, 齋藤唯理亜, 境哲男, 第 55 回電池討論会要旨集, 3B08 (2014).
(5) M. Morishita, A. Yamano, T. Kitaoka, H. Sakai, T. Ojima, and T. Sakai, *J.Electrochem.Soc.*, 161(6)A955-A960 (2014).

PBT05

導電性ナノシート MXene Ti_2CT_x のナトリウムイオン電極反応メカニズム

○大久保将史[1,2]，王憲芬[1]，梶山智司[1]，飯沼広基[1]，細野英司[3]，小路慎二[4]，森口勇[4]，山田淳夫[1,2]（東大院工[1]，京大触媒電池[2]，産総研[3]，長崎大院工[4]）

Electrochemical Properties of Nanosheet Compound MXene Ti_2CT_x for Sodium-Ion Battery

Masashi Okubo,[1,2] Xianfen Wang,[1] Satoshi Kajiyama,[1] Hiroki Iinuma,[1] Eiji Hosono,[3] Shinji Oro,[4] Isamu Moriguchi,[4] and Atsuo Yamada[1,2] (The Univ. of Tokyo,[1] Kyoto Univ.,[2] AIST,[3] Nagasaki Univ.[2])

１．目的

省エネルギー・低炭素社会の構築を目指し、元素戦略に適うポストリチウムイオン電池としてナトリウムイオン電池の研究開発が近年盛んに行われている[1]。革新的なナトリウムイオン電池を実現する為には、これまでに検討がなされていない電極材料の開拓が必要不可欠である。本研究では、MAX 相（一般組成式：$M_{n+1}AX_n$, M = Ti, Cr, V, *etc.*, A = Al, Si, S, *etc.*, X = C, N, *n* = 1, 2, *etc.*）として知られる層状化合物をフッ化水素酸により処理することで得られる層状化合物 MXene（組成式：$M_{n+1}X_nT_x$, T_x = 表面官能基）に着目する。MXene は、Gogotsi らにより様々なイオン・分子のインターカレーションが可能であることが報告され、電極材料への応用が注目されている物質群である[2,3]。本講演では、MXene Ti_2CT_x を合成し、ナトリウムイオン電池用電極材料への応用を検討した結果について報告する[4]。

２．実験

Ti_2AlC は、Ti、Al、TiC を混合した前駆体を、高周波誘導加熱炉を用いて Ar 雰囲気下 1350 °C で加熱することで得た。得られた Ti_2AlC をフッ化水素酸で処理することで、MXene Ti_2CT_x を得た。得られた試料は、粉末 X 線回折（XRD）で同定を行った。電気化学特性評価はコインセルで行い、電解液には $NaPF_6$/EC-DEC を用いた。対極には金属ナトリウムを使用し、作用極には、重量比 80:10:10 の活物質、導電助剤（アセチレンブラック）、結着材（PVDF）を NMP 中でスラリーとし、アルミ箔に塗布したものを使用した。

３．結果および考察

粉末 X 線回折、EDX 分析により、得られた試料は Ti_2AlC から Al 層が脱離した MXene Ti_2CT_x であることが確認された。

得られた MXene Ti_2CT_x についてナトリウムイオン電極特性をサイクリックボルタンメトリーにより調べたところ、初回の負方向への電位掃引において電解液の分解に相当すると考えられる還元ピークが観測され、その後、可逆的なキャパシタ特性を示した。Ex-situ XRD 及び TEM で電極反応中の構造変化を調べたところ、1 サイクル目に Ti_2CT_x の層間距離の不可逆な増大が生じ、その後のサイクルでは層間距離は変化しないことが分かった。当日は、充放電反応メカニズムについて詳細な議論を行う。

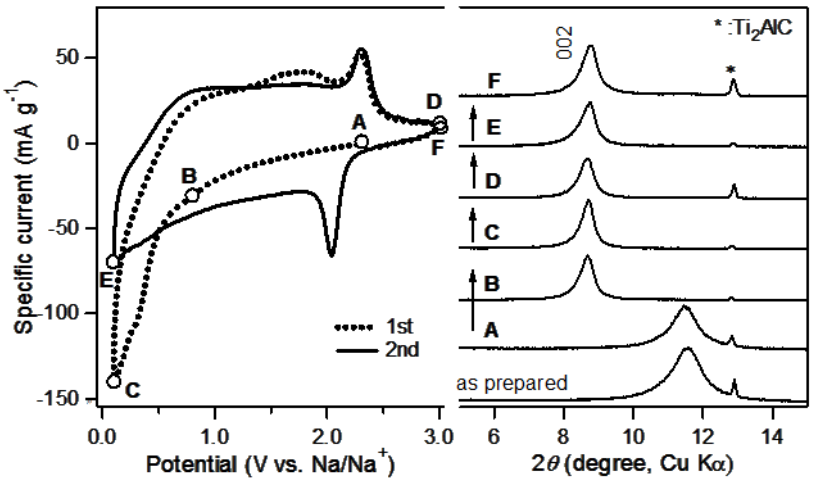


Fig. 1 CV curves and ex situ XRD patterns for the MXene Ti_2CT_x.

参考文献

[1] P. Barpanda, *et al.* & A. Yamada, *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, 4358.

[2] M. R. Lukatskaya, *et al.* & Y. Gogotsi, *Science*, **2013**, *341*, 1502−1505.

[3] M. Ghidiu, et al. & Y. Gogotsi, *Nature*, **2014**, 516, 78-81.

[4] X. Wang, *et al.* & A. Yamada, *Nat. Commun.*, **2015**, *in press*.

PBT06

リチウムイオン二次電池性能に及ぼすカーボンブラック導電材の影響

○杉木　拓磨[1]，岡田　大[1]，上松　和義[1]，板谷　篤司[1]，戸田　健司[1]，
佐藤　峰夫[1]，山口　東吾[2]，有満　望[2]，西川　翔悟[2]（新潟大学[1]，旭カーボン[2]）

Influence of carbon black which gives it to lithium ion secondary battery

Takuma Sugiki[1], Dai Okada[1], Kazuyoshi Uematsu[1], Atsushi Itadani[1], Kenji Toda[1], Mineo Sato[1], Togo Yamaguchi[2], Nozomi Arimitsu[2], Shogo Nishikawa[2] (Niigata univ[1],Asahi carbon [2])

１．目的

リチウムイオン電池の電極において導電性の維持は重要な問題である。電極の内部抵抗を抑えて活物質から集電体への導電パスを形成するために、導電材として利用されるカーボンブラックがきわめて大きな役割を演じる。導電材は活物質および集電体の粒子間集電を行い、かつ電解液中でのイオン移動を維持することが必要である。旭カーボン社製カーボンブラック CB1 は，アセチレンブラック（AB）に比べ高比表面積かつ高ストラクチャーの特色をもち、結晶粒子表面上で均一に分散し、カーボン被膜を形成する可能性がある。本研究では正極に $LiFePO_4$（LFP）を使用しカーボンブラックの電池性能に及ぼす影響について検討した。

２．実験

活物質として LFP を合成した。Li_2CO_3, $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $NH_4H_2PO_4$ を化学量論比で秤量し、ボールミルによる湿式混合後、管状炉にて Ar+H_2 (5%) フロー 320℃, 5 時間仮焼成を行った。さらに 700℃,10 時間 Ar フローで本焼成を行い目的とする試料を得た。本研究では仮焼成した試料とポリスチレン（PS）をボールミル湿式混合後に本焼成を行うことで、カーボン層を析出させた LFP と、CB1 と AB をボールミルで混合後に本焼成を行った LFP、更に CB1 と PS をボールミルで混合後に本焼成を行った LFP を使用して、導電材の評価を行った。合成した活物質に導電材として AB と PVDF を混合しアルミ箔に塗布乾燥後に電極とした（ LFP : AB : PVDF = 85 : 8 : 7 ）。充放電測定は二極セルを使用し、対極に Li 金属、電解液に 1mol/L $LiPF_6$ / EC:DMC (1:1v/v%) を用いた。

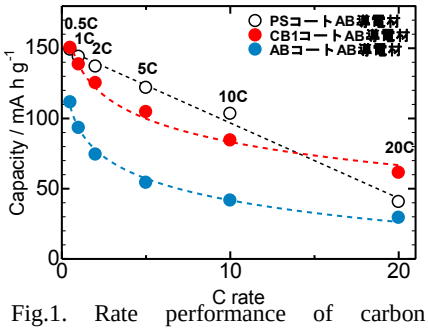


Fig.1. Rate performance of carbon composite LFP

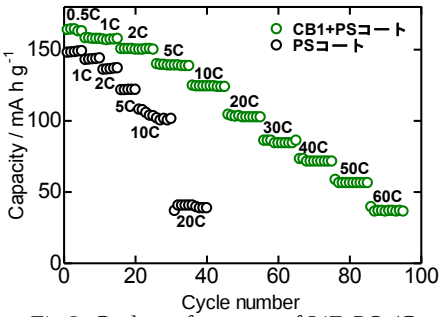


Fig.2. Cycle performance of $LiFePO_4$/C

３．結果および考察

充放電測定は 測定電位 2.0 ~ 4.0 V 間で行った。Fig.1 は仮焼成後に PS でコートした活物質とカーボンブラックでコートした活物質の 0.5C～20C についての放電容量を比較している。AB でコートした試料の容量が低いのに対して、CB1 コートした活物質が PS コートした活物質と同等の容量を示している。PS を用いた場合の放電容量は放電レートの増加にともなってほぼ直線的に減少しているのに対して AB と CB1 を用いた場合は低レートにおける容量低下が顕著である。これはカーボンブラックが活物質表面に付着しているものの、PS でカーボン層を析出させた程には固定されていないことが原因であると思われる。

Fig.2 はカーボンブラックの活物質表面への固定化を確認するために、仮焼成後に PS コートした活物質と、CB1 と PS でカーボンコートした試料の 0.5C～60C までのサイクル特性を比較した。PS だけでコートした試料は 20C で容量が著しく低下しそれ以降の測定ができないのに対して、CB1 と PS でコートした試料は PS でコートした試料に比べて高レートにおいても容量の低下が少なく 60C まで繰り返し充放電測定を行うことができた。Table 1 は試料中に含まれるカーボン量を示している。以上の結果に基づいて、特に高レート特性に及ぼす導電材の役割について考察した。

Table 1. Measurement of the quantity of carbon

	C（wt%）
LFP PS coating	2.86
LFP AB coating	7.08
LFP CB1 coating	6.82
LFP CB1+PS coating	7.44

ポスターセッション
(会場:第一食堂)

1日目(3月15日)
PFC01～PFC24

PFC01

PEFC 電極触媒層の微細構造と電池性能の相関に関する研究

○奥村 真己人[1]，永松 洋平[1]，野田 志云[1,2]，立川 雄也[4]，大尾 岳史[2]，林 灯[2,3,4]，佐々木 一成[1,2,3,4]
（九大工[1]，水素ｾﾝﾀｰ[2]，ｶｰﾎﾞﾝﾆｭｰﾄﾗﾙ･ｴﾈﾙｷﾞｰ国際研究所[3]，次世代燃料電池産学連携研究ｾﾝﾀｰ[4]）

Correlations between PEFC electrocatalyst microstructure and cell performance
M. Okumura[1], Y. Nagamatsu[1], Z. Noda[1,2], Y. Tachikawa[4] ,T. Daio[2], A. Hayashi[2,3,4], K. Sasaki[1,2,3,4]
(Kyushu University, Faculty of Engineering[1], International Research Center for Hydrogen Energy[2], WPI-I2CNER[3], NEXT-FC[4])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）の電極触媒層は複雑な多孔構造を有しており，ガスや輸送やプロトンの伝導，水の管理などを担っていることからその微細構造が電池性能を大きく左右する[1]．そのため，電池セルの更なる高性能化を達成するには，電極触媒層の微細構造及び特性との関係を正確に理解することが重要である．そこで本研究では，顕微加工観察手法を用いて，電極触媒層の微細構造と電池性能の相関を明らかにすることを目的とする．

２．実験

電極触媒には標準触媒（46.2wt%Pt/KB）を使用し，電極触媒層内の微細構造を系統的に変化させるため，カソード側電極触媒層内のナフィオン混合割合を変化させた 1cm^2 の小型セルを作製し，IV 性能評価，インピーダンス法による過電圧分離を行うことで電池性能の評価を行った．また，それぞれのセルのカソード側電極触媒層について集束イオンビーム加工（FIB）・三次元再構築を含む詳細な微細構造観察を行うことで，電池性能と微細構造の相関について考察した．さらに，新規電極触媒である SnO_2 を担体とした電極触媒を使用したセルについても観察を行い，標準的な触媒との構造の違いを考察した．

３．結果および考察

Fig.1 にナフィオン混合割合を変化させた際の IV 性能評価結果を示す．最も性能の高い 28wt%のセルを標準と考えると，ナフィオン混合割合を減らした場合は性能が低下しているものの高電流密度域まで測定を行うことができた．しかし，逆にナフィオン混合割合を増やした場合は，過電圧が大きくなり比較的低い電流密度域までしか発電することができなかった．これは，ナフィオン比率の増加によりガス拡散パスの役割を果たしている空孔がふさがれ，カソード側電極触媒層内へガスの供給が十分に行われなかったためであると考えられる．この性能の低下と微細構造との関係を調べるため，FIB 加工・三次元再構築を行い詳細な構造観察を行った．Fig.2 に代表例として，ナフィオン混合割合が 28wt%のカソード側触媒層について三次元再構築を行った際の 3D 図を示す．同様にナフィオンの混合割合を変化させた各サンプルについても三次元再構築を行い構造と電池性能の相関について考察した．また，当研究グループで開発中の SnO_2 を担体として用いた新規電極触媒を使用したセルの電極触媒層についても微細構造観察を行ったので，当日はその結果も含めて報告する．

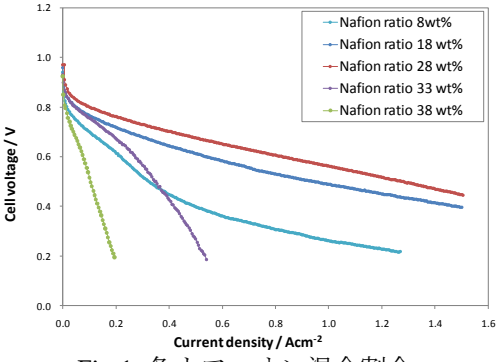


Fig.1 各ナフィオン混合割合における IV 性能評価結果

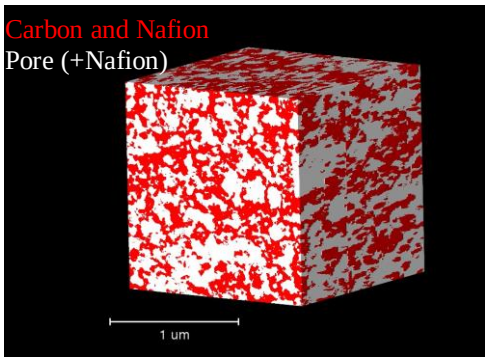


Fig.2 カソード側電極触媒層の三次元構造（ナフィオン 28wt%）

(1) F. Y. Zhang, D. Spernjak, A. K. Prasad, S. G. Advani, J. Electrochem. Soc. 154, B1152 (2007).

PFC02

SOFC の高加湿条件下における金属 Ni の酸化劣化に関する研究

○川崎達也[1]，花崎雅洋[1]，立川雄也[3]，白鳥祐介[1,2,3,4]，谷口俊輔[2,4]，佐々木一成[1,2,3,4]

（九大 工[1]，水素ｾﾝﾀｰ[2]，ｶｰﾎﾞﾝﾆｭｰﾄﾗﾙ･ｴﾈﾙｷﾞｰ国際研究所[3]，次世代燃料電池産学連携研究ｾﾝﾀｰ[4]）

Oxidation-induced degradation of SOFC Ni anodes in highly humidified atmospheres
Tatsuya Kawasaki[1], Masahiro Hanasaki[1], Yuya Tachikawa[3], Yusuke Shiratori[1,2,3,4],
Shunsuke Taniguchi[2,4], Kazunari Sasaki[1,2,3,4]

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の燃料極には，Ni が広く使用されている。燃料極では反応物として水蒸気が生成するため，燃料が使用されて少なくなるシステム下流域においては，水蒸気濃度が高くなり，酸素分圧が上昇して NiO や $Ni(OH)_2$ が生成する酸化劣化が起きやすくなる．アノードの Ni が高い酸素分圧にさらされるサイクル運転中[1]や高加湿の水素が供給された場合[2]に伝導パスが破壊され，電池の性能が低下する現象が報告されている．本研究ではシステム下流域（燃料利用率が高い作動条件）における発電試験を行い，発電性能の変化や劣化メカニズムを考察する．そして SOFC システムの高効率化に資する，高燃料利用率における運転指針を明らかにする．

２．実験

電解質に ScSZ，アノードに NiO-ScSZ，カソードに LSM-ScSZ を用いた電解質支持型セルを用いて，作動温度：800℃，燃料としてアノード：H_2(20cc/min)+H_2O(80cc/min)，カソード：Air(150cc/min)を供給し発電試験を行った．Ni の酸化が起こると予想される条件を熱力学平衡計算ソフト HSC によって算出し，アノードの酸素分圧を一定にするためにセル電圧一定条件で 100h の発電試験を行った．発電試験前後の IV 特性の変化と試験後セルのアノード電極について SEM-EDX, FIB-SEM を用いた微細構造観察・分析を行った．

３．結果および考察

HSC を用いて作成した相安定状態図によって，Ni と NiO が安定的に共存する境界の酸素分圧と空気の酸素分圧を理論起電力の式に代入するとアノード電位 0.701V という値を得た．まず，この値を下回らないようセル電圧 0.6V で 100h の発電試験を行ったところ，Fig.1(a)に示すような安定した発電が行われた．アノードの抵抗は前後で変化せず，構造の変化も見られなかった．このことから理論通り，Ni の酸化が生じなかったと考えられた．

次に境界の値近くでの発電を行うためにセル電圧 0.5V で同様の試験を行った．Fig.1(b)に示すように，経時変化測定中にアノード電位が振動した．振動時にはアノードのオーミック抵抗が増大しており，Ni の酸化が想定された．しかし前後の IV では，アノードの抵抗はほとんど変化しておらず，Ni の酸化が発電時に表面的に起こったと考えられた．構造観察によって Ni のわずかな凝集が確認されたが，再構築像によって孤立している Ni は少なく伝導パスの破壊には至らなかったと考えられた．

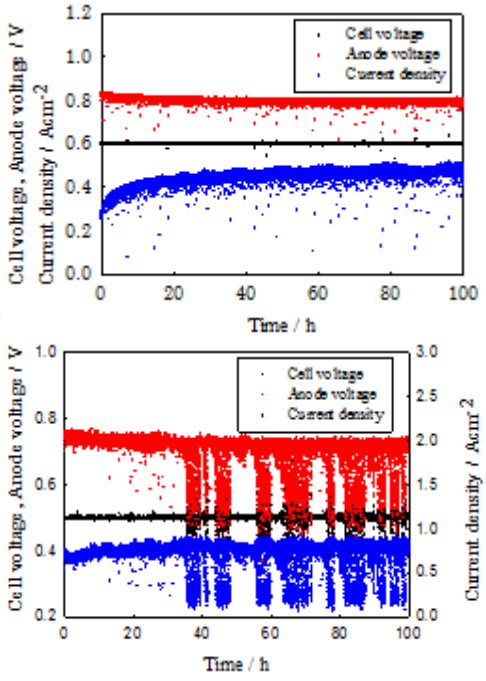


Fig.1: Cell voltage and anode potential at constant cell voltages (a)0.6V, (b)0.5V in the case that 80%- humidified H_2 was supplied as a fuel.

(1) M. Hanasaki, C. Uryu, S. Taniguchi, Y.Shiratori, and K. Sasaki, *ECS Transactons*, 57(1) 691-697 (2013).
(2) T. Matsui, R. Kishida, J. Kim, H. Muroyama, and K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc*. 157(5) B776-781 (2010).

PFC03

Effect of the Oxygen Vacancy Position to the H_2 Interaction on the $BaTiO_3$(001) Surfaces

David Samuel Rivera Rocabado [1,2], Takayoshi Ishimoto [1,2], Michihisa Koyama [1,2] (Kyushu Univ. [1], JST-CREST [2])

1. Purpose

Several properties of solid materials are controlled by the faults and defects in the microstructure. Among all the defects identified in oxides, oxygen vacancies are the ones that are predominant. Nevertheless, the structure and properties of this defect depends on the material itself (1). In this study we employed the density functional theory (DFT) method to examine the effect that the position of the oxygen vacancy has to the H_2 interaction with the $BaTiO_3$(001) surfaces.

2. Method

All calculations performed for this study are based on the plane wave DFT implementation of the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP 5.3.3). The functional applied is GGA-PBE which was employed using the PAW pseudo potentials. A plane wave energy cut-off of 400 eV was set for all calculations. The $BaTiO_3$(001) surfaces were modeled with four alternating TiO_2 and BaO layers in a 2 x 2 supercell. After the optimization of the slabs, an oxygen vacancy ($Vo^{\cdot\cdot}$) was introduced, and the interaction of H_2 was performed on the TiO_2-terminated (TiO_2^T), and BaO-terminated (BaO^T) surfaces where the position of the $Vo^{\cdot\cdot}$ was changed for each layer.

3. Results and Discussion

The H_2 reaction with the BaO^T surface may follow a redox mechanism. After the physisorption of the molecule, the molecule requires a significant amount of energy to dissociate. The products of the dissociation could interact with the oxygen atoms from the surface to form two OH^-. Additionally, it was also possible to account the formation of H_2O, however since this reaction involves forming a $Vo^{\cdot\cdot}$, the energy required is vast. For the reaction of the H_2 molecule on the TiO_2^T surface, the adsorption is more stable, and the dissociation of the molecule to form two OH^- is inclining to be spontaneous. Additionally, beside the formation of the two OH^-, one H can bond with the surface Ti, however this is not as favorable as the formation of the two OH^-. The formation of the H_2O requires almost three times less energy than for the BaO^T surface. If we consider the presence of the vacancy on the surface, after the optimization the adsorption of the molecule did not become more stable, however, the dissociation of the molecule was achieved if one of the H atoms will take the place of the $Vo^{\cdot\cdot}$, and the remaining one will form an OH^-. Moreover, H_2O can be formed, but since its formation involves creating another $Vo^{\cdot\cdot}$, the energy required increased. For the case of the H_2 reaction on the non-stoichiometric TiO_2^T surface, the stability of the H_2 adsorption decreased, and also the formation of two OH^- after the dissociation became less stable. However, after the dissociation, the most stable configuration is the formation of an OH^- and the other H occupying the place of the $Vo^{\cdot\cdot}$. It was observed that the increase in stability for this configuration was more considerable for the non-stoichiometric BaO^T surface than for the oxygen deficient TiO_2^T surface. In Fig. 1. (a), it can be observed the energy diagram for the H_2 interaction with BaO^T surfaces, and with the TiO_2^T in Fig. 1. (b). Furthermore, the effect of the $Vo^{\cdot\cdot}$ in the other sublayers to the H_2 reaction will be discussed.

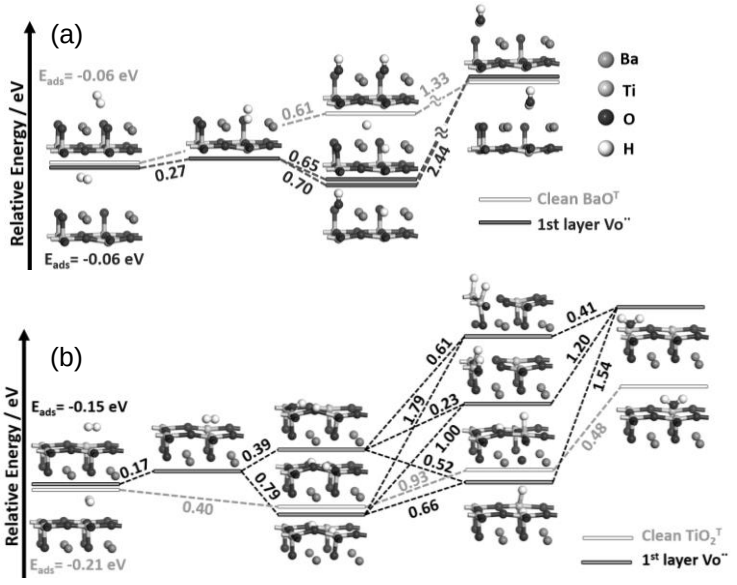


Fig. 1. H_2 reaction with the $BaTiO_3$(001) surfaces. (a) BaO^T surface, (b) TiO_2^T surface.

(1) G. Pacchioni, *ChemPhysChem*, **4**, 1041 (2003).

PFC04

固体酸化物形燃料電池における三相界面の反応解析

○三原和也[1,2]，石元孝佳[1,2]，古山通久[1,2]（九州大[1]，JST-CREST[2]

Chemical reaction analysis near triple phase boundaries at anode on solid oxide fuel cell
Kazuya Mihara,[1,2] Takayoshi Ishimoto,[1,2] and Michihisa Koyama[1,2] (Kyushu Univ.,[1] JST-CREST[2])

１．目的

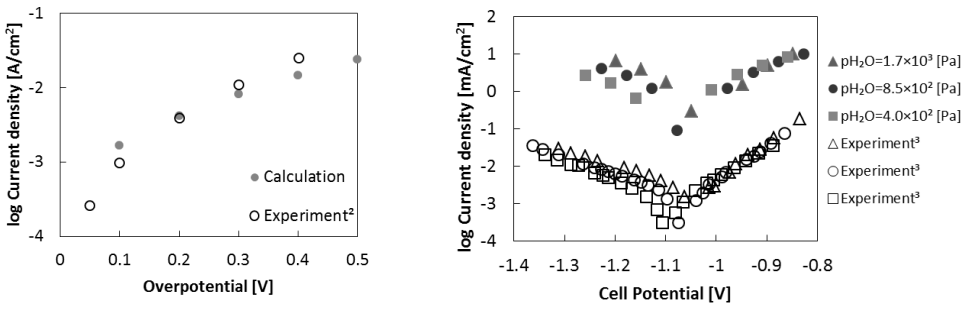
固体酸化物形燃料電池は高温で作動し、高い発電効率を実現できる燃料電池である。しかし、更なる効率の向上を目指すためには気相・電解質・電極の三相が交わる三相界面での電極過電圧を低減することが重要である。そこで、本研究では電極、電解質で生じる素反応のキネティクスまで遡り、現象の本質をマルチスケール・シミュレーションで解明することを目的とする。

２．計算方法

本解析モデルは河野らの論文[1]をもとに、1 次元パターン電極に基づいて定式化を行った。支配方程式は、化学反応における正味のフラックスをソース項として有する拡散方程式で記述した。また、三相界面における化学種のフラックスが電荷移動反応を通した化学種の正味の生成率と等しくなるように境界条件を課した。本解析における表面化学反応と拡散の時間スケールは大きく異なるため、時間に関して支配方程式を陰的に離散化し、同式の空間の離散化には有限要素法を適用した。計算条件として、作動温度、全圧、YSZ バルク空孔率を 973K、1.0×10^5Pa、3.7%とした。

３．結果および考察

本解析結果の評価を行うために計算で得られた I-V 特性と実験結果を比較した。比較対象には Vogler、水崎らの実験結果[2,3]を用いた。Vogler らとの比較では水素、水蒸気分圧を 2.5×10^4、5.0×10^1Pa、Ni、YSZ 幅を 20μm、水崎らとの比較では水素分圧を 3.0×10^3Pa、水蒸気分圧を 4.0×10^2~1.7×10^3Pa、Ni、YSZ 幅をそれぞれ 10、25μm と設定し、実験と同様な条件で計算を行った。



(a) (b)

Fig. 1 Relationship of current density and (a) overpotential and (b) cell potential.

図 1(a)では、解析結果と Vogler らの実験結果が非常に近い値を示した。しかし、図 1(b)では解析結果の電流密度が水崎らの実験結果より大きな値を示した。本解析では入力パラメータとしての、化学種の熱力学データ、反応速度定数、拡散係数などは様々な論文から引用しているが、アレニウスプロットや密度汎関数法など、吸着や拡散に関するパラメータの算出方法が異なり、大きな値の幅がある。また、電荷移動反応の反応速度定数は実験結果とのフィッティングから求めた値で、Ammal や Cucinotta ら[4,5]の DFT 計算によって示された値と異なっている。そこで、この入力パラメータの違いが本解析結果の I-V 特性にどのような影響を与えるのか考察を行った。結果の詳細については当日報告する。

(1) H. Kohno, S. Liu, T. Ogura, T. Ishimoto, D. S. Monder, K. Karan, and M. Koyama, ECS Transactions, **57**, 2821-2830 (2013).
(2) M. Vogler, A. Bieberle-Hutter, L. Gaucker, J. Warnatz and W. G. Bessler, J. Electrochem. Soc., **156**, B663-B672 (2009).
(3) J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, and T. Yamamura, Solid State Ionics, **70/71**, 52-58 (1994).
(4) S. C. Ammal and A. Heyden, J. Phys. Chem. Lett., **3**, 2767 (2012).
(5) C. S. Cucinotta, M. Bernasconi, and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., **107**, 206103 (2011).

PFC05

SOFC 界面での $SrZrO_3$ の生成メカニズムとセル性能への影響に関する研究

○金江 秀[1]，川畑 勉[2]，井上 侑子[4]，立川 雄也[3]，白鳥 祐介[1,2,3,4]，谷口 俊輔[2,4]，佐々木 一成[1,2,3,4]（九大工[1]，水素ｾﾝﾀｰ[2]，ｶｰﾎﾞﾝﾆｭｰﾄﾗﾙ･ｴﾈﾙｷﾞｰ国際研究所[3]，次世代燃料電池産学連携研究ｾﾝﾀｰ[4]）

Mechianism of creating $SrZrO_3$ and influence of cell performance from $SrZrO_3$

Shu Kanae,[1] Tsutomu Kawabata,[2] Yuko Inoue,[4] Yuya Tachikawa,[3] Yusuke Shiratori,[1,2,3,4] Shunsuke Taniguchi,[2,4] and Kazunari Sasaki[1,2,3,4] (Kyushu University Faculty of Engineering,[1] International Research Center for Hydrogen Energy,[2] WPI-I2CNER,[3] NEXT-FC[4])

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の劣化の主要因の一つに電気絶縁性物質の内部生成がある．その中でも一般的に広く用いられている SOFC において主に生成するのが $SrZrO_3$ である．この $SrZrO_3$ は焼結時や長時間の発電試験時に生成することは知られているが，具体的な生成メカニズムは明らかになっておらず，完全に生成を抑えることは現状できていない．そこで本研究ではセルの寿命を決める主要因である $SrZrO_3$ の生成に焦点あて、反応防止層焼結温度、反応防止層の厚さ、電解質材料焼結温度、カソード材料焼結温度の 4 つをパラメーターとして $SrZrO_3$ の生成メカニズムを明らかにし，またその $SrZrO_3$ の生成のセル性能への影響を調べる．

２．実験

電解質材料を YSZ，アノード材料を Ni-YSZ，カソード材料を LSCF，反応防止層として GDC を塗布したセルを使用する。反応防止層焼結温度 1300ºC、反応防止層の厚さ 5μm、電解質材料焼結温度 1400ºC で統一し，カソード材料 LSCF 焼結温度のみを(1)1000 ºC (2)1100 ºC (3)1200 ºC に変えた 3 種類のセルを作製し，実験条件を作動温度 800 ºC，燃料を 3%加湿 H_2，電流密度 0.2A/cm^2 として電解質支持型セルを用いて 100h の発電試験を行った．焼結後と発電試験後の 3 種類のセルを SEM-EDX や STEM を用いて微細構造観察を行い，SrZrO3 の生成状況の変化を観察した．

３．結果および考察

焼結後の LSCF 焼結温度(1)1000 ºC (2)1100 ºC (3)1200 ºC の 3 種類のセルを SEM-EDX によって観察を行った．その結果，$SrZrO_3$ は YSZ-GDC 界面に(1)生成なし，(2)部分的に生成，(3)全面的に生成となった．Fig.1 には焼結後(2) 1100 ºC 条件の部分的に生成したセルの SEM-EDX 観察結果を示す．また，他の条件の SEM-EDX 観察結果は当日報告を行う．Fig.1 より，YSZ-GDC 界面の GDC に入り込む形で $SrZrO_3$ が生成していることがわかる．これはカソードから Sr が電解質より Zr が拡散し生成したと考えられる．Sr の拡散は界面での反応に留まり，YSZ 内部からはほとんど確認されなかった．

また，発電試験は(3)1200ºC 条件の際は，セル電圧の低下によりほとんど電流を引くことができなかった．これは電気絶縁性物質の $SrZrO_3$ が全面的に生成しているため，大幅にセル抵抗が増大したことに起因する．またセルの抵抗値は(2)1100ºC，(1)1000ºC の順に大きくなったが，(1)1200ºC と比較すると極端に小さな値となった．これは $SrZrO_3$ が Fig.1 のように部分的に生成していても全面的に生成している場合に比べてそこまでセル性能に影響していないことを示唆している．

当日は $SrZrO_3$ 生成の LSCF 焼結温度に対する依存性と $SrZrO_3$ の生成状況がセル性能に与える影響を詳細に報告する

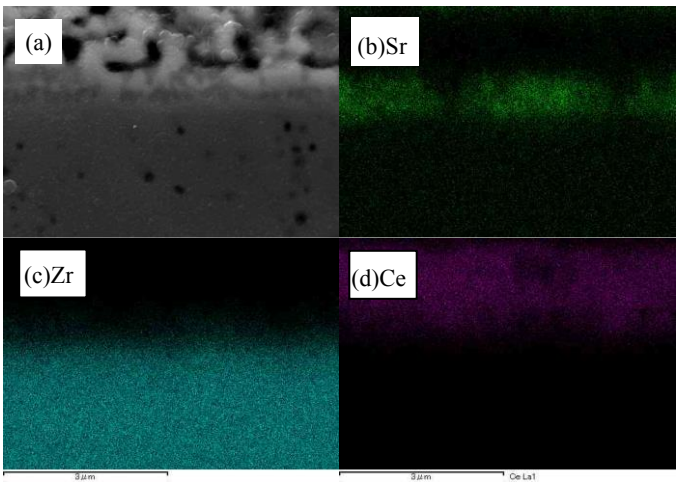


Fig.1 (2)LSCF1100ºC 条件セルの SEM-EDX 像
(a)SEM 像(b)Sr(c)Zr(d)Ce

PFC06

Pd(111)上に構築した Pt シェルモデルの表面構造と酸素還元反応活性

○番土　陽平，渡邊　裕文，轟　直人，和田山　智正（東北大学）

Electrochemical properties for Pt/Pd(111) prepared by molecular beam epitaxy
Yohe Bando, Hirofumi Watanabe, Naoto Todoroki, Toshimasa Wadayama (Tohoku Univ.)

１．目的

Pt シェル-Pd コア(Pd@Pt)コアシェル型ナノ微粒子は、固体高分子形燃料電池(PEFC)用カソード電極触媒として、低白金使用量かつ高い酸素還元反応(ORR)活性を示すことから注目されている [1]。その ORR 高活性機構として、Pd@Pt コアシェル構造最表面の Pt 原子配列や圧縮歪みが大きくかかわっていると考えられるが、ナノサイズ微粒子の最表面構造や合金組成を規定することは一般的に困難である。そこで本研究では、Pt の原子層をその層厚を変えて Pd(111)単結晶基板上に堆積し、最表面構造と電気化学特性の関係を調査した。

２．実験

超高真空(UHV)中で表面清浄化した Pd(111)単結晶基板上に基板温度 673K で Pt の堆積層数を変えて、Pt_{nML}/Pd(111)表面系を作製した。得られた表面に対する構造評価を反射高速電子線回折(RHEED)、走査トンネル顕微鏡(STM)、低速イオン散乱(ISS)、ならびに一酸化炭素をプローブ分子とした赤外分光法(IR)を用いて UHV 中で行った。次に、試料搬送機構を用い試料表面に対する大気による汚染を排して、不活性雰囲気としたグローブボックス内に移送後、N_2 脱気した 0.1M $HClO_4$ 中において 0.15V から 1.0V(vs. RHE)の電位掃引範囲でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。さらに溶液を酸素飽和させ、回転ディスク電極法により対流ボルタンメトリー (LSV)を行い、0.9V における活性化支配電流(j_k)に基づき ORR 活性を評価した。またモデル表面合金の構造安定性を評価するため、試料表面に対して 0.6V-1.0V の電位サイクルを施し、その ORR 特性変化を調査した。

３．結果および考察

Fig. 1 に表面 Pt シェル層の厚さを変化させて作製した Pt_{2ML}/Pd(111)および Pt_{4ML}/Pd(111)の STM 像を示す。2ML および 4ML の Pt 堆積後の表面は、50-100nm 程度の広いテラス幅をもち原子レベルで平坦であることがわかる。対応する表面の RHEED 結果と合わせ、本研究の作製条件において堆積 Pt 層は Pd(111)基板上に原子レベルで平坦なエピタキシャル成長をしていることがわかる。Fig. 2 に $Pt_{2,\ 4ML}$/Pd(111)の CV 曲線を清浄 Pt(111)の結果とともに比較して示した。Pt_{2ML}/Pd(111)では、0.2V 付近から Pd 基板中への水素吸蔵反応に対応する大きな電流がみられる。一方、Pt_{4ML}/Pd(111)では水素吸蔵電流が Pt_{2ML}/Pd(111)と比較して著しく小さくなっており、Pt シェル層厚が厚くなることにより基板 Pd(111)への水素吸蔵反応が抑制されたことがわかる。また両者ともに、0.8V 付近に表面 OH 基に起因する電流応答が現れており、特に Pt_{4ML}/Pd(111)では Pt(111)のバタフライピークに類似したピークが 15mV 高電位側にシフトして現れている。Fig. 3 に $Pt_{1\sim4ML}$/Pd(111)の ORR 活性が、酸素飽和 0.1M $HClO_4$ 中 0.6-1.0V の電位サイクル負荷によりどのように変化するかをまとめた。Pt_{2ML}/Pd(111)は 1000 サイクル後に ORR 活性が初期活性の 4 割程度まで減少したが、Pt_{4ML}/Pd(111)は電位サイクルに対して活性の低下はわずかであり最表面が電気化学的に安定であることがわかる。当日は ISS 測定から評価した as-prepared 試料の表面組成や、電位サイクル負荷による表面構造変化に関する UHV-STM 観察結果についても報告する。

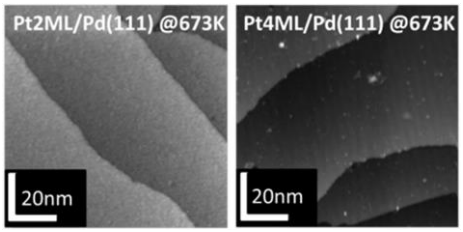


Fig. 1. $Pt_{2,\ 4ML}$/Pd(111)の STM 像

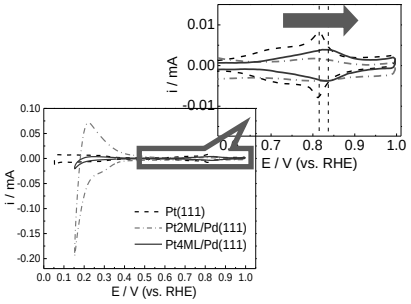


Fig. 2. $Pt_{2,\ 4ML}$/Pd(111)の CV 曲線

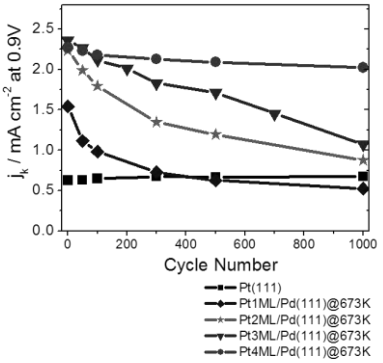


Fig. 3. $Pt_{2,\ 4ML}$/Pd(111)の電位サイクル中の ORR 活性変化

4. 参考文献

(1) J. Zhang et al., J. Phys. Chem. B, **2004**, 108, 10955-10964

5. 謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施されました。関係各位に感謝いたします。

PFC07

Pt_xNi_{1-x}(111)合金単結晶基板上に形成した Pt シェル層の酸素還元反応活性

○川村隆太郎，浅野真仁，轟直人，和田山智正（東北大）

Oxygen reduction reaction activities for Pt shells on Pt_xNi_{1-x}(111)

Ryutaro Kawamura, Masato Asano, Naoto Todoroki, and Toshimasa Wadayama (Tohoku Univ.)

１．目的

Pt-卑金属合金は高い酸素還元反応(ORR)活性を示すことから、固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード電極触媒として検討されている。合金触媒は微粒子最表面原子層に Pt が偏析したコアシェル型構造を取ることにより、高 ORR 活性と耐久性が得られることが知られているが、コア部の合金構造や局所的な組成が電極触媒特性に及ぼす影響を調べた研究はこれまであまり報告がない。Deli らは $L1_0$ 規則構造を有する $Pt_{75}Co_{25}$ をコアとした Pt 系コアシェルナノ微粒子を作製し、その ORR 活性を評価している。その結果、コアを $L1_0$ 規則構造とした場合、同一組成で規則構造をとっていない場合に比べ高活性であることを報告した[1]。しかしながら一般に、ナノ微粒子触媒を作製する際の熱処理によりコアシェルナノ微粒子最表面とコア/シェル界面において構造の変化が誘起されるため、コア合金の構造規則性が活性に及ぼす影響を明らかにすることは困難である。そこで本研究では、Pt_xNi_{1-x}(111)合金単結晶上に Pt シェル層を分子線エピタキシ(MBE)堆積し、原子レベルで平坦なモデル合金表面を作製してその電極触媒特性を評価した。

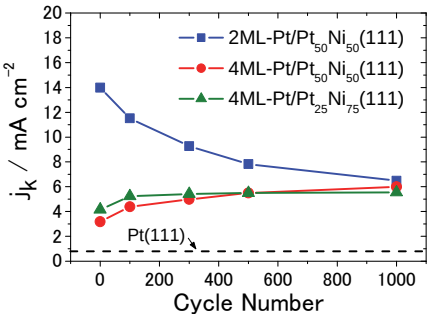


Fig.1 ORR activities of Pt/Pt_xNi_{1-x}(111) during PCs

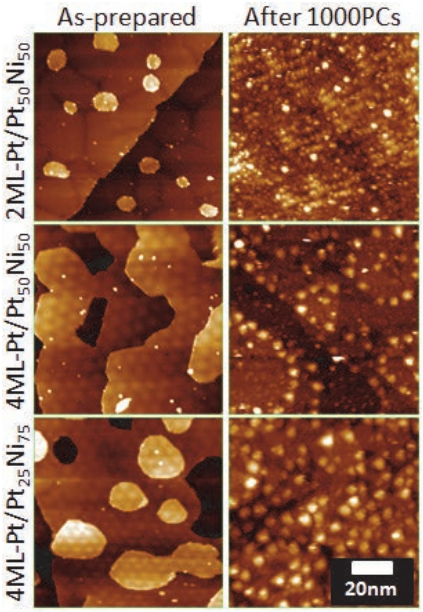


Fig.2 STM images of Pt/Pt_xNi_{1-x}(111)

２．実験

超高真空(UHV)中で清浄化した Pt_xNi_{1-x}(111)基板上に MBE 法により Pt(111)エピタキシャル層を基板温度室温で堆積後、673K で 10min 間保持して試料表面を平坦化した。最表面構造を UHV 中で走査トンネル顕微鏡(UHV-STM)により観察した後、その電子状態を X 線光電子分光法(XPS)により分析した。このようにして作製及び評価した試料を大気酸化の影響を排して不活性雰囲気としたグローブボックス中に搬送し、N_2 脱気した 0.1M $HClO_4$ 中でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。さらに、溶液を酸素飽和させ、回転ディスク電極法によりリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を行い、Koutecky-Levich 式から求めた活性化支配電流密度(j_k)により ORR 活性を評価した。

３．結果および考察

Fig.1 に状態図上で規則構造をとる $Pt_{50}Ni_{50}$(111),$Pt_{25}Ni_{75}$(111)基板上に 2ML 及び 4ML 相当の Pt(111)エピタキシャル層を堆積した試料の ORR 活性と、酸素飽和 0.1M $HClO_4$ 中 0.6-1.0V の電位サイクル負荷により活性がどのように変化するかまとめた。2ML-Pt/$Pt_{50}Ni_{50}$(111)の初期活性は Pt(111)のそれに対して約 20 倍と見積もられるが、1000 サイクル後には 5 割程度まで減少した。また、4ML-Pt/Pt_xNi_{1-x}(111)はそのいずれもが電位サイクルに対して活性がほとんど低下していない。Fig.2 に各試料表面及び電位サイクル負荷後の表面の UHV-STM 像を示す。いずれの表面も as-prepared では単原子以下の高さ方向の起伏に起因するモアレ構造が現れており、これは Pt エピタキシャル層と最表面下地層との格子不整合により表面ひずみが生じていることを示唆している。一方、電位サイクル負荷後ではモアレ構造は確認されない。以上の結果から、最表面 Pt 層のひずみにより ORR 活性が向上すると推定される。

参考文献:(1) Deli Wang et al., *Nature Mater.*, **12**, 81 (2013).

謝辞:本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施されました。関係各位に感謝いたします。

PFC08

小型円筒 SOEC の温度応答に対する非定常数値計算

○水澤　竜也，荒木　拓人（横浜国大）

Unsteady calculation of temperature response in a micro-tubular SOEC

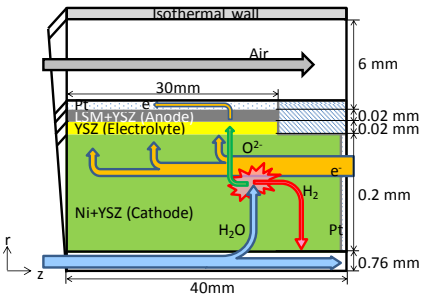
Tatsuya Mizusawa, Takuto Araki (Yokohama National Univ.)

1. 目的

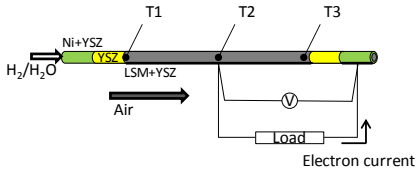
固体酸化物形電気分解セル（SOEC）による水蒸気電解は，吸熱反応であり過電圧に由来する発熱を吸熱反応へ再利用可能なことから，電力から化学エネルギーへの変換効率が高い特徴を持つ．そのため太陽光や風力に由来する電力の負荷平準を行う大容量の電力貯蔵装置としての利用が期待されている[1]．特にサーモニュートラル電圧[2] ($V_{\mathrm{th}} = \Delta H/nF$)における電解では熱力学的に吸発熱が釣り合うため，熱の再利用に加え温度変化の抑制が容易になり得る．一方でこれらの利点を有効利用するためには SOEC 内部の温度分布を理解する必要があるが，これまでに温度分布に着目した例は少ない．特に負荷平準を目的とした電力貯蔵装置としての利用が想定されることから，非定常挙動の理解が重要であるが，この非定常温度応答に関する報告例はほとんどない．そこで本研究では小型円筒 SOEC 単セル内の非定常温度応答を明らかにすることを目的とし，数値計算を行った．

2. 数値計算モデル

図 1(a)に本計算で用いた小型円筒 SOEC の二次元円筒モデルの概略図と寸法を示す．セル構成は，水蒸気極（カソード）は Ni+YSZ，電解質は YSZ，空気極（アノード）は LSM+YSZ とした．図 1(b)に本計算で想定したガス供給方向および電子負荷の方向を示した．LSM+YSZ 表面では金属集電体を想定し，z 方向への電子電位勾配は無いものとした．本計算では SOEC 内部で，熱伝導・物質拡散を二次元的に解き，多孔質電極表面では熱伝達，物質伝達を考慮した． LSM+YSZ 電極表面と電気炉を想定した等温壁表面との間では熱輻射を一次元的に解いた．流路内は両極ともに完全に発達した層流と仮定し，Ni+YSZ 極側では対流を流れ方向一次元で考慮した．非定常計算は熱・物質輸送について行った．計算条件は平均電流密度 0.0A/cm^2（開回路）から 0.4A/cm^2 にステップ状に負荷を与え，等温壁およびガス供給温度は 850℃とした．平均電流密度はアノード電極面積を用いて算出した．



(a) Geometry of the model



(b) Micro-tubular SOEC

Fig. 1 A numerical model

3. 結果および考察

図 1(b)に示す各位置における温度 T1, T2, T3 の非定常応答を図 2 に示す. 集電位置に近い反応領域端の温度 T3 は単調に上昇する一方で, 反応領域反対の温度 T1 は単調に低下しており円筒 SOEC 内部で温度上昇・低下が同時に起きている．また反応領域中心では温度 T2 が低下から上昇に変化している．このように小型円筒 SOEC 内部では位置により温度応答が異なり，小型円筒 SOEC を用いた水蒸気電解装置の熱管理において，位置による温度応答の違いを考慮することが必要となり得る．

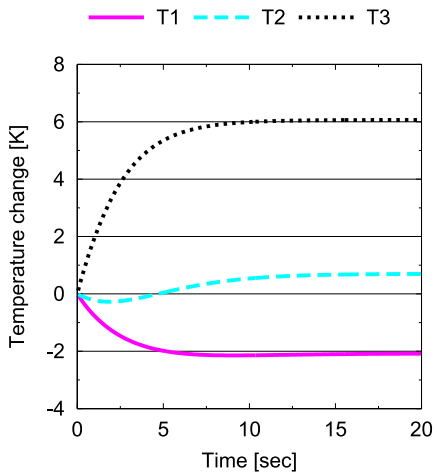


Fig. 2 Unsteady temperature response for each point.

(1) T. Mutoh, et al., *Trans. JSME, Series B*, **79**, 808(2013-12), 2582-2586.
(2) Z, Wang, et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(2010), 4451-4458.

PFC09

過塩素酸水溶液中での Pt/C 触媒劣化の同一場所 FE-SEM 観察

○池山美紗子[1]，衣本太郎[1]，西平博美[1]，北山小和圭[2]，松岡美紀[1]，津村朋樹[1]，豊田昌宏[1]
（大分大工[1]，大分大院工[2]）

Degradation of Pt/C Catalyst Monitored by Identical Location Field Emission Scanning Electron Microscopy in $HClO_4$ Solution

Misako Ikeyama, Taro Kinumoto, Hiromi Nishihira, Sawaka Kitayama, Miki Matsuoka, Tomoki Tsumura, and Masahiro Toyoda (Oita Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソードには白金担持カーボン(Pt/C)触媒が使用され，発電条件によって Pt 粒子の溶解，大径化や脱落により比表面積が低下して劣化することが知られている．そこで発表者らは，過塩素酸水溶液を電解液としたハーフセルにおいて，Pt/C 触媒中の Pt 粒子の劣化過程を，電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で同一場所を観察する技術(IL-FE-SEM)を用いて調べてきた[1]．本発表では，窒素と酸素雰囲気での劣化過程について報告する．

２．実験

PEFC 用 Pt/C 触媒(田中貴金属工業製，白金担持率 : 46.7wt %)をグラッシーカーボン円板上に分散後，Nafion 薄膜で固定化して作用電極とした．対極には白金網を用い，対極室に水素を流通させた．参照極には可逆水素電極を用いた．60ºC，窒素雰囲気の 0.1 mol dm^{-3} 過塩素酸水溶液中でサイクリックボルタンメトリーを測定し，有効表面積を求めた．その後，劣化試験を，上記温度と電解液で，窒素または酸素雰囲気で下限 0.6 V，上限 1.0 V, パルス時間 3 秒とする電位パルス試験で 10,000 パルスまで行い, Pt/C 触媒の同一場所の劣化過程を FE-SEM で観察した．

３．結果および考察

Figure 1 に窒素雰囲気でのパルス試験中の IL-FE-SEM 画像の一例を示す．丸で囲まれた Pt 粒子に注目すると，2,000 パルス後で合体，5,000 パルス後に小径化した様子が観察された．それを含め，粒子の形態変化として小径化，消滅，大径化およびカーボン担体上での合体と析出の挙動が，雰囲気にかかわらず観察された．

Figure 2 にパルス試験中の 750 個の Pt 粒子の挙動を示す．図中の塗りつぶしが窒素雰囲気，空白が酸素雰囲気で，四角が小径化と消滅の合算，丸印が大径化，上三角形が合体，そして下三角形が析出を表している．10,000 パルス後で小径化と消滅，大径化および析出は，窒素雰囲気でそれぞれ 19.7%, 3.9%, 2.0% であり，酸素雰囲気で 20.0%，4.8%，1.5% であった．窒素雰囲気で析出が多く，酸素雰囲気で小径化と消滅，大径化が多くなる傾向であった．合体は窒素雰囲気で 4.0% であったのに対し，酸素雰囲気で 6.4% と明らかに多かった．

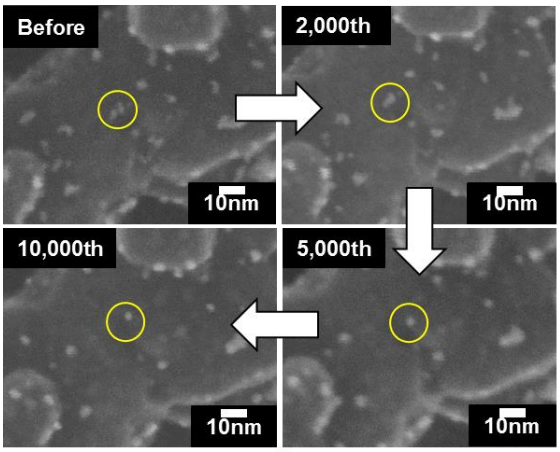


Fig. 1 Typical IL-FE-SEM images of Pt/C during the durability test in N_2.

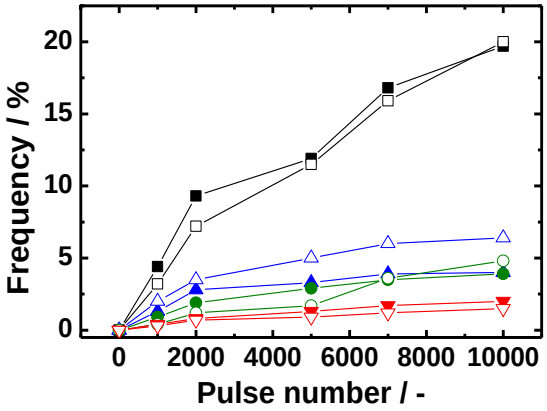


Fig. 2 Frequency for degradation of Pt particles during the durability tests.

参考文献

(1) T. Kinumoto, H. Nishihira, M.Matsuoka, N. Eguchi T. Tsumura, and M Toyoda, *Electrochemistry*, **83**, 12-15 (2015).

PFC10

Pr_6O_{11}+NiO 含浸 SOFC 用 LNF 空気極の検討

○石井寛人、吉岡駿、千葉玲一　(日大工学部)

A study of LNF cathode infiltrated with Pr_6O_{11}+NiO

Hiroto Ishii, Syun Yosioka, Reiichi Chiba (Nihon university)

1. 目的

固体酸化物型燃料電池(SOFC)は低温動作により空気極の電極性能は大幅に低下する[1-2]。性能向上には三相界面を拡大することが有効である。本研究では低温で空気極内に導入できる含浸法を用いて微細な状態で触媒を導入し、$LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$(LNF)空気極性能の向上を試みた。また、触媒として混合導電体である Pr_6O_{11} に NiO を添加することで触媒の粒成長を抑制できるか検討した[3]。

2. 実験方法

電解質(8YSZ)基板にスピンコート法で有機金属溶液 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$(SDC)を 4 回塗布し、セリア中間層を形成した。その上に LNF を塗布し 1100℃で 2 時間焼成し、白金ペーストを用いて対極と参照極を設けた(電極の有効面積 0.283cm²)。その後、触媒を滴下含浸してセルを作製した。この含浸触媒は約 3wt%の PrO_2 及び NiO の含む有機金属溶液を $0.67PrO_{11/6}$-0.33NiO となるように調製したものである。触媒の粒径評価は 8YSZ 基板にスピンコート法で薄膜を作製し、X 線回折法により行った。セルは三端子交流インピーダンス法を用いて空気雰囲気の電気炉で空気極特性の評価を行った。

3. 結果および検討

Fig.1 に含浸触媒の X 線回折ピーク幅より算出した Pr_6O_{11} 結晶粒子径の焼成温度依存性を示す。Ni 添加により最大 1/2 まで Pr_6O_{11} 結晶粒子の粒成長を抑制することが出来た。この触媒を含浸した空気極と含浸していない空気極の交流インピーダンスプロットを **Fig.2** に示す。含浸前の LNF 空気極に比べ 1 回含浸により界面抵抗は約 1/13 まで低減でき、4 回含浸では約 1/75 まで低減できた。含浸により電極性能が大幅に向上した。

Fig.3 に 4 回含浸した空気極の通電結果を示す。106A/cm² と比較的低い電流密度の電流を印加したことで初期特性と比較し、空気極性能が劣化した。その後、約 3 倍の 353A/cm² 通電したことにより電極性能は改善されたが、通電前と比較すると電極性能は劣っている。通電により含浸触媒と LNF 空気極が反応してしまったため劣化したのではないかと考えられる。

参考文献

(1) 田川博章、固体酸化物燃料電池と地球環境、アグネ承風社、2010 年、pp.155-212.

(2) N.Minh, J.Am.Ceram.Soc. Vol.76.pp.563-588(1993).

(3) Reiichi Chiba, Hiroki Aono, and Kiyotaka Kato, *ECS Transaction,**Vol.57**(1), pp.1831-1840(2013).*

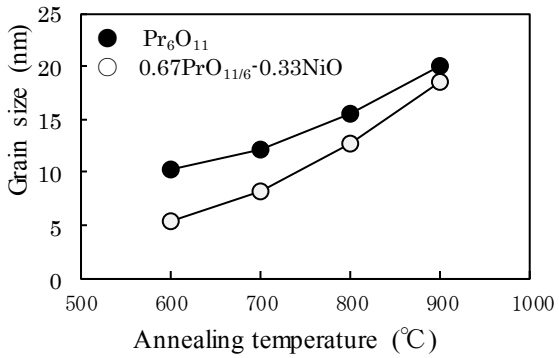


Fig.1. Pr_6O_{11} grain size measured by XRD analysis.

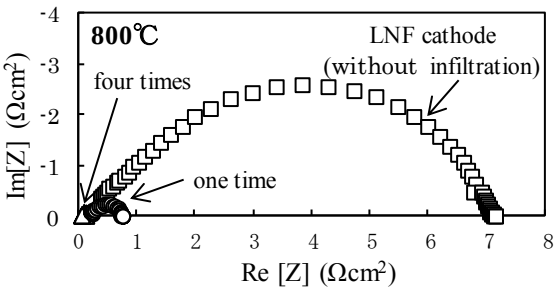


Fig.2. AC impedance plots for an LNF cathode infiltrated with $0.67PrO_{11/6}$-0.33NiO and LNF cathode (without infiltration) at 800℃.

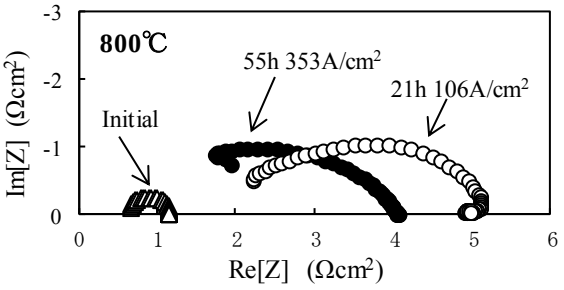


Fig.3. AC impedance plots for an LNF cathode infiltrated with $0.67PrO_{11/6}$-0.33NiO for four times at 800℃. Before the measurement, 106mA/cm² DC current was loaded for 21 hours, then 353mA/cm² DC current was loaded for 55 hours.

PFC11

低電圧ソリューションプラズマ法による金属ナノ粒子の合成(4)

○堀口元規[1]，近岡　優[1]，城石英伸[1]，中島達朗[2]，松田直樹[2]
（東京工業高等専門学校[1]，産総研九州センター[2]）

Synthesis of metal nanoparticles by low-voltage solution plasma processing (4)

Genki Horiguchi[1], Yu Chikaoka[1], Hidenobu Shiroishi[1], Tatsurou Nakashima[2], and Naoki Matsuda[2]
(Tokyo National College of Technology[1], National Institute of Advanced Industrial Science and Technology[2])

１．目的

低電圧ソリューションプラズマ(LV-SP)法による金属ナノ粒子の合成は，低消費電力かつ低コストであることなど，利点が多い。LV-SP 法により合成される Pt ナノ粒子の粒子径が 20 nm 程度と大きいことが課題であったが，当研究室では，対極への W 線の使用や半波整流，マイクロバブルの使用により，LV-SP 法により 5 nm 程度の Pt ナノ粒子の合成が可能であることを報告してきた。本研究では，電解質として用いた KNO_3 濃度の調節やセル内での電極配置の変更によって，LV-SP 法により合成される Pt ナノ粒子の粒子径をさらに低減させることを目的とした。

２．実験

45～85°C に加熱した 0.86～2.58 mM KNO_3 水溶液をフローセルへ 24 mL/min の流速で供給した。マイクロバブルを用いた合成では，KNO_3 水溶液中にマイクロバブル発生装置((有)OK エンジニアリング[1]，OKE-MATRIX-MB01)を用いてマイクロバブルを発生させた。フローセル内では W 線(ニラコ，1.0 mmφ)と Pt 線(ニラコ，0.5 mmφ)1 本または 2 本を 0.2 mm 間隔で対向させた。電源トランス(豊澄電源機器，SD41-02KB)から生じる 440 V の交流電圧を半波整流し，電極間に 4~10 分間印加することによってプラズマを発生させ，Pt ナノ粒子を調製した。電圧印加後の Pt ナノ粒子を含む溶液を 100 nm メンブランフィルターを用いて吸引ろ過し，Vulcan XC-72R を加えて一晩撹拌した後，濃縮，遠心分離，真空乾燥により Pt ナノ粒子混合カーボン粉体(Pt/XC72)を得た。キャラクタリゼーションは，XRD，FE-SEM，TG により行った。

LV-SP 法により作製した Pt/XC72 2.0 mg を，0.1 wt% Nafion - MeOH 溶液 1 mL 中に分散させ，グラッシーカーボン(GC)電極上にキャストし，1 h 乾燥させ，触媒修飾電極とした。0.1 M $HClO_4$ 水溶液中で，参照極を RHE 電極，対極を Au 線として，回転リングディスク電極法を用いて酸素還元電流を測定した。また，触媒の劣化加速試験は，FCCJ 電位サイクル試験法 1/2 (三角波 1.0 V～1.5 V)に基づいて行った。

３．結果および考察

種々の KNO_3 水溶液にマイクロバブルを発生させ，LV-SP 法により Pt ナノ粒子を合成した際のソリューションプラズマ発光回数及び Pt ナノ粒子径を Table 1 に示す。KNO_3 濃度の上昇に従って，ソリューションプラズマ発光回数が増加する傾向が見られた。これは，KNO_3 濃度上昇に伴い溶液の電気伝導度が上昇したためと考えられる。また，Pt ナノ粒子のサイズは KNO_3 濃度が 2.06 mM のときに最も小さくなり，0.2 mM 程度の濃度のずれで，生成する Pt ナノ粒子のサイズがおよそ 2 倍程度変化することが明らかになった。

Pt 線 2 本と W 線を対向させた場合，プラズマ発光回数は 1 本の場合と比較しておよそ 1.5 倍に増加するとともに，単位時間当たりの Pt ナノ粒子の生成量は約 3 倍になった。プラズマ発光回数が増加すると粒子径が増加する傾向にあるが，Pt 線を 2 本用いることによって，スパッタされる場所が広範囲に分散し，粒子径の増大を抑制したと考えられる。

調製した触媒による酸素還元反応の測定結果は当日報告する。

Table 1 Result of Pt nanoparticle synthesis by the LV-SP method at various KNO_3 concentrations.

Sample No.	[KNO_3] / mM	Number of light emissions / min^{-1}	Particle size of Pt / nm [1)]
1	0.86	60.0	8.50 ±1.11
2	1.72	147.0	6.40 ±0.45
3	1.89	95.2	3.93 ±0.23
4	2.06	318.9	3.25 ±0.12
5*	2.06	493.8	3.93 ±0.09
6	2.58	498.1	7.31 ±0.88

1) Analyzed by XRD measurements with Scherrer equation.

* Using two Pt wires.

謝辞

(有)OK エンジニアリング松永様，(独)産業技術総合研究所　亀田直弘博士にはマイクロバブルに関してのアドバイスや粒子径測定をしていただきました。心より感謝申し上げます。

[1] http://www.k3.dion.ne.jp/~matrix/

PFC12

Pt 担持多層カーボンナノチューブ触媒の酸素還元および アンモニア酸化触媒活性に与える分散法の影響

○白坂亮 [1]，青柳朔水 [1]，城石英伸 [1]，太田拓 [2]，蒲生西谷美香 [2]（東京高専 [1]，東洋大 [2]）

The effect of dispersion methods on oxygen reduction reaction and ammonia oxidation activity for multiwall carbon nanotube supported Pt.

Ryo Shirasaka[1], Sakumi Aoyagi[1], Hidenobu Shiroishi[1], Hiraku Ota[2], and Mika N.- Gamo[2]
(Tokyo National College of Technology[1], Toyo University[2])

１．目的

回転リングディスク電極法(RRDE 法) を用いて触媒微粒子の活性を評価する場合，グラッシーカーボンディスク電極(以降：GC 電極) 等に触媒分散液をキャストして作用電極を作製する方法が一般的である．触媒分散液は，超音波や遊星ボールミルまたは攪拌によって調製することが多い．しかし，分散法によっては均一に塗布できない場合があり，溶媒や乾燥方法を工夫することなどが行われてきた [1,2]．本研究では，Pt 担持多層カーボンナノチューブ触媒(以降：Pt/MWCNT) 分散液を超音波，撹拌，遊星ボールミルおよび振盪の 4 つの分散法を用いて作製し，GC 電極上の分散状態を評価するとともに，酸素還元やアンモニア酸化触媒活性への影響を検討した．

２．実験

本実験では，マイクロウェーブ–ポリオール法 [3]を用いて合成した 33.6 wt% Pt/MWCNT (5.57 ± 0.11 nm) 触媒を 2 mg/mL となるように分散液を調製した．調製方法として以下の 1) 超音波法(以後，試料名を US-照射時間と称す)，2)撹拌法(ST-回転速度-撹拌時間と称す)，3) 遊星ボールミル法(PB-回転速度-回転時間-ジルコニアボール数と称す)および 4) ジルコニアボールを添加し振盪する振盪法(SH-回転速度-振盪時間-ジルコニアボール数)の 4 つの方法を用いた. 調製した各触媒分散液を GC 電極上に 10 µL キャストし, 1 時間風乾した後，デジタル顕微鏡(MSP-3080, PANRICO)を用いて触媒の分散状態を観察した．電気化学測定は，RHE を参照極，金線を対極に用い，0.1 M $HClO_4$ 中において CO-stripping を行い，電気化学活性比表面積(ECSA)を算出した． その後，0.1 M KOH を電解液とした RRDE 法によって窒素および酸素下で酸素還元能を測定した後，電解液を 0.1 M NH_3- 0.1 M KOH として窒素雰囲気下でアンモニア酸化能を測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に，種々の分散法を用いて作製した GC 電極の表面写真を示す．写真上で比較的色が暗い場所が GC 電極面であり，明るいクラスター部が触媒微粒子である．超音波法および遊星ボールミル法を用いた場合，触媒微粒子が細かく砕かれ，GC 電極表面上に比較的均一に分散していることが確認された．一方，(b)，(c) の撹拌法および振盪法の場合は，上述の方法に比べてキャストされた触媒粒子が砕かれずに存在していた．また，GC 電極表面の外周まで触媒微粒子が行き渡らず, 中心に触媒が凝集する場合が多かった．RRDE 法によって酸素還元能を評価する際, GC 電極上の Pt リングにて酸素還元反応にて発生した過酸化水素を捕捉するが，今回の撹拌法や振盪法のように触媒が GC 電極上に均一に分散していない場合，過酸化水素の正確な定量ができないことが懸念される．これらの結果から，分散法によってキャストされる触媒の状態が異なるため，触媒の評価を正確に行うためには触媒分散法の最適化が必要であると考えられる．各分散法で作製した修飾電極の酸素還元能およびアンモニア酸化能の違いについては当日報告する．

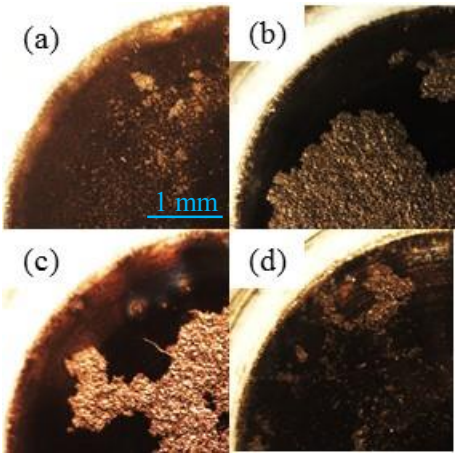


Fig. 1 The images of GC|0.1 µm Nafion [33.6 wt% Pt/MWCNT] electrodes prepared by various dispersion methods. (a) US-30 min, (b) ST-500 rpm-24 h, (c) SH-1000 rpm-1 h- 3 and (d) PB- 250 rpm-30 min-12.

(1) T. Okajima, *Electrochemistry*, **81**, 717 (2013).
(2) 衣本 太郎，山田 裕久，*Electrochemistry*, **79**, 116 (2011).
(3) Z. Liu et al., *J. Power Sources*, **139**, 73 (2005).

PFC13

チオール単分子膜被覆金ナノ粒子修飾電極上への酵素の電解析出および そのバイオ電池への応用

○渡邊敏夫[1]・山田洋平[1,2]・安澤幹人[1]・高柳俊夫[1]・薮谷智規[3]・櫻庭春彦[4]
（徳島大[1]・阿南高専[2]・愛媛大[3]・香川大[4]）

Electrodeposition of enzymes on a thiol monolayer covered gold nanoparticle electrode and its application to biofuel cell

Toshio Watanabe[1], Yohei Yamada[1,2], Mikito. Yasuzawa[1], Toshio Takayanagi[1], Tomoki. Yabutani[3], Haruhiko Sakuraba[4] (The Univ. of Tokushima[1], Anan technical college[2], Ehime Univ.[3], Kagawa Univ.[4])

１．目的

近年，グルコースをバイオマスエネルギー源とするバイオ燃料電池が注目されている．その酵素の固定化や応答の長期安定性などにはまだ多くの課題が残されている．本研究室では簡便に酵素を電極に固定化する方法として電解析出法[1]に注目し，これまでにビリルビンオキシダーゼ（BOD）活性を有する耐熱性菌由来 *Bacillus subtilis CotA*[2] の電極固定について検討した[3]．さらに，電解析出における電極表面の親疎水性，直鎖チオールのメチレン鎖長との関係性について調査した．その結果，メチレン基を 4-6 個有する疎水性チオール修飾膜に対して応答が極大値を示すことを明らかにした．

これらの研究に基づき，チオール単分子膜をあらかじめ被覆した金ナノ粒子を修飾した電極を作成し，その電極上への酵素の電解析出を試みた．金ナノ粒子は高い電気伝導性，比表面積を有しており，バイオセンサーやバイオ電池の電極修飾剤として利用されている[4]．*CotA* 及びグルコースオキシダーゼ（GOx）をそれぞれカソード，アノード極用の酵素として選択し，その電気化学的特性評価を行った．

２．実験

カソード用電極を次のように作製した．①金ナノ粒子の修飾：0.2 g / mL $HAuCl_4$と0.1 M KClを含む溶液 200 µL 中で金電極（電極径3 mm，または多層CNT修飾電極）に定電位を印加した（−240 mV vs. Ag/AgCl 60 秒間）．②金ナノ粒子上へのチオール被覆：100 mM エタンチオールエタノール溶液中に①の電極を 1 時間浸漬し，エタノール，水で洗浄した．③酵素の電解析出：*CotA* (360 U mL^{-1}) 20 µL と2 mM TritonX-100を含むpH 6.5の0.1 Mリン酸緩衝液(PBS)130 µL をサンプル管に入れ，②の金電極を浸漬，定電位を印加した（1100 mV 5 分間）．④電流測定：pH 5.0 酢酸緩衝液 3 mLに酸素を5 分間通じ，700～0 mVでLSV(CV)測定した（窒素雰囲気下の試料をブランクとする）．GOxを修飾するアノード用電極作成では，③の操作をGOx（2400 U mL^{-1}) 20 µL と2 mM TritonX-100を含むpH 7.0 PBS130 µL 中で1300 mV 5 分間の定電位を印加，その後水洗せずに 1 %キトサン溶液中で−1300 mV 15 分間の定電位を印加するように変更した．GOx電極は20 mM グルコース溶液に浸漬し100～700 mVでLSV測定した（pH 7.0 PBSをブランクとした.）．

３．結果および考察

エタンチオール被覆金ナノ粒子上に *CotA* を電解析出した電極では，メディエータ未添加時に O_2 存在下で 400 mV 付近に O_2 還元に伴う電流を確認することができた(Fig. 1)．一方，GOx 修飾アノード用電極では，このような直接電子移動は確認できず，メディエータ（p-ベンゾキノン）存在下では電流応答を検出できた．バイオ電池構成のためにはメディエータの固定化が必要で，安定した固定化法について現在検討中である．

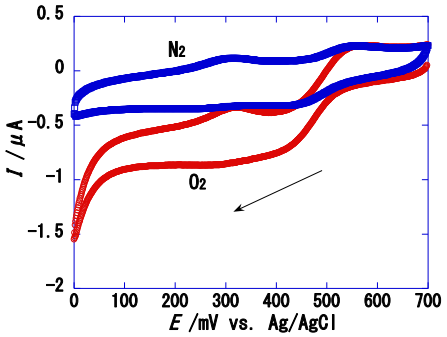


Fig. 1 Cyclic voltammogram at a *CotA* electrodeposited electrode.

(1) N. Matsumoto et al., *Anal. Chem*., **74**, 362 (2002), (2) S. Sakasegawa et al., *Appl. Environ. Microbiol*., **72**, 972 (2006), (3) T. Watanabe et al. Int. J. Mod. Phy. Conf. Ser. 6, 150 (2012), (4) Y. GuO et al.,*Electrochimica Acta 55*, 3927 (2010)

PFC14

酸化チタン表面の酸素欠損サイトが酸素還元反応に与える影響

○岩田圭史，才田隆広（名城大）

Influence of oxygen vacancy on titanium oxide surface to the oxygen reduction reaction

Keishi Iwata, Takahiro Saida (Meijo Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、環境低負荷な次世代電源の１つとして注目されている。しかしながら、電極触媒として白金を用いているため、高コスト化が避けられない。このため、広範な PEFC の普及に向けたコスト低減手法の１つとして、白金を使用しない非白金系触媒の開発が進められている。非白金系触媒では、部分酸化処理を行った炭窒化物($TaC_xN_yO_z$[1]、$ZrC_xN_yO_z$[2]、$NbC_xN_yO_z$[3]、$TiC_xN_yO_z$[4])が、酸素還元反応(ORR)に対して高い活性を示すと報告されている。これら部分酸化した炭窒化物が高い ORR 活性を示す要因として酸素欠損サイトの関与が挙げられている。一方で、部分酸化した炭窒化物では、純粋な酸化物とは違い、電気陰性度が異なる炭素、窒素、酸素が共存し、さらに酸化状態により結晶構造も変化するため純粋に酸素欠損サイトだけの影響を切り出して評価することが難しい。そこで、本研究では、酸素欠損サイトの本質的な影響を調査するために出発物質の結晶構造を維持したまま、酸素欠損サイトを導入した酸化チタンを合成し、その ORR 活性を評価した。

２．実験

本研究では、市販の酸化チタンを出発物質とし、酸素欠損サイトを導入させるために還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを用いた。酸化チタンおよび水素化ホウ素ナトリウムを窒素雰囲気下で混合した後、坩堝に移し、少量の純水を加えた。その後、大気中にて 500℃で 12 時間焼成を行った。焼成した試料は、純水での洗浄により残留ナトリウムを除去し、乾燥して得られた粉末を評価試料とした。得られた試料の物性を XRD およびラマン分光法、UV-vis、XPS にて評価した。また、ORR 活性は、酸素中およびアルゴン流通下の 0.5 M H_2SO_4 中にて得られたサイクリックボルタモグラムの差分値より ORR 開始電位を見積もり評価した。

３．結果および考察

還元処理後の酸化チタンは、白色から黒色に変化していた。一般に酸化チタンの黒色化は、酸素欠損サイトの導入後に観察されるため、本研究においても還元処理後では酸化チタンに酸素欠損サイトが導入されたと考えられる。図 1 に還元処理前後の酸化チタンの XRD パターンを示す。ここで、還元処理前後での XRD パターンを比較すると、僅かにピーク位置がシフトしていた。このピークシフトは、酸素欠損サイトが導入されたことにより生じた結晶構造の歪みによるものであると考えられる。しかしながら、シフト量が僅かであるため基本骨格は、出発物質と同じルチル構造を有していると考えられる。還元処理前後の電子状態を XPS により比較すると、Ti $2p_{3/2}$ に由来するピークは殆ど変化しなかったが、O1s に由来するピークは、僅かに高エネルギー側にシフトしていた。以上の結果から、出発物質のルチル構造を維持し、僅かに酸素欠損サイトが導入された還元性酸化チタンを合成した。そこで、酸素欠損サイトが ORR 活性に与える影響を調査するために 0.5 M H_2SO_4 中にて電気化学測定を行った。その結果、酸素欠損サイトを導入した還元性酸化チタンの方が、未処理の酸化チタンよりも ORR 開始電位が約 0.1 V 高い結果となった。但し、還元性酸化チタンの場合、アノーディックスキャンとカソーディックスキャンでは ORR 開始電位が大きく異なっていた。この要因として、還元性酸化チタン表面上にて生じている再酸化と還元の酸化還元反応が挙げられるが、詳細については現在調査中である。この調査結果も含めて、当日、酸素欠損サイトが ORR 活性に与える本質的な影響について発表する。

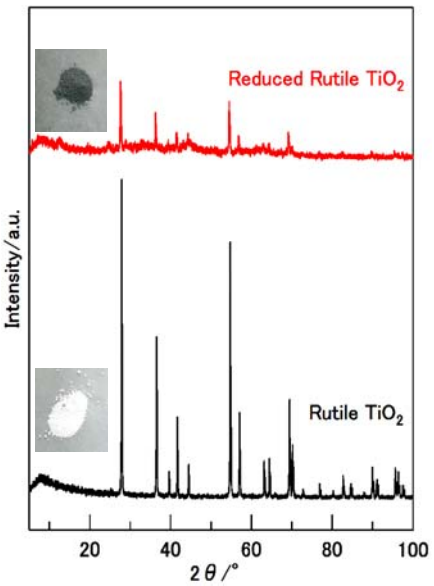


図 1. 還元処理前後のルチル型酸化チタンの XRD パターン。挿入図は、還元処理前後の写真

(1) A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, K. Ota, *J. Electrochem.Soc.*, **155**, B400 (2008).
(2) Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, *J. Electrochem.Soc.*, **157**, B885 (2010).
(3) K. D. Nam, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, M. Matsumoto, H. Imai, K. Ota, *Electrochem. Acta*, **55**, 7290 (2010).
(4) 水藤雄章，石原顕光，荒尾正純，松本匡史，今井英人，河野雄次，松澤幸一，光島重徳，太田健一郎，*燃料電池*, **12**, 130 (2013).

PFC15

リングディスクフロー電極法を用いた酸素還元能の評価

○高橋 勝國[1]，中村 源一郎[1]，城石 英伸[1]，岡田 達弘（東京高専[1]，(株)つくば燃料電池研究所[2]）

Evaluation of oxygen reduction properties by a ring-disk flow electrode method

Masakuni Takahashi[1], Genichiro Nakamura[1], Hidenobu Shiroishi[1], Tatsuhiro Okada[2],
(Tokyo National College of Technology[1], Tsukuba Fuel Cell Laboratory, Inc.[2])

１．目的

回転リングディスク電極法(RRDE 法)は，電極が回転することにより，電極表面の物質移動速度を制御することで，電極活性を定量的に解析する手法であり[1]，燃料電池の触媒活性などの電極活性を測定する場合，よく用いられる方法である．しかしながら，RRDE 法で必要となる電極回転装置，グラッシーカーボン- Pt リング電極，電気化学測定セルのコストが高いことや，電解液の蒸発が無視できる温度範囲に測定が制限されるという問題点がある．そこで本研究では，より安価に電気化学測定が行える新たな方法として，回転リングディスク電極法とチャンネルフロー電極法の利点を組み合わせた「リングディスクフロー電極法」を新たに開発するために，基礎科学的事項を検討するとともに，市販の燃料電池用触媒を用いて酸素還元反応を測定した．

２．実験

2.1 触媒修飾電極の作製

20 wt% Pt/XC72(E-TEK) 2.00 mg を 0.1 wt% Nafion-メタノール溶液 1 mL に加え，振盪法(500 rpm，1 h)を用いて懸濁させた．リングディスクフロー電極法で用いるグラッシーカーボン(GC)ディスク電極(5 mm φ)上に計 7 μL をキャストし, 1 時間室温で乾燥することによって触媒修飾電極を作製した．

2.2 リングディスクフロー電極法による電気化学測定

Fig. 1 に本研究で作製したリングディスクフロー電極法の装置図を示す．カセットチューブポンプ(SMP-21S, EYELA)を用いて電気化学セルへ制御された流量で電解液を循環させた．測定には，電解液として 0.1 M $HClO_4$，対極と参照極は Nafion®115|ElectroChem 触媒付きカーボンペーパー EC-E20-10-07($1.0 mg_{Pt} cm^{-2}$)|H_2 電極電極を使用した．また，酸素還元電流は窒素下で測定したブランク電流を差し引いて見積った．

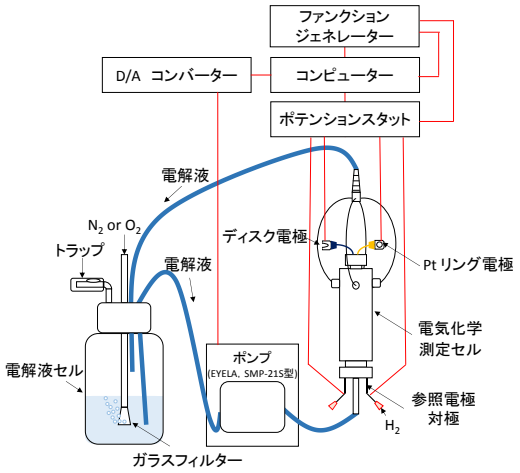


Fig. 1 Scheme of a ring-disk flow cell apparatus.

３．結果および考察

Fig. 2 にリングディスクフロー電極法を用いて測定した、市販白金触媒における酸素還元反応の分極曲線を示す。RRDE 法と比較すると，酸素還元電流の立ち上がり電位はほぼ同じであったが，低電位側でのカソード電流値は低かった．これは GC ディスクとリード線との接続部分の抵抗値が高いためであることがわかった。当日は，ディスクとの接触部分の改善した結果について報告する。

また，ディスク電極とリング電極の高さに差がある場合，電解液の流速によって過酸化水素の補足率が変化することが明らかとなった．

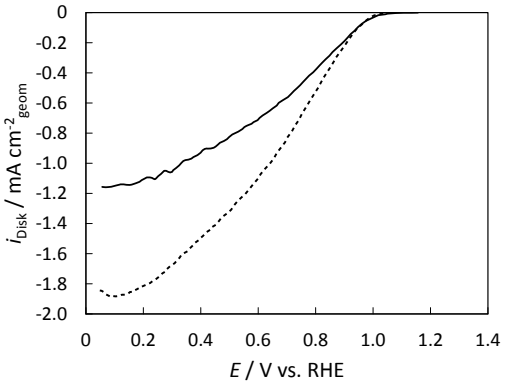


Fig. 2 Polarization curves for oxygen reduction on GC|0.1 μm Nafion®[20 wt% Pt/C(E-Tek)] during positive going scan in 0.1 M $HClO_4$ under 1 atm O_2 at 20°C. ——, 2 mL min^{-1}; ·····, 8 mL min^{-1}.

(1) 電気化学会，電位化学測定マニュアル基礎編，丸善株式会社(2003).

PFC16

TiO_2 担体を用いた PEFC 用新規電極触媒の開発

○岩見雅弘[1]，堀口大[1]，野田志云[1]，林灯[1]，佐々木一成[1]
（九州大[1]工，[2]水素エネルギー国際研究センター，[3]カーボンニュートラル国際研究所，[4]次世代燃料電池産学連携センター）
Development of PEFC electrocatalysts using doped-TiO_2 as a Pt catalyst
Masahiro Iwami[1], Dai Horiguchi[1], Zhiyun Noda[2], Akari Hayashi[2,3,4], Kazunari Sasaki[1,2,3,4], (Kyushu Univ.,[1] Faculty of Engineering,[2]International Research Center for Hydrogen Energy,[3]WPI-I2CNER, and [4]NEXT-FC)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)における電極触媒として，カーボン担体に Pt 粒子を高分散担持させたものが広く用いられている．しかし，カソードの高電位条件下でカーボンは酸化されやすく，それに伴う Pt 粒子の脱離や凝集が電極触媒の劣化を引き起こすことが知られている．また，カソードのみならず，アノードにおいても燃料欠乏や起動停止の際に空気が混入しカーボンの酸化腐食が同様に発生する[1]．そこで，本研究ではカーボンブラックの代わりにアノード，カソード両条件下で安定な TiO_2 を担体として用いることで触媒の耐久性の向上を図ることを検討した．さらに，TiO_2 に Nb を数%ドープして導電性を上げ[2]，また，導電補助材を用いることで TiO_2 中の電子伝導パスを短くすることで，高活性かつ高耐久性の PEFC 電極触媒を開発することを目的とする．

２．実験

導電補助材として VGCF-H(Vaper Grown Carbon Fiber)を用い，その上にゾル-ゲル法により調製した Nb-TiO_2 を担持した．その際，VGCF-H に対する TiO_2 担持率の異なるものを数種類調製し，それぞれ BET 比表面積測定により担体の表面積を測定した．その後，コロイド法で Nb-TiO_2/VGCF-H に対し 20wt%の Pt 微粒子を TiO_2 上に選択的に担持した．調製した触媒について想定どおりの構造になっているか確認するために，SEM による微細構造観察を行った．また，ハーフセルでの CV 測定を行い，Pt 有効表面積(ECSA)を評価した．

３．結果および考察

調製した触媒担体 Nb-TiO_2/VGCF-H について各 TiO_2 担持率での BET 比表面積の測定結果を Fig.1 に示す．Pt の有効利用率を上げるために，担体は高い表面積をもつ必要があるが，Fig.1 を見ると TiO_2 の担持率を上げることで表面積が大きくなっていることがわかる．一方，TiO_2 の担持率を上げることで VGCF-H 上に TiO_2 が何層にも重なることや，TiO_2 が凝集してしまう可能性も高くなる．その場合，TiO_2 内の電子伝導パスが長くなり触媒活性の低下につながりやすくなる．

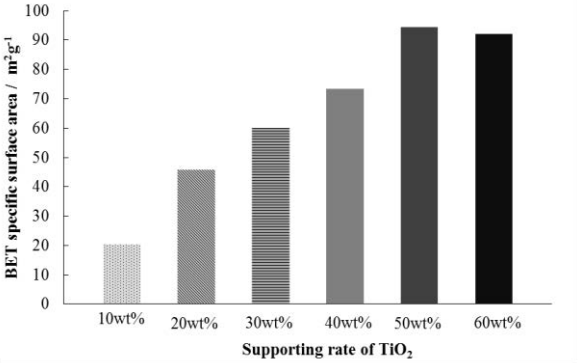


Fig.1 BET specific surface area of Nb-TiO_2/VGCF-H

また，Pt/Nb-TiO_2/VGCF-H の SEM 像を Fig.2 に示す．VGCF-H 上の TiO_2 粒子に Pt 粒子が選択的に担持されていることが確認できる．この際，Pt 粒子が VGCF-H 上に直接担持されると，VGCF-H の酸化腐食に伴う Pt 粒子の脱離，凝集が引き起こされる．今回調製した触媒においては VGCF-H 上に直接担持された Pt 粒子はほとんど見られなかったため，触媒の耐久性が高いことが見込める．

なお，ハーフセルによる触媒の電気化学測定結果については当日報告する．

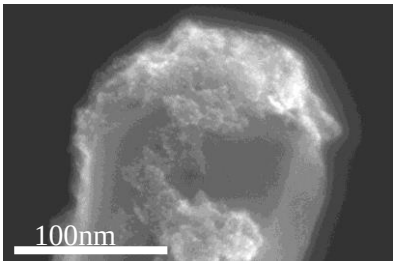


Fig.2 SEM images of Pt/Nb-TiO_2/VGCF-H

参考文献
[1] A.Taniguchi et al., Journal of Power Sources, 130 (2004) 42-49.
[2] J.Nowotny et al., International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 2630-2643.

PFC17

PdAu 合金コア/Pt シェルナノ粒子触媒の酸素還元活性に及ぼすコアサイズの影響

○桑原大樹，知久昌信，樋口栄次，井上博史（阪府大）

Effect of Core Size on Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction of PdAu Core/Pt Shell Nanoparticle Catalysts

Taiki Kuwahara, Masanobu Chiku, Eiji Higuchi, and Hiroshi Inoue (Osaka Pref. Univ.)

１．目的

Pd コア/Pt シェル担持カーボンブラック(Pt/Pd/CB)触媒は、Pd と Pt との電子的相互作用により、酸素還元反応(ORR)に対して高い触媒活性を示すことから、固体高分子形燃料電池用カソード触媒として注目されている[1-3]。演者らは、これまでに PdAu 合金コアナノ粒子に Pt 単原子層を修飾した Pt/PdAu/CB 触媒の ORR 活性が合金コアの組成に依存し、Pt 当たりの質量活性(MA_{Pt})は $Pt/Pd_{90}Au_{10}/CB$ が最も高くなることを見出している[4]。また、Pt/PdAu/CB 触媒の ORR 活性は、合金コアの組成だけでなく粒子サイズにも依存すると考えられる。本研究では、Pt/PdAu/CB 触媒の ORR 活性のコア粒子サイズ依存性を調べるため、粒径の異なる PdAu 合金コアを作製し、これに Pt 単原子層を修飾して ORR 活性を評価した。

２．実験

PdAu 合金コアナノ粒子($Pd_{100-x}Au_x$, x = 5, 10, 20)は、$Pd(CH_3COO)_2$ と $KAuCl_4$ を含むアセトニトリル溶液に還元剤として CO を吹き込むことにより作製した。このとき、粒径の制御は、前駆体濃度を 0.25~2.0 mM まで変化させることにより行った。$Pd_{100-x}Au_x/CB$ は上記の溶液に Ketjen Black を PdAu の担持率が 30 wt.%となるように混合し、超音波処理して得た。合金コア表面上への Pt 単原子層修飾は、アンダーポテンシャルデポジション法により PdAu 上に Cu を単原子層析出させ、さらに Cu と Pt との置換析出により行った。PdAu 合金ナノ粒子の平均粒径、粒径分布、合金組成は、TEM、TEM-EDX、XRD により解析した。ORR 活性は、O_2 飽和 0.1 M $HClO_4$ 水溶液(25 °C)中、回転ディスク電極法により評価した。

３．結果および考察

XRD および TEM より、前駆体濃度を 0.25, 0.50, 1.0, 2.0 mM と変化させたとき、$Pd_{100-x}Au_x$ 合金の粒径は、それぞれ 3.0, 3.5, 4.2, 4.8 nm と見積もられ、前駆体濃度の増加に伴い粒径は増大することが分かった。このことから、前駆体濃度を制御することで合金ナノ粒子の粒径を制御できることがわかった。

$Pt/Pd_{90}Au_{10}/CB$ 電極の 0.9 V での MA_{Pt} に及ぼすコアサイズ依存性を Fig. 1 に示す。MA_{Pt} はコアの粒径の変化に伴い大きく増減しており、ORR 活性はコアの粒径に依存することがわかった。MA_{Pt} はコアの粒径が 4.2 nm のときに最大となり、市販の Pt/CB 触媒の約 8 倍になった。Pt/Pd/CB 触媒において、Pt 最表面の圧縮応力はコアの粒径に依存することが報告されている[3]。したがって、ORR 活性の増減は、粒子サイズに依存した圧縮応力によるものと考えられる。一方、コアの合金組成の異なる $Pt/Pd_{95}Au_5/CB$ 電極では、コアの粒径増大にともない、MA_{Pt} が増大した。これは、最大活性を示すコアの粒径が合組成によって異なることを示唆している。発表当日は、$Pt/Pd_{80}Au_{20}/CB$ 電極の結果も併せて報告する。

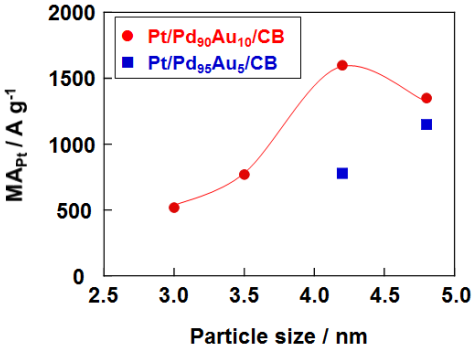


Fig. 1 Size dependence of PdAu core on ORR activity at 0.9 V for $Pt/Pd_{90}Au_{10}/CB$.

参考文献

(1) J. Zhang et al., *J. Phys. Chem.* B, **108**, 10955 (2004).
(2) R. Sakai et al., *ECS Trans.*, **41**, 2211 (2011).
(3) X. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5938 (2013).
(4) 桑原大樹ら，電気化学会第 81 回大会，講演要旨集 p. 301, (2014).

謝辞

本研究は NEDO「低白金化技術」の支援のもと行われた。関係者各位に深く感謝する。

PFC18

構造規整金コアシェルナノ微粒子上の酸素還元反応

○瀬川知弘，中村将志，星 永宏(千葉大院工)

Oxygen Reduction Reaction on Shape-Controlled Au Core Shell Nanoparticles

Tomohiro Segawa, Masashi Nakamura and Nagahiro Hoshi(Chiba Univ.)

１．目的　燃料電池における Pt 使用量削減には Pt 以外の金属をコアとし表面層を Pt 層で覆うコアシェル電極触媒が有効である。過去の Pt 高指数面の研究から ORR 活性サイトは(111)テラスエッジであることが分かっている[1]。このことから、ある特定の表面構造が露出している構造規整コアシェルナノ微粒子は高い ORR 活性を持つことが期待される。本研究では資源量が豊富で化学的に安定な金をコアに選択した。立方八面体、立方体の構造規整金コアシェルナノ微粒子を合成し、ORR 触媒活性評価と耐久性評価を行った。八面体と四面体の混成コアシェルナノ微粒子の ORR 活性も調べ、Pt 使用量を削減可能なコアシェル触媒の形状を検討する。

２．実験　キャッピング剤としてヘキサデシルトリメチルアンモニウム、還元剤として $NaBH_4$, L-アスコルビン酸用いることにより Au ナノ微粒子を合成した[2]。前駆体溶液と成長溶液の作製温度を変化させることにより Au ナノ微粒子の構造を制御した。Pt の被覆には Cu-UPD 法を用いた。ORR 活性評価には、0.90 V(vs RHE)における電流密度を使用した。耐久性試験は初期電位 0.60 V にて 30 秒間保持後，1.0 V(3 sec) → 0.60 V(3sec)を 1 cycle として 10000 サイクルまで行った。

３．結果および考察　合成した Au コアの形状・平均粒径・ 収率を以下に示す：立方体(44.5 nm,59.8 %), 立方八面体(45.9 nm, 62.3 %), 八面体と四面体の混成 (八面体 42.3 nm 四面体 53.7 nm, 八面体 44.7%四面体 20.1%)。Pt 修飾後のボルタモグラムには水素吸脱着波が観測され Au 微粒子表面に Pt が修飾されたことを確認した。

各形状のコアシェル電極上の面積比活性と質量活性の比較をFig.1に示す。ナノ微粒子の活性にはナノサイズ効果も寄与するが，理論計算によると42.3 nm と53.7 nm のPt 微粒子の面積比活性の差は2%未満であり，この大きさでのナノサイズ効果の寄与は無視できる [3]。立方体型コアシェル微粒子触媒の比活性，質量活性は標準触媒であるTEC10E50E の1.4 倍, 4.7 倍となった。立方八面体においてはそれぞれ2.7 倍, 8.7 倍、八面体と四面体の混成コアシェルにおいてはそれぞれ3.4 倍, 11 倍である。この結果は最大でPt 使用量を1/11 まで削減可能であることを示唆する。Ptを被覆したAu高指数面電極上では3 原子列以上の(111)テラスを持つ面のORR活性が高い [4]。表面に3 原子列以上の(111)構造を持つ立方八面体、八面体、四面体のORR活性が高いことはPt被覆Au高指数面電極の結果と整合性がある。

耐久性試験中の質量活性の変化をFig.2 に示す。すべての形状のコアシェル触媒で1000 cycle までで急激に活性が低下し、その後緩やかに活性が低下していった。10000 cycle後の質量活性は八面体四面体混成が最も高い結果となった。以上の結果は、表面に3 原子列以上の(111)構造を有するAu コア微粒子の収率を上げることにより、Auコアシェル微粒子触媒のORR 触媒活性が飛躍的に向上する可能性を示唆する。

謝辞　本研究はNEDO固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/低白金化技術を受託して実施されました。この場を借りて御礼申し上げます。

[1] N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta.*, **112**, 899 (2013).
[2] C. M. Sanchez-Sanchez, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel,A. Aldaz, J. M. Feliu, E. Herrero, *Electrochimica. Acta.*, **55**, 8252 (2010).
[3] M. Nesselberger, S. Ashton, J. C. Meier, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 17428 (2011).
[4] 電気化学会第82回大会2B01, 平圭介, 2015年, 3月

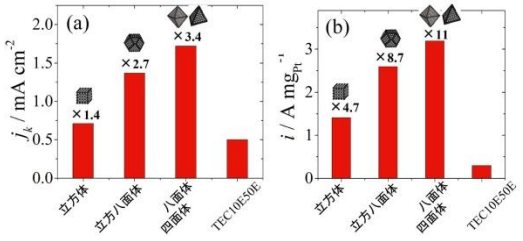


Fig.1 各形状の比活性(a)・質量活性比較(b)

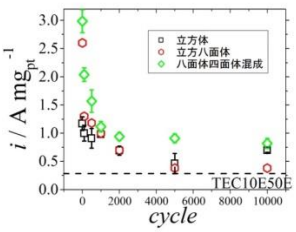


Fig.2 耐久性試験中の質量活性比較

PFC19

Ni 担持 SDC の SOFC アノード特性に及ぼす電極構造の影響

○武正知久，板垣吉晃，山口修平，八尋秀典（愛媛大院理工）

The effect of electrode structures on SOFC anodic properties of Ni-supported SDC

Tomohisa Takemasa, Yoshiteru Itagaki, Syuhei Yamaguchi, and Hidenori Yahiro (Ehime Univ.)

１．目的

固体酸化物形燃料電池（SOFC）は作動温度が高く，アノードでの燃料の内部改質が可能であることから高い関心をもたれている．蛍石型酸化物の一つである $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$（SDC）は高い酸化物イオン伝導率に加え，還元雰囲気における電子伝導性をもつことから，SOFC アノードへの適用例が多く報告されている [1),2)]．Ni-SDC アノードでは SDC が電子伝導相となるため，従来のような Ni-YSZ アノードに比べて Ni 量が低減でき，Ni の高分散化による反応場の増加を図ることが可能となる．最近，我々は含浸・蒸発乾固により調製した Ni 分散担持 SDC（Ni 担持量 20 wt.%）を用いたアノードをもつセルに関して，H_2 作動時における最大出力密度が Ni 表面積に依存していることを報告した [3)]．本研究では，報告と同様の方法で作製したアノードをもつセルに関して，交流インピーダンス法による抵抗測定を行い，電極構造と抵抗の関連性に関して検討を行った．

２．実験

担体である SDC はアンモニア水を沈殿剤とした逆均一沈殿法により調製した．Ni/SDC は Ni(II)硝酸塩水溶液に SDC を含浸して 150°C で蒸発乾固させた後，空気中 700°C で 10 h の焼成を行うことで調製した．アノード膜は，得られた試料を電気泳動堆積法により $(ScO_{1.5})_{0.20}(CeO_2)_{0.01}(ZrO_2)_{0.79}$ 電解質基板上へ堆積後，空気中 900°C で 5 h の焼付処理を行うことで作製した．SOFC 単セルの測定には Pt カソードを用い，アノード側には H_2 を 50 ml・min^{-1} で供給し，カソード側は大気開放とした．交流インピーダンス測定はアノードを作動極とした三端子法による測定を行った．得られたインピーダンススペクトルは，図 1 中に示した等価回路を用い，ZView（Scribner Associates Inc.）による等価回路フィッティングを行うことで解析した．

３．結果および考察

作製した単セルに関して，交流インピーダンスの温度依存性および水素分圧依存性測定を行った．フィッティング解析により得られた各抵抗値を導電率に換算し，作動温度に対するアレニウスプロットおよび水素分圧に対する両対数プロットを行い，導電率の活性化エネルギーおよび水素分圧依存性を評価した結果，R_o（オーム抵抗）および R_{HF}（高周波抵抗），R_{LF}（低周波抵抗）はそれぞれ主に電解質抵抗，水素の酸化反応過程，水素の解離吸着反応過程に対応していることが示唆された．EPD 法で膜厚の異なる種々のアノード膜を作製した結果，膜厚の変化によって抵抗は図 1 のように変化した．膜厚による抵抗変化には，膜厚の増加による厚み方向の反応場の増加が影響していると考えられる．一方で，アノード膜へグラファイト造孔剤を添加し，アノード膜の気孔率増加による電極内表面積の増加を図った結果，抵抗は図 2 のように変化し，EPD 法で作製したアノード膜への過剰な空隙の導入は反応場の減少を招くことが示唆された．

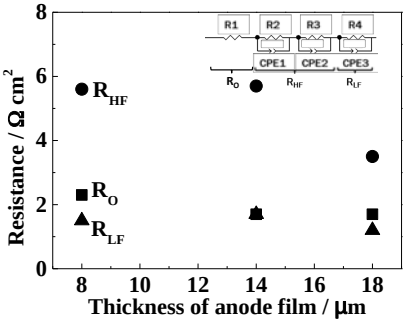


図 1. 膜厚による抵抗の変化

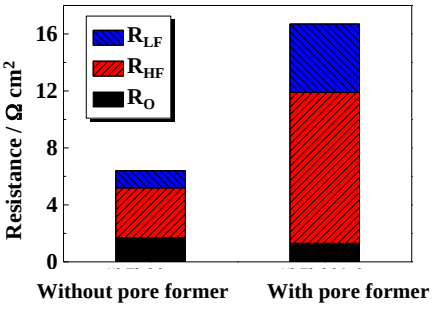


図 2. 造孔剤の添加による抵抗の変化

1) S. Suzuki, H. Uchida, M. Watanabe, *Solid State Ionics*, **177**, 359 (2006).
2) Z. Wang, Y. Li, J. W. Schwank, *Journal of Power Sources*, **248**, 239 (2014).
3) K. Sugihara, M. Asamoto, Y. Itagaki, T. Takemasa, S. Yamaguchi, Y. Sadaoka, H. Yahiro, *Solid State Ionics*, **262**, 433 (2014).

PFC20

炭化水素系電解質膜を用いた固体高分子形燃料電池の加速劣化評価と劣化要因解析

○清水　瞭[1]，崎山庸子[2]，高野　純[3]，伊丹俊輔[3]，日下部正人[4]，宮武健治[5,6]，内田　誠[6]，渡辺政廣[6]
（山梨大院医工総[1]，東レリサーチセンター[2]，本田技術研究所[3]，カネカ[4]，
山梨大学クリーンエネルギー研究センター[5]，山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター[6]）

Durability evaluation and deterioration analysis for a hydrocarbon membrane in accelerated stress tests of PEFCs

Ryo Shimizu,[1] Yoko Sakiyama,[2] Jun Takano,[3] Shunsuke Itami,[3] Masato Kusakabe,[4] Kenji Miyatake,[5,6] Makoto Uchida,[6] Masahiro Watanabe[6] (Univ. of Yamanashi,[1] Toray Research Center, Inc.,[2] Honda R&D Co., Ltd.,[3] Kaneka Corporation,[4] Clean Energy Research Center,[5] Fuel Cell Nanomaterials Center,[6] Univ. of Yamanashi)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFCs)の電解質膜として、Nafion に代表されるパーフルオロスルホン酸(PFSA)膜が広く使用されている。PFSA 膜は高いプロトン伝導性と化学的安定性を有しているが、一方で高いガス透過性と高コストが課題となっている。我々が新規に開発した炭化水素系(HC)膜では親水部と疎水部の相分離構造が発達しているため高いプロトン伝導性を示し、またガス透過性が抑制されることより PFSA 膜における問題点が解消できる可能性を示してきた[1]。今回は自動車搭載用を想定し、HC 膜の耐久性について実際の自動車運転時を模擬した条件で PFSA 膜と比較評価し、劣化要因を検討した。

２．実験

評価セルには JARI 標準セルを用い、電解質膜には本研究で開発した HC 膜 SPK-*bl*-1[2] と市販の PFSA 膜 Nafion NRE211 を用いた。両膜の膜厚は 25 μm であり、触媒層面積は 29.2 cm^2 である。加速評価を意図した背圧 160 kPaG の 76% RH(アノード:H_2) 86% RH(カソード:Air) 雰囲気下で、90 ºC にて、加圧 OCV 耐久試験を行った。また、空気を両極に満たしたのちに水素をアノードに導入する自動車運転時の起動状態を模擬したガス置換を 1000 サイクル行い、その後に続けて前述の加圧 OCV 耐久試験を行う過酷な状態で評価した。ガス置換起動サイクル試験の条件は 45 ºC, 100% RH において行った。試験後にセルから MEA を取り出し、STEM を用いて断面の状態を観察した。また電解質膜の GPC 測定、NMR スペクトルからポスト解析、さらに各試験中のセルの排出水を回収し IC を用いてその成分測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1.は、各耐久試験中の SPK-*bl*-1, NRE211 各膜のセル電圧の経時変化を示している。この結果より、SPK-*bl*-1 を用いたセルが NRE211 に比べて非常に高い耐久性を示すことが確認できた。この要因は、SPK-*bl*-1 のガス透過性が低いため、膜劣化を促進するラジカルの生成要因である過酸化水素の生成量が少ないことによるものと考えられる。また、ガス置換起動サイクル試験を加えた耐久試験を行うと、顕著な OCV 低下が短時間で起こることが確認された。これより、ガス置換起動サイクル試験が膜の加圧 OCV 耐久試験中の劣化を加速させたことがわかった。この劣化加速要因を解明するために試験後の解析を行った。断面観察からアノード界面にのみ Pt の偏析が観察された(Fig. 2.)。GPC 測定、IC 測定では分子量低下とスルホン酸基の脱離の加速を、NMR スペクトルからは膜の親水部の分解を確認した。また元素マッピングから試験後に膜のアノード側で S 元素の濃度が低下していることを確認した。以上のことから SPK-*bl*-1 膜ではアノード側の Pt の偏析が劣化加速因子となり膜の親水部の劣化が加速したのではないかと考えている。本発表ではこの Pt の偏析の形成要因と劣化への影響の討論も行う。本研究は NEDO「HiPer-FC プロジェクト」の支援の下で行われた関係者各位に感謝する。

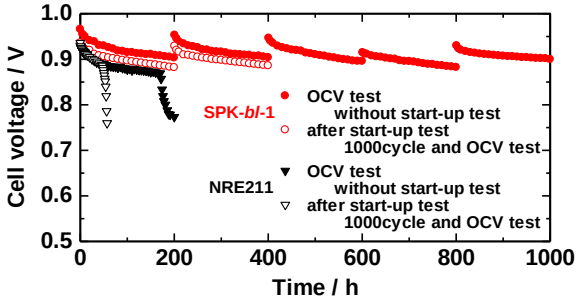


Fig. 1. Open circuit voltage as a function of time for SPK-*bl*-1 and NRE211 membranes after start-up 1000 cycle.

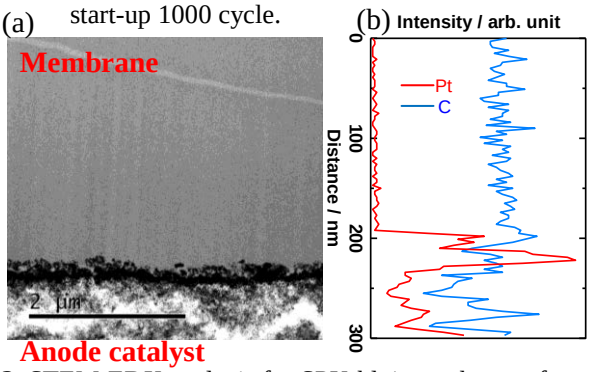


Fig. 2. STEM-EDX analysis for SPK-bl-1 membrane after start-up 1000 cycles (a) TE image (b) Line analysis

(1) T. Okanishi et al., *Electrochim. Acta*, **56**, 8989 (2011).
(2) T. Miyahara et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 2881(2012).

PFC21

窒素ドープグラファイトの CO_2 吸着特性と ORR 活性サイトの考察

○木内久雄[1]，渋谷陸[2]，近藤剛弘[2]，Donghui Guo[2]，中村潤児[2]，丹羽秀治[3,4]，宮脇淳[3,4]，原田慈久[3,4]，川合眞紀[1]，尾嶋正治[4]（東大院工[1]，筑波大院数物[2]，東大物性研[3]，東大放射光機構[4]）

Study on the CO_2 adsorption characteristics and ORR active sites of nitrogen-doped graphite

Hisao Kiuchi,[1] Riku Shibuya,[2] Takahiro Kondo,[2] Junji Nakamura,[2] Hideharu Niwa,[3,4] Jun Miyawaki,[3,4] Yoshihisa Harada,[3,4] Maki Kawai,[1] and Masaharu Oshima[4] (Tokyo Univ.,[1] Tsukuba Univ.[2], ISSP[3], SRRO[4])

１．目的

近年、固体高分子形燃料電池の非白金系正極触媒として、軽元素や遷移金属をドープした炭素材料が注目されている[1, 2]。酸素還元反応(ORR)の活性サイトとして、Metal-N_x 構造、軽元素のドープされた sp^2 炭素構造などが提案[1-4]されているが、ORR 活性に寄与する窒素種の解釈は分かれている。本研究では、ORR 活性が異なる窒素ドープグラファイト (N-HOPG) を作成し、CO_2 吸着により軽元素 ORR 活性点の配向に関する情報を取得し、同定した窒素種と ORR 活性の相関を明らかにすることを目的として研究を行った。

２．実験

グラファイト(HOPG)に対し 2 × 10^{-6} Pa の超高真空チェンバー内で 1000 K、30 分の加熱処理を行った。清浄なグラファイト(HOPG)に対して、加速電圧 200 V で N_2^+を 4 × 10^{13} ions cm^{-2} (グラファイト表面の炭素原子数あたり 1%の N_2^+数に相当)で照射し、さらに 1000 K、1 時間の加熱処理を行い N-HOPG を作成した。

また ORR 活性点の配向を特定するために、室温で Lewis 塩基点 (ORR 活性点と仮定) の安定なプローブとなる CO_2 分子を用いた。吸着した CO_2 を観測するために、まず N-HOPG を大気から導入し、準備槽で 900 K、30 分間加熱を行い表面吸着物の脱離を行った。次に、N-HOPG へ 5.3×10^{-4} Pa で 40 分間 (~10000 L) 吸着させた (CO_2/N-HOPG)。各試料の窒素種の化学状態を調べるために X 線光電子分光 (XPS)測定を行った。また、窒素種と吸着 CO_2 分子の配向に関する情報を得るため、入射角依存性 (試料垂直方向から 0º, 45º, 70º) 軟 X 線吸収分光 (XAS) 測定を行った。XPS、XAS 測定は SPring-8 BL27SU において行った。

３．結果および考察

CO_2 吸着前の N-HOPG 試料では、XPS 測定の結果から窒素量が 0.28 at.%であった。Fig. 1. (a) に CO_2 吸着前の N-HOPG の N 1*s* XAS スペクトルを示す。π*領域の 3 つの鋭いピークはそれぞれ A: ピリジン型窒素、B: シアノ型窒素、C: グラファイト置換型窒素に帰属される[3]。ピーク A と C が強い偏光依存性を示すことから、ピリジン型窒素とグラファイト置換型窒素はグラファイト面内の炭素原子を置換していることが示唆された。

Fig. 1. (b) に CO_2 吸着後の N-HOPG の O 1*s* XAS スペクトルを示す。1*s*→π*遷移と 1*s*→σ*遷移に対応するピークはそれぞれ斜入射 (70º)、直入射 (0º)の時に強度が大きくなることから、吸着した CO_2 分子は分子軸が N-HOPG 表面に平行であると考えられる。これは N-HOPG 上に Lewis 塩基点が存在しており、Lewis 塩基点はグラファイト面内にあることを示唆するものである。当日は ORR 活性と各窒素種の比較も行い、軽元素 ORR 活性サイトについても議論する予定である。

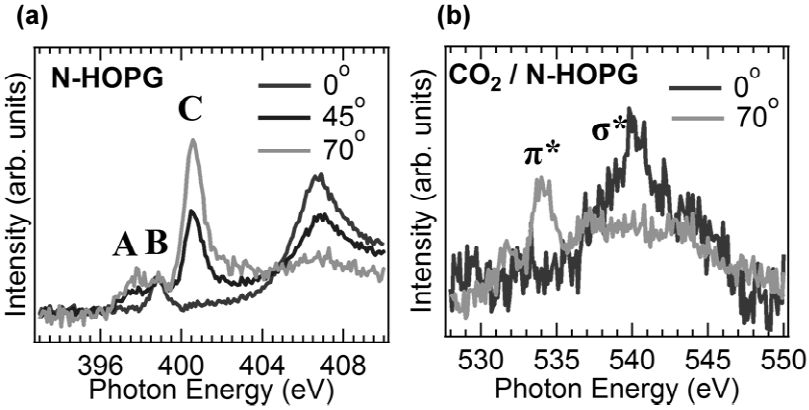


Fig. 1. (a) N 1*s* XAS spectra of N-HOPG. (b) O 1*s* XAS spectra of N-HOPG after CO_2 adsorption.

[1] E. Proietti *et al.*, *Nat. Commun.* **2**, 416 (2011).
[2] K.P. Gong *et al.*, *Science* **323**, 760 (2009).
[3] H.Niwa *et al.*, J. Power Sources 187, 93 (2009).
[4] H. Kiuchi *et al.*, Electrochim. Acta 82, 291 (2012).

PFC22

$Y(CrO_4)_{1-x}(PO_4)_x$におけるプロトン挿入脱離反応とその PCFC カソードへの応用

○黒田孝亮[1]，青木芳尚[1,2]，辻悦司[1]，幅崎浩樹[1]（北海道大学[1]，JST さきがけ[2]）

Proton Insertion-desertion Behavior of $Y(CrO_4)_{1-x}(PO_4)_x$

Kosuke Kuroda[1], Yoshitaka Aoki[1], Etsushi Tsuji[1], and Hiroki Habazaki[1] (Hokkaido Univ., [1] Presto JST.[2])

１．目的

$BaCeO_3$や$BaZrO_3$等のプロトン伝導性セラミクスは、400-600℃の中温領域において、10^{-2} S cm^{-1}以上の高い伝導度を有する。従ってこれらを電解質に用いたプロトン伝導性セラミクス燃料電池(PCFC)は中温作動型燃料電池として注目されている。一般的に PCFC では$La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$(LSCF)等の酸化物イオン-電子混合伝導体がカソードに用いられるが、非常に大きな界面分極抵抗が生じることが知られている。これを低減するために、プロトン-電子混合伝導体をカソードに添加することが考えられるが、そのような材料は未だ得られていない。本研究ではジルコン型$Y(CrO_4)_{1-x}(PO_4)_x$がプロトン電子混合輸送を伴うバルク酸化還元反応を起こすことを見出した。更にこの反応が PCFC のカソード条件下でも進行することを確認した。

２．実験

リン酸二水素アンモニウム、硝酸イットリウム、硝酸クロムを用いて共沈法により Y-P-Cr-O 前駆体を作製し、大気中 800℃で 3 h 焼成して$Y(CrO_4)_x(PO_4)_{1-x}$(x =0.3,0.5,0.7)粉末を調製した。得られた固溶体を電気炉中で水素ガスおよび空気と 400℃で反応させた。試料の評価には X 線結晶構造解析(XRD)、*in-situ* FT-IR 分光法、X 線光電子分光法(XPS)、熱重量分析(TGA)を用いた。x = 0.5 の試料(YCP5)に関して、有機溶媒中に 10 wt%で分散させたペーストを作製し、それを$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(BZCY)焼結体上にスクリーンプリントし、続いてその上に LSCF カソードをスクリーンプリントした。更に BZCY 焼結体の対面に Pt アノードを塗布し、最後に 800℃で焼成して Pt|BZCY|YCP5/LSCF セルを作製した。また比較のため YCP5 中間層のないセルも作製した。

３．結果および考察

XRD の結果から x = 0.3,0.5,0.7 のどの組成においてもジルコン型$Y(CrO_4)_x(PO_4)_{1-x}$が単一相として生成された。また YCP5 に関して *in-situ* FT-IR、XPS、SQUID、TGA の結果から、水素によりバルク還元され、Cr(III)水酸化物相に転移することを見出した。また水酸化物相は空気中で容易に酸化され、元のジルコン型 Cr(Ⅴ）酸化物相に戻ることが分かった。この YCP5 を中間層に有するセルは，図 1 に示すように 700℃において開回路電圧が 1.05 V と理論開回路電圧 1.1 V に近い値を示し、ピーク出力密度が 17 mW cm^{-2} となり発電に成功した。これより$Y(CrO_4)_x(PO_4)_{1-x}$が PCFC 作動環境においてプロトン電子混合輸送を行うことが示唆された。

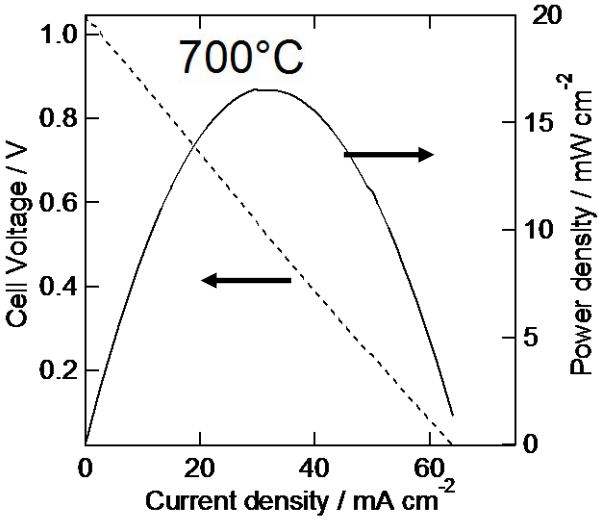


図 1, YCP5 を中間層に有する Pt|BZCY|YCP5/LSCF セルの I-V&I-P 曲線

PFC23

Pt-Ru/C 系アノード触媒への RuO_2 ナノシート添加効果の温度による影響

○大西智弘，滝本大裕，綾戸勇輔，望月　大，杉本　渉（信州大）

Temperature dependence of catalysis on RuO_2 nanosheet-Pt_xRu_y/C composite electrocatalysts.
Tomohiro Ohnishi, Daisuke Takimoto, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

１．目的

本研究は、定置用燃料電池の更なる低コスト化に繋がる可能性をもつアノード触媒である酸化ルテニウムナノシート（RuO_2 ナノシートまたは RuO_2ns）被覆触媒のナノシート添加効果について評価することを目的とする。PEFC に用いられる Pt-Ru/C 系アノード触媒では、CO 吸着による活性サイトの減少や、Ru 成分が溶出することによって、性能が低下することが知られている。触媒被毒となる CO の吸着を抑制することや、金属イオンの溶出を妨げることが出来れば性能向上に繋がる可能性がある。この課題の解決手段として、ナノシートを触媒に被覆することが挙げられる。これまで室温において、Pt-Ru/C 系アノード触媒への TiO_2 ナノシート添加により、耐 CO 被毒性及び耐久性の改善に繋がることが分かっている [1)]。本研究では、CO 存在下の触媒活性の経時変化や加速劣化試験後の触媒活性を種々の温度で評価し、RuO_2 ナノシート添加による触媒活性及びその劣化の差異について論ずる。

２．実験

既報に従い、RuO_2 ナノシートコロイドを合成した [2)]。Pt_2Ru_3/C（TEC61E54、田中貴金属工業（株）製）及び PtRu/C（TEC66E50、田中貴金属工業（株）製）を分散させた溶液に、モル比が RuO_2 ナノシート：Pt = 1：2 となるようにコロイドを加え、複合触媒 RuO_2ns- Pt_2Ru_3/C 及び RuO_2ns- PtRu/C を合成した。複合触媒の評価には、電解液を 300 ppmCO/H_2 飽和 0.1 M $HClO_4$ とし、25-70℃の温度範囲で回転ディスク電極法（RDE）を用いた。CO 耐性を評価するためにクロノアンペロメトリー（条件 : 20 mV vs. RHE 保持、400 rpm）を行った。加速劣化試験（ADT）（条件：0.05⇔0.4 V vs. RHE、各定電位保持 3 sec、1000 cycle、400 rpm）を行い、耐久性を評価した。

３．結果および考察

ADT 前後のクロノアンペロメトリーから、RuO_2 ナノシートを添加したことで水素酸化活性（HOR）の減少が抑制できた。これは、RuO_2ナノシートが CO 吸着の抑制や金属イオンの再析出に寄与している可能性がある。Table 1 及び 2 に各温度の HOR を示す。CO 耐性（Pt_2Ru_3/C の純水素飽和下の HOR に対する初期の HOR（60 分後）の割合とした）は、各触媒とも RuO_2ナノシート添加により向上した。また、同様に耐久性（Pt_2Ru_3/C の初期の HOR（60 分後）に対する各触媒の ADT 後の HOR（60 分後）の割合とした）も、RuO_2ナノシート添加により向上した。しかし、ADT 後のナノシート添加による HOR 増加率は、70℃よりも 25℃の方が高かった（例えば、RuO_2ns-Pt_2Ru_3/C 触媒では 130%（25℃）→112%（70℃）に減少した）。これは、高温の方が、Ru が不安定になり、溶出しやすくなった可能性がある。

本研究は、NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／定置用燃料電池システムの低コスト化のためのＭＥＡ高性能化（高濃度ＣＯ耐性アノード触媒の開発）」の委託を受け実施した。

Table 1　様々な触媒のADT前のj_{300}とADT後のj_{300}とHOR活性の改善率（25℃）

Catalyst	j_{300} before ADT / A (g-PtRu)$^{-1}$	j_{300} after ADT / A (g-PtRu)$^{-1}$	ns添加効果 (ADT後のj_{300}) / %	$j_{300beforeADT}/j_k$ (j_k =145 A (g-PtRu)$^{-1}$)	耐久性 / %
Pt_2Ru_3/C	103	80	–	71	78
RuO_2ns-Pt_2Ru_3/C	114	104	130	78	99
PtRu/C	100	78	–	69	76
RuO_2ns-PtRu/C	114	96	123	79	93

Table 2　様々な触媒のADT前のj_{300}とADT後のj_{300}とHOR活性の改善率（70℃）

Catalyst	j_{300} before ADT / A (g-PtRu)$^{-1}$	j_{300} after ADT / A (g-PtRu)$^{-1}$	ns添加効果 (ADT後のj_{300}) / %	$j_{300beforeADT}/j_k$ (j_k =180 A (g-PtRu)$^{-1}$)	耐久性 / %
Pt_2Ru_3/C	140	120	–	78	86
RuO_2ns-Pt_2Ru_3/C	145	134	112	81	95
PtRu/C	129	101	–	72	72
RuO_2ns-PtRu/C	148	118	117	82	84

(1) T. Saida, N. Ogiwara, Y. Takasu, and W. Sugimoto, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 13390 (2010).
(2) W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, and Y. Takasu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4092 (2003)

PFC24

プロトン導電ガラスと複合化した ZrO_2-1.6P_2O_5 電解質の改良

○小笠原 気八[1]，大屋 彼野人[1]，城石 英伸[1]，齋藤 守弘[2]（東京高専[1]，東京農工大[2]）
Improvement of ZrO_2-1.6P_2O_5 electrolyte hybridized with proton-conductive glass
Kiya Ogasawara[1], Kayato Ooya[1], Hidenobu Shiroishi[1], and Morihiro Saito[2]
(Tokyo National College of Technology[1], Tokyo University of Agriculture and Technology[2])

１．目的

中温作動型燃料電池(ITFC)を実用化するためには， 1)高いプロトン導電性，2)高い耐水性，3)ガスバリア性，4)機械的強度を同時に兼ね備えた電解質を開発する必要がある．我々は，ZrO_2-1.6P_2O_5 電解質が中温域において比較的高いプロトン導電性($10^{-1.5}$～$10^{-2.5}$ Scm^{-1})を有し，ITFC 用電解質として有望な材料であることを報告してきた [1]．しかしながら，本電解質は耐水性と機械的強度に問題がある．本研究では，本電解質とプロトン導電ガラスを複合化し，無機-無機ハイブリッドガラス電解質を作製することを目的とした．そのために，1)ZnO-2P_2O_5 ガラス粉末と電解質を混合し低温で焼成する方法(以後，低温焼成法と称す)，2)多孔質化した ZnO-2P_2O_5 ガラスの細孔に，ZrO_2-1.6P_2O_5 電解質を充填する方法を試みた(以後，電解質充填法と称す)．

２．実験

ZrO_2-1.6P_2O_5 電解質(以後 EL と称す)は，$(NH_4)_2HPO_4$ と $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ を化学量論比にて混合し，10%加湿空気下 500°C で熱処理を行うことによって合成した．また，ZnO-2P_2O_5+0.3 M CaO ガラス粉末は，Zn 粉末 を 86 wt%リン酸に化学量論比にて溶解させた後, 加えたリン酸の体積に対して 0.3 mol/L の CaO 粉末を添加し，900°C で溶融させ 300°C の金属板上でプレス，急冷しガラス化させ，メノウ乳鉢で粉砕することで作製した．低温焼成法による電解質の作製は，ZnO-2P_2O_5 ガラス粉末と EL を混合し 3 MPa で加圧成形を行い，500°C で焼成を行い作製した(以下，(ZnO-2P_2O_5+0.3MCaO)-EL(LTS)と称す)．電解質充填法による電解質の調製は以下のように行った．まず，ZnO-2P_2O_5 多孔質ガラスペレットは，ZnO-2P_2O_5 ガラス粉末に体積比で約 40%相当の NaCl 粉末を混合後，40 MPa でプレスを行い，300°C で 30 分間焼成することで作製した．得られたペレットを超純水 300 mL に 24 時間浸漬することでペレット中の NaCl 粉末の除去を行った. ZnO-2P_2O_5+0.3 M CaO 多孔質ガラスの作製は ZnO-2P_2O_5 多孔質ガラス作製と同様の方法で行った(以下, (ZnO-2P_2O_5+0.3MCaO)-EL(P)). 作製した多孔質ガラスの細孔への電解質の充填は，合成した EL を 86 wt%リン酸に分散し，多孔質ガラスを分散液中で減圧することによって行った．作製した複合電解質のキャラクタリゼーションとして，プロトン導電率の測定を乾燥窒素下で交流 2 端子法を用いて行った．また，超純水中に複合電解質を浸漬し pH の経時変化を測定することで水素イオンの溶出速度を算出し，耐水性を評価した．

３．結果および考察

作製した ZnO-2P_2O_5+0.3 M CaO ガラスの初期の水素イオン溶出速度(3.2×10^{-9} mol $s^{-1}cm^{-2}$)は，ZnO-2P_2O_5 ガラスの水素イオンの溶出速度よりもおよそ 3/10 にまで小さくなり, CaO 粉末の添加により ZnO-2P_2O_5 ガラスの耐水性が向上することが示唆された．また，ZnO-2P_2O_5+0.3 M CaO ガラス粉末に NaCl 粉末を添加し焼成することで作製したペレットを Milli-Q 水に浸漬したところ，NaCl が溶解し，細孔を有する多孔質ガラスの作製に成功した．Fig. 1 に作製した無機-無機ハイブリッドガラス電解質のプロトン導電率の温度依存性を示す．225°C におけるプロトン導電率は低温焼成法では 2.98×10^{-3} Scm^{-1}(電解質単体の 1/25), 電解質充填法では 4.05×10^{-2} Scm^{-1}(電解質単体の 1/2)と，電解質単体には及ばないものの良好なプロトン導電性能を示した. 低温焼成法より電解質充填法のほうがプロトン導電率が高かった理由としては，NaCl が溶解する際にガラスマトリックス中に連続したパスが形成し, そのパスに電解質が充填されたため, 効率よくプロトン導電したためであると考えられる．この電解質を用いた ITFC 発電試験については当日報告する．

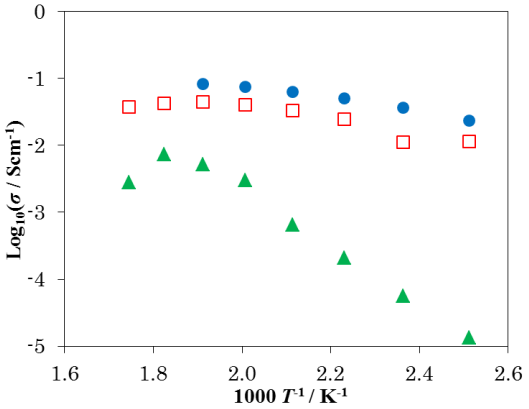


Fig. 1. Temperature dependence of the proton conductivity for EL (●) , ZnO-2P_2O_5+0.3 M CaO-EL(P) (□) and ZnO-2P_2O_5+0.3 M CaO-EL(LTS) (▲).

(1) M. Yonekawa et al., *Key Eng. Mater.*, 485, 145 (2011).

複写をされる方に

本要旨に掲載された著作物を複写したい方は，(公社)日本複写権センターと包括複写許諾契約を締結されている企業の従業員以外は，著作権者から複写権等の行使の委託をうけている次の団体から許諾を受けてください。著作権の転載・翻訳のような複写以外の許諾は，直接本会へご連絡ください。

一般社団法人　学術著作権協会
〒107-0052　東京都港区赤坂9-6-41　乃木坂ビル
(Tel.　03-3475-5618　FAX　03-3475-5619)

アメリカ合衆国における複写については，下記へ。
Copyright Clearance Center, Inc.
222 Rosewood Drive
Danvers, MA 01923, USA
Phone : 1-978-750-8400
FAX　: 1-978-750-4744
www.copyright.com

Notice About Photocopying

If you wish to photocopy any work of this publication, you have to get permission from the following organization which has licensing of copyright clearance is delegated for　by the copyright owner.

All users except those in USA
Japan Academic Association for Copyright Clearance Inc.　(JAACC)
6-41 Akasaka 9-chome, Minato-ku, Tokyo 107-0052, Japan
Phone : 81-3-3475-5618
FAX　　: 81-3-3475-5619
E-mail　: info@jaacc.jp
User in USA
Copyright Clearance Center, Inc.
222 Rosewood Drive
Danvers, MA 01923, USA
Phone : 1-978-750-8400
FAX　: 1-978-750-4744

電気化学会第82回大会
講演要旨集

平成27年3月9日　発行

編集　電気化学会大会学術企画委員会
発行　東京都千代田区九段南4-8-30
アルス市ヶ谷202

公益社団法人　電気化学会
〒102-0074　電話　03-3234-4213
郵便振替口座　00170-3-55579